

Estudo de atividade pozolânica da cinza de casca de arroz residual moída em distintos tempos de moagem

Victor Ducioni Panato¹, Leidy Johana Jaramillo Nieves², Rafael de Paula Gurkewicz^{1,3},
Ângela Costa Piccinini^{1,3}, Jorge Henrique Piva^{1,3}, Elaine Gugliemi Pavei Antunes^{1,3}

¹Curso de Engenharia Civil, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Av Universitária 1105, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

²Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Av Universitária 1105, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

³GPDECC, Grupo de Pesquisa em Desempenho de Estruturas e Construção Civil, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Av Universitária 1105, Criciúma, Santa Catarina, Brasil

*e-mail: rafaelpgurkewicz@unesc.net

Resumo

O grande consumo de recursos naturais no setor da construção civil faz com que a adição mineral da cinza de casca de arroz (CCA) na matriz cimentícia do cimento Portland seja uma alternativa para a redução do uso do clínquer. Neste trabalho foi avaliado a atividade pozolânica da CCA residual moída em moinho de bolas em tempos de 45, 60 e 90 min. Cada tempo de moagem teve a granulometria e área superficial específica determinados. Foram avaliados os índices de atividade pozolânica pelo ensaio com cal, com cimento Portland e o método de determinação direto Chapelle modificado. Os resultados da moagem apresentaram uma diminuição do tamanho de partícula e também da área superficial específica. A CCA45 e a CCA90 apresentaram o valor do teor de cal fixada de 536,9 e 633,3 mg Ca(OH)₂/g respectivamente, enquanto a CCA60 apresentou resultados superiores no índice de atividade pozolânica com cimento Portland. Nenhuma das amostras atendeu a todos os requisitos da NBR 12653:2014, sendo assim, a adição da CCA residual necessita de mais estudos para ser aplicada em campo com desempenho satisfatório.

Palavras-chave: Material cimentício suplementar; Adição mineral; Resíduo agroindustrial; Distribuição granulométrica; Reatividade.

1. INTRODUÇÃO:

Com o aumento da preocupação da população em relação ao uso de recursos naturais, o desenvolvimento sustentável tem se tornado um assunto de interesse mundial. A diminuição da geração de resíduos e sua destinação final são fatores importantes para esta conscientização, podendo até agregar ao resíduo um valor econômico [1]. A construção civil é responsável por significativa parte dos impactos ambientais gerados no planeta, pois é um grande consumidor de recursos naturais. O clínquer, matéria-prima para a fabricação do cimento Portland, é um grande emissor de dióxido de carbono (CO₂), principal agravante do efeito estufa [2].

A cadeia de produção do cimento Portland é responsável por cerca de 3% das emissões mundiais dos gases causadores do efeito estufa, e por aproximadamente 5% das emissões de CO₂ [3]. Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) [4], a produção total anual do Brasil em 2016 foi de

aproximadamente 57,79 milhões de toneladas de cimento. Sendo que no ano de 2015 cada tonelada de cimento Portland produzida no Brasil gerou aproximadamente 581 kg de CO₂ [5].

Segundo Albuquerque e Lima [2], adições minerais são aplicadas como material cimentício suplementar (SCM, do inglês 'supplementary cementitious materials') com o intuito de reduzir o impacto ambiental gerado pela produção do clínquer desde metade do século XX. Tal uso pode trazer significativas vantagens no âmbito técnico, econômico e principalmente no ambiental. Essa adição contribui com a redução da emissão de gases na atmosfera, proporciona uma destinação ecologicamente viável a um resíduo e economiza energia, além de melhorar as características físicas e químicas dos componentes à base de cimento Portland. Conforme a NBR 12653:2014 [6] para que um material seja considerado pozolânico, para aplicação como SCM, ele necessita ser um sílico-aluminoso que possui pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente dividido e na presença de água reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

Dentre os SCM conhecidos destaca-se a cinza da casca de arroz (CCA), que já demonstrou em estudos ser uma pozolana altamente reativa com propriedades semelhantes à da sílica ativa [7]. O arroz em si possui uma grande quantidade de sílica em sua estrutura, principalmente na casca, composta por cerca de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, e quando queimada, o teor de sílica da cinza fica superior a 85% [8]. A produção de arroz tem uma grande importância do ponto de vista, cultural, social e econômico no país, pois o arroz é um dos alimentos mais consumidos no Brasil, cujo consumo anual é estimado em 11,5 milhões de toneladas [9].

Segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos [10], foram produzidos no mundo cerca de 486 milhões de toneladas de arroz na safra de 2017/2018, sendo a China a maior produtora de arroz do planeta, com aproximadamente 30% de toda a produção mundial, seguida pela Índia com 22,62%. O Brasil produziu cerca de 7,82 milhões de toneladas do grão, sendo responsável por 1,61% de toda a produção mundial de arroz. A rizicultura, em relação aos outros produtos cultivados no Brasil, é a que mais gera rejeito de cinza (23%), seguida pelo bagaço da cana de açúcar (15%), folha do milho (12%), folhas e talo do girassol (11%) e as folhas do trigo (10%) [11]. A casca do arroz (CA) causa grandes problemas de acúmulo de rejeitos por causa do seu grande volume. Cada tonelada de arroz produz cerca de 200 kg de casca, que após a combustão, produz 40 kg de cinza [12].

O controle da combustão da CCA é a chave para obter alta atividade pozolânica. A calcinação da CCA residual ou a queima da CA em temperatura controlada produz uma cinza com alto teor de sílica amorfa, considerada responsável pela reatividade em adições minerais. Uma CCA obtida em processo de queima não controlado geralmente produz cinzas com presença de sílica cristalina, que é quimicamente inativa [13]. Pesquisadores como James e Rao [14], Chandrasekhar e Pramada [15], Zain et al. [16], Nagrale et al. [17], Tashima et al. [18], Xu et al. [19], Cordeiro et al. [20] e Hoppe Filho et al. [21] já comprovaram a efetividade do uso da CCA residual calcinada, ou obtida por uma queima controlada da CA. Porém, essa queima não desperta o interesse das indústrias por ser uma prática onerosa, fazendo com que se busquem alternativas para viabilizar o uso da CCA residual sem calcinação, como SCM [22].

A CCA residual é um rejeito descartado pelas indústrias de beneficiamento de arroz, resultado de uma queima da CA sem controle de temperatura e tempo, utilizada como combustível responsável pela geração de calor e vapor necessário no processo de secagem e parboilização do grão. Essa cinza possui normalmente uma coloração escura e alto teor de carbono residual [7].

Pouey [23] explica que este resíduo não desperta o interesse dos empresários do setor da construção civil devido à coloração escura que é transmitida aos cimentos, concretos e argamassas aos quais é adicionada, não sendo um problema de ordem técnica, mas de estética e de aceitação no mercado. Outro problema mencionado é a falta de uniformidade do material em termos de características mineralógicas, implicando na incerteza do grau de reatividade. Isaia et al. [24] constataram em seus estudos a viabilidade do emprego da CCA residual com características cristalinas. A efetividade ocorreu em cinzas moídas com teor de substituição de 15% do cimento Portland, analisado em concreto estrutural. Rêgo et al. [25] analisaram pastas de cimento com substituição de 20% do cimento Portland por CCA e concluíram que mesmo quando há baixo teor de sílica amorfa a CCA, quando finamente dividida, apresenta adequada atividade pozolânica, o que a torna adequada para uso como adição mineral.

As cinzas com predominância de sílica cristalina que apresentam atividade pozolânica satisfatória têm esta característica por serem finamente moídas. As cinzas, depois de queimadas, apresentam granulometria semelhante à da casca natural, precisando ser moídas para obter um menor tamanho de partícula, pois sua reatividade está diretamente ligada à sua área superficial específica externa, isto é, à área de superfície associada à distribuição de tamanho de partícula medida [26]. Cordeiro et al. [27] analisaram o efeito da distribuição granulométrica e da área superficial específica sobre a atividade pozolânica da CCA, analisando diferentes amostras obtidas por moagem ultrafina. A partir dos resultados, concluíram que existe uma boa correlação entre o diâmetro médio das partículas de CCA e a atividade pozolânica da CCA. Antiohos et al. [28] concluíram que a CCA é um material extremamente sensível às mudanças de finura; quanto maior a finura, mais positivo é o efeito da inclusão da CCA na mistura.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo analisar a atividade pozolânica da CCA residual moída em distintos tempos de moagem em relação à cal e ao cimento Portland.

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

A pesquisa desenvolveu-se em seis etapas, como apresentadas na Fig.1. A primeira etapa consistiu na revisão bibliográfica, onde buscou-se informações sobre o resíduo estudado, seguida pela coleta e caracterização das amostras das diferentes indústrias, determinação da amostra com características promissoras para prosseguimento nos estudos, moagem em moinho de bolas, ensaios para determinação da atividade pozolânica e por fim análise dos resultados obtidos.

