



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO EM PASTAS
CIMENTÍCIAS DE SÍLICA GEL PROVENIENTE DAS CINZAS
DA CASCA DE ARROZ

SAMANTHA PINHEIRO BUÁS DE LIMA

MANAUS
Maio de 2009

ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO EM PASTAS CIMENTÍCIAS DE SÍLICA
GEL PROVENIENