Campus de São Carlos

**ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA
SÍLICA DA CASCA EM MATRIZES DE CIMENTO
PORTLAND**

GEORGE AKIRA ODA

Orientador: Prof. Dr. Jefferson B.L. Liborio.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ÁREA INTERUNIDADES EM
"CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS"**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA SÍLICA DA
CASCA DE ARROZ EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND

GEORGE AKIRA ODA

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de
São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100043023

Orientador:

Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Liborio

São Carlos

2003

Class.	TESE - EESC
Cutt.	3980
Tombo	T054/03
Sysno	130 7451

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

022e Oda, George Akira
Estudo da atividade pozolânica da sílica da casca de arroz em matrizes de cimento portland / George Akira Oda. -- São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2003.
Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Liborio.

1. Sílica ativa. 2. Casca de arroz. 3. Concreto de elevado desempenho. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE
DOUTORADO DE GEORGE AKIRA ODA, APRESENTADA À ÁREA
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21-02-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Jefferson/Benedicto Libardi Libório (Presidente) – EESC-USP

Prof. Dr. Cláudio Airoidi – UNICAMP

Prof. Dr. Jasson Rodrigues de Figueiredo Filho – UFSCar

DEDICATÓRIA

*À minha esposa e aos meus pais,
que sempre iluminaram o meu caminho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por dar-me forças através dos amigos que encontrei nesta jornada, que me ajudaram a caminhar quando os pesos que caíram sobre meus ombros começaram a tornar-se insuportáveis.

Ao Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Liborio por transmitir parte de seu grande conhecimento com muita dedicação e paciência na missão de orientar essa dissertação de mestrado. Ao companheiro e amigo nas horas de lazer.

À minha irmã Cybelle, ao Jorge e à minha sobrinha por confortar-me nos momentos mais críticos destes anos de mestrado.

Aos amigos Fernando Mazzeo Grande, Isac José da Silva, Valdirene Maria Silva, Vanessa Silveira Silva e Samir Costa Fagury pela amizade que guardarei eternamente, pelos momentos agradáveis que ajudaram a transpor os obstáculos mais difíceis deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Construção Civil, da EESC-USP, Joaquim Pizzutti e Antônio Peruzzi pelas calorosas discussões sobre o vasto mundo da engenharia.

Aos colegas dos diversos laboratórios em que trabalhei que contribuíram para que estes anos de mestrado fossem agradáveis e proveitosos.

Aos Técnicos que me ajudaram na realização dos ensaios necessários à produção desta pesquisa.

À Prof^ª. Dr^ª. Regina Porto, à Érica Regina e à Wladerez Caiado pelo incentivo e apoio desde o início deste mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais por possibilitar-me a realização desta pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia de São Carlos, EESC – USP.

Ao Departamento de Arquitetura e Urbanismo da Escola de Engenharia de São Carlos, EESC – USP.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. SÍLICA ATIVA DE LIGAS METÁLICAS OU SILÍCIO METÁLICO	8
2.1. Composição Química	10
2.1.1. Carbono	10
2.1.2. Dióxido de silício	11
2.1.3. Fe_2O_3	12
2.1.4. Álcalis	13
2.1.5. Impurezas menores	17
2.2. Propriedades Físicas	18
2.2.1. Tamanho das partículas	18
2.2.2. Área específica	21
2.2.3. Massa unitária	22
2.2.4. Massa específica	23
3. INFLUÊNCIA DA SÍLICA ATIVA EM CONCRETOS E ARGAMASSAS	24
3.1. Zona de Transição	24
3.2. Efeito Microfíler e Efeito Pozolânico	31
3.2.1. Efeito pozolânico	31
3.2.2. Efeito microfíler	33
3.3. Eficiência da Sílica Ativa	35
3.4. Influência da Sílica Ativa na Porosidade	37
3.5. Interferência na Quantidade de Água de Amassamento	39
3.6. Interferência da Sílica Ativa na Hidratação	40
4. SÍLICA DA CASCA DE ARROZ	43
4.1. O Arroz	43
4.2. Efeitos do Tratamento Químico	45
4.3. Efeito da Temperatura	48

4.4. Efeitos da Sílica da Casca de Arroz Em Cimento Portland Compostos	50
5. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL	53
5.1. Extração da Sílica da Casca de Arroz	54
5.2. Caracterização da Sílica da Casca de Arroz	55
5.2.1. Parâmetros químicos	56
5.2.1.1. <i>Composição química</i>	56
5.2.1.2. <i>Pozolanicidade</i>	57
5.2.2. Parâmetros físicos	58
5.2.2.1. <i>Área superficial por adsorção de gás – método B.E.T.</i>	58
5.2.2.2. <i>Distribuição granulométrica</i>	58
5.2.2.3. <i>Distribuição do tamanho de partículas via MEV</i>	59
5.2.2.4. <i>Amorficidade (por difratometria de raio X)</i>	59
5.2.2.5. <i>Massa específica</i>	60
5.2.2.6. <i>Determinação do índice de atividade pozolânica com cimento portland (NBR-5752)</i>	60
5.2.2.6.1. <i>Composição dos traços</i>	60
5.2.2.6.2. <i>Ensaio mecânicos</i>	63
6. RESULTADOS E ANÁLISES	65
6.1. Parâmetros Químicos	65
6.1.1. <i>Composição química</i>	65
6.1.2. <i>Pozolanicidade</i>	67
6.2. Parâmetros Físicos	68
6.2.1. <i>Área superficial por adsorção de gás – método B.E.T.</i>	68
6.2.2. <i>Distribuição granulométrica</i>	71
6.2.3. <i>Distribuição do tamanho de partículas via MEV</i>	74
6.2.4. <i>Amorficidade (por difratometria de raio X)</i>	77
6.2.5. <i>Massa específica</i>	80
6.2.6. <i>Determinação do índice de atividade pozolânica da SCA com cimento portland</i>	80
7. CONCLUSÕES	86
ANEXO A	90
ANEXO B	98
ANEXO C	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.01	- Simulação de estrutura com concreto convencional.	2
Figura 1.02	- Simulação de estrutura com concreto de alto desempenho.	2
Figura 2.01	- Modelo de fissura em mapa.	14
Figura 2.02	- Relação entre a resistência à compressão e o conteúdo de álcalis.	17
Figura 2.03	- Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa.	19
Figura 2.04	- Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa sem utilização de ultra-som.	20
Figura 2.05	- Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa após sonificação através de ultra-som.	20
Figura 3.01	- Fenômeno da exsudação interna.	26
Figura 3.02	- Zona de transição entre a matriz e grão de areia.	28
Figura 3.03	- Pasta de cimento com adição de sílica ativa.	28
Figura 3.04	- Concreto fresco sem adição de SA.	29
Figura 3.05	- Zona de transição de um concreto sem adição de SA.	30
Figura 3.06	- Concreto fresco com adição de SA.	30
Figura 3.07	- Zona de transição de um concreto com adição de SA.	30
Figura 3.08	- Efeito filer da sílica ativa.	34
Figura 5.01	- Fases da produção da sílica.	54
Figura 5.02	- Forno elétrico.	55
Figura 5.03	- Comando eletrônico.	55
Figura 6.01	- Quantidade de SP em função do teor de sílica da casca de arroz (SCA-LB). Cimento ARI Plus.	69
Figura 6.02	- Quantidade de SP em função do teor de sílica da casca de arroz (SCA-LB). Cimento ARI RS.	70
Figura 6.03	- Quantidade de SP em função do teor de sílica da casca de arroz (SCA-LB). Cimento CP II E 32.	70
Figura 6.04	- Distribuição granulométrica das sílicas de casca de arroz.	72
Figura 6.05	- Distribuição do tamanho de partículas da sílica da casca de arroz – sem sonificação.	72
Figura 6.06	- Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa de ferro-silício. Ampliação de 35mil vezes.	75
Figura 6.07	- Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa de ferro-silício. Ampliação de 100mil vezes.	75
Figura 6.08	- Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa da casca de arroz SCA-LB. Ampliação de 35mil vezes.	76

Figura 6.09	- Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa da casca de arroz SCA-LB. Ampliação de 100mil vezes.	77
Figura 6.10	- Difratoograma da sílica da casca de arroz SCA-LP.	78
Figura 6.11	- Difratoograma da sílica da casca de arroz SCA-LB.	78
Figura 6.12	- Difratoograma da sílica da casca de arroz SCA-SCB.	79
Figura 6.13	- Difratoograma da sílica da casca de arroz SCA-PAB.	79
Figura 6.14	- Resistência à compressão na idade de 01dia. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.	81
Figura 6.15	- Resistência à compressão na idade de 03dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.	81
Figura 6.16	- Resistência à compressão na idade de 07dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.	82
Figura 6.17	- Resistência à compressão na idade de 14dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.	83
Figura 6.18	- Resistência à compressão na idade de 28dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.	83
Figura 6.19	- Resistência à compressão na idade de 63dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.	84
Figura 6.20	- Resistência à compressão na idade de 91dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.	84

ANEXOS

Figura A.01	- Resultado do ensaio de qualidade.	93
Figura A.02	- Limites granulométricos para areia fina.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.01	- Composição química típica de algumas sílicas ativas.	9
Tabela 2.02	- Comparação da área específica de diversos materiais.	21
Tabela 2.03	- Classificação adotada por Papworth em função da massa unitária de sílica ativa.	23
Tabela 3.01	- Retração por secagem em diversas idades, em porcentagem.	35
Tabela 3.02	- Grau de hidratação necessário para se conseguir a descontinuidade dos poros para várias relações água/cimento e % de sílica ativa.	38
Tabela 4.01	- Teor de sílica da casca de arroz conforme tratamento químico.	47
Tabela 4.02	- Análise das impurezas da sílica da casca de arroz obtida a 700°C.	50
Tabela 5.01	- Comparação das especificações da sílica ativa em diversos países.	57
Tabela 5.02	- Frações granulométricas.	62
Tabela 5.03	- Dosagem das argamassas com cimento CP V ARI RS e sílica ativa.	63
Tabela 6.01	- Análise química de sílicas da casca de arroz e ferro-silício.	66
Tabela 6.02	- Exigências químicas. NBR-13956/1997.	66
Tabela 6.03	- Determinação do efeito pozolânico de sílicas da casca de arroz e sílica de ferro-silício pelo método Chapelle modificado.	67
Tabela 6.04	- Área superficial de amostras de sílicas da casca de arroz e ferro-silício por adsorção de nitrogênio.	68
Tabela 6.05	- Resultados dos diâmetros a partir da distribuição granulométrica obtida.	71
Tabela 6.06	- Diâmetro médio obtido através da área específica.	73
Tabela 6.07	- Correlação das misturas utilizando sílicas em substituição à parte do cimento com a mistura de referência, para o CP V ARI RS.	85

ANEXOS

Tabela A.01	- Propriedades físicas dos cimentos utilizados na pesquisa.	91
Tabela A.02	- Resistência à compressão em MPa dos cimentos utilizados na pesquisa.	91

Tabela A.03	- Composição química dos cimentos utilizados na pesquisa.	92
Tabela A.04	- Composição potencial dos cimentos utilizados na pesquisa.	92
Tabela A.05	- Composição granulométrica do agregado miúdo.	94
Tabela A.06	- Resultados da caracterização do agregado miúdo.	95
Tabela A.07	- Dados técnicos do aditivo Glenium 51.	96
Tabela A.08	- Análise química da sílica ativa Fe-Si.	97
Tabela A.09	- Propriedades físicas da sílica ativa Fe-Si.	97
Tabela A.10	- Massa específica da sílica ativa Fe-Si.	97
Tabela B.01	- Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço de referência. Cimento ARI RS.	99
Tabela B.02	- Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 5% de SFS. Cimento ARI RS.	100
Tabela B.03	- Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 10% de SFS. Cimento ARI RS.	101
Tabela B.04	- Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 15% de SFS. Cimento ARI RS.	102
Tabela B.05	- Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 05% de SCA. Cimento ARI RS.	103
Tabela B.06	- Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 10% de SCA. Cimento ARI RS.	104
Tabela B.07	- Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 15% de SCA. Cimento ARI RS.	105
Tabela C.01	- Quantidades de aditivo adicionado, cimento CP V ARI Plus.	107
Tabela C.02	- Quantidades de aditivo adicionado, cimento CP V ARI RS.	107
Tabela C.03	- Quantidades de aditivo adicionado, cimento CP II E 32.	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a/ag	-	Relação água/aglomerante
a/c	-	Relação água/cimento
AASHTO	-	American Association of State Highway and Transportation Officials
ABCP	-	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	-	Área específica
agr	-	Agregado
Al ₂ O ₃	-	Trióxido de Alumínio (Alumina)
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
B.E.T.	-	Brunauer, Emmett & Teller
Ca(OH) ₂	-	Hidróxido de cálcio ou portlandita
Ca/Si	-	Relação cálcio/sílica
CaO	-	Óxido de cálcio
CCA	-	Cinza da casca de arroz
CED	-	Concreto de elevado desempenho
CH	-	Hidróxido de cálcio
CO ₂	-	Dióxido de carbono
CP	-	Cimento Portland
CP I	-	Cimento Portland comum
CP II E	-	Cimento Portland composto com escória
CP V ARI Plus	-	Cimento Portland de alta resistência inicial
CP V ARI RS	-	Cimento Portland de alta resistência inicial e resistente a sulfatos
C-S-H	-	Silicato de cálcio hidratado
DRX	-	Difração de raio X
etr	-	Etringita
Fe ₂ O ₃	-	Óxido de ferro (hematita)
H ₂ SO ₄	-	Ácido sulfúrico
HCl	-	Ácido clorídrico
IPT	-	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
K	-	Potássio
K ₂ O	-	Óxido de potássio
LMABC	-	Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimentos
MET	-	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	-	Óxido de magnésio

MPa	-	Mega Pascal
ms	-	Massa da sílica ativa
Na(OH)	-	Hidróxido de sódio
Na ₂ O	-	Óxido de sódio
P.F.	-	Perda ao fogo
pH	-	potencial hidrogeniônico
RAA	-	Reação álcalis-agregado
SA	-	Sílica ativa
SCA	-	Sílica da casca de arroz
Si	-	Silício
SiO	-	Monóxido de silício
SiO ₂	-	Dióxido de silício (Sílica)
SO ₃	-	Trióxido de enxofre
nm	-	Nanômetro
µm	-	Mícron
ρ _s	-	Massa específica da sílica ativa
ρ _c	-	Massa específica do cimento
α	-	Valor da hidratação

RESUMO

ODA, G.A. (2003). Estudo da atividade pozolânica da sílica da casca de arroz em matrizes de cimento Portland. São Carlos, 2003.

O uso de adições minerais no concreto como substituição parcial ao cimento Portland ajuda a preservar os recursos naturais poupando a matéria-prima, reduzindo o consumo de energia necessária para a produção do cimento e reciclando rejeitos que se lançados no meio ambiente causariam problemas ambientais e de saúde pública. A adição mineral que vem tendo muito destaque devido à sua alta reatividade, considerada por vários pesquisadores como uma superpozolana, é a sílica ativa (SA), um subproduto da fabricação de silício metálico ou ligas de ferro-silício. A sílica ativa se caracteriza por uma elevada finura e alta área específica e um alto teor de sílica vítrea, estes fatores somados garantem à SA a alta reatividade com o hidróxido de cálcio, transformando-o em silicato de cálcio hidratado. A casca do arroz vem sendo pesquisada como uma fonte alternativa de sílica ativa. A sílica ativa extraída da casca de arroz contém um alto teor de SiO_2 e, dependendo do processo de extração, possui propriedades adequadas para a utilização na confecção de concretos de elevado desempenho. Este trabalho visa estudar a atividade pozolânica da sílica da casca de arroz produzida no Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento. Para avaliar as características das sílicas, foram realizados ensaios tanto para determinação das suas propriedades físicas quanto para a determinação de sua composição química e pozolanicidade. Os ensaios realizados foram: composição química, pozolanicidade (método Chapelle modificado), área superficial B.E.T., distribuição granulométrica, distribuição do tamanho de partículas via MEV, amorficidade (por difratometria de raio X), massa específica e determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR-5752). Os ensaios de caracterização demonstraram que a sílica da casca de arroz possui um alto grau de amorficidade e elevada área superficial, que garantiram uma maior reatividade nas idades iniciais, porém em idades avançadas apresentou a mesma eficiência que a sílica de ferro-silício.

Palavras-chave: sílica ativa, casca de arroz, concreto de elevado desempenho.

ABSTRACT

ODA, G.A. (2003). Study of pozzolanic activity of rice husk ash in Portland cement matrixes. São Carlos, 2003.

The use of mineral additions in concrete in order to partially replace Portland cement helps to protect natural resources by saving raw material, reducing energy consumption in cement production and recycling industrial waste that could otherwise cause environmental and public health hazards. One mineral addition that has drawn considerable attention due to its high reactivity is silica fume (SF), a byproduct of the manufacturing process of metallic silicon or iron-silicon alloys and considered by many researchers as a superpozzolan. Silica fume is characterized by high fineness, high specific area and high content of vitreous silica. The sum of these factors provides SF high reactivity with calcium hydroxide, which is transformed into hydrated calcium silicate. Rice husk ash has also been investigated as an alternative source of silica fume. The silica from rice husk ash contains a high percentage of SiO_2 and, depending on the extraction process, has adequate properties to be employed in the manufacturing of high-performance concrete. The objective of this work is to study the pozzolanic activity of silica from rice husk ash produced at the Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento. In order to evaluate the characteristics of silica samples from rice husk, assays were performed to determine their physical properties as well as their chemical composition and pozzolanicity. The assays performed were: chemical composition, pozzolanicity (modified Chapelle method), B.E.T. surface area method, granulometric distribution, particle size distribution by Scanning Electron Microscope (SEM), amorphicity by X-ray diffractometry (XRD), specific mass and pozzolanic activity index determination with Portland cement (NBR-5752). The characterization assays showed that the silica from rice husk ash has a high amorphicity level and a high surface area, which yield higher reactivity at initial ages. However, at advanced ages it presented the same efficiency as that of silica from iron-silicon.

Key-words: silica fume, rice husk ash, high-performance concrete.

1. INTRODUÇÃO

O concreto foi inventado em meados do século dezenove e os primeiros edifícios em concreto armado foram construídos há pouco mais de um século. Desde então o concreto permaneceu sendo uma mistura de cimento, agregados graúdos e miúdos e água. Contudo, nos últimos anos a pesquisa vem propondo alterações significativas nessa situação.

De acordo com SERRA (1996)¹, a necessidade de promover avanços na qualidade do concreto foi percebida em função de dois aspectos principais:

- quanto à resistência mecânica: necessidade de aumentar a resistência mecânica do concreto, principalmente na estrutura dos edifícios altos;
- quanto à durabilidade: o rápido envelhecimento das estruturas de concreto armado, decorrente da infiltração de água nos poros capilares, carbonatação do concreto, despassivação e conseqüente oxidação das armaduras.

O avanço tecnológico almejado conduziu ao concreto de elevado desempenho (CED) que se caracteriza por possuir uma menor permeabilidade que diminui tanto a deterioração do concreto quanto da armadura. Conforme citam Aïtcin (2000) e

¹ Autor e ano, representam a citação bibliográfica referenciada que é apresentada no capítulo BIBLIOGRAFIA.

Liborio (2002) a definição CED não é a única, existindo outras denominações como, por exemplo, concreto de alto desempenho (CAD). Segundo Neville *apud* Aitcin (2000) a escolha de um termo com relação a outro é uma preferência puramente pessoal e não implica uma definição mais precisa.

De acordo com a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), a resistência do concreto de elevado desempenho (CED) é da ordem de 40 a 80 MPa, enquanto a média brasileira é de 18 a 25 MPa. Dessa forma, um edifício pode ter pilares com menores dimensões. Isto acarreta em um aumento da área útil, gerando uma economia, decorrentes do alívio das cargas da estruturas, diminuição no tempo de serviço, economia de mão-de-obra e menor quantidade de fôrmas. As Figuras 1.01 e 1.02 ilustram a redução dos números de pilares quando se utiliza o concreto de alto desempenho no lugar do concreto convencional.

Figura 1.01 - Simulação de estrutura com concreto convencional. Fonte ABCP.

Figura 1.02 - Simulação de estrutura com concreto de alto desempenho. Sensível redução no número de pilares. Fonte ABCP.

Liborio (1985), Liborio et. al. (1997), Melo (2000), Silva, I.J. (2000), Silva, V.M. (2002) e Fagury (2002) citam vários benefícios decorrentes da utilização do concreto de elevado desempenho, hoje aplicado em edifícios altos, pontes, pisos industriais, pavimentos rodoviários, pré-moldados, pré-fabricados e estruturas submetidas a condições severas de agressividade, sendo que os principais benefícios são: menor profundidade de carbonatação, maior resistência química, diminuição do calor de hidratação, maior resistência gelo-degelo, melhoria da zona de interface pasta x agregado, pasta x armadura de reforço, melhoria da qualidade da pasta em contato com as fôrmas, melhor aderência, etc.

A redução da permeabilidade do concreto foi conseguida através da adição de materiais cimentícios suplementares^ψ e de aditivos superplastificantes que alteram profundamente a reologia do concreto fresco, implicando em um controle tecnológico mais apurado, comparativamente aos concretos sem essa adição. Sob esse aspecto, o concreto de elevado desempenho é reverenciado como uma evolução tecnológica dos concretos tradicionais (ou convencional).

De acordo com o Ministério da Ciência e Tecnologia (2002), a indústria do cimento responde por cerca de 7% da emissão anual de gás carbônico (CO₂) na atmosfera.

Segundo Gonçalves et al. (1999) para se produzir uma tonelada de clínquer (matéria-prima do cimento Portland) ocorre uma liberação de 0,6t de CO₂. O cimento Portland comum (CP I) é composto de clínquer e pequena quantidade de sulfato de

^ψ É considerado material cimentício suplementar qualquer material que contém alguma forma de sílica vítrea reativa que na presença da água, pode combinar com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, para formar silicato de cálcio hidratado.

cálcio, enquanto que o cimento Portland composto com escória (CP II E) pode ter até 34% de escória de alto forno.

A substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares reduz a emissão de CO₂. Portanto, a cada dia que passa, a introdução de materiais cimentícios suplementares no concreto, seja como substituição parcial do cimento Portland, seja como simples adição, vem crescendo sistematicamente.

A maioria dos materiais cimentícios suplementares é subproduto industrial ou não elaborado, assim, o uso destes materiais como substituição ao cimento Portland preserva os recursos naturais poupando a matéria-prima e reduzindo o consumo de energia necessária para a produção do cimento Portland, e reciclando rejeitos, que se lançados no meio ambiente causariam problemas ambientais e de saúde pública.

De acordo com Liborio (2002), dentre os materiais cimentícios suplementares mais utilizados na confecção do CED estão: sílica ativa, cinza volante, escória granulada de alto forno, cinza da casca do arroz, terras diatomáceas, metacaulinitas e filer calcário. Esses materiais possuem duas formas básicas de atuação no concreto: uma física, o denominado efeito de filer (ou de preenchimento de vazios), que colabora para aumentar a coesão e a compacidade da pasta e uma melhoria significativa da zona de transição pasta-agregado, e outra química, a clássica reação pozolânica de transformação do hidróxido de cálcio (CH) no resistente silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Portanto, a ação destes materiais pode diminuir a porosidade e densificar a matriz da pasta, melhorando a zona de transição e, como consequência, aumentar a durabilidade e as resistências mecânica e química dos concretos e argamassas.

A adição de materiais cimentícios que vem tendo muito destaque devido a sua alta reatividade, considerado por vários pesquisadores como uma superpozolana,

é a sílica ativa (SA); que é um subproduto da fabricação de silício metálico ou ligas de ferro-silício. A sílica ativa se caracteriza por uma elevada finura e alta área específica e um alto teor de sílica vítrea, estes fatores somados garantem à SA uma alta reatividade com o CH.

A casca do arroz vem sendo pesquisada como uma fonte alternativa de sílica ativa. A sílica ativa extraída da casca de arroz contém um alto teor de SiO_2 e que, dependendo do processo de extração, possui propriedades adequadas para a utilização na confecção de CED.

De acordo com Liborio et al. (1998), para que a sílica da casca de arroz (SCA) possa ser utilizada na confecção de concretos de elevado desempenho são necessárias uma área específica elevada e uma baixa granulometria proporcionando um melhor empacotamento dos grãos e finalmente ser livre de impurezas que afetam a hidratação e a reologia do concreto ou promovem alterações no estado endurecido.

Dentro do contexto da diminuição dos impactos ambientais, a extração da sílica da casca de arroz traz enormes benefícios ao meio ambiente. No Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2003), a safra de 2003 de arroz foi de 9,4 milhões de toneladas.

A casca corresponde a 20% da massa do arroz (1,88 milhões de toneladas), que são rejeitadas todo ano criando um problema ambiental e de saúde, principalmente nas regiões onde o cultivo do arroz se faz em larga escala.

Atualmente a casca de arroz é queimada para geração de energia térmica ou outras utilidades menos nobres. Dessa queima resulta um resíduo negro, a cinza da casca de arroz (CCA), constituído de sílica com aproximadamente 15% de carbono, que, conforme relato de Liborio et al. (1998), além da influência na coloração da

sílica, o carbono é muito fino, o que pode ocasionar problemas na reologia do concreto fresco.

Ainda de acordo com Liborio et al. (1998) a pura e simples calcinação para eliminação do carbono em temperaturas elevadas, da ordem de 1.000°C , quando então ocorre a diminuição da área específica (chegando a $10\text{m}^2/\text{g}$) e sua aglomeração, torna a sílica muito pouco eficiente para o CED. Contribui para essa deterioração da sílica a presença de potássio, magnésio, cálcio e sódio, principais impurezas da sílica. Portanto, um enfoque diferente deve ser dado ao tratamento da casca.

O Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimentos (LMABC) do Departamento de Estruturas da Universidade de São Paulo em parceria com o Instituto de Física da Universidade de São Carlos desenvolveu vários métodos para a extração da sílica ativa da casca de arroz com as características adequadas para a utilização em CED.

Desta forma, uma vez que esta tecnologia seja aplicada, o problema ambiental poderia ser resolvido ou minimizado, gerando uma fonte adicional de renda para os produtores de arroz e possibilitaria o desenvolvimento e emprego do CED em nosso país.

Regionalmente, haveria um grande impacto social. Uma nova economia seria gerada pelo aproveitamento adequado da casca de arroz, o que também resultaria em um incremento na qualidade de vida da população e do meio ambiente, uma vez que a poluição gerada seria reduzida.

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a atividade pozolânica da sílica ativa da casca de arroz, produzida no LMABC, em matrizes de cimento Portland. A primeira etapa deste trabalho foi a produção da sílica da casca de arroz conforme os procedimentos descritos por Liborio et al. (1998), em seguida,

procedeu-se à caracterização química e física, onde foram avaliadas a massa específica, composição química, pozolanicidade, área superficial e finalmente, a determinação do índice da atividade pozolânica da sílica da casca de arroz com cimento Portland.

Este trabalho divide-se em sete capítulos, incluindo esta introdução, mais três anexos e bibliografia.

O segundo capítulo aborda algumas das propriedades físicas e químicas da sílica obtida na fabricação de ligas metálicas de Fe-Si ou silício metálico.

No terceiro capítulo iremos ver a influência da sílica ativa nas propriedades tanto no estado fresco como no estado endurecido de concretos e argamassas à base de cimento Portland.

No quarto capítulo é feita uma abordagem sobre a sílica da casca de arroz e as interferências dos diversos tipos de tratamento da casca para a obtenção da sílica.

O quinto capítulo consiste na descrição do estudo experimental realizado nesta pesquisa, envolvendo os procedimentos, métodos e os materiais utilizados.

O sexto capítulo apresenta a análise e a discussão dos resultados obtidos no estudo experimental.

No sétimo e último capítulo são expostas as conclusões finais sobre os tópicos abordados nesta pesquisa. Finalmente, são feitas sugestões para possíveis pesquisas complementares.

2. SÍLICA ATIVA DE LIGAS METÁLICAS OU SILÍCIO METÁLICO

A sílica ativa atualmente em uso na construção civil no Brasil é um resíduo da siderurgia do silício metálico e ligas à base de silício, sendo conhecida por várias denominações: sílica de fumo, sílica de fumo condensada, pó de ferro-silício, sílica amorfa, sílica ativa e microsílica. Algumas de suas utilizações finais incluem: a aplicação em cimento e concreto; em refratários, fertilizantes, como filer para vulcanização de borracha e plásticos, em cimento para poços petrolíferos e cosméticos.

A sílica ativa (não cristalina) é um subproduto principalmente da fabricação de silício ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em forno elétrico de eletrodos de arco submerso.

De acordo com Mehta; Monteiro (1994), o SiO se desprende na forma de gás e se oxida em contato com o ar, condensando na forma de um material composto de partículas esféricas extremamente pequenas, com aspecto vítreo e muito reativo.

Portanto a sílica ativa é um dióxido de silício (SiO_2) amorfo obtido através do recolhimento das partículas em filtros nas fábricas de ligas metálicas de ferro-silício ou silício metálico e, de acordo com Moraes (1990), suas propriedades físicas e químicas variam substancialmente com o tipo de liga produzida, estando seu grau de pureza ou qualidade intimamente ligada a esse fator.

De acordo com Neville (1997) e Aïtcin (2000) quanto maior o teor de silício da liga, maior será o teor de SiO_2 da sílica ativa. A sílica produzida durante a fabricação do silício metálico geralmente contém mais de 90% SiO_2 , enquanto que a sílica ativa produzida durante a fabricação de uma liga de 75% de Fe-Si tem um teor de SiO_2 superior a 85%. Na Tabela 2.01 são apresentadas as composições químicas de sílicas ativas obtidas na fabricação de ligas de Fe-Si e silício metálico e a coloração aparente da sílica.

Tabela 2.01 – Composição química típica de algumas sílicas ativas.
Aïtcin (2000).

Constituintes	Silício Cor cinza (%)	Ferro-Silício Cor cinza (%)	Ferro-Silício Cor branca (%)
SiO_2	93,7	87,3	90,0
Al_2O_3	0,6	1,0	1,0
CaO	0,2	0,4	0,1
Fe_2O_3	0,3	4,4	2,9
MgO	0,2	0,3	0,2
Na_2O	0,2	0,2	0,9
K_2O	0,5	0,6	1,3
P.F.	2,9	0,6	1,2

Além dos fatores citados anteriormente, a qualidade da sílica ativa também depende do processo de produção, da forma de operação, do processo de coleta do pó, dos meios de redução e da matéria-prima. Outro fator importante com respeito à qualidade da produção da sílica ativa refere-se aos fornos, visto que com um mesmo equipamento pode-se produzir diferentes ligas. É de fundamental importância conhecer a procedência de cada sílica ativa a ser utilizada no concreto.

2.1. Composição Química

A NBR-13956² exige que o teor de sílica seja superior a 85%. As demais exigências químicas referem-se à perda ao fogo (máximo de 6%) e equivalente alcalino em Na₂O (máximo de 1,5%).

As variações da composição química da sílica ativa podem ocasionar efeitos não esperados na preparação de concretos e argamassas se não forem bem estudadas. Pode-se citar como exemplo a variação do teor de carbono, que interfere na quantidade de superplastificante adicionado no concreto.

No próximo capítulo serão estudadas com maior profundidade as principais influências da sílica ativa na reologia do concreto fresco e no estado endurecido.

A seguir serão apresentados os principais elementos presentes na composição química da sílica e seus efeitos.

2.1.1. Carbono

A quantidade de carbono presente na sílica ativa interfere predominantemente na coloração, que pode variar de branco acinzentado a cinza escuro, além de ocasionar maior incorporação de ar. Quanto maior sua presença, maior o escurecimento da sílica ativa.

² NBR-13956 “Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland – Especificação”

Segundo Papworth (1997), o tamanho da partícula de carbono em diferentes tipos de sílica ativa pode variar de cerca de $0,1\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$. Isso pode acarretar uma diferença de cor para diversos tipos de sílica ativa com o mesmo teor de carbono. Aumentando o teor de 1,5% de carbono para 5%, a sílica ativa escurecerá cerca de quatro vezes, assumindo a mesma distribuição de tamanho das partículas. O tipo, a natureza e a granulometria da matéria-prima interferem na distribuição do tamanho das partículas.

Quanto maior a quantidade de carbono presente na sílica, maior a possibilidade de ocorrer sérios problemas na reologia do concreto fresco, que devido à elevada finura, leva a um aumento significativo na demanda de água, exigindo uma maior quantidade de aditivo superplastificante. Um outro problema causado pelo alto teor de carbono é um aumento na incorporação de ar levando a uma diminuição da resistência do concreto.

A sílica ativa em geral contém um teor de carbono variando de 1,5% acerca de 6%.

2.1.2. Dióxido de silício

O dióxido de silício (SiO_2) presente na sílica ativa é um material amorfo composto de partículas vítreas resultante da rápida oxidação e condensação de um gás de SiO , quando entra em contato com o ar na parte fria do forno. É o principal componente presente na sílica e é quem determina sua reatividade, em função do seu teor, do grau de pureza e grau de amorficidade.

Silva, I.J. (2000) relata que muitas normas de vários países adotam como teor

mínimo de SiO_2 a quantia de 85%. A porcentagem mínima de 85% de SiO_2 é um teor arbitrado.

A quantidade de sílica amorfa na sílica ativa é, ou deveria ser, em geral cerca de 90% ou superior, embora quantidades menores (abaixo de 85%) possam ser aceitáveis. Alerta-se que a presença de sílica cristalina é preocupante devido à baixa reatividade com o Ca(OH)_2 além da possibilidade de reação com agregados deletérios.

2.1.3. Fe_2O_3

A quantidade de Fe_2O_3 presente na sílica ativa depende da origem da sílica. As obtidas em fábricas de ligas ferro-silício podem apresentar uma quantidade de Fe_2O_3 elevada. Papworth (1997) apenas relata que, em alguns casos onde a sílica ativa apresentou altos teores (cerca de 3%) de Fe_2O_3 , foram observados alguns problemas como uma reação ininterrupta que causou um grande volume de vazios no concreto. Infelizmente o autor não cita o tipo de reação, nem as causas dos vazios.

Os estudos realizados por Olmo et al. (2001) demonstraram que a adição de 30% de Fe_2O_3 em pastas de cimento Portland não afetou o tempo de pega e a resistência à compressão em pequenas idades, entretanto em idades avançadas tende a diminuir a resistência à compressão. Ressalta-se que teores elevados de Fe_2O_3 utilizados por Olmo et al. (2001) dificilmente serão introduzidos no concreto.

2.1.4. Álcalis

A quantidade de álcalis presente na sílica ativa varia em função da matéria-prima utilizada na sua produção. De acordo com Veiga et al. (1997) a presença de hidróxidos alcalinos (provenientes do cimento, água de amassamento, agregados, pozolanas, agentes externos, etc), que estão dissolvidos na solução dos poros do concreto, podem reagir com determinados constituintes mineralógicos do agregado.

O produto da reação é um gel higroscópico expansivo que leva à expansões volumétricas e fissuração na forma de “mapa”. Essas reações deletérias são conhecidas como reação álcali-agregado (RAA).

Segundo Andrade (1997) os principais indícios que levam à suspeita da presença da RAA em uma estrutura são:

- fissuras padrão tipo “mapa”; em concreto armado, as fissuras tendem a ser orientadas;
- eflorescência e exsudação de gel;
- descoloração do concreto;
- poros do concreto preenchidos total ou parcialmente por material esbranquiçado com composição do gel;
- microfissuração da argamassa com preenchimento de material branco, etc.

Na Figura 2.01 são apresentadas peças de concreto com RAA.

Figura 2.01 - Modelo de fissura em mapa. Andrade et al. (1997).

De acordo com Andrade (1997) a reação álcali-agregado é dividida em três categorias, em função da composição mineralógica reativa do agregado:

- reação álcali-sílica: reação que ocorre entre a sílica amorfa ou certos tipos de vidros naturais (vulcânicos) e artificiais e os íons hidroxilas provenientes da dissociação dos hidróxidos alcalinos;
- álcali-silicato: reação de mesma natureza da reação álcali-sílica, porém mais lenta, envolvendo alguns silicatos presentes nos feldspatos, folhelhos argilosos, certas rochas sedimentares, metamórficas e magmáticas e fundamentalmente a presença do quartzo deformado (tensionado) e minerais expansivos;
- álcali-carbonato: reação que ocorre entre certos calcários dolomíticos e as soluções alcalinas nos poros do concreto.

Mehta; Monteiro (1994) citam que os fatores mais importantes que influenciam a RAA são:

- o conteúdo de álcalis do cimento e consumo de cimento do concreto; com alto teor de álcalis disponíveis para reagir;

- contribuição de íons alcalinos de outras fontes que não o cimento Portland;
- a quantidade, tamanho e reatividade do constituinte reativo aos álcalis presentes nos agregados;
- disponibilidade de umidade junto à estrutura de concreto;
- temperatura.

Como a RAA somente ocorre em presença de água e quando existir o agregado reativo e quantidade suficiente de álcalis solúveis, a maioria dos relatos citados por Mehta; Monteiro (1994), Neville (1997) e Andrade et al. (1997) são barragens.

Como medida preventiva, aconselha-se limitar a quantidade total de álcalis em massa no concreto em 1,5% de teor de álcalis equivalente^φ e a 3kg/m³ de concreto. Mehta; Monteiro (1994) lembram que quando não for possível obter um cimento com baixa alcalinidade, recomenda-se substituir parte do cimento por pozolanas ou adições cimentíceas.

De acordo com Duchebsne; Bérubé (1994 a) vários motivos são propostos para explicar a eficácia do material cimentício em reduzir a expansão:

- menor permeabilidade, como consequência, menor mobilidade dos íons;
- elevada resistência às tensões expansivas causadas pela reação;
- diminuição dos álcalis em função da reposição parcial do cimento;
- reação pozolânica produzindo hidratos secundários, os quais

^φ Teor de álcalis equivalente ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$) = $\text{Na}_2\text{O} + 0,658\text{K}_2\text{O}$

incorporam os íons alcalinos e consomem a portlandita, reduzindo desta forma a concentração de álcalis e o valor do pH da solução.

Em estudos posteriores, Duchebsne; Bérubé (1994 b) concluíram que a maior contribuição do material cimentício está na redução da alcalinidade dos poros de concreto.

Mehta; Monteiro (1994) citam que as adições pozolânicas resultam na formação de produtos álcali-silicosos menos expansivos. Para Andrade (1997), enquanto a escória e a pozolana atuam de maneira a diminuir a concentração da alcalinidade, a sílica ativa atua promovendo a reação álcali-sílica no concreto ainda no estado fresco. Segundo Hobbs *apud* Andrade (1997)³, a rápida reação deve-se às partículas ultrafinas. Se for usada em quantidade suficiente, o conteúdo de álcalis poderá ser exaurido antes mesmo que o concreto desenvolva significativa resistência e não ocorrerão danos ao concreto.

De acordo com Aïtcin; Regourd (1985), a adição de 15% de sílica ativa em concretos cujo teor de cimento apresentou uma quantidade elevada de álcalis (entre $3,6\text{kg/m}^3$ e $4,7\text{kg/m}^3$) não inibiu a formação de gel, apesar de não haver nenhum indício de expansão devido à RAA. Para Aïtcin; Regourd (1985) a adição de 15% de sílica ativa reduz consideravelmente a ocorrência de RAA, enquanto que adições acima de 20% inibem completamente a sua ocorrência, resultado semelhante ao encontrado por Tachibana et al. (1990).

Um outro efeito causado pelos álcalis é a interferência na resistência à compressão. Segundo Larrard (1992) o acréscimo do teor de álcalis tende a diminuir

³ HOBBS, D.W. "Alkali-Silica Reaction Concrete" London Ed Thomas Telford Ltd, 1988.

a resistência à compressão (Figura 2.02).

Figura 2.02 - Relação entre a resistência à compressão e o conteúdo de álcalis.

Larrard (1992).

De acordo com Neville (1997) a presença de álcalis pode interferir na velocidade de hidratação do cimento. Enquanto que aos 28 dias a resistência é muito influenciada pelo teor de álcalis, quanto maior o teor, menor o aumento da resistência. Para idades entre 03 dias e 28 dias foi relatado ocorrer um pequeno acréscimo de resistência, atribuído ao K_2O . Por outro lado, na ausência total de álcalis, a resistência da pasta de cimento às primeiras idades foi anormalmente baixa.

2.1.5. Impurezas menores

Outros materiais podem estar presentes na composição da sílica ativa, em pequenos teores, como impurezas ou resíduo insolúvel; por exemplo, a presença de

sulfatos deve ser restringida na composição da sílica ativa para limitar a expansão devido à formação da etringita. Papworth (1997).

2.2. Propriedades Físicas

As propriedades físicas exercem uma grande influência no desempenho da sílica ativa, as mais importantes estão associadas à área específica e granulometria da sílica empregada, quanto maior a área específica e menor a granulometria, maior a reatividade e conseqüentemente maior a eficiência da ação da sílica.

2.2.1. Tamanho das partículas

De acordo com Mehta; Monteiro (1994), o tamanho das partículas de sílica apresenta um valor médio de cerca de $0,15\mu\text{m}$, com uma variação de $0,01\mu\text{m}$ a $01\mu\text{m}$, caracterizando um material de extrema finura. Comparadas às partículas de cimento Portland, a sílica ativa apresenta diâmetros médios de cerca $3\mu\text{m}$.

Um método muito utilizado para a determinação dos tamanhos das partículas é a granulometria a laser, cujo resultado não é da partícula (ou grão) individualizada, mas sim uma média total da amostra. Isto ocorre porque as partículas de sílica ativa geralmente estão aglomeradas, formando flocos muito porosos, cujos tamanhos são diversos. Em geral, os aglomerados possuem um tamanho médio de $100\mu\text{m}$.

De acordo com Nagataki et al. (1994), a aglomeração das partículas é provocada por forças do tipo: eletrostáticas, van der Waals e ligações de hidrogênio, onde a extensão das forças depende da condutividade elétrica e da umidade, sendo as

ligações de hidrogênio a mais representativa.

A Figura 2.03 apresenta uma imagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV), dando uma indicação da distribuição do tamanho das partículas de sílica ativa. Silva, I.J. (2000) ressalta que esta técnica é muito difícil para ser utilizada como um método de análise rotineiro.

Figura 2.03 - Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa. Papworth (1997).

Essa aglomeração dificulta a real medida dos tamanhos dos grãos de sílica, desta forma, para uma melhor eficácia, há a necessidade de promover uma desfloculação, que pode ser conseguida submetendo-se uma suspensão dessa sílica ao ultra-som de alta potência. Salienta-se que o grau de desfloculação depende da energia aplicada do ultra-som. Nas Figuras 2.04 e 2.05 apresentam-se as distribuições de partículas de três tipos de sílica ativa com e sem a ação de ultra-som, respectivamente.

Quanto menor a concentração dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos na sílica, maior será a área específica final e, mais fracas serão as forças responsáveis pela aglomeração.

Figura 2.04 – Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa sem utilização de ultra-som para separar os grumos formados pelas partículas. Papworth (1997).

Figura 2.05 – Distribuição de tamanho de partícula de sílica ativa após sonificação através de ultra-som para separar os grumos formados pelas partículas. Papworth (1997).

2.2.2. Área específica

De acordo com Malhotra; Carette, (1982) um dos fatores responsáveis pela alta reatividade da sílica é a sua alta área específica que se situa entre 13.000 a 25.000m²/kg. A extrema finura da sílica ativa pode ser mais bem visualizada quando comparada com outros materiais (Tabela 2.02).

Tabela 2.02 - Comparação da área específica de diversos materiais. Malhotra; Carette (1982).

Material	Área específica (m ² /kg)
Sílica ativa	20.000
Fumaça de cigarro	10.000
Cinza volante	400 a 700
Cimento Portland comum	300 a 400

A área específica da sílica ativa não pode ser medida da mesma maneira usada para o cimento Portland (método Blaine) devido à elevada finura, devendo ser determinada por adsorção de nitrogênio. O nitrogênio penetra no aglomerante e produz um resultado confiável independente da extensão da aglomeração das partículas. De acordo com Aïtcin (2000) utilizando-se a mesma técnica usada para determinação da área específica do cimento Portland, a área específica da sílica é de 1.500m²/kg.

Existem pesquisas que relatam casos em que foram obtidas sílicas ativa extraídas da casca de arroz com área específica medida pelo método B.E.T. entre 100

m^2/g a $450\text{m}^2/\text{g}$ ^{4,5}.

A elevada área específica da sílica pode causar problemas na reologia do concreto fresco, devido à necessidade de uma maior quantidade de água para envolver totalmente os grãos, o que elevaria a relação água/cimento. Para contornar este inconveniente, existe a necessidade de se utilizar aditivos superplastificantes que garantam a consistência e trabalhabilidade dos concretos e argamassas.

2.2.3. Massa unitária

A sílica ativa apresenta uma massa unitária muito baixa situada entre $200\text{kg}/\text{m}^3$ a $700\text{kg}/\text{m}^3$. A baixa massa unitária associada à pequena dimensão das partículas de sílica ativa faz com que o material facilmente entre em suspensão no ar, exigindo o uso de máscaras por parte dos trabalhadores e causando perdas consideráveis quando se manuseia o material a céu aberto. Um outro problema decorrente da baixa massa unitária é o alto custo de transporte. Na Tabela 2.03 é apresentada uma classificação da sílica adotada por Papworth (1997) em função da massa unitária.

⁴ LIBÓRIO, J.B.L. et al. A Influência do Teor de Adição e do Tipo de Sílica Ativa nas Propriedades Mecânicas do Concreto de Cimento Portland. In: 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica Y 4º Ibero-americano de Cerâmica, Vidrios Y Refractarios, Poços de Caldas, jun. 1998.

⁵ REAL, C., ALCALÁ, M.D., & CRIADO, J.M., "Preparation of Silica from Rice Husks", J. Am. Ceram. Soc. 79 [8] 2012-16 (1996).

Tabela 2.03 – Classificação adotada por Papworth em função da massa unitária de sílica ativa.

Massa Unitária kg/m ³	Aparência	Classificação
< 300	Entre gás e líquido	sílica ativa pura
> 400	Pulverulento	não densificada
> 500	Grãos muito finos	parcialmente densificada
500-700	Grãos finos	densificada

Além dos problemas de armazenamento e transporte em decorrência da baixa massa unitária, o estado de densificação interfere na reatividade da sílica ativa e na morfologia dos produtos hidratados.

Rojas et al. (1999) estudaram a reatividade de dois tipos de sílica: a densificada e a normal. Foi observado que a sílica não densificada apresenta uma maior reatividade quando comparada à outras pozolanas, enquanto que a sílica densificada apresentou uma reatividade normal durante as primeiras horas. Entretanto, analisando as micrografias eletrônicas de varredura, observaram que os produtos hidratados da sílica não densificada eram densos, enquanto que os produtos hidratados da sílica densificada estavam agrupados com partículas de sílica não reagidas.

2.2.4. Massa específica

A massa específica da sílica varia conforme o processo de obtenção do material, em geral, situa-se entre 2,1g/cm³ a 2,65g/cm³.

3. INFLUÊNCIA DA SÍLICA ATIVA EM CONCRETOS E ARGAMASSAS

Neste terceiro capítulo iremos ver a influência da sílica ativa nas propriedades tanto no estado fresco como no estado endurecido de concretos e argamassas à base de cimento Portland.

3.1. Zona de Transição

Do ponto de vista da abordagem mecânica da fratura, o concreto pode ser considerado como um material não homogêneo composto de três fases separadas:

- pasta de cimento hidratado;
- zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento hidratado;
- agregados.

Aïtcin (2000) afirma que a ruptura do concreto se desenvolverá sempre na parte mais fraca de uma dessas três fases. Assim sendo, com o objetivo de aumentar a resistência à compressão do concreto, deve-se tomar o cuidado de reforçar estas três fases. "... a ruptura, especialmente à compressão, é um processo do tipo elo mais

fraco. Dessa forma, além do número, tamanho e forma dos poros, a sua distribuição espacial ou concentração local são um fator principal na ruptura” Aïtcin (2000)⁶.

Os agregados normalmente usados em concretos são densos e resistentes*, portanto a permeabilidade e a resistência do concreto são determinadas pela porosidade e pelo tipo de produtos de hidratação na pasta de cimento.

Pastas de cimentos hidratadas com grandes quantidades de água são frágeis e permeáveis, pois elas contêm um alto volume de grandes poros capilares, grandes cristais de produtos hidratados solúveis em água, e uma microestrutura heterogênea.

De acordo com Neville (1997), a microestrutura da zona de transição difere da microestrutura do restante da pasta de cimento. A principal razão disso é que, durante a mistura, os grãos de cimento seco são incapazes de se dispor densamente junto das partículas relativamente grandes do agregado (efeito parede). Assim, existe menos cimento presente para se hidratar (maior relação água/cimento) e preencher os vazios iniciais. Como consequência, a zona de transição tem uma porosidade muito maior do que a pasta de cimento distante do agregado.

Aliado ao fenômeno acima, uma segunda causa para uma maior relação água/cimento (a/c) na zona de transição é o fenômeno da exsudação interna (Figura

⁶ AÏTCIN, P.C. (2000). “Concreto de Alto Desempenho”. São Paulo: Pini Editora, 667p.

* Na região da cidade de São Carlos é utilizado como agregado graúdo a pedra britada de origem basáltica, cuja resistência à compressão é da ordem de 200MPa, entretanto em outras regiões do País, existem agregados graúdos onde a resistência não passa de 40MPa, tornando impróprio para a confecção de concretos com alta resistência mecânica.

3.01) cuja extensão depende da forma e o tamanho do agregado. As partículas alongadas e chatas têm maior tendência a acumular água.

“Primeiro, em um concreto recentemente adensado, um filme de água forma-se ao redor das partículas grandes de agregado. Isso pode levar a uma relação água/cimento mais elevada nas proximidades do agregado graúdo do que longe dele (i.e., na matriz de argamassa)” Maso *apud* Mehta; Monteiro (1994)⁷.

Figura 3.01 – Fenômeno da exsudação interna. Mehta; Monteiro (1994).

De acordo com Monteiro et al. (1985) a maior relação água cimento permite aos íons se difundirem mais facilmente, proporcionando a formação de produtos cristalinos, que se constituem em grandes cristais (principalmente CH) e, conseqüentemente, formam uma estrutura mais porosa do que a matriz. Os cristais de

⁷ MASO, J.C.(1980). Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cements, Vol. I, Editions Septima, Paris, 1980.

CH com a forma de placas hexagonais tendem a se formar em camadas orientadas na direção perpendicular à superfície do agregado, enfraquecendo a região.

A espessura média da zona de transição situa-se entre 10 μ m a 50 μ m, Mehta; Monteiro (1994). Para concretos convencionais, esta zona se caracteriza por ser de extrema permeabilidade e porosidade, influenciando fortemente no comportamento mecânico e de durabilidade dos concretos e argamassas. De acordo com Monteiro et al. (1985), a espessura da zona de transição é determinada por um fator de intensidade que depende da superfície do agregado; quanto maior a superfície, maior a intensidade, desta forma a espessura de transição é proporcional ao tamanho do agregado.

De acordo com Mehta; Monteiro (1994), a adição de pozolanas no concreto se traduz por uma grande melhoria na microestrutura, cujos efeitos são:

- refinamento das dimensões dos poros pela formação de produtos de hidratação secundária, de menor relação cálcio/sílica (Ca/Si), ao redor das partículas pozolânicas;
- refinamento do tamanho dos cristais de Ca(OH)_2 ao redor de partículas pozolânicas, com a substituição dos grandes cristais em placas por inúmeros cristais imbricados e poucos cristalinos dos produtos de reações.

El-Korchi; Toutanji (1995) citam que a adição de sílica ativa promove uma melhora na zona de transição, tornando-a densa e compacta. O resultado deste comportamento é uma melhora nas propriedades do concreto, em especial aquelas relacionadas com a penetração de líquidos e gases.

Bentur; Cohen (1987) estudaram o efeito da sílica ativa na zona de transição entre grão de areia e a matriz de cimento Portland. A zona de transição sem adição de sílica ativa apresentou uma grande quantidade de placas de cristais de Ca(OH)_2 dispostas perpendicularmente à superfície (Figura 3.02), entretanto quando adicionou 15% de sílica ativa, a microestrutura da zona de transição tornou-se densa e compacta, sem a presença dos cristais de Ca(OH)_2 (Figura 3.03).

Figura 3.02 – Zona de transição entre a matriz e grão de areia. Bentur; Cohen (1987).

Figura 3.03 – Pasta de cimento com adição de sílica ativa. Nota-se a diminuição da quantidade de hidróxido de cálcio. Bentur; Cohen (1987).

Segundo Larbi; Bijen (1990) a presença da sílica ativa afeta o grau de orientação dos cristais de hidróxido de cálcio na superfície do agregado durante os primeiros sete dias. Após 28 dias de hidratação, a zona de transição quase não apresentou sinais dos cristais de Ca(OH)_2 . A interferência no padrão de orientação do crescimento dos cristais é creditado à tendência dos cristais nuclearem e crescerem sobre as partículas de sílica ativa.

Um outro efeito benéfico das adições minerais, é que, devido ao menor tamanho das partículas, há um melhor empacotamento dos grãos de cimento em virtude do preenchimento dos vazios entre eles (efeito filer). Esta ação densifica a matriz, tornando-a compacta, aumentando a coesão, diminuindo a exsudação interna e, conseqüentemente, reduzindo a espessura do filme de água que envolve os agregados, melhorando assim a zona de interface.

Goldman; Bentur (1993) citam que devido à melhora da zona de transição proporcionada pela sílica ativa, a resistência à compressão do concreto foi superior à pasta de cimento.

Vivekanandam; Patnaikuni (1997) relatam que a espessura da zona de transição em concretos de elevado desempenho é muito menor (cerca de $15\mu\text{m}$) que a espessura da zona de transição de um concreto convencional (cerca de $50\mu\text{m}$). Ainda citam que a estrutura tipo agulhas da etringita, observada na zona de transição em concretos convencionais, não foi notada após 56 dias de hidratação em concretos com adição de SA.

As Figuras 3.04 a 3.07 ilustram a atuação da sílica ativa na interface pasta-agregado do concreto.

O espaço ao redor do agregado (agr) está sendo ocupado pela água, devido à exsudação e ao empacotamento deficiente dos grãos de cimento (CP) na interface.

Figura 3.04 – Concreto fresco sem adição de SA. Khayat; Aïtcin (1992).

Em estágio de maior maturidade, mostrando o preenchimento com hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), mas ainda com espaços vazios, alguns dos quais preenchidos com materiais aciculares, provavelmente etringita (etr).

Figura 3.05 - Zona de transição de um concreto sem adição de SA. Khayat; Aïtcin (1992).

Concreto fresco com adição de sílica ativa (SA), cujas partículas preenchem o espaço em torno dos agregados antes ocupado pela água, conforme mostrado na Figura 3.03.

Figura 3.06 – Concreto fresco com adição de SA. Khayat; Aïtcin (1992).

Zona de transição menos porosa obtida com a adição de sílica ativa. Observa-se uma menor quantidade de CH e etringita.

Figura 3.07 - Zona de transição de um concreto com adição de SA. Khayat; Aïtcin (1992).

3.2. Efeito Microfíler e Efeito Pozolânico

A sílica ativa promove dois importantes efeitos que melhoram as propriedades da pasta de cimento e da zona de transição conduzindo a um concreto de melhor qualidade: o efeito microfíler e o efeito pozolânico.

3.2.1. Efeito pozolânico

“Considera-se pozolânico todo material natural ou artificial, silicoso ou sílico-aluminoso, que por si só possui pouca ou nenhuma atividade hidráulica (não reage isoladamente em presença de água), mas quando finamente moído, exibe a capacidade de se combinar com o hidróxido de cálcio em meio aquoso e à temperatura ambiente, formando novos compostos com propriedades cimentíceas e insolúveis em água” Silva, V.S. (1998)⁸. O material pozolânico pode ser considerado um material altamente pozolânico, de atividade média ou baixa, de acordo com a reatividade com o Ca(OH)_2 .

Para que a sílica ativa seja considerada um material altamente pozolânico, a sílica contida na pozolana deve estar no estado amorfo, isto é, no estado vítreo, pois quando cristalina a reatividade com o Ca(OH)_2 é muito pequena. Portanto, um dos parâmetros para se avaliar a reatividade da sílica é a verificação do grau de cristalinidade, quanto mais amorfa mais reativa a pozolana.

⁸ SILVA, V.S. (1998). “Argamassas de revestimento com o emprego de materiais pozolânicos.” Tecnologia do Ambiente Construído. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Dissertação de mestrado.

O segundo parâmetro é a área específica, quanto mais fino maior a quantidade de material que será exposto para reação, aumentando assim a reatividade.

De acordo com Chengzhi et. al. (1996), os materiais pozolânicos diferem do cimento Portland em três aspectos principais:

- baixa massa específica: em geral se situa entre 2,0 a 2,4g/cm³, cerca de 65-77% da densidade do cimento Portland;
- pequeno tamanho das partículas: comparada ao cimento Portland, as partículas dos materiais pozolânicos são bem menores. Por exemplo, o tamanho médio das partículas de sílica ativa é de 0,15µm, a cinza volante é de 2-3µm, a do cimento é de 3µm;
- atividade pozolânica: as pozolanas podem reagir com o Ca(OH)₂ para formar o C-S-H.

O aumento da quantidade de C-S-H produz uma matriz de alta resistência e uma obstrução dos poros, efeitos esses que reduzem a permeabilidade do concreto.

De acordo com Tenoutasse; Marion *apud* Silva, I.J. (2000)⁹, o início da reação pozolânica medido através do consumo de hidróxido de cálcio pela sílica ativa se deu aos 09 dias de idade da pasta, a uma temperatura de 20°C. Aumentando a temperatura para 40°C, a atividade pozolânica começa com um dia de idade.

Estudos realizados por Vivekanandam; Patnaikuni (1997) mostraram que, após 56 dias de hidratação em concretos com adição de 15% de sílica ativa, nenhum

⁹ TENOUTASSE, N.; MARION, A M. - The influence of silica fume on the hydration and microstructure of OPC pastes. Second International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, supplementary papers, paper n.º 31, 23p., Madrid, 1986.

vestígio de CH foi encontrado.

Muitos outros estudos relatam as propriedades pozolânicas da sílica ativa. Segundo Sarkar; Aïtcin (1987), nem todas as partículas de sílica ativa reagem a uma mesma velocidade. Sendo que algumas partículas reativas podem iniciar o processo de dissolução num período de 24 horas, enquanto que outras não reagem antes de um mês.

Na pasta, é através da reação pozolânica em conjunto com o efeito microfíler que se observa uma redução do volume de vazios, proporcionando um fortalecimento da microestrutura e um refinamento dos poros, melhorando as qualidades do concreto. Dessa forma, a adição da sílica ativa traduz-se em uma pasta muito mais densa, o que resulta em concreto ou argamassa com microestrutura mais homogênea e uniforme, muito mais resistente e durável.

3.2.2. Efeito microfíler

Devido aos tamanhos de partículas de sílica ativa serem extremamente pequenos, eles permitem que os grãos da sílica preencham os espaços entre os grãos de cimento, o que melhora o preenchimento dos vazios na interface cimento-agregado e minimiza a porosidade, conseqüentemente, reduz a velocidade do fluxo interno de líquidos e gases. As partículas de sílica atuam ainda, segundo Silva, I.J. (2000), como pontos de nucleação dos produtos de hidratação.

Na Figura 3.08 é apresentado um esquema do preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento.

Figura 3.08 – Efeito fíler da sílica ativa. Aïtcin (2000).

Goldman; Bentur (1993) estudaram a influência dos microfíleres em concretos. Através de dois tipos de microfíler (negro de fumo e sílica ativa), demonstraram que a melhora na resistência à compressão proporcionada pela sílica ativa se deve mais ao efeito microfíler do que ao efeito pozolânico.

Pode-se citar como outro fator benéfico dos pequenos tamanhos das partículas o aumento da coesão interna que evita problemas de segregação no lançamento de concretos.

Apesar dos efeitos benéficos do efeito fíler proporcionados pelos pequeníssimos grãos da sílica, a adição de sílica ativa pode aumentar a retração por secagem. De acordo com Rao (2001 a) a retração por secagem aumenta com o teor de adição da sílica ativa nas idades iniciais. Este aumento na retração permaneceu elevado até os 365 dias. Após este período, ocorreu uma diminuição da velocidade da retração. A reação pozolânica e o refinamento dos poros são os principais responsáveis pelo aumento da retração por secagem em pasta nas idades iniciais. Na Tabela 3.01 estão apresentados os valores da retração por secagem obtido por Rao (2001 a).

Tabela 3.01 – Retração por secagem em diversas idades, em porcentagem.

Rao (2001 a).

Teor de adição de SA (%)	Idade (dias)				
	28	60	120	180	365
0	0,00757	0,0114	0,053	0,151	0,212
10	0,0303	0,0756	0,113	0,205	0,271
15	0,0812	0,103	0,268	0,306	0,419
20	0,0907	0,113	0,132	0,151	0,302

3.3. Eficiência da Sílica Ativa

Para um concreto com sílica ativa e condições adequadas de cura é possível obter uma dada resistência à compressão com menos cimento Portland quando comparado a um concreto sem sílica ativa, tal fato é creditado à reação pozolânica e ao efeito filer visto anteriormente. A introdução da sílica ativa altera o desenvolvimento da resistência do concreto, tal desenvolvimento pode ser completamente diferente daquele concreto elaborado apenas com cimento Portland.

A eficiência da sílica ativa se mede em função da quantidade de partes de cimento Portland que pode ser substituído por uma parte de sílica ativa, mantendo-se as propriedades estudadas. De acordo com Malhotra; Carrette (1982), pesquisas feitas na Noruega e Canadá mostraram que concretos com relação água/cimento = 0,55 apresentaram um fator de eficiência entre três a quatro. Isto significa que uma parte de sílica ativa pode substituir três a quatro partes de cimento no concreto sem mudar a resistência à compressão. Essa eficiência deve ser vista com ressalva e tem que ser determinada para cada situação, onde todos os elementos envolvidos na produção,

desde a matéria-prima até o processo de lançamento, devem ser avaliados.

Como se sabe e conforme relato anterior, para que a sílica possua reatividade pozolânica efetivamente elevada, é preciso que ela seja de boa procedência e tenha uma boa qualidade, sendo esta influenciada pelo tipo de fábrica, processo de produção, tipo de liga utilizada, composição química, qualidade do aditivo, procedência da matéria-prima, etc. Portanto, nem todas as sílicas ativas disponíveis têm a mesma eficiência.

Em estudos realizados por Liborio et al. (1998) sobre a evolução da resistência à compressão de concretos em função da porcentagem de cimento substituído por sílica com diferentes áreas específicas ($13\text{m}^2/\text{g}$ e $18\text{m}^2/\text{g}$), demonstraram que a adição da sílica ativa, em todas as porcentagens (5%, 8%, 10%, 12% e 15%), apresentou praticamente os mesmos valores do concreto de referência (sem adição de SA). Sendo que, para algumas porcentagens e em determinadas idades, algumas misturas apresentaram valores menores que o de referência.

Entretanto, estudos realizados por Hassan. et al. (2000) em concretos com adição de 10% de sílica ativa, relação a/a_g 0,32, concluíram que os concretos com sílica ativa possuem um desenvolvimento de resistência similar ao concreto convencional, mas com valores superiores de resistência para todas as idades testadas. Relatam também que a adição de sílica ativa produz resultados mais significativos na redução da porosidade do que em resistência. A sílica ativa melhora as propriedades do concreto em todas as idades. Reduz a permeabilidade em 71% e 87% há 01dia e 365dias, respectivamente, quando comparado ao concreto sem adição.

Torii; Kawamura (1994) creditaram um aumento de 17% a 40% na resistência à compressão devido à incorporação de 8% de sílica ativa, enquanto para El-Korchi;

Toutanji (1995) a adição de sílica ativa aumentou a resistência à compressão entre 16% a 25%.

3.4. Influência da Sílica Ativa na Porosidade

A capacidade de agentes agressivos deteriorarem as estruturas de concreto armado está diretamente ligada à permeabilidade do concreto. Assim, a porosidade e a estrutura dos poros são de suma importância para a performance dos concretos e argamassas. Sabe-se que quanto menor a relação a/ag , menor a porosidade, menor a permeabilidade do concreto e conseqüentemente maior a durabilidade. Liborio et al. (2000).

Ainda de acordo com Liborio et al. (2000), a adição de sílica ativa contribui para a diminuição da porosidade, através de um refinamento da estrutura porosa dos concretos, contribuindo para a redução da continuidade dos poros.

De acordo com Feldman; Cheng-Yi (1985), Khalil (1996), o aumento da adição de sílica ativa causa um aumento no volume total dos poros em função da substituição dos grandes cristais de $Ca(OH)_2$ pelo denso C-S-H, que leva a um aumento na quantidade total de poros, entretanto, devido a descontinuidade da estrutura porosa, ocorre uma diminuição na permeabilidade do concreto.

Segundo Bentz; Garboczi (1992) *apud* Silva, I.J. (2000)¹⁰, o valor da hidratação α necessário para se conseguir a primeira descontinuidade no sistema de

¹⁰ BENTZ, D.P.; GARBOCZI, E.J. (1992). Modeling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity. *Materials and Structures*, vol. 25, pp. 523-533.

poros pode ser prevista através de uma formulação matemática em função da relação água/cimento e a porcentagem de sílica em relação à massa de cimento, cujos resultados foram resumidos e estão apresentados na Tabela 3.02.

Tabela 3.02 - Grau de hidratação necessário para se conseguir a descontinuidade dos poros para várias relações água/cimento e % de sílica ativa. Bentz; Garboczi (1992).

Relação A/C	Porcentagem de sílica ativa adicionada									
	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	20	25	30
0,225	0,31	0,27	0,23	0,22	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20	0,19
0,250	0,36	0,32	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
0,275	0,41	0,37	0,32	0,30	0,29	0,29	0,29	0,28	0,27	0,26
0,300	0,46	0,42	0,37	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,31	0,30
0,325	0,51	0,47	0,42	0,37	0,37	0,36	0,36	0,35	0,35	0,34
0,350	0,56	0,52	0,47	0,42	0,41	0,40	0,40	0,39	0,38	0,38
0,375	0,61	0,57	0,52	0,47	0,44	0,44	0,44	0,43	0,42	0,41
0,400	0,66	0,62	0,57	0,52	0,48	0,47	0,47	0,47	0,46	0,45
0,425	0,71	0,67	0,62	0,57	0,53	0,51	0,51	0,50	0,50	0,49
0,450	0,76	0,72	0,67	0,62	0,58	0,55	0,55	0,54	0,53	0,53
0,475	0,81	0,77	0,72	0,67	0,63	0,59	0,59	0,58	0,57	0,56
0,500	0,86	0,82	0,77	0,72	0,68	0,63	0,62	0,62	0,61	0,60
0,525	0,91	0,87	0,82	0,77	0,73	0,68	0,66	0,65	0,65	0,64
0,550	0,96	0,92	0,87	0,82	0,78	0,73	0,70	0,69	0,68	0,68
0,600	-. -	-. -	0,97	0,92	0,88	0,83	0,78	0,76	0,76	0,75
0,650	-. -	-. -	-. -	-. -	0,98	0,93	0,88	0,84	0,83	0,82
0,700	-. -	-. -	-. -	-. -	-. -	-. -	0,98	0,91	0,91	0,90

Portanto, com base nos dados da tabela acima, quanto maior a relação água/cimento, maior o grau de hidratação necessário para que a porosidade seja desconectada e que, dependendo do caso, nem sempre é conseguida ou dezenas de anos de cura são necessários. Estas considerações assumem caráter importantíssimo quando se visa a utilização de concretos de elevado desempenho.

3.5. Interferência na Quantidade de Água de Amassamento

De acordo com Chengzhi et. al. (1996) a água, em pasta fresca, pode ser dividida em duas partes. Uma é a água de enchimento, que preenche os vazios entre as partículas de cimento e não contribui para a fluidez da pasta. A outra é a água adsorvida, que envolve a superfície do grão de cimento, sendo responsável pela fluidez da pasta.

Ainda de acordo com Chengzhi et. al. (1996), a quantidade de água adsorvida está relacionada com a área superficial do sistema (cimento + adições minerais). Assim as pozolanas, devido à maior finura se comparada ao cimento, aumentam a demanda de água necessária para envolver os grãos, entretanto, se a finura da pozolana não for muito alta, não existe um aumento significativo da água para envolver os grãos, mas há uma diminuição da água de preenchimento devido ao efeito filer. Nestes casos, de maneira geral, a quantidade de água total não se altera.

Se a área específica da pozolana for muito grande, como por exemplo, a da sílica ativa, embora a quantidade de água de preenchimento diminua, a quantidade total de água da mistura aumenta devido à elevada área superficial, que exige uma maior quantidade de água para molhar todos os grãos.

Os superplastificantes podem diminuir a quantidade de água adsorvida, mas não interferem na água de preenchimento, desta forma a ação do superplastificante é limitada apenas à redução na quantidade da água adsorvida. Assim, existe um máximo de ação dos superplastificantes, cujo limite, se ultrapassado, não trará nenhum benefício a trabalhabilidade do concreto fresco.

No caso da sílica ativa, por causa da alta área específica, há uma tendência de adsorver grandes quantidades de água, o que acarretará numa maior quantidade de

água para atingir a mesma consistência em comparação com concretos sem adição da sílica. Essa maior quantidade de água eleva a relação a/c, portanto um maior grau de hidratação é alcançado, e uma grande quantidade de portlandita é formada tornando-a disponível para a reação pozolânica. Isto pode levar a uma redução adicional da porosidade capilar durante a hidratação e, portanto, uma redução no efeito negativo devido à maior relação água cimento.

Khayat; Aïtcin (1992) relatam que em concretos convencionais, mesmo na ausência de superplastificantes, pode não haver interferência na demanda de água, quando a sílica ativa for adicionada em pequenos teores (menos de 5%). Entretanto, à medida que a quantidade de SA adicionada aumenta, a demanda pela água também aumenta; mas quando se usa um aditivo superplastificante, nenhuma água adicional é necessária para manter o índice de consistência desejável.

De acordo com Gallias et al. (2000), a demanda de água requerida por adições minerais finas em pastas é proporcional à área superficial. Entretanto, a morfologia irregular das partículas de algumas adições minerais pode aumentar de duas a quatro vezes a quantidade de água se comparado com as partículas arredondadas ou subangulares.

3.6. Interferência da Sílica Ativa na Hidratação

Através da comparação entre a curva de desenvolvimento de calor de um cimento de referência (sem adição) e de um cimento composto (com adição), é possível avaliar a hidratação do cimento Portland e as interferências causadas pela sílica ativa.

Os resultados obtidos por Rojas; Frias (1996) demonstraram que as pozolanas não causam redução no calor de hidratação na mesma proporção em que o cimento Portland é substituído. A sílica ativa, devido à alta reatividade com o hidróxido de cálcio, aumenta o calor de hidratação, enquanto que pozolanas menos reativas como a cinza volante e escória de alto-forno tendem a diminuir o calor de hidratação.

Segundo Frias; Rojas (1996), quando a sílica ativa está bem dispersa, além de atuar com pontos de nucleação, existe uma reatividade pozolânica nos estágios iniciais e conseqüentemente um incremento positivo de calor de hidratação. Entretanto, quando a sílica é densificada, ela apresenta uma atividade pozolânica normal durante as primeiras horas, diminuindo o calor de hidratação devido ao efeito da substituição do cimento, e assim perdendo sua característica mais interessante: a alta reatividade nos estágios iniciais.

De acordo com Zelic et al. (2000), a reação pozolânica entre a sílica ativa e o hidróxido de cálcio inicia-se após três dias de hidratação, embora haja um pequeno aumento na taxa de hidratação durante as primeiras horas. Segundo Rao (2001 b), este aumento da taxa de hidratação pode ser atribuído à habilidade da sílica ativa de atuar como sítios de nucleação para precipitação de produtos como a cal, C-S-H e etringita. Este efeito não pode ser caracterizado como uma reação pozolânica, que é muito mais lenta.

Alshamsi (1997) verificou o efeito da adição de sílica ativa no desenvolvimento do calor de hidratação em pastas de cimento Portland nos períodos iniciais e concluiu que a adição de SA acelera o desenvolvimento do calor de hidratação nos períodos iniciais, entretanto há uma diminuição no pico máximo de temperatura.

Em razão da grande influência do estado de dispersão das partículas de sílica ativa, Rojas; Frias (1999) citam que cuidados adicionais devem ser tomados quando a SA é utilizada para obter concretos e argamassas de elevada performance, principalmente nos estágios iniciais. Portanto, é necessário alcançar uma boa dispersão das partículas da sílica antes e durante a incorporação no concreto e argamassa.

O uso de aditivos melhora a dispersão das partículas. Justnes et al. (1992) citam que o efeito do superplastificante na pasta com uma relação $a/ag=0,30$ e 16% de sílica ativa densificada aumentou o grau de hidratação e a reação pozolânica, por causa da melhor dispersão da sílica. Entretanto, segundo Agarwal et al. (2000), quando ocorre alta dosagem de superplastificante, existe a possibilidade de ocorrer uma grande redução na hidratação, devido ao retardamento provocado pelo aditivo.

4. SÍLICA DA CASCA DE ARROZ

4.1. O Arroz

O arroz, denominado *Oryza Sativa*, pertence à família das gramíneas; provavelmente originou-se de espécies selvagens de gramíneas, que cresciam ao longo das praias dos lagos na África, Índia e sudeste asiático.

A casca representa o maior volume entre os subprodutos do grão de arroz beneficiado, atingindo em média 22%. Sua utilização mais comum é a produção de energia, sendo empregada para queima nas fornalhas dos secadores e autoclaves do próprio engenho, ou para a geração de vapor¹¹. De acordo com Ismail; Waliuddin (1996), a casca é constituída basicamente de celulose, 50%, lignina, 25-30% e resíduo orgânico, 15-25%.

O resíduo orgânico, de acordo com Houston *apud* Harima (1997)¹², contém em média 95% em massa de sílica, na forma amorfa hidratada, que depende da espécie e local de plantio.

¹¹ Website Terra de arroz. <http://orion.ufrgs.br/icta/agronom/arroz/>

¹² HOUSTON, D.F. (1972) Rice Hulls. In: RICE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, pp 301-352. 1972.

A queima produz muita cinza (resíduo negro) de difícil degradação e com pouquíssimo nutriente para o solo. Por ser extremamente fina pode causar alergias e danos respiratórios graves, principalmente se a sílica estiver na forma de quartzo ou cristobalita que pode causar a silicose[†].

A cinza da casca de arroz (CCA) é um resíduo negro que contém em média 12% de carbono, um teor elevado que altera a reologia do concreto fresco, cujos efeitos nocivos foram discutidos no capítulo 2. As principais impurezas encontradas na cinza além do carbono são: o magnésio, o cálcio, o sódio e, principalmente, o potássio.

A CCA é uma pozolana reativa, contém um alto teor de SiO_2 , e a reatividade com a cal livre depende de dois fatores: a não cristalinidade e área específica. Segundo Payá et al. (2001), a sílica não cristalina da casca de arroz é obtida da queima em temperaturas inferiores a 600°C . Consiste em uma estrutura desordenada de silício (Si) e oxigênio (O) resultante da decomposição e sinterização sem derretimento da sílica amorfa hidratada. Ocasionalmente pode ocorrer como impurezas fases cristalinas como quartzo, cristobalita e tridimita^ξ.

Ainda de acordo com Payá et al. (2001), quando a sílica é produzida através da queima da casca em temperaturas não controladas, a cinza geralmente é cristalina e apresenta baixa reatividade, entretanto, se queimada sob temperatura e atmosfera controladas, se obtém uma sílica de altíssima reatividade. Um dos parâmetros para avaliar a reatividade da sílica da casca de arroz é verificar a relação sílica

[†] Pneumoconíase devida à inalação de dióxido de silício.

^ξ Formas cristalinas do dióxido de silício.

cristalina/sílica amorfa. Quanto maior a relação, menor a atividade pozolânica da sílica da casca de arroz.

A sílica obtida através da casca previamente tratada e calcinada em temperatura controlada apresenta como características superiores à cinza, maior área superficial, maior porcentagem de sílica amorfa, baixo nível de impurezas; o que garante à sílica da casca de arroz (SCA) uma reatividade superior à apresentada pela cinza da casca de arroz (CCA).

O tratamento químico da casca eleva os custos de produção. Caso as cascas não forem tratadas, as propriedades pozolânicas da sílica da casca de arroz ficam bastante prejudicadas, devido ao elevado grau de impurezas orgânicas; embora vários estudos realizados comprovem a possibilidade de utilização da sílica da casca de arroz na obtenção de concretos de alta resistência e de elevado desempenho.

Existem dois fatores que alteram sensivelmente as características da sílica obtida da casca de arroz: o tratamento prévio da casca e a temperatura de calcinação, que irão interferir no grau de amorficidade, área específica e teor de impurezas.

4.2. Efeitos do Tratamento Químico

Estudos realizados por Krishnarao et al. (2001) demonstraram que a formação de partículas pretas (carbono) na sílica obtida da calcinação da casca de arroz não tratada é maior que quando se trata a casca, e que a tendência de se formar partículas pretas aumenta com a taxa de aquecimento e a temperatura de calcinação das cascas não tratadas.

De acordo com Krishnarao et al. (2001), o potássio é o principal responsável pela formação de carbono na sílica da casca de arroz. Em cascas de arroz tratadas quimicamente com 3 Normal de HCl, a formação destas partículas pretas pode ser evitada, e quando tratada, não existe nenhum efeito da taxa de aquecimento na formação de partículas pretas.

Real et al. (1996) conseguiram produzir uma sílica com aproximadamente 99,5% de pureza e $260\text{m}^2/\text{g}$ de área específica através de cascas previamente tratadas com ácido clorídrico calcinadas à temperatura de 600°C . Entretanto se a casca não for previamente tratada e após a calcinação a sílica for lavada com ácido é obtida uma sílica amorfa de mesma pureza, mas com uma área específica abaixo de $1\text{m}^2/\text{g}$. Real et al. (1996) concluíram que a forte interação entre a sílica e o potássio é a responsável pela diminuição da área específica, e que o tratamento químico da casca é necessário para obter a sílica pura e com elevada área específica.

Yalçın; Sevinç (2001) estudaram a influência de diversos tipos de tratamento químico da casca. As cascas foram submetidas à lavagem com solução de ácido clorídrico, água destilada, solução de ácido sulfúrico e solução de hidróxido de sódio. Exceto a casca tratada com hidróxido de sódio, que apresentou um teor de SiO_2 de 39,8%, as demais cascas apresentaram um teor de sílica superior a 90%. As que apresentaram melhores resultados foram as lavadas com ácido, chegando a um teor de 99,66%, fato que demonstra a importância do tratamento químico. Na Tabela 4.01 são apresentados os resultados do tratamento da casca.

Yalçın; Sevinç (2001) concluíram que o tratamento químico interfere também na área específica da sílica da casca de arroz. Amostras tratadas quimicamente com ácido clorídrico calcinadas a 500°C apresentaram uma área específica de $200\text{m}^2/\text{g}$, contra $100\text{m}^2/\text{g}$ das amostras que foram lavadas com água destilada.

Tabela 4.01 – Teor de sílica da casca de arroz, conforme tratamento químico. Todas as amostras foram calcinadas a 600°C por 3h sob atmosfera de argônio e depois 1h sob atmosfera de oxigênio. Yalçın; Sevinç (2001).

Amostras	Tratamento	Tempo de tratamento	Teor sílica (%)
A	*****	*****	91,50
B	3% HCl (após queima)	2h (temp. ebulição)	95,14
C	3% HCl (antes da queima)	2h (temp. ebulição)	99,16
D	Água destilada (antes da queima)	2h (temp. ebulição)	95,48
E	10% H ₂ SO ₄ (antes da queima)	2h (temp. ebulição)	99,60
F	3% NaOH (antes da queima)	24h (temp. ambiente)	39,80
G	3% HCl (antes e após a queima)	2h+2h (temp. ebulição)	99,66

Ensaio de difração de raios X realizados por Andreoli et al. (2000) comprovaram que o tratamento químico também interfere na estrutura cristalina da sílica; amostras tratadas com HCl não apresentaram nenhum sinal de sílica cristalina, o que não ocorreu quando as amostras simplesmente foram lavadas com água destilada.

Portanto, para se obter a sílica da casca de arroz com as características adequadas para a confecção de CED é necessário tratar quimicamente a casca de arroz.

4.3. Efeito da Temperatura

De acordo com Al Khalaf; Yousif *apud* Galal et al.¹³, o aumento da área específica é inversamente proporcional à temperatura de queima. Quanto menor a temperatura maior o tempo de residência da sílica para que haja tempo necessário para ocorrer a oxidação do carbono, isso leva à queda de produtividade; entretanto se calcinadas à altas temperaturas na intenção de diminuir o tempo de residência pode ocorrer de transformar a sílica amorfa em cristalina, diminuindo a reatividade da sílica.

Segundo Krishnarao et al. (2001), o potássio é o responsável pela aceleração da fixação do carbono na CCA. A hipótese formulada pelos pesquisadores é de que o óxido de potássio (K_2O) se dissocia à temperatura de $346,85^{\circ}C$ formando então o elemento potássio (K) que tem o ponto de fusão em $63,65^{\circ}C$. Segundo Nakata et al. (1989) *apud* Krishnarao et al. (2001)¹⁴, o elemento potássio causa um derretimento da superfície da casca e acelera a cristalização da sílica amorfa em cristobalita. Como decorrência observa-se uma diminuição do tamanho das partículas.

Quando a casca de arroz é queimada em baixa temperatura, a matéria orgânica como a celulose, lignina etc., decompõe-se em carbono. Após a decomposição, aumentando-se a temperatura, ocorre a oxidação do carbono e o produto resultante é um pó branco que é a sílica da casca de arroz. Se a temperatura

¹³ AL KHALAF, N.M.; YOUSIF, H.A. (1984) Int. J. Chem. Compôs. Light-weight concer., 6 (4), 241.

¹⁴ NAKATA, Y., SUZUKI, M. and OKUTAMI, T., Preparation and properties of SiO_2 from rice hulls. Nippon Seramikkusu Kyokai Gaku-jutsu Ronbunshi, 1989, 97, p. 842-849.

de calcinação ultrapassar a temperatura de decomposição do óxido de potássio antes da oxidação de todo o carbono, o carbono remanescente ficará retido na superfície derretida, e uma vez preso na superfície derretida rica em potássio o carbono não poderá ser mais oxidado diretamente em contato com o ar.

Caso o aquecimento seja feito de forma lenta, a oxidação do carbono ocorre antes da dissociação do óxido de potássio e, conseqüentemente, antes do derretimento da superfície, então a tendência de retenção do carbono na superfície derretida é eliminada. Entretanto a velocidade de oxidação do carbono é lenta.

Quando a casca é tratada quimicamente ocorre a eliminação do potássio, neste caso a temperatura de calcinação não é relevante, pois não existe potássio para formar a carapaça derretida. Salienta-se que a temperatura de calcinação não deve exceder a temperatura de 700°C quando começa a ocorrer a cristalização da sílica.

De acordo com Airoidi (2003)[∞] a hipótese formulada por Krishnarao et al. (2001) deve ser vista com ressalvas, pois segundo o pesquisador, ao ocorrer a dissociação do K_2O , o elemento potássio rapidamente evapora devido à temperatura elevada a qual foi submetido na ocasião da dissociação.

Krishnarao et al. (2001) concluíram que o tempo gasto no tratamento químico é compensado pela possibilidade de se elevar a temperatura, implicando numa maior velocidade de oxidação do carbono, para se produzir uma sílica amorfa e branca.

A Tabela 4.02 apresenta a composição química de três tipos de sílica obtidas da casca de arroz variando a taxa de aquecimento e a existência ou não de tratamento químico.

[∞] Airoidi, C. Comunicação Pessoal. (2003)

Tabela 4.02 - Análise das impurezas da sílica da casca de arroz obtida a 700°C.
Krishnarao et al. (2001).

Componentes	Casca não tratada aquecimento lento (%)	Casca não tratada aquecimento rápido (%)	Casca tratada (HCl) aquecimento lento (%)
PF	2,3900	2,2900	7,6000
SiO ₂	90,2000	89,8000	92,2000
Al ₂ O ₃	0,2682	0,2908	0,0680
MgO	0,0270	0,0332	0,0060
CaO	0,0690	0,0630	0,0014
MnO ₂	0,1070	0,1170	0,0010
Fe ₂ O ₃	0,0290	0,0400	0,0110
Na ₂ O	0,1010	0,0890	0,0124
K ₂ O	2,1200	2,5800	0,0180
P ₂ O ₅	0,4700	0,4300	0,0110
Carbono	4,2188	4,2770	0,0712

O alto teor de carbono residual para a sílica obtida através de casca não tratada e aquecimento lento pode ser explicado devido ao tempo insuficiente para total eliminação do carbono. Portanto, para se produzir uma sílica com baixo teor de impureza e elevado grau de amorficidade é necessário tratar a casca quimicamente e calciná-la à temperatura abaixo de 700°C.

4.4. Efeitos da Sílica da Casca de Arroz em Cimento Portland Composto

Estudos realizados por Mehta (1977) sobre as propriedades de cimentos Portland compostos com adição de CCA demonstram que as pastas de cimentos com

30% e 50% de cinza apresentaram um maior desenvolvimento das resistências nas idades iniciais, enquanto que o cimento com 70% de cinza apresentou uma evolução de resistência similar ao do cimento de referência, resultados semelhantes aos experimentos realizados por Mazlum; Uyan (1992).

Um outro efeito benéfico da incorporação da CCA apontado por Mehta (1977) e Sugita et al. (1992) é a durabilidade superior em ambientes ácidos, que foi creditado ao efeito pozolânico que reduz a quantidade de Ca(OH)_2 . Os ensaios realizados por Mehta (1977) em concretos com 35% de CCA colocados em soluções de ácido clorídrico e de ácido sulfúrico demonstraram que o concreto de referência perdeu respectivamente 35% e 27% da massa, enquanto que os concretos com CCA perderam apenas 8% e 13% da massa.

Os estudos realizados por Zhang; Malhotra (1996) em concretos com adição de CCA e sílica ativa demonstraram que a adição da CCA aumenta a velocidade de hidratação, atribuída à maior atividade pozolânica da CCA. E que os concretos confeccionados com a CCA apresentaram valores de resistência superiores ao concreto de referência, mas inferiores ao concreto com sílica ativa.

Em termos de durabilidade, Zhang; Malhotra (1996) relatam que os concretos com CCA apresentaram uma excelente resistência ao íon cloreto, apresentando também uma ótima performance ao ciclo gelo-degelo.

Estudos realizados por Ismail; Waliuddin (1996) sobre o efeito da sílica cristalina obtida da casca de arroz em concretos de alta resistência demonstraram que os concretos feitos com a sílica cristalina não obtiveram resistências superiores ao concreto de referência, embora tenham atingido bons resultados à compressão utilizando sílica na forma cristalina. Este fato comprova que a sílica cristalina não

exerce um efeito pozolânico; o bom nível de resistência à compressão encontrada, demonstra o efeito filer proporcionado pela sílica cristalina.

Galal et al. (1990) estudaram o teor de cal livre em função do tempo de cura em pastas de cimento Portland com sílicas da casca de arroz calcinadas à temperatura de 450°C, 700°C e 1.000°C. As sílicas foram adicionadas em substituição de 15% do cimento Portland. Os autores concluíram que em pastas de cimento puras o teor de cal livre aumentava com o tempo de cura, fato inverso ocorreu com as pastas que continham sílica da casca de arroz, sendo que quanto menor a temperatura de calcinação, menor o teor de cal livre.

Estudos realizados por Pouey; Dal Molin (2002) comparando três tipos de sílica da casca de arroz com diferentes composições morfológicas demonstraram que o concreto com sílica amorfa produzida em temperatura e tempo controlados apresentou a maior resistência à compressão, enquanto que a sílica pouco cristalina apresentou um desempenho inferior (4,5%) e a sílica cristalina teve o pior desempenho, em média, 14,12% menos.

Mehta (1977) observou que a adição de CCA promove uma demanda elevada de água para manter a mesma consistência, este aumento na água foi atribuído à elevada finura da CCA. Resultado semelhante ao encontrado por Zhang; Malhotra (1996) que também atribuíram à elevada área da sílica e à presença do carbono a responsabilidade pelo aumento.

5. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será visto um resumo do processo de extração da sílica da casca de arroz utilizada no Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento (LMABC), do Departamento de Engenharia de Estruturas, da EESC-USP e, em seguida, a caracterização física e química da sílica.

5.1. Extração da Sílica da Casca de Arroz

O processo apresentado na extração da sílica da casca de arroz faz parte de uma série de rotas analisadas no LMABC-SET-EESC-USP. Dentre os processos avaliados, aquele em que a casca do arroz foi previamente tratada com uma solução aquosa de ácido clorídrico mostrou-se bem eficiente. Em seguida, foi queimada até a obtenção de um resíduo negro que logo depois foi moído (de bolas) por um período de 30 minutos (a sílica neste estágio recebeu a denominação SCA-P). Após isso, calcinou-se o material até a eliminação do carbono. A sílica (pó branco) resultante foi denominada SCA-B.

Nesta pesquisa foram utilizados quatro tipos de sílica da casca de arroz:

- SCA-LP – Sílica ativa extraída da casca de arroz da cidade de Lorena, sendo que sofreu apenas a primeira queima, possui coloração preta;
- SCA-LB – Sílica ativa extraída da casca de arroz da cidade de Lorena, calcinada até a eliminação do carbono, possui coloração branca;
- SCA-SCB – Sílica ativa extraída da casca de arroz da cidade de São Carlos, sofreu a retirada do carbono, entretanto não foi realizado o tratamento químico na casca, possui coloração branca;
- SCA-PAB – Sílica ativa extraída da casca de arroz da cidade de Piracicaba, calcinada até a eliminação do carbono, possui coloração branca.

Na Figura 5.01 estão apresentados os produtos das três etapas da produção da sílica: a casca, a cinza e a sílica.

Figura 5.01 – Fases da produção da sílica: casca (à esquerda), cinza (centro) e o produto final. Fonte: Revista Fapesp Nº 58. “Cimento nobre com casca de arroz”.

O forno utilizado para a queima da casca foi produzido pela Prometal Equipamentos Metalúrgicos, modelo Global, potência máxima de 30kW e temperatura máxima de operação de 1.350°C, controlado eletronicamente pelo comando CNT 110 fabricado pela Icon Eletrônica Ltda. O comando garantia que as taxas de aquecimento e de resfriamento fossem constantes. Nas Figuras 5.02 e 5.03 as fotos do forno e do comando.

Figura 5.02 – Forno elétrico.

Figura 5.03 – Comando eletrônico.

5.2. Caracterização da Sílica da Casca de Arroz

Para avaliar as características das sílicas, foram realizados ensaios tanto para determinação das suas propriedades físicas quanto para a determinação de sua composição química e pozolanicidade. Os ensaios realizados foram:

- avaliação dos parâmetros químicos:
 - composição química e;
 - pozolanicidade (método Chapelle modificado).

- avaliação dos parâmetros físicos:
 - área superficial B.E.T.;
 - distribuição granulométrica;
 - distribuição do tamanho de partículas via MEV;
 - amorficidade (por difratometria de raio X);
 - massa específica;
 - determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland.

5.2.1. Parâmetros químicos

5.2.1.1. Composição química

A composição da sílica ativa da casca de arroz sofre influência de alguns fatores como o tipo (ou espécie) de planta ou casca e o tipo de solo da região de cultivo. As características químicas das sílicas de ferro-silício e silício metálico são bem conhecidas e padronizadas em diversos países conforme Tabela 5.01, o que permite fazer uma comparação com as sílicas de casca de arroz.

Os resultados da análise química de quatro amostras diferentes de sílica ativa da casca de arroz (SCA) foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, marca Varian, modelo Vista.

Tabela 5.01 – Comparação das especificações da sílica ativa em diversos países, valores expressos em porcentagem.

Norma e/ou País	SiO ₂ (mín. - %)	Umidade (máx. - %)	SO ₃ (máx. - %)	P.F. (máx. - %)	Equivalente alcalino em Na ₂ O (máx.- %)
Austrália	85	2	3	6	-. -
ASTM	85	3	N/A	6	1,5
AASHTO	85	3	3	7	1,5
Noruega	85	N/A	N/A	4	-. -
África do Sul	85	3	2,5	5	1,5
Brasil	85	3	-. -	≤6	1,5

5.2.1.2. Pozolanicidade

A pozzolanidade da sílica ativa pode ser determinada segundo vários métodos, os quais verificam a atividade pozzolânica da sílica. Nesta fase, todas as sílicas da casca de arroz (SCA) produzidas foram estudadas, no que diz respeito a sua atividade pozzolânica, utilizando-se o ensaio Chapelle modificado. O método consiste em colocar num erlenmeyer, contendo 200ml de água destilada, uma mistura de 1g da amostra com 1g de óxido de cálcio em dispersão aquosa, e em “banho-maria” com temperatura próxima da fervura, sob agitação, por um período de 16h. Para que ocorra a pozzolanidade, a quantidade de CaO consumido deve ser maior que 330mg.

A água destilada deve estar a uma temperatura próxima da fervura para uma possível eliminação do CO₂ presente, para que não ocorra a carbonatação da cal e influência no resultado. A temperatura elevada do “banho-maria” é para acelerar a reação.

5.2.2. Parâmetros físicos

5.2.2.1. Área superficial por adsorção de gás – Método B.E.T.

Os grãos da sílica ativa são de pequeníssimos diâmetros conferindo ao material uma área específica elevada, sendo que a ordem de grandeza varia de acordo com o processo de medida utilizado. Para se determinar a área específica das partículas de sílica ativa, atualmente o método mais utilizado é o B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT & TELLER). As sílicas da casca de arroz foram ensaiadas em equipamento ASAP 2010 produzido pela Micromeritics.

5.2.2.2. Distribuição granulométrica

Como já foi visto no segundo capítulo, para uma medida correta da distribuição granulométrica da sílica é necessário promover a desaglomeração do pó. Uma das técnicas usada é a utilização de ultra-som, cuja extensão da desaglomeração depende da energia aplicada, por isso, para a realização dos ensaios de distribuição granulométrica não foi utilizada essa técnica.

As sílicas de casca de arroz foram ensaiadas para determinação da distribuição granulométrica em equipamento a laser – CILAS 1064.

5.2.2.3. Distribuição do tamanho de partículas via MEV

A sílica da casca de arroz apresenta a mesma tendência de formar aglomerados que a sílica ativa de silício metálico ou de ligas ferro-silício, desta forma, os resultados obtidos pelo método de distribuição do tamanho de partículas via laser apresentam o tamanho do aglomerado (flocos de grãos) e não o tamanho individual da partícula.

Além de avaliar a distribuição granulométrica das partículas, as micrografias eletrônicas de varredura permitem visualizar a possível formação de aglomerados que podem levar a resultados errôneos a respeito dos tamanhos das partículas da sílica.

As micrografias da sílica da casca de arroz SCA-LB foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura Leica, modelo Stereoscan 440 e equipado com EDS (Espectroscopia por dispersão de energia de raios X); WDS (espectroscopia por dispersão de comprimento de ondas de raios X); com os detectores: SE (elétrons secundários); BSE (elétrons retro-espalhados); SCM (Specimen Current Measurements); Catodo luminescência.

5.2.2.4. Amorficidade (por difratometria de raio X)

A análise por difração de raio X (DRX) tem caráter qualitativo, pois está baseada na identificação das substâncias (fases cristalinas) presentes em cada amostra. As análises por DRX podem ser utilizadas para identificação de fase, determinação da cela unitária e análise estrutural, tornando-se uma ferramenta muito

útil no desenvolvimento de novos materiais. Os picos que aparecem nos difratogramas são característicos para cada tipo de substância, sendo possível identificá-las. No caso da sílica da casca de arroz, a ausência de picos indica a amorficidade da sílica.

Os difratogramas da sílica da casca de arroz SCA-LB foram obtidos pelo difratômetro Siemens modelo D-5000.

5.2.2.5. Massa específica

Com base na norma NBR-6474 "Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica", foi feita a determinação da massa específica da sílica ativa.

5.2.2.6. Determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland

5.2.2.6.1. Composição dos traços

Existe o consenso de que a escolha inadequada de traços a serem pesquisados pode comprometer a pesquisa, portanto, é necessário um estudo para se encontrar um traço adequado à pesquisa.

De acordo com os objetivos desta pesquisa, os parâmetros de dosagem foram definidos de modo que:

- no estado fresco, seja trabalhável e compatível com o processo de adensamento, mantendo a homogeneidade da mistura nas etapas de produção e moldagem;
- no estado endurecido, seja durável, isto é, mantenha suas propriedades ao longo de sua vida útil, compatível com as condições previstas em projeto, resistindo à eventuais reações entre seus componentes e às ações físicas e químicas do meio ambiente, no qual o elemento produzido está inserido.

Com base nas determinações acima, os parâmetros de dosagem foram fixados de acordo com as experimentações realizadas no LMABC e estão dispostos a seguir:

- relação a/ag fixa em 0,40kg/kg;
- aditivo superplastificante até se atingir a consistência de 220 ± 10 mm;
- traço 1:3 (cimento:areia);
- cimento CP V ARI RS (Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, Resistente aos Sulfatos).

Diante destes fatos, as etapas para definição dos traços das composições são descritas a seguir:

a) Quantidade de aditivo superplastificante

Para se determinar a quantidade de aditivo a ser utilizada em cada traço estudado, fixou-se a relação água/aglomerante em 0,4kg/kg e a consistência em $k = 220 \pm 10$ mm. O valor “k” foi adotado de modo que as argamassas fossem facilmente

moldadas nos corpos de prova. Os teores de aditivo adicionado para cada traço estão dispostos no Anexo C.

b) Agregado miúdo

O agregado miúdo usado para a confecção das argamassas teve a granulometria idêntica da areia normal (NBR-7214). Na Tabela 5.02 são apresentados os limites granulométricos da areia normal. Para atingir tal granulometria, foi realizado um peneiramento mecânico da areia seca.

Tabela 5.02 – Frações granulométricas (NBR-7214).

Material retido entre as peneiras de abertura nominal (mm)	Denominação
2,4 e 1,2	Grossa
1,2 e 0,6	Média grossa
0,6 e 0,3	Média fina
0,3 e 0,15	Fina

c) Teores de substituição de sílica ativa

Os teores de substituição da sílica ativa da casca de arroz SCA-LB foram pré-definidos em 5%, 10% e 15%, considerando-se o volume absoluto ocupado pelo cimento, o cálculo para as quantidades em massa adicionada de sílica segue a equação (5.1).

$$m_s = \frac{\rho_s}{\rho_c} \times \frac{\%SA}{100} \quad (5.1)$$

Onde:

m_s = Massa da sílica ativa,

ρ_s = Massa específica da sílica ativa,

ρ_c = Massa específica do cimento,

%SA = Teor de substituição.

Os traços finais, cuja dosagem expressa em massa, são apresentados na Tabela 5.03. Cada traço individual é suficiente para a moldagem de nove corpos-de-prova.

Tabela 5.03 - Dosagem das argamassas com CP V ARI RS e sílica ativa.

Materiais (g)	Ref.	SCA				SA	
	0%	5%	10%	15%	5%	10%	15%
Cimento	900,0	855,0	810,0	765,0	855,0	810,0	765,0
Areia	2.700,0	2.700,0	2.700,0	2.700,0	2.700,0	2.700,0	2.700,0
Sílica	0	31,94	63,87	95,81	31,94	63,87	95,81
SP	5,4	8,6	12,2	20,7	5,4	5,4	5,4
Água	356,8	354,9	352,7	347,6	356,8	356,8	356,8

5.2.2.6.2. Ensaios mecânicos

a) Moldagem dos corpos-de-prova e cura

As argamassas foram amassadas mecanicamente conforme os procedimentos descritos a seguir:

- lançamento de parte da água de amassamento;

- adição da sílica, misturador ligado em velocidade baixa por 30seg.;
- introdução do aditivo superplastificante, misturador ligado em velocidade baixa por 30seg.;
- lançamento do cimento Portland e restante da água, misturador ligado em velocidade baixa por 01min.;
- lançamento da areia, misturador ligado em velocidade baixa por 01min., em seguida o misturador permaneceu ligado em velocidade alta por 04min. e finalmente ligado em velocidade baixa por 01min.

Após a confecção da argamassa, os corpos-de-prova foram moldados em quatro camadas e trinta golpes manuais para cada camada (NBR-5738/84).

Após a desmoldagem, os corpos-de-prova foram curados em câmara úmida até as idades de 01, 03, 07, 14, 28, 63 e 91 dias. Em seguida, foram retificados e, finalmente, ensaiados à compressão.

b) Compressão axial

Para a realização do ensaio de compressão axial foi utilizada a norma NBR-7215 “Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão” que especifica o método de determinação da resistência à compressão de cimento Portland.

6. RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados da caracterização das propriedades físicas e químicas da sílica da casca de arroz foram:

6.1. Parâmetros Químicos

6.1.1. Composição química

Na Tabela 6.01 são apresentados os resultados da análise química de quatro amostras diferentes de sílica ativa da casca de arroz (SCA). Apresenta-se também, para efeito de comparação, a composição química de uma sílica oriunda de fornos de produção de ligas ferro-silício (SFS - Microsílica).

Na Tabela 6.02 estão apresentadas as exigências químicas segundo a Norma NBR-13956 - Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland – Especificação. De acordo com os dados apresentados na Tabela 6.01 conclui-se que, exceto a sílica SCA-LP, todas as demais sílicas apresentaram um teor de SiO_2 acima do limite mínimo exigido pela NBR-13956. Salienta-se que a sílica SCA-LP é uma fase intermediária da produção da sílica da casca de arroz possuindo grande quantidade de matéria orgânica.

Tabela 6.01- Análise química de sílicas da casca de arroz e ferro-silício.

Elementos	SCA-LP (%)	SCA-LB (%)	SCA-SCB (%)	SCA-PAB (%)	SFS (%)
SiO ₂	53,31	91,75	91,37	86,11	94,3
Al ₂ O ₃	0,05	0,40	0,41	0,22	0,04
Fe ₂ O ₃	0,04	1,32	1,37	0,18	0,35
CaO	0,08	0,74	0,76	0,09	0,17
MgO	0,03	0,44	0,46	0,02	0,49
TiO ₂	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,10	----
Na ₂ O	0,02	0,09	0,09	0,02	0,22
K ₂ O	0,05	1,45	1,49	0,09	1,33
PF	46,00	3,71	3,82	12,73	3,1

Nota: SCA-LP – Sílica ativa casca de arroz – Lorena Preta – primeira queima;
 SCA-LB – Sílica ativa casca de arroz – Lorena Branca – segunda queima;
 SCA-SCB – Sílica ativa casca de arroz – São Carlos – segunda queima;
 SCA-PAB – Sílica ativa casca de arroz – Piracicaba – segunda queima;
 SFS – Sílica proveniente da fabricação de liga ferro-silício – Microsílica.

Tabela 6.02 - Exigências químicas. NBR-13956.

Componente	Limite
SiO ₂	≥ 85,0%
PF	≤ 6%
Equivalente alcalino em Na ₂ O	≤ 1,5%

As sílicas SCA-LB, SCA-SCB e SFS apresentaram valores abaixo do limite máximo para perda ao fogo, enquanto que as sílicas SCA-LP e SCA-PAB ficaram acima do limite. Este fato não chega a ser um agravante, apenas indica que as sílicas não foram calcinadas por tempo suficiente para a retirada total do carbono.

Quanto ao teor máximo de equivalente alcalino em Na_2O , esse não é um problema, tendo em vista que a parte de sílica é utilizada em concretos é pequena, assim, na pior situação, considerando que $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658\text{K}_2\text{O} < 0,6\%$, o valor máximo de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$ é 1,07%, e ainda, embora empregando-se 15% dessa sílica, a parcela de álcalis de outras fontes é de 0,16% de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$. Considerando-se que o traço mais rico contenha 600kg de cimento por metro cúbico, se terá 0,96kg de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{equiv}}$. Assim, tal fato não inviabiliza o uso da sílica da casca de arroz na confecção de concretos de elevado desempenho, neste caso cuidados adicionais devem ser tomados com relação ao sódio e potássio de outras fontes.

6.1.2. Pozolanicidade

Os dados referentes ao ensaio de pozzolanicidade pelo método Chapelle modificado estão apresentados na Tabela 6.03.

Tabela 6.03 – Determinação do efeito pozzolânico de sílicas da casca de arroz e sílica de ferro-silício (fonte: Microsílica) pelo método Chapelle modificado.

Sílicas avaliadas	Pozolanicidade %
SCA-LP	97,6
SCA-LB	98,3
SCA-SCB	98,9
SCA-PAB	98,6
SFS	98,2

Todas as sílicas estudadas são consideradas de alto efeito pozolânico, pois há um consumo de CaO de quase 3vezes o valor mínimo. O menor valor da pozolanicidade da sílica SCA-LP é atribuída ao alto teor de carbono.

6.2. Parâmetros Físicos

6.2.1. Área superficial por adsorção de gás – Método BET

Na Tabela 6.04 são apresentados os resultados de áreas superficiais das sílicas da casca de arroz e de ferro-silício.

Tabela 6.04 – Área superficial de amostras de sílicas da casca de arroz e ferro-silício por adsorção de nitrogênio.

Sílicas Avaliadas	Área Superficial - S_{BET}
SCA-LP	253m ² /g
SCA-LB	217m ² /g
SCA-SCB	76m ² /g
SCA-PAB	287m ² /g
SFS	23m ² /g

As sílicas da casca de arroz apresentaram valores elevados de área superficial, mesmo a sílica SCA-SCB, que teve o menor valor, apresentou uma área superficial de 03vezes maior que a sílica SFS, enquanto que as demais entre 12,5 a 9,5vezes.

O valor da área específica da sílica SCA-SCB (casca não tratada) evidencia a necessidade de tratar previamente a casca quando se deseja obter sílicas com alta área específica.

A elevada área superficial da sílica da casca de arroz proporciona maior velocidade nas reações pozolânicas, desenvolvendo resistências elevadas desde as idades iniciais. Entretanto a elevada área superficial pode trazer alguns inconvenientes como, por exemplo, a maior demanda de aditivo superplastificante.

Nas Figuras 6.01 a 6.03 são apresentadas as quantidades em porcentagem de aditivo superplastificante necessário para se manter a consistência em função do teor de substituição da sílica e o tipo (SFS e SCA-LB).

Figura 6.01 – Quantidade de SP em função do teor de sílica da casca de arroz (SCA-LB). Cimento ARI PLUS.

Figura 6.02 – Quantidade de SP em função do teor de sílica da casca de arroz (SCA-LB). Cimento ARI RS.

Figura 6.03 – Quantidade de SP em função do teor de sílica da casca de arroz (SCA-LB). Cimento CP II E 32.

Enquanto que a sílica SFS não aumentou de maneira significativa a demanda por aditivo, as argamassas feitas com sílica da casca de arroz precisaram de elevadas quantidades de superplastificante para manter a consistência desejada.

6.2.2. Distribuição granulométrica

As distribuições dos tamanhos das partículas são apresentadas na Tabela 6.05 e nas Figuras 6.04 e 6.05. O baixo valor do diâmetro médio da SCA-SCB é devido à menor área específica, portanto é menor o grau de aglomeração quando comparado às demais sílicas.

Observa-se que os diâmetros apresentam-se maiores que o esperado e superior ao que se tem noticiado na literatura. Esse fato é devido à dificuldade da determinação das partículas de pós muito finos como material aqui estudado. Além disso, como citadas anteriormente as amostras ensaiadas não sofreram tratamento via ultra-som para desaglomeração dos grumos formados pelas partículas em função da umidade e de forças de atração entre elas.

Tabela 6.05 - Resultados dos diâmetros a partir da distribuição granulométrica obtida.

Identificação	D50 (μm) Diâmetro médio
SCA-SCB	8,08
SCA-PAB	19,76
SCA-LB	28,15
SCA-LP	24,08

Figura 6.04 - Distribuição granulométrica das sílicas de casca de arroz

Figura 6.05 – Distribuição do tamanho de partículas da sílica da casca de arroz – sem sonificação.

É muito importante distinguir a informação dada pelos valores da área específica e da granulometria. Tomando-se partículas densas e de mesmo tamanho, a relação entre área específica, AE, e o diâmetro do grão (d) é:

$$AE = 6 / d \cdot \rho \quad (6.1)$$

Onde:

d = diâmetro da partícula e,

ρ = a sua massa específica.

Assim, para um pó de sílica com $AE = 287 \text{ m}^2/\text{g}$ e sem agregação entre as partículas, e massa específica média de $2,10 \text{ g/cm}^3$, o tamanho de partícula deve ser $d \approx 10 \text{ nm}$. Os demais valores do diâmetro médios da partícula da sílica estão dispostos na Tabela 6.06.

Tabela 6.06 - Diâmetro médio obtido através da área específica.

Sílicas Avaliadas	Área Superficial - S_{BET} (m^2/g)	Diâmetro (nm)
SCA-LP	253	11,293
SCA-LB	217	13,167
SCA-SCB	76	37,594
SCA-PAB	287	9,955
SFS	23	124,224

O valor do diâmetro da sílica de Fe-Si (SFS) obtido pela equação 6.1 está próximo do valor noticiado pela literatura, sendo um parâmetro para avaliar o tamanho médio das partículas.

A reatividade química das partículas elementares de sílica amorfa é tanto maior quanto menor o seu tamanho e maior sua área específica. E o grau de dispersão da sílica no cimento é de suma importância, quanto mais dispersas (menos aglomeradas), maior a reatividade da sílica.

É bem conhecido que a causa desse tamanho de partícula elevado tem duas origens: a presença de íons alcalinos e alcalinos terrosos na composição do material e a operação de calcinação para eliminação da matéria orgânica da casca. Quanto menor for a concentração dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos na casca antes da calcinação, maior será a área específica final e mais fraca serão as ligações entre as partículas que compõem o floco de sílica.

6.2.3. Distribuição do tamanho de partículas via MEV

As imagens produzidas em MEV dão uma indicação visual da distribuição do tamanho de partículas, mas essa técnica é muito difícil de ser usada como um método de análise rotineiro. Observa-se nas Figuras 6.06 e 6.07 que as partículas da sílica ativa de ferro-silício (SFS) encontram-se bastante aglomeradas, mesmo assim é possível distinguir a morfologia esférica dos grãos. Estes se encontram com dimensões menores de $0,1\mu\text{m}$ até cerca de $0,5\mu\text{m}$, conforme área específica B.E.T. de cerca de $23\text{m}^2/\text{g}$. O diâmetro médio das partículas encontra-se na faixa de $0,2\mu\text{m}$.

Figura 6.06 – Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa de ferro-silício. Ampliação de 35.000 vezes.

Figura 6.07 – Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa de ferro-silício. Ampliação de 100.000 vezes.

Na Figura 6.08, observa-se a aglomeração formada pelas partículas de sílica da casca de arroz que se apresentam com aspectos de placas. Essa é uma característica de pós muito finos (área B.E.T. acima de $70\text{m}^2/\text{g}$) onde os flocos das partículas são formados por sobreposição de camadas muito finas de partícula.

Na Figura 6.09 é apresentada uma microimagem com uma ampliação de 100mil vezes onde não é possível distinguir com clareza a morfologia das partículas da sílica. Portanto é necessária uma ampliação muito mais elevada em MEV para se verificar a morfologia dos grãos, o que não foi possível por se tratar de um material não condutor.

Figura 6.08 – Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa da casca de arroz SCA-LB. Ampliação de 35.000 vezes.

Figura 6.09 – Microimagem da distribuição das partículas de sílica ativa da casca de arroz SCA-LB. Ampliação de 100.000 vezes.

6.2.4. Amorficidade (por difratometria de raio X)

A sílica ativa da casca de arroz é amorfa, sendo que a quantidade presente é superior a 90%. A análise das sílicas ativas da casca de arroz, cujos difratogramas de raios X são apresentados abaixo, revelou que elas são constituídas por material amorfo (principalmente as sílicas obtidas da segunda queima - tipo B). O conteúdo de sílica cristalina, se eventualmente presente, encontra-se abaixo do limite de detecção na técnica analítica ($< 0,5\%$ em massa), porém para a sílica SCA-LP comprova-se a presença da fase cristalina (quartzo) em aproximadamente 26° .