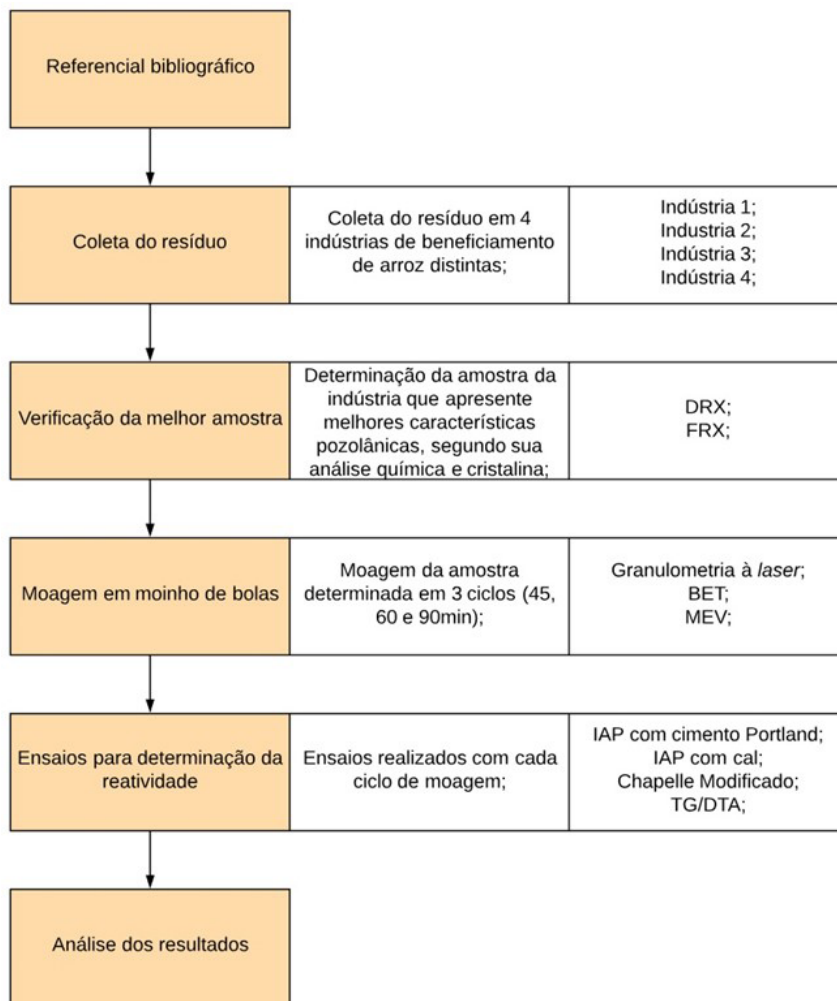


Figura 1. Fluxograma das principais atividades

As CCAs foram fornecidas por empresas do vale de Araranguá, no extremo sul do estado de Santa Catarina, que beneficiam grande parte do arroz produzido na região. O resíduo é oriundo da casca do arroz, utilizada como fonte calorífica no processo de secagem e parboilização do grão. Os resíduos foram coletados úmidos e a céu aberto, como normalmente são descartados. As cinzas apresentavam coloração escura, consequência do alto teor de carbono residual relacionado à combustão incompleta. Após a coleta, as amostras foram secas em estufa com temperatura de 100 °C por 48 h, e armazenadas em recipiente fechado.

Com a intenção de definir a amostra de uma indústria para utilização nas etapas seguintes, foram realizados os ensaios de difração de raios X (DRX) e a análise química (FRX) em cada CCA residual. O DRX foi realizado em difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com uma radiação Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), à potência de 40 kV e 30 mA, com intervalo de leitura (2θ) entre 10° e 80° e passo de 2° por minuto. Este ensaio possibilitou determinar se as cinzas apresentavam fases cristalinas ou se eram amorfas. A análise química (FRX) foi obtida por meio do espectrômetro de raios X, marca Panalytical, modelo Axios Max. Para este ensaio, a amostra foi pulverizada.

As moagens foram realizadas em moinho horizontal de bolas do tipo gira-jarros, com jarros de capacidade de 5 L. A moagem se deu com 30% do volume em bolas de alta alumina e 50% de CCA residual, com frequência de 180 rpm e tempos de 45, 60 e 90 min. As amostras foram nomeadas como CCA45, CCA60 e CCA90 respectivamente. Estes dados foram baseados em estudos de Pouey [23] e Cordeiro [26]. Após a moagem, cada tempo utilizado no moinho gerou uma certa distribuição granulométrica que foi analisada por método de difração a laser, por meio de um analisador, modelo CILAS 1064L de tecnologia multilaser.

A área superficial específica foi obtida pelo método BET em equipamento Quantachrome, modelo Nova 1200e. A amostra passou por um processo de degaseificação, primeiramente com o objetivo de eliminar possíveis obstruções ou umidade adsorvida na superfície da partícula. Em seguida foram conduzidas à condição de temperatura constante em banho com nitrogênio líquido e submetidas à pressão com nitrogênio gasoso, na qual as moléculas de nitrogênio são adsorvidas sobre a superfície da partícula.

O traço, moldagem e cura dos três corpos de prova para ensaio de índice de atividade pozolânica com cal aos 7 dias seguiram os procedimentos da NBR 5751:2015 [29]. Após o período de cura foram desmoldados e capeados para o ensaio de ruptura à compressão em prensa EMIC, modelo PC200CS, com velocidade de ensaio de 0,5 MPa s⁻¹.

O ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias seguiu os procedimentos da NBR 5752:2014 [30]. A argamassa foi produzida com adição do resíduo em substituição de 25% do cimento Portland, conforme preconiza a norma. Para a produção da argamassa, utilizou-se cimento Portland CP-IV e areia de dimensão máxima de 4,75 mm. Os três corpos de prova foram ensaiados em prensa EMIC, modelo PC200CS, com velocidade de ensaio de 0,5 MPa s⁻¹.

O ensaio Chapelle modificado foi realizado de acordo com a NBR 15895:2010 [31]. Este ensaio é um método direto de determinação do teor de cal fixada por atividade pozolânica, obtido pela interação da CCA e do hidróxido de cálcio em elevadas temperaturas. Mantém-se sob agitação, por período de 16 ± 1 h, à temperatura de 90 ± 5 °C, uma mistura de 1,0 g da amostra de material pozolânico, e 2,0 g de CaO em 250 mL de água isenta de CO₂. O resultado é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio fixado por grama de material pozolânico adicionado.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado para observar os formatos das partículas. As amostras foram metalizadas e analisadas em microscópio eletrônico de varredura, modelo EVO MA10, da marca Carl Zeiss.

Os ensaios de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizados para a identificação de perdas de massa em altas temperaturas e se existe alguma transformação de fase, indicativo da reatividade da CCA do ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752:2014 [30]). As argamassas foram moídas e submetidas às análises térmicas em equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter. Para o ensaio foram adotadas as seguintes condições: taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, ar sintético, intervalo de temperatura de 35 a 1000 °C. A partir dos ensaios foram obtidas curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados do difratograma de raios X e análise química das CCAs das indústrias estão apresentados na Fig.2. A composição química das amostras de CCA apresentaram características semelhantes, Fig.2(b). Com isso, a indústria que foi definida como fornecedora do rejeito, para prosseguimento dos estudos, foi estabelecida em relação à análise do difratograma de raios X, apresentado na Fig.2(a).