Figura 6.10 – Difratoograma de raios X da sílica da casca de arroz SCA-LP.

Figura 6.11 – Difratoograma de raios X da sílica da casca de arroz SCA-LB.

Figura 6.12 – Difratoograma de raios X da sílica da casca de arroz SCA-SCB.

Figura 6.13 – Difratoograma de raios X da sílica da casca de arroz SCA-PAB.

A partir dos difratogramas de raios X apresentados, observa-se que todas as amostras de sílica da casca de arroz apresentam o mesmo perfil de amorficidade.

6.2.5. Massa específica

As massas específicas das sílicas da casca de arroz encontram-se na faixa de 2050kg/m^3 a 2200kg/m^3 .

6.2.6. Determinação do índice de atividade pozolânica da SCA com cimento Portland

A resistência à compressão axial foi obtida através do valor médio entre quatro corpos-de-prova, obedecendo ao critério de “Chauvenet” para descarte de resultados fora do intervalo de confiança.

Devido aos cuidados de execução e controle de ensaio, todos os valores obtidos de resistência à compressão axial pertencem ao intervalo de confiança, de forma que nenhum resultado foi descartado. No Anexo B são mostrados os valores de resistência à compressão axial de todos os ensaios realizados para cada composição.

As Figuras 6.14 a 6.20 apresentam os resultados de resistência à compressão axial em função da idade para argamassas com adição de dois tipos de sílica, comparando os resultados obtidos em corpos-de-prova de referência, i. e., sem adição de sílica.

Pode ser observado na Figura 6.14 que, conforme o teor de adição aumenta, a resistência diminui. Este fato é atribuído à substituição de cimento por sílica, sendo que, apenas a sílica da casca de arroz apresentou um valor de resistência superior ao traço de referência, o que pode ser creditado à maior reatividade da sílica da casca de arroz.

Figura 6.14 – Resistência à compressão na idade de 01dia. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.

A maior ação pozzolânica da SCA nas idades iniciais é confirmada nas Figuras 6.15 a 6.17. Enquanto que os cimentos com incorporação de sílica de ferro-silício apresentaram resistências inferiores ao de referência até a idade de 14dias, os cimentos contendo sílica SCA-LB apresentaram resistências superiores ao traço de referência já a partir de 03dias de idade.

Figura 6.15 – Resistência à compressão na idade de 03dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.

Figura 6.16 – Resistência à compressão na idade de 07dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.

A partir da idade de 14dias, todos os cimentos compostos apresentaram resistências superiores ao de referência, indicando que ambas as sílicas trazem benefícios à resistência mecânica.

Nota-se ainda uma diminuição no crescimento das resistências da sílica da casca de arroz, o que comprova que em idades iniciais ela é mais reativa, o que pode ser creditado a sua elevada finura.

Comparando os traços com o mesmo teor de adição aos 01, 03, 07, 14 e 28dias (Figura 6.18), as argamassas que contém a SCA possuem resistências superiores ao traço com SFS, entretanto aos 63 e 91dias (Figuras 6.19 e 6.20) não há uma distinção nos valores de resistências.

Figura 6.17 – Resistência à compressão na idade de 14dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.

À medida que se aumenta o teor de sílica, há um aumento na resistência à compressão, indicando que ambas as sílicas promovem atividades pozolânicas, sendo o diferencial da SCA a maior reatividade nas idades iniciais.

Figura 6.18 – Resistência à compressão na idade de 28dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.

Figura 6.19 – Resistência à compressão na idade de 63dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.

Figura 6.20 – Resistência à compressão na idade de 91dias. Cimento CPV ARI RS e adição de SFS e SCA-LB.

Na Tabela 6.07 é apresentada a correlação das misturas utilizando sílicas (SFS e SCA-LB) em substituição à parte do cimento (CP V ARI RS) com a mistura de referência. Os valores foram obtidos dividindo-se o valor da resistência de determinado traço pelo valor da resistência de referência (100%). Pode-se observar

que os maiores índices de eficiência são obtidos pelos traços com maiores teores de adição.

Tabela 6.07 - Correlação das misturas utilizando sílicas em substituição à parte do cimento com a mistura de referência, para o CP V ARI RS.

Idade	Referência	SFS			SCA-LB		
		5%	10%	15%	5%	10%	15%
1	100	83,4	79,4	72,6	115,5	103,7	92,8
3	100	94,7	90,5	90,8	105,0	112,1	124,1
7	100	102,5	101,2	96,0	106,2	114,0	124,1
14	100	99,9	103,8	103,9	108,0	112,8	119,9
28	100	105,0	109,5	112,2	108,8	112,3	119,1
63	100	108,8	113,7	117,0	109,0	112,8	119,8
91	100	110,0	116,2	118,7	108,4	112,9	119,1

7. CONCLUSÕES

A sílica extraída da casca do arroz pelo processo de tratamento químico inicial seguido de queima controlada é de excelente qualidade para utilização, como adição, aos concretos estruturais. Essa adição, além disso, poderá conferir propriedades seletivas aos concretos e argamassas a fim de adequar os cimentos Portland na produção de concretos resistentes à ação química e física, atendendo diversas propriedades que podem ser projetadas.

Os resultados obtidos nesta pesquisa permitem concluir que:

- o tratamento químico da casca antes de calciná-la aumenta a área superficial da sílica, o que aumenta a reatividade da sílica da casca de arroz;
- os ensaios de DRX revelaram que as sílicas da casca de arroz possuem alto grau de amorficidade, contribuindo para a alta reatividade da sílica com o hidróxido de cálcio;
- as micrografias eletrônicas (MEV) demonstraram que a sílica SFS e SCA-LB formam aglomerados, devendo haver um meio de dispersar os grãos das sílicas para melhorar a eficiência em sistemas cimentícios;

- ensaios acessórios demonstraram que a ordem de colocação de materiais em betoneira é importante pois pode favorecer a dispersão da sílica. Recomenda-se que seja realizada uma calda com a sílica e essa calda deve ser introduzida inicialmente com os agregados graúdos, batidos por alguns minutos e, em seguida, adicionado os outros materiais;
- o processo de extração desenvolvido no LMABC produz sílicas com elevada área superficial, atingindo um valor 15 vezes maior que a sílica de ferro-silício;
- devido à elevada área superficial da sílica da casca de arroz, recomenda-se realizar ensaios que verifiquem a compatibilidade entre o aditivo superplastificante, a sílica da casca de arroz e o cimento Portland, a fim de se evitar problemas na reologia do concreto fresco;
- a sílica da casca de arroz possui a mesma pozolanicidade que a sílica de ferro-silício, entretanto a elevada área superficial da sílica da casca de arroz acelera a evolução da resistência mecânica nas idades iniciais; em idades avançadas possui a mesma eficiência que a sílica de ferro-silício;
- a sílica da casca de arroz pode ser utilizada como alternativa às sílicas de ferro-silício ou silício metálico com vantagem de ser mais reativa nas idades iniciais, proporcionando-lhe assim um ótimo potencial de aplicação no campo dos pré-moldados;
- é possível produzir novos tipos de cimentos Portland com adições de sílicas oriundas da produção de ligas de Fe-Si ou silício

metálico, da casca do arroz, com escória de alto forno, para finalidades diversas, contribuindo para a diminuição da emissão de CO_2 ;

- a produção de sílica da casca de arroz para incorporação em concretos estruturais e para outras finalidades vem resolver os problemas ambientais gerados pela não utilização da cinza da casca de arroz.

Sugestões para o prosseguimento da pesquisa

A sílica da casca de arroz é um material novo, sendo assim há um vasto campo a ser pesquisado. Alguns temas podem ser sugeridos:

- avaliação da resistência química, em termos de microestrutura, para as argamassas projetadas a partir dos resultados dessa pesquisa;
- avaliação, em termos de microestrutura, das interferências que podem ocorrer na matriz e na interface pasta-agregado para os diversos tipos de cimentos Portland com adição da sílica da casca de arroz, procurando-se identificar as melhores composições de clínquer, aditivos e adições;
- analisar a influência de diferentes composições de concretos com adição da sílica da casca de arroz frente ao ambiente agressivo de gás carbônico, ação de cloretos, etc;

- estudo das adições binárias de sílica da casca de arroz e sílica de ferro-silício em cimentos Portland;
- avaliação da evolução da resistência mecânica de cimentos compostos com a sílica da casca de arroz submetida à cura térmica.

ANEXO A

Caracterização dos materiais utilizados nesta pesquisa

Cimento Portland

Para estudar a influência da sílica da casca de arroz em cimento Portland, foram utilizados três tipos de cimento Portland: CP V ARI Plus, CP V ARI PLUS RS e CP II E 32 da marca CIMINAS - Cimento de Minas Gerais S/A, cujas características físicas e químicas estão nas Tabelas A.01 a A.04.

Tabela A.01 - Propriedades físicas dos cimentos utilizados na pesquisa. Fonte Grupo Holcim Brasil S/A.

Propriedades físicas	CP II E 32 %	CP V ARI RS %	CP V ARI Plus %
Blaine (m ² /kg)	390	487	460
Início de pega (min)	173	196	143
Final de pega (min)	242	277	206
# 200 (%)	2,50	0,10	0,15
# 325 (%)	15,1	2,45	2,55

Tabela A.02 - Resistência à compressão em MPa dos cimentos utilizados na pesquisa. Fonte Grupo Holcim Brasil S/A.

Idade	CP II E 32	CP V ARI RS	CP V ARI Plus
01dia	12,7	19,8	28,8
03dias	26,5	34,6	43,1
07dias	34,0	42,4	47,9
28dias	44,0	52,6	57,3

Tabela A.03 - Composição química dos cimentos utilizados na pesquisa. Fonte Grupo Holcim Brasil S/A.

Proporções	CP II E 32 %	CP V ARI RS %	CP V ARI Plus %
Clínquer	67,9	60,4	90,33
Escória	2,94	29,61	----
Sulfato de Cálcio	2,94	4,91	4,45
Fíler Calcário	11,73	5,08	5,22

Tabela A.04 - Composição potencial dos cimentos utilizados na pesquisa. Fonte Grupo Holcim Brasil S/A.

Composição potencial	CP II E 32 %	CP V ARI RS %	CP V ARI Plus %
C ₃ S (%)	43,45	38,26	58,95
C ₂ S (%)	8,28	7,66	10,15
C ₃ A (%)	5,53	4,92	7,36
C ₄ AF (%)	7,11	6,32	9,46

Agregado Miúdo

Nesta pesquisa foi utilizado como agregado miúdo uma areia quartzosa proveniente do rio Mogi-Guaçu - SP, cujos ensaios realizados para a caracterização foram os seguintes:

Ensaio de qualidade da areia NBR-7221/1987

O ensaio com o objetivo de se determinar a qualidade da areia para a argamassa foi realizado conforme as recomendações da norma NBR-7221, que prescreve o método comparativo de resistência à compressão de argamassas elaboradas com areia em estudo e com areia de comparação (normal).

A areia de comparação obedeceu a dois requisitos básicos:

- ser de granulometria idêntica à da areia em estudo;
- apresentar qualidade testada e comprovada.

Na Figura A.01 é apresentado um gráfico comparativo dos resultados do ensaio à compressão.

Figura A.01 - Resultado do ensaio de qualidade – NBR-7214.

Através do gráfico acima podemos concluir que a areia ensaiada obteve melhores resultados quando comparada à areia de referência (normal-IPT).

Determinação da composição granulométrica NBR-7217/1982

Na Tabela A.05 e na Figura A.02 estão apresentados os resultados da composição granulométrica. Com base nos resultados, a areia ensaiada foi classificada como areia fina.

Tabela A.05 - Composição granulométrica do agregado miúdo.

Peneira # (mm)	M. Retida (g)	% Retida	M. Retida (g)	% Retida	% Retida	% R. Ac.
9.5	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0
6.3	1,8	0,2	8,7	0,9	1	1
4.8	2,9	0,3	4,1	0,4	0	1
2.4	21,7	2,2	26,0	2,6	2	3
1.2	88,5	8,9	89,4	9,0	9	12
0.6	267,2	26,8	250,0	25,1	26	38
0.3	401,8	40,3	394,8	39,6	40	78
0.15	191,0	19,2	197,6	19,8	19	98
Fundo	22,1	2,2	26,4	2,6	2	100
Soma	997,0	100,0	997,0	100,0	100	331
Diâmetro máximo característico					2,4mm	
Módulo de finura					2,30

Figura A.02 - Limites granulométricos para areia fina.

Os demais ensaios de caracterização realizados foram: Determinação da massa específica por meio do frasco Chapman NBR-9776/1987, Determinação do teor de argila em torrões nos agregados NBR-7218/1982, Determinação da massa unitária do agregado em estado solto NBR-7251/1982, cujos resultados estão apresentados na Tabela A.06.

Tabela A.06 - Resultados da caracterização do agregado miúdo.

Caracterização da areia	
Massa específica	2,62g/cm ³
Teor de argila em torrões	0,685%
Massa unitária	1,55g/cm ³

Água de Amassamento

Para a água de amassamento proveniente de abastecimento público, é dispensável o controle de aceitação, de acordo com a norma (NBR-1259) que fixa as condições exigidas para o projeto e execução de argamassa armada. A água utilizada na pesquisa das instalações do Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimentos - EESC-USP atende às especificações, conforme controle periódico realizado por órgão competente.

Aditivo

O aditivo utilizado na pesquisa foi o Glenium 51 da Master Builders Technologies Brasil. Aditivo superplastificante de 3ª geração, de altíssimo efeito redutor de água de amassamento, recomendado para concreto de alta resistência inicial, atendendo às especificações do ASTM-C-494 tipo A e F, ASTM-C-1017. Esse aditivo é constituído principalmente por polímeros de éter carboxílico modificado.

A dosagem recomendada é de 0,5% a 0,8%, podendo ser adicionado diretamente ao concreto fresco e/ou à água de amassamento.

Tabela A.07 - Dados técnicos do aditivo Glenium 51. Fonte: Master Builders Technologies Brasil.

Propriedades	Resultado
Cor	Líquido marrom
Massa específica	$1,087 \pm 0,02 \text{g/cm}^3$
PH	6 ± 1
Viscosidade	$128 \pm 30 \text{cps (20°C)}$

Sílica Ativa Fe-Si (SFS)

Análises químicas e físicas

Para os ensaios referentes à análise química e física da sílica ativa utilizada na pesquisa, foram aproveitados os resultados fornecidos pelo fabricante, no caso Microsílica S/A, cujos resultados estão expressos nas Tabelas A.08 e A.09.

Tabela A.08 - Análise química da sílica ativa Fe-Si. Fonte: Microsílica Tecnologia Indústria e Comércio Ltda.

Elementos	Valores Médios
Teor de sílica amorfa (SiO ₂)	95,25%
Ferro (Fe ₂ O ₃)	0,345%
Alumina (Al ₂ O ₃)	0,040%
Cálcio (CaO)	0,170%
Fósforo (P ₂ O ₅)	0,170%
Manganês (MnO)	0,110%
Magnésio (MgO)	0,490%
Sódio (Na ₂ O)	0,220%
Potássio (K ₂ O)	1,330%

Tabela A.09 - Propriedades físicas da sílica ativa Fe-Si. Fonte: Microsílica Tecnologia Indústria e Comércio Ltda.

Propriedade	Valores
Diâmetro médio	0,15µm a 0,2µm
Área específica	23m ² /g

Massa específica

Com base na norma NBR-6474 "Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica", foi feita a determinação da massa específica da sílica ativa. O resultado está expresso na Tabela A.10.

Tabela A.10 – Massa específica da sílica ativa Fe-Si. Fonte: Microsílica Tecnologia Indústria e Comércio Ltda.

Propriedade	Valores
Massa específica	2,2g/cm ³

ANEXO B

***Tabelas de medidas de resistência mecânica e aplicação do critério de Chauvenet
empregado para depuração de resultados***

Tabela B.01 – Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço de referência. Cimento ARI RS.

Idade (dias)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão	Critério Chauvenet	
				Lim. mínimo	Lim. máximo
01	21,4	21,0	0,4	20,4	21,6
	20,5				
	20,8				
	21,2				
03	41,9	40,9	0,9	39,5	42,3
	40,3				
	41,5				
	40,0				
07	49,8	48,7	0,8	47,5	49,9
	48,5				
	47,9				
	48,7				
14	54,1	53,5	0,7	52,5	54,5
	52,6				
	53,4				
	53,9				
28	56,7	56,7	0,7	55,7	57,8
	56,4				
	57,7				
	56,1				
63	57,6	57,2	1,3	55,2	59,2
	58,6				
	55,5				
	57,1				
91	56,9	58,2	1,5	55,9	60,5
	60,2				
	57,2				
	58,5				

Tabela B.02 – Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 5% de SFS. Cimento ARI RS.

Idade (dias)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão	Critério Chauvenet	
				Lim. mínimo	Lim. máximo
01	17,5	17,5	0,4	16,9	18,1
	17,6				
	17,0				
	17,9				
03	39,0	38,8	0,6	37,9	39,7
	38,7				
	39,4				
	38,0				
07	49,2	49,9	0,9	48,6	51,3
	50,3				
	51,0				
	49,2				
14	53,7	53,5	0,7	52,4	54,5
	52,8				
	54,3				
	53,0				
28	59,9	59,6	0,7	58,4	60,7
	58,5				
	59,7				
	60,2				
63	62,8	62,2	2,4	58,5	66,0
	59,1				
	65,0				
	62,0				
91	65,9	64,0	1,7	61,4	66,6
	63,2				
	62,1				
	64,8

Tabela B.03 – Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 10% de SFS. Cimento ARI RS.

Idade (dias)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão	Critério Chauvenet	
				Lim. mínimo	Lim. máximo
01	16,9	16,7	0,2	16,3	17,0
	16,5				
	16,8				
	16,4				
03	37,2	37,1	0,7	36,0	38,1
	37,9				
	36,4				
	36,7				
07	49,2	49,3	0,2	49,0	49,7
	49,1				
	49,6				
	49,4				
14	55,7	55,5	0,5	54,8	56,2
	55,2				
	56,1				
	55,1				
28	61,4	62,1	0,6	61,2	63,0
	62,5				
	62,6				
	61,9				
63	66,4	65,0	1,3	63,1	67,0
	63,9				
	65,8				
	64,0				
91	68,6	67,6	1,9	64,7	70,6
	67,5				
	69,4				
	65,0				

Tabela B.04 – Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 15% de SFS. Cimento ARI RS.