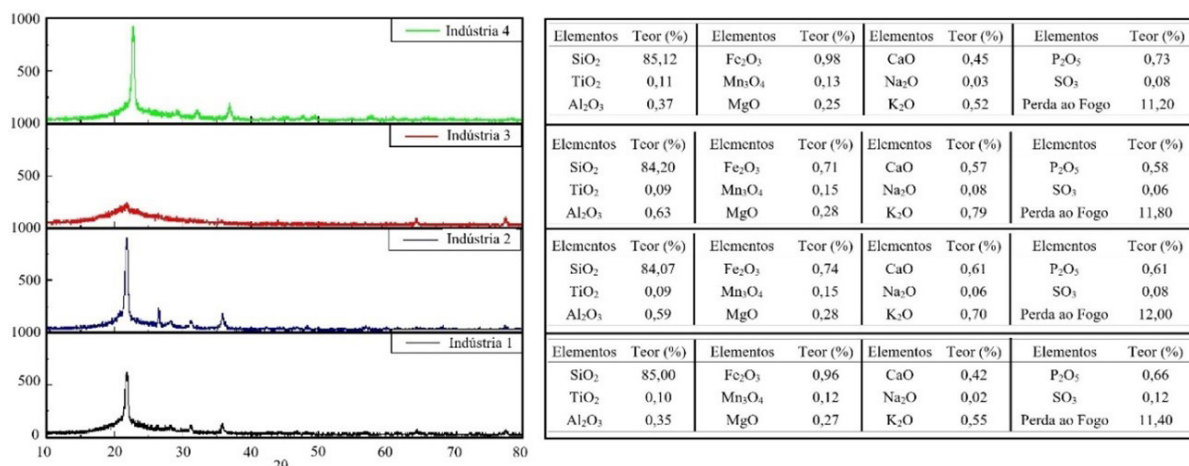


Figura 2. Amostras de CCA de diferentes indústrias: (a) difratograma de raios X, (b) composição química

É possível verificar no difratograma de raios X, na posição próxima de 21,8°, que as amostras das indústrias 1, 2 e 4 apresentaram pico característico de sílica cristalina na forma de cristobalita. A amostra da indústria 3 possui o pico na mesma posição, porém com amplitude inferior, fato esse que demonstra possuir uma estrutura mais amorfa quando comparada às outras indústrias.

Sendo a CCA uma pozolana de classe N, a NBR 12653:2014 [6] estabelece alguns requisitos mínimos quanto a sua composição química para a caracterização como material pozolânico. A soma dos teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ deve ser superior a 70%, o teor de SO₃ menor que 4%, o teor de Na₂O menor que 1,5% e a perda ao fogo inferior a 10%. Todas as amostras apresentaram as condições químicas, no entanto, a perda ao fogo é não condiz com a norma. Cabe salientar que a CCA utilizada é uma cinza residual e, portanto, é compreensível o valor maior de perda ao fogo.

A indústria 3 foi definida como fornecedora do resíduo por apresentar características promissoras de reatividade, observadas a partir da estrutura com comportamento mais amorfo em relação às outras indústrias. A partir disso foram analisadas as variações das características das cinzas em relação a diferentes ciclos de queima gerados pela empresa, mostrados na Fig.3.

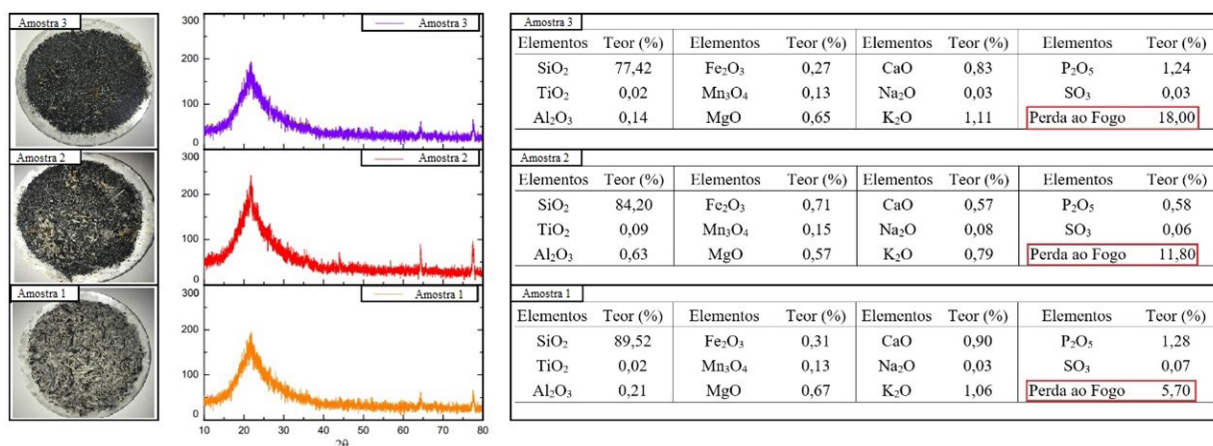


Figura 3. Amostras obtidas em diferentes ciclos de queima: (a) coloração da cinza, (b) difratograma de raios X, (c) composição química

Uma das características visualmente examinadas é a diferença de coloração das cinzas produzidas, conforme apresentado na Fig.3(a), que variam de cinzas escuras até cinzas predominantemente brancas. As amostras apresentaram amplitudes e posições do pico de sílica cristalina (cristobalita) semelhantes, podendo ser observados a partir da Fig.3(b). Essa intensidade de pico é relativamente baixa quando comparada a materiais de estrutura cristalina, além disso, não há presença de outros picos, o que indica que tais amostras podem ser consideradas cinzas com estrutura predominante de sílica amorfa.

Destaca-se nas composições químicas, conforme Fig.3(c), a diferença do teor de perda ao fogo. Segundo Tashima et al. [18] a variação da coloração da CCA está diretamente ligada ao teor de carbono residual da cinza, analisado a partir da proporção de perda ao fogo; logo, quanto mais clara a coloração da cinza, menor o índice de carbono residual e conseqüentemente menor teor de perda ao fogo. A Amostra 1 apresentou uma coloração predominante branca e um menor índice de perda ao fogo em relação às outras cinzas. Essa CCA atende todos os requisitos de composição química prescritos pela NBR 12653:2014 [6].

Após a verificação das amostras, optou-se pela utilização das Amostras 1 e 2 concomitantes. Portanto, elas foram misturadas, homogeneizadas e, posteriormente a amostra resultante foi moída em tempos de 90, 60 e 45 min, que, por conseguinte resultaram em cinzas com diferentes tamanhos de partículas, como mostrado na Fig.4.

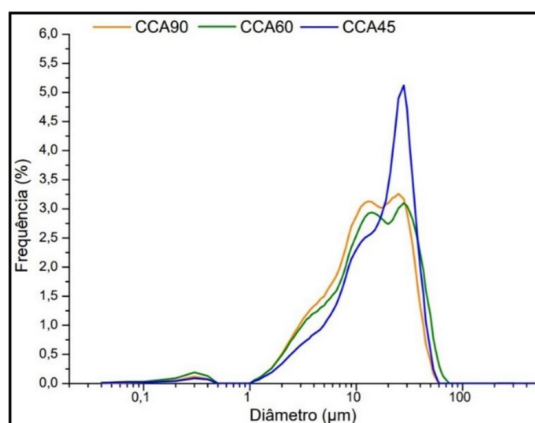


Figura 4. Curvas de distribuição granulométrica das cinzas com diferentes tempos de moagem

Na Tab.1 podem ser observadas as granulometrias e áreas superficiais específicas (BET) obtidas a partir dos diferentes tempos de moagem utilizados.

Tabela 1. Características físicas das cinzas com diferentes tempos de moagem

Amostra	D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)	D_m (µm)	Retido na peneira de 45 µm (%)	Área Superficial Específica BET (m ² g ⁻¹)
CCA45	4,08	17,23	33,52	18,23	1,17	54,18
CCA60	3,03	13,65	35,98	17,02	3,43	51,90
CCA90	3,17	12,41	30,51	14,96	0,78	45,70

Há uma redução de tamanhos de partículas entre a CCA45 e CCA60, observada na distribuição da Fig.4 e nos parâmetros da Tab.1. Em relação às amostras da CCA60 e CCA90 é possível analisar uma redução nos valores de D_{50} e D_{90} , além de uma diminuição progressiva do D_m ; porém, não é observada uma redução do parâmetro D_{10} . Isto pode ocorrer devido ao limite de tamanho de partícula atingido pela moagem, em que a partir de certo tempo de moagem o material começa a apresentar uma distribuição monomodal.

Neste estudo foram atingidos valores de partículas inferiores e com menor consumo de energia de moagem comparados aos resultados de Pouey [23] e Cordeiro [26]. Segundo Antiohos et al. [28] uma das justificativas para essa ocorrência é a ausência de quartzo duro e abrasivo, essa ausência torna as cinzas mais friáveis.

As áreas superficiais específicas (BET), apresentadas na Tab.1, não aumentam com a diminuição do tamanho médio de partículas, o que contradiz a conhecida relação inversa entre elas. Na Fig.5 é apresentado o formato de algumas partículas após a moagem, onde pode ser verificada a existência de cavidades. Segundo Cordeiro et al. [27] as partículas da CCA moída são porosas e possuem formatos irregulares; a ação da moagem quebra as frágeis paredes de sílica dentro da microestrutura residual da CCA resultando no colapso dos poros e na abertura de cavidades, que posteriormente podem ser preenchidas por partículas de tamanhos submicrométricos, podendo resultar numa diminuição da área superficial específica.

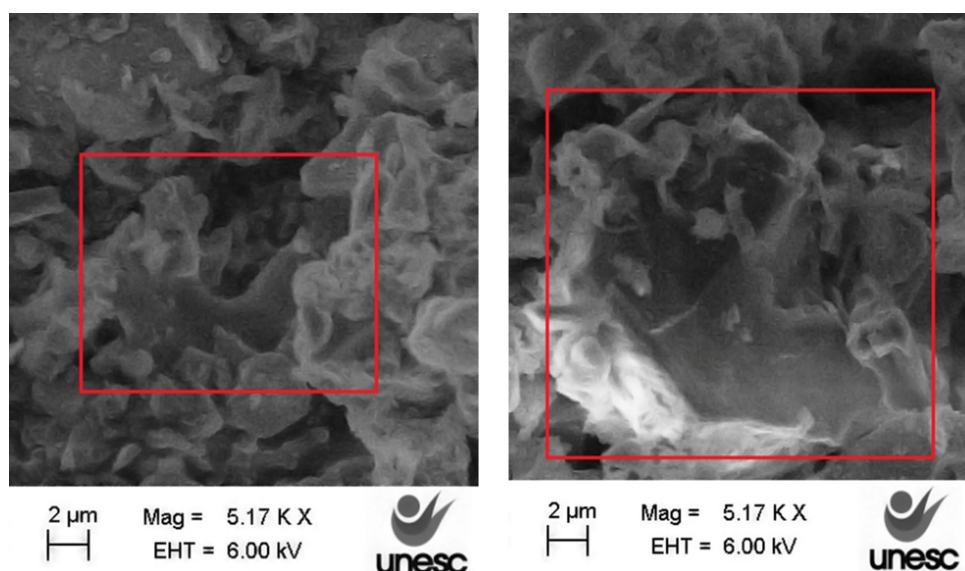


Figura 5. Imagens de MEV com ampliação de 5000×: (a) partícula da CCA45, (b) partícula da CCA60

A Fig.6 mostra os resultados de resistência à compressão das argamassas com adição mineral das diferentes amostras de CCA, moldadas conforme os ensaios de índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751:2015 [29]) e índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752:2014 [30]).