Idade (dias)	Tensão Ruptura (Mpa)	Média (MPa)	Desvio Padrão	Critério Chauvenet	
				Lim. mínimo	Lim. máximo
01	16,0	15,2	0,6	14,3	16,1
	14,6				
	15,0				
	15,3				
03	38,5	37,2	1,0	35,7	38,6
	36,2				
	37,0				
	36,9				
07	47,0	46,8	0,5	46,1	47,5
	46,7				
	46,2				
	47,3				
14	55,2	55,6	0,3	55,1	56,1
	55,9				
	55,7				
	55,6				
28	65,2	63,7	1,3	61,7	65,6
	62,4				
	62,8				
	64,2				
63	69,0	67,0	1,6	64,6	69,3
	67,2				
	66,2				
	65,4				
91	69,1	69,1	1,0	67,6	70,6
	68,7				
	68,1				
	70,4				

Tabela B.05 – Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 05% de SCA. Cimento ARI RS.

Idade (dias)	Tensão Ruptura (Mpa)	Média (MPa)	Desvio Padrão	Critério Chauvenet	
				Lim. mínimo	Lim. máximo
01	23,7	24,2	0,4	23,6	26,2
	24,7				
	24,2				
	24,3				
03	43,6	43,0	0,5	42,3	45,0
	42,8				
	42,5				
	43,0				
07	53,5	51,7	1,4	49,6	54,7
	50,1				
	51,4				
	51,9				
14	58,0	57,8	0,4	57,2	59,8
	58,3				
	57,5				
	57,4				
28	60,2	61,70	1,1	60,1	64,3
	62,4				
	61,7				
	62,5				
63	60,2	62,35	1,7	59,8	65,5
	62,1				
	64,1				
	63,0				
91	61,8	63,10	1,2	61,2	65,9
	64,0				
	64,3				
	62,3				

Tabela B.06 – Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 10% de SCA. Cimento ARI RS.

Idade (dias)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão	Critério Chauvenet	
				Lim. mínimo	Lim. máximo
01	21,4	21,8	0,3	21,3	22,2
	22,1				
	21,9				
	21,6				
03	46,7	45,9	0,7	44,8	47,0
	45,1				
	45,5				
	46,2				
07	53,8	55,6	1,8	52,8	58,3
	58,0				
	55,4				
	55,0				
14	60,4	60,4	0,2	60,1	60,6
	60,2				
	60,2				
	60,6				
28	64,7	63,68	0,8	62,4	65,0
	62,7				
	63,4				
	63,9				
63	64,3	64,53	1,1	62,9	66,2
	65,8				
	63,2				
	64,8				
91	63,8	65,70	1,5	63,3	68,1
	65,1				
	66,8				
	67,1				

Tabela B.07 – Valores das resistências e aplicação do critério de Chauvenet para o traço com 15% de SCA. Cimento ARI RS.

Idade (dias)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão	Critério Chauvenet	
				Lim. mínimo	Lim. máximo
01	19,7	19,5	0,3	19,0	20,0
	19,7				
	19,0				
	19,5				
03	49,6	50,8	1,0	49,2	52,4
	51,9				
	50,3				
	51,4				
07	61,2	60,5	0,7	59,4	61,5
	60,0				
	59,8				
	60,8				
14	62,0	64,2	1,7	61,5	66,8
	63,9				
	66,2				
	64,5				
28	68,6	67,6	1,0	66,1	69,0
	68,1				
	66,5				
	67,0				
63	69,5	68,5	0,9	67,1	69,9
	67,3				
	68,3				
	68,9				
91	69,6	69,3	1,6	66,9	71,8
	71,1				
	69,4				
	67,2				

ANEXO C

***Tabelas dos resultados dos ensaios de determinação do teor ideal de aditivo
superplastificante***

Tabela C.01 - Quantidades de aditivo adicionado, cimento CP V ARI Plus.

CP V ARI Plus	REF.	SÍLICA DA CASCA DE ARROZ			SÍLICA Fe-Si		
Teor Sílica	0%	5%	10%	15%	5%	10%	15%
SP (%)	0,60	1,00	1,40	2,40	0,60	0,60	0,60
Abatimento (mm)	219	218	225	222	223	227	217

Tabela C.02 - Quantidades de aditivo adicionado, cimento CP V ARI RS.

CP V ARI RS	REF.	SÍLICA DA CASCA DE ARROZ			SÍLICA Fe-Si		
Teor Sílica	0%	5%	10%	15%	5%	10%	15%
SP (%)	0,60	0,95	1,35	2,30	0,60	0,60	0,60
Abatimento (mm)	210	215	225	226	226	225	222

Tabela C.03 - Quantidades de aditivo adicionado, cimento CP II E 32.

CP II E 32	REF.	SÍLICA DA CASCA DE ARROZ			SÍLICA Fe-Si		
Teor Sílica	0%	5%	10%	15%	5%	10%	15%
SP (%)	0,50	0,85	1,10	1,90	0,55	0,55	0,60
Abatimento (mm)	226	223	228	212	220	218	212

BIBLIOGRAFIA

- AGARWAL, S. K.; MASOOD, I.; MALHOTRA, S. K. (2000). Compatibility of superplasticizers with different cements. *Construction and Building Materials*. vol. 14, pp. 253-259, 2000.
- AİTCIN, P. C. (2000). *Concreto de Alto Desempenho*. Trad. de Geraldo G. Serra. 1ª Ed. São Paulo, Ed. Pini, 2000. p. 667.
- AİTCIN, P. C.; PINSONNEAUT, P.; ROY, D. M. (1984). Physical and chemical characterization of condensed silica fume. *American Ceramic Society Bulletin*. vol. 63, nº 12, pp. 1.487-1.491, Columbus, 1984.
- AİTCIN, P. C.; REGOURD, M. (1985). The use of condensed silica fume to control alkali-silica reaction – A field case study. *Cement and Concrete Research*. vol. 15, pp. 711-719, 1985.
- ALSHAMSI, A. M. (1997). Microsilica and ground granulated blast furnace slag effects on hydration temperature. *Cement and Concrete Research*. vol. 27, nº 12, pp. 1.851-1.859, 1997.
- ANDRADE, N. P. H.; ARMELIN, J. L.; GONÇALVES, I. N.; VEIGA, F. N. (1997). Reação álcali-agregado: a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura na identificação de seus produtos. In: SIMPÓSIO SOBRE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO, Goiânia, Nov, 1997.
- ANDRADE, W. P. (1997) *Concretos Massa, Estrutural, Projetado, Compactado com Rolo - Ensaio e Propriedades*. 1ª Ed. São Paulo, Ed. Pini, 1997.
- ANDREOLI, M.; LUCA, G. T.; MIYAMARU SEO, E. S. (2000). Characteristics of rice husks for chlorination reaction. *Materials Letters*. vol. 44, pp. 294–298, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13956 Silica ativa para uso em cimento portland, concreto, argamassa e pasta de cimento portland – Especificação*. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 5738 Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto*. Rio de Janeiro, 1994.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6474 Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica*. Rio de Janeiro, 1985.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7217 Agregados - Determinação da composição granulométrica*. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7218 Agregados - Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis*. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7221 Agregados - Ensaio de qualidade de agregado miúdo*. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7251 Agregado em estado solto - Determinação da massa unitária*. Rio de Janeiro, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 9776 Agregados - Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco Chapman*. Rio de Janeiro, 1987.

BENTUR, A.; COHEN, M. D. (1987). Effect of Condensed Silica Fume on the Microstructure of the Interfacial Zone in Portland Cement Mortars. *Journal of American Ceramic Society*. vol. 70, nº 10, pp. 738-743, 1987.

CHENGZHI, Z.; AIQIN, W.; MINGSHU, T. (1996). The filling role of pozzolanic material. *Cement and Concrete Research*. vol. 26, nº 6, pp. 943-947, 1996.

- DUCHEBESNE; BÉRUBÉ (1994 a). The effectiveness of supplementary Cementing Materials In Suppressing Expansion Due to ASR: Another Look at Reaction Mechanisms Part 1: Concrete Expansion and Portlandite Depletion, *Cement and Concrete Research*. vol. 24, nº 1, pp. 73-75, 1994.
- DUCHEBESNE; BÉRUBÉ (1994 b). The effectiveness of supplementary Cementing Materials In Suppressing Expansion Due to ASR: Another Look at Reaction Mechanisms Part 2: Pore solution Chemistry, *Cement and Concrete Research*. vol. 24, nº 2, p. 221, 1994.
- EL-KORCHI, T.; TOUTANJI, H. A. (1995). The influence of silica fume on the compressive strength of cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*. vol. 25, nº 7, pp. 1.591-1.602, 1995.
- FAGURY, S. C. (2002). *Concretos e pastas de elevado desempenho: contribuição aos estudos de reparos estruturais e ligações entre concretos novo e velho, com tratamento da zona de interface*. São Carlos, 2002. 143 p. Dissertação (Mestrado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – EESC-IFSC-IQSC, Universidade de São Paulo.
- FELDMAN, R. F.; CHENG-YI, H. (1985). Properties of Portland cement silica fume pastes I. Porosity and surface properties. *Cement Concrete research*. vol. 15, pp. 765-774, 1985.
- GALAL, A. F.; TAHA, A. S.; HELMY, I. M.; EL-DIDAMONY, H. (1990). Rice Husk Ash in Portland Blended Cement. *Silicates industriels*. pp. 55–58, 1990.
- GALLIAS, J. L.; KARA-ALI, R.; BIGAS, J. P. (2000). The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes. *Cement and Concrete Research*. vol. 30, pp. 1.543-1.549, 2000.
- GOLDMAN, A.; BENTUR, A. (1993). The Influence of microfillers on enhancement of concrete strength. *Cement and Concrete Research*. vol. 23, pp. 962-972, 1993.
- GONÇALVES, J.; SILVA, D.C.; SILVA, R. J. (1999). Estudo da viabilização de co-processamento em fornos rotativo de clínquer da borra oleosa do processo de rerrefino do óleo lubrificante usado. IN: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO (CBC) - 8 A 12 DE NOVEMBRO DE 1999.
- HARIMA, E. (1997). *Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada*. São Carlos, 1997. 84 p. Dissertação (Mestrado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – EESC-IFSC-IQSC, Universidade de São Paulo.

- HASSAN, K. E.; CABRERA, J. G.; MALIEHE, R. S. (2000). The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete. *Cement & Concrete Composites*. vol. 22, pp. 267-271, 2000.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2002). Website. www.ibge.com.br.
- ISMAIL, M. S.; WALIUDDIN, A. M. (1996). Effect of rice Husk ash on high strength concrete. *Construction and building materials*. vol. 10, nº 7, pp 521-526, 1996.
- JUSTNES, H.; SELLEVOLD, E. J.; LUNDEVALL, G. (1992). High Strength concrete binders Part A: reactivity and composition of cement pastes with and without condensed silica fume. In: PROCEEDINGS FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE, Istanbul-Turkey, 1992. pp. 873-890.
- KHALIL, K. A. (1996). Pore structure and surface area of hardened cement pastes containing silica fume. *Materials Letters*. vol. 26, pp. 259-264.
- KHAYAT, K. H.; AITICIN, P. C. (1992). Silica Fume in Concrete – An Overview. In: PROCEEDINGS FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE, Istanbul-Turkey, 1992. pp. 835-872.
- KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. (2001). Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. *Journal of the European Ceramic Society*. vol. 21, pp. 99-104, 2001.
- LARBI, J. A.; BIJEN, J. M. J. M. (1990). Orientation of Calcium Hydroxide at the Portland Cement Paste-Aggregate Interface In Mortar in the Presence of Silica Fume: A Contribution. *Cement and Concrete Research*. vol. 20, pp. 461-470, 1990.
- LARRARD, F. (1992). Ultrafine Particles for making very high performance Concretes. In: HIGH PERFORMANCE CONCRETE FROM MATERIAL TO STRUCTURE. Ed. Yves Malier, pp. 34-47, 1992.
- LIBORIO, J. B. L. (1985). *Estudo experimental da ruína de ligações laje-pilar em bordas com pilares de seção retangular*. São Carlos, 1985. 265 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LIBORIO, J. B. L. (2002). Avanços tecnológicos dos concretos estruturais nos últimos 30 anos. In: REUNIÃO COMEMORATIVA DOS 30 ANOS DO IBRACON, Belo Horizonte, 2002.

- LIBORIO, J. B. L. et al. (1998). Concretos de alto desempenho com sílica da casca do arroz – Proj. FAPESP 98-08112-0 – Pesquisa não divulgada.
- LIBORIO, J. B. L. et al. (1997). Alguns cuidados a serem observados na execução de pisos industriais e elementos estruturais de edifícios em concreto de alto desempenho. IN: REUNIÃO COMEMORATIVA DOS 25 ANOS DO IBRACON, São Paulo, 1997.
- LIBORIO, J. B. L. et al. (1998). A Influência do Teor de Adição e do Tipo de Sílica Ativa nas Propriedades Mecânicas do Concreto de Cimento Portland. In: 42º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA Y 4º IBERO-AMERICANO DE CERÁMICA, VIDRIOS Y REFRACTARIOS, Poços de Caldas, Jun, 1998.
- LIBORIO, J. B. L.; MELO, A. B.; SILVA, I. J. (2000). Influência da estrutura porosa da pasta e concreto de cimento Portland na durabilidade das estruturas. In: XXIX JORNADAS SUDAMERICANAS DE INGENHARIA ESTRUCTURAL. Punta Del Leste, Uruguai, 2000.
- MALHOTRA, V. M.; CARETTE, G. G. (1982). Silica fume: A pozzolan of new interest for use in some concretes. *Concrete Construction*. May, pp. 445-446, 1982.
- MAZLUM, F.; UYAN, M. (1992). Strength of Mortar Made with Cement containing rice husk ash and cured in sodium sulphate solution. In: PROCEEDINGS FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE, Istambul-Turkey, 1992. pp. 513-531.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. (1994). *Concreto: estruturas, propriedades e materiais*. 1ª Ed. São Paulo, Ed. Pini, 2000. p. 573.
- MELO, A. B. (2000). *Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland*. São Carlos, 2000. 245 p. Tese (Doutorado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – EESC-IFSC-IQSC, Universidade de São Paulo.
- METHA, P. K. (1977). Properties of Blended Cements Made from Rice Rusk Ash. *ACI Journal*. vol. 9, pp. 440-442, 1977.
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (2002). Website. www.mct.gov.br.
- MONTEIRO, P. J. M.; MASO, J. C.; OLLIVIER, J. P. (1985). The Aggregate-Mortar Interface. *Cement and Concrete Research*. vol. 15, pp. 953-958, 1985.

- MORAES, M. F. (1990). *Algumas propriedades mecânicas do concreto com monossilica*. São Paulo, 1990. 161 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- NAGATAKI, S.; OTSUKI, N.; HISADA, M. (1994). Effects of physical and chemical treatments of silica fume on the strength and microstructures of mortar. In: PROCEEDINGS ACI INTERNATIONAL CONFERENCE, Singapore, 1994. pp. 21-36.
- NEVILLE, A. N. (1997). *Propriedades do Concreto*. Trad. Salvador E. Giammusso. 2^a Ed. São Paulo, Ed. Pini, 1997. p. 828.
- OLMO, I. F.; CHACON, E.; IRABIEN, A. (2001). Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*. vol. 31, pp. 1.213-1.219, 2001.
- PAPWORTH, F. (1997). Production of silica fume. Micropoz Company. s.n.t.
- * PAYÁ, J. et al. (2001). Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. *Cement and Concrete Research*. vol. 31, pp. 227-231, 2001.
- POUEY, M. T.; DAL MOLIN, D. (2002). Estudo comparativo da resistência à compressão de concretos com adição de cinza de casca de arroz de diferentes composições morfológicas. In 44^o CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, Belo Horizonte – MG, 2002.
- RAO, G. A. (2001 a). Long-term drying shrinkage of mortar - influence of silica fume and size of fine aggregate. *Cement and Concrete Research*. vol. 3, pp. 171-175, 2001.
- RAO, G. A. (2001 b). Role of water-binder ratio on the strength development in mortars incorporated with silica fume. *Cement and Concrete Research*. vol. 31, pp. 443-447, 2001.
- * REAL, C.; ALCALÁ, M.; CRIADO, J. M. (1996). Preparation of silica rice husks. *Journal of the American Ceramic Society*. vol. 79, nº 8, pp. 2.012-2.016, 1996.
- ROJAS, M. I. S.; FRIAS, M. (1996). The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars. *Cement and Concrete Research*. vol. 26, nº 2, pp. 203-213, 1996.
- ROJAS, M. I. S.; FRIAS, M.; RIVERA, J. (1999). Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. *Cement and Concrete Research*. vol. 29, pp. 945-949, 1999.

- SARKAR, S. L. & AİTCIN, P. C. (1987). Dissolution rate of silica fume in very high strength concrete. *Cement and Concrete Research*. vol. 17, nº 4, pp. 591-601, 1987.
- SERRA, G. G. (1996). Concreto de alto desempenho e a nova arquitetura. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Cd-room Concreto de alto Desempenho. São Paulo, 1996.
- SILVA, I. J. (2000). *Contribuição ao estudo dos concretos de elevado desempenho: propriedades mecânicas, durabilidade e microestrutura*. São Carlos, 2000. 279 p. Tese (Doutorado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – EESC-IFSC-IQSC, Universidade de São Paulo.
- SILVA, V. M. (2002). *Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas executados com e sem adição de sílica ativa*. São Carlos, 2002. 170 p. Dissertação (Mestrado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – EESC-IFSC-IQSC, Universidade de São Paulo.
- SILVA, V. S. (1998). *Argamassas de revestimento com o emprego de materiais pozzolânicos. Tecnologia do Ambiente Construído*. São Carlos, 1988. 170 p. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SUGITA, S.; SHOYA, M.; TOKUDA, H. (1992). Evaluation of Pozzolanic Activity of Rice Husk Ash. In: PROCEEDINGS FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE, ISTAMBUL-TURKEY, 1992. pp. 495-512.
- TACHIBABA, D. et al. (1990). High-Strength Concrete Incorporating Several Admixtures. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH-STRENGTH CONCRETE, BERKELEY. Ed, W T Hester. 1990.
- TORII, K.; KAWAMURA, M. (1994). Mechanical and Durability-Related Properties of High-Strength Concrete Containg Silica Fume In: PROCEEDINGS ACI INTERNATIONAL CONFERENCE, Singapore, 1994, pp. 21-36.
- VEIGA, F. N.; GONÇALVES, I. N.; ANDRADE, N. P. H. (1997). Microscopia eletrônica de varredura de géis provenientes de usinas hidrelétricas. In: SIMPÓSIO SOBRE REATIVIDADE ÁLCALI-AGREGADO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO, Goiânia, Nov, 1997.
- VIVEKANANDAM, K; PATNAIKUNI, I. (1997). Transition Zone in High Performance During Hydration. *Cement and Concrete Research*. vol. 27, nº 6, pp. 817-823, 1997.

- YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. (2001). Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International*. vol. 27, pp. 219-224, 2001.
- ZELIĆ, J. et al. (2000). The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stages of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. vol. 30, pp. 1.655-1.662, 2000.
- ZHANG, M.; MALHOTRA, V. M. (1996). High-Performance Concrete Incorporating Rice Husk Ash as a Supplementary Cementing Material. *ACI Materials Journal*. Nov-Dec, 1996.