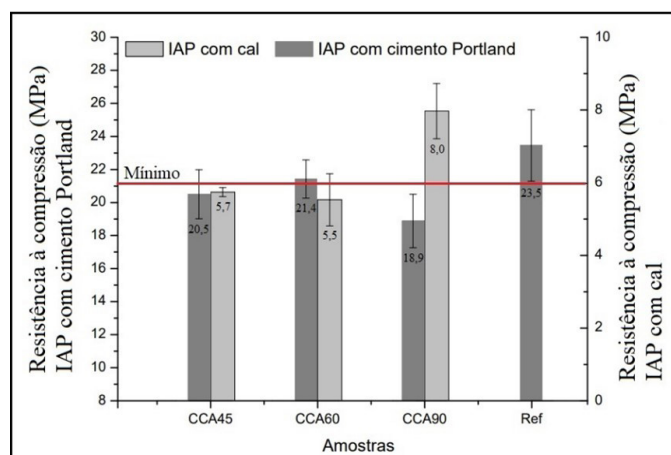


Figura 6. Resistência à compressão das argamassas segundo normas NBR 5751:2015 e NBR 5752:2014

Em relação ao ensaio de índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751:2015 [29]), a argamassa contendo adição da CCA90 apresentou uma resistência à compressão de 8,0 MPa, sendo o maior valor dentre as outras adições. A argamassa com adição da CCA45 atingiu resistência à compressão média de 5,7 MPa e, por fim, a argamassa com adição da CCA60, resistência à compressão média de 5,5 MPa. A CCA90 possui valor superior ao valor mínimo de 6,0 MPa preconizado pela NBR 12653:2014 [6].

Entretanto, as argamassas com adição da CCA60 e CCA45 não atenderam os requisitos de resistência à compressão mínima, inviabilizando o seu uso na incorporação da composição do cimento Portland.

Conforme análise de variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey, constatou-se que a adição da CCA90 interfere nos valores de resistência à compressão comparados à adição da CCA60 e CCA45. Todavia, as argamassas com adição da CCA60 e CCA45 não apresentaram interferência entre elas da variável resíduo na resistência à compressão. As análises foram realizadas com intervalo de confiança de 95%.

A NBR 12653:2014 [6], em relação ao ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752:2014 [30]), estabelece que a argamassa com adição mineral deve ter no mínimo 90,0% da resistência à compressão da argamassa referência para atribuir potencial pozolânico. Assim sendo, as argamassas com adição das diferentes amostras de CCA devem atingir uma resistência à compressão mínima de 21,1 MPa. A adição da CCA60 na argamassa resultou em valores superiores ao mínimo estabelecido, apresentando uma resistência à compressão média de 21,4 MPa (91,4%). O valor de resistência média à compressão da argamassa com adição da CCA45 foi de 20,5 MPa, sendo 87,4% da resistência em relação à argamassa referência. A CCA90 apresentou uma resistência média à compressão de 18,9 MPa (80,4%), apresentando o menor valor entre as outras adições, diferindo dos valores do índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751:2015 [29]).

Conforme análise da variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey, constatou-se que a adição da CCA60, em substituição de 25% ao cimento Portland, não afeta os valores da resistência à compressão comparados à argamassa referência, no intervalo de confiança de 95%.

Segundo Hoppe Filho et al. [32], quanto mais finas as amostras de CCA, maior a tendência da formação de hidratos, e consequentemente, maior resistência à compressão. O que não condiz com os resultados obtidos neste trabalho, pois a CCA90 apresentou menores tamanhos de partículas e a argamassa com a adição mineral dessa moagem apresentou os menores valores na resistência à compressão. Uma possível justificativa para este resultado seria a menor área superficial comparada às outras cinzas, o que pode influenciar diretamente na sua reatividade como pozolana.

Segundo Hoppe Filho et al. [33], a atividade pozolânica é caracterizada pelo consumo de portlandita para a formação de novos C-S-H (silicatos de cálcio hidratados). Portanto, há hipótese de que o consumo de portlandita por atividade pozolânica pode ser verificado pela diminuição da presença da mesma na matriz cimentícia. A portlandita tem sua estrutura decomposta normalmente entre 380 a 480 °C, logo, quanto maior a perda de massa neste intervalo de temperatura, maior o teor de portlandita na argamassa e consequentemente menor percentual de reações pozolânicas.

A Fig.7 apresenta a análise termogravimétrica das argamassas utilizadas no ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752:2014).

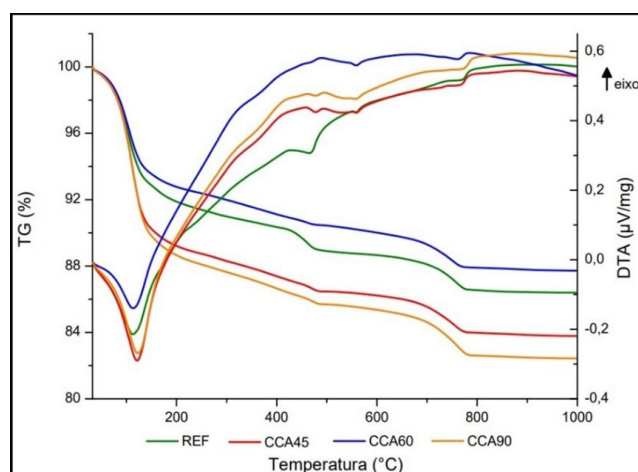


Figura 7. Análise termogravimétrica dos traços

A perda de massa no intervalo de decomposição da portlandita da argamassa referência foi de 1,47% e nas argamassas com adições da CCA45, CCA60 e CCA90 foram de 1,07%, 0,80% e 1,11% respectivamente. Todas as argamassas tiveram valor de perda de massa inferior ao da referência,

podendo ser característica da reatividade das adições minerais. A argamassa com adição da CCA60 foi a que mostrou a menor perda de massa, fato esse que comprova a maior resistência à compressão. Com a análise termogravimétrica é possível analisar a menor reatividade da adição da CCA90 em relação às outras adições; essa amostra apresentou a maior perda de massa, comparada às de CCA45 e CCA60 e consequentemente menor resistência à compressão.

O ensaio Chapelle modificado (NBR 15895:2010 [31]) é um método de determinação direto do teor de cal fixada por atividade pozolânica. O consumo de cal é resultado da interação da CCA com o hidróxido de cálcio em uma reação acelerada com elevada temperatura. Assim sendo, o valor do consumo de cal passa a ser um indicativo de atividade pozolânica. Raverdy et al. [34] estabelece que, para caracterização como material pozolânico, a adição mineral apresenta um valor mínimo de consumo de cal de $436 \text{ mg Ca(OH)}_2 \text{ g}^{-1}$. A avaliação do índice de atividade pozolânica de uma CCA residual pelo método Chapelle modificado, realizado por Rêgo et al. [25], resultou em valores de teor de cal fixada entre 529,01 e 909,65 $\text{mg Ca(OH)}_2 \text{ g}^{-1}$. A Fig.8 apresenta os teores de cal fixada pelas diferentes amostras de CCA.

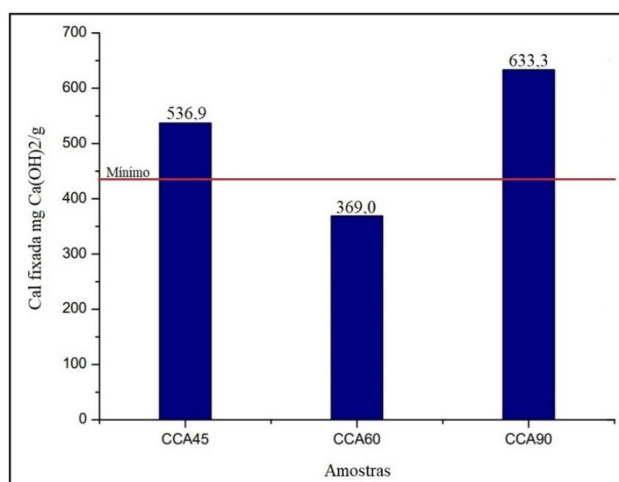


Figura 8. Teores de cal fixada por atividade pozolânica

A CCA45 e a CCA90 apresentaram o valor do teor de cal fixada de 536,9 e 633,3 $\text{mg Ca(OH)}_2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente, valores superiores ao preconizado por Raverdy et al. [34]. A CCA60 resultou em um teor de cal fixada de 368,0 $\text{mg Ca(OH)}_2 \text{ g}^{-1}$, valor que não condiz com os resultados encontrados nos ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752:2014 [30]) e índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751:2015 [29]). O baixo consumo de cal dessa amostra pode ser consequência do maior tempo de ensaio em relação às outras amostras, causando a carbonatação da solução filtrada.

4. CONCLUSÕES

Os resultados das caracterizações das amostras das indústrias demonstram que é possível encontrar CCA residual com alto teor de sílica e estrutura amorfa. O teor de perda ao fogo que não condiz com a norma pode ser obtido com a procura de cinzas que possuem coloração mais clara. A Amostra 1 e a Amostra 2 misturadas, da indústria 3, atendem os requisitos químicos preconizados por essa norma.

Todos os tempos de moagem resultam em uma granulometria com menos de 20% de resíduo retido na peneira de malha de 45 μm , atendendo à NBR 12653:2014. Há diminuição dos diâmetros médios com o aumento do tempo de moagem, entretanto, a área superficial específica também diminuiu, acredita-se que isto ocorre pelo preenchimento das cavidades por partículas de tamanhos submicrométricos.

No resultado do índice de atividade pozolânica com cal, a CCA90 atende o mínimo preconizado pela norma, embora a CCA45 e a CCA60 resultem em valores próximos do mínimo estabelecido. No entanto, no índice de atividade pozolânica com cimento Portland a adição da CCA90 resulta em

menor resistência à compressão, fato este que pode estar relacionado diretamente a menor área superficial específica dessa CCA em relação às outras amostras. A adição da CCA45 não atinge os valores mínimos de resistência e a argamassa com a adição da CCA60 apresenta valores superiores à resistência mínima, apresentando condições de ser utilizada como material pozolânico, segundo este ensaio.

Pelo ensaio de análise termogravimétrica das argamassas para determinação do índice de atividade pozolânica com cimento Portland, percebe-se a menor reatividade da CCA90 em relação às outras adições devido a sua maior perda de massa no intervalo de decomposição da portlandita. Esse ensaio também mostra a reatividade da argamassa com adição mineral da CCA60, com a menor perda de massa.

Os resultados do Chapelle modificado mostraram ainda que a CCA90 tem o maior valor de cal fixada entre as amostras. A CCA60 teve o menor teor de cal fixada, o que pode ser resultado de fatores laboratoriais. Assim sendo, recomenda-se realizar o ensaio mais de uma vez, para confirmação dos resultados obtidos.

Desta forma, conclui-se que não há uma relação entre os ensaios de atividade pozolânica. A CCA90 apresentou os maiores resultados no Chapelle modificado e no índice de atividade pozolânica com cal, porém, no ensaio do índice de atividade pozolânica com cimento Portland apresentou a menor resistência à compressão.

Nenhuma das amostras atendeu a todos os requisitos da NBR 12653:2014, sendo assim, a adição da CCA residual necessita de mais estudos para ser aplicada em campo com desempenho satisfatório.

REFERÊNCIAS

- [1] Santos C C D, Isaia G C, 2017. Concretos com agregados residuais e pozolanas visando a sustentabilidade. *Construindo* 8, 1, 47-60.
- [2] Albuquerque R T O, Lima N L D A, 2014. Adições minerais ao concreto: melhores propriedades, maior economia e mais sustentabilidade. Rio de Janeiro: Interdisciplinar da Universidade Veiga de Almeida.
- [3] The Cement Sustainability Initiative (CSI), 2018. Cement industry energy and CO₂ performance. <http://www.wbcsdcement.org/pdf/GNR%20dox.pdf>
- [4] Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2018. Produção mensal. <http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1513362602.pdf>
- [5] World Business Council for Sustainable Development, 2018. Gross CO₂ emissions. Weighted average. https://www.wbcsdcement.org/gnr-2015/brazil/gnr-indicator_59cagwct-brazil.html
- [6] NBR 12653, 2012. Materiais pozolânicos. Requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [7] Pinheiro D G L, 2016. Avaliação da atividade pozolânica em cinza de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa. Brasília: Dissertação, Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília.
- [8] Dal Molin D C C, 2005. Adições minerais para concreto estrutural. In: Isaia G C (ed.) *Concreto: Ensino, pesquisa e realizações*. São Paulo: Editora IBRACON 1, 345-379.
- [9] CONAB, 2018. Perspectivas para a agropecuária (safra 2017/2018). Companhia Nacional de Abastecimento. https://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_09_06_09_30_08_perspectivas_da_agropecuaria_bx.pdf
- [10] USDA, 2018. Rice: World Markets and trade. United States Department of Agriculture. <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/grain-rice.pdf>
- [11] Della V P, KÜHN I, HOTZA D, 2005. Reciclagem de resíduos agroindustriais: cinza da casca de arroz como fonte alternativa de sílica. *Cerâmica Industrial* 10, 2, 22-25.
- [12] Mehta P K, Monteiro P J M, 1994. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Editora PINI.
- [13] Zucco L L, 2007. Avaliação do comportamento físico-químico-mecânico de misturas cimento-cinza-casca de arroz por meio de corpos-de-prova cilíndricos e placas prensadas. São Paulo: Tese, Doutorado em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Agrícola.
- [14] James J, Rao M, 1986. Reactivity of rice husk ash. *Cement and Concrete Research* 16, 296-302.
- [15] Chandrasekhar S, Pramada P N, Majeed J, 2006. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. *Journal of Materials Science* 41, 23, 7926-7933.
- [16] Zain M F M, Islam M N, Mahmud F, Jamil M, 2011. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials* 25, 2, 798-805.
- [17] Nagrale S D, Hajare H, Modak P R, 2012. Utilization of rice husk ash. *International Journal of Engineering Research and Applications* 001-005.
- [18] Tashima M M, Fioriti C F, Akasakii J L, Bernabeu J P, Sousa L C, Melges J L P, 2012. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. *Ambiente Construído* 12, 2, 151-163.
- [19] Xu W, Lo T Y, Memon S A, 2012. Microstructure and reactivity of rich husk ash. *Construction and Building Materials* 29, 541-547.

- [20] Cordeiro L D N P, Masuero Â B, Dal Molin D C C, 2014. Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld. *Revista Matéria* 19, 2, 150-158.
- [21] Joppe J, Gobbi A, Pereira E, Quarcioni V A, Medeiros M H F D, 2017. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado. *Matéria* 22, 3.
- [22] Rêgo J H S, Nepomuceno A A, Figueiredo E P, 2002. A utilização da cinza de casca de arroz residual (CCA residual) como adição mineral ao cimento em concretos. In: *Belo Horizonte: 44º Congresso Brasileiro do Concreto*.
- [23] Pouey M T F, 2006. Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Porto Alegre: Tese, Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS.
- [24] Isaia G C, Gastaldini A L G, Meira L, Duart M, Zerbino R, 2010. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte I: propriedades mecânicas e microestrutura. *Ambiente Construído* 10, 1, 121-137.
- [25] Rêgo J H S, Nepomuceno A A, Figueiredo E P, Hasparyk N P, 2015. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. *Construction and Building Materials* 80, 56-68.
- [26] Cordeiro L D N, 2009. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica. Porto Alegre: Dissertação, Mestrado em Engenharia, UFRGS.
- [27] Cordeiro G C, Toledo Filho R D, Tavares L M, Fairbairn E D M R, Hempel S, 2011. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. *Cement & Concrete Composites* 33, 529-628.
- [28] Antiohos S K, Papadakis V G, Tsimas S, 2014. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. *Cement and Concrete Research* 62, 20-27.
- [29] NBR 5751, 2015. Materiais pozolânicos. Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [30] NBR 5752, 2014. Materiais pozolânicos. Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [31] NBR 15895, 2010: Materiais pozolânicos. Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado. Método Chappelle modificado. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [32] Hoppe Filho J, Tanaka S I, Garcez M R, Isaia G C, 2012. Atividade pozolânica de cinza de casca de arroz residual com diferentes tamanhos de partículas. Maceió: 54º Congresso Brasileiro do Concreto.
- [33] Hoppe J, Gobbi A, Pereira E, Quarcioni V A, Medeiros M H F D, 2017. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG). *Matéria* 22, 3, 1-19.
- [34] Raverdy M, Brivot F, Paillere A M, Dron R, 1980. Appreciation de l'activite pouzzolanique des constituants secondaires. Paris: 7th International Congress Chemical Cement 3, 36-41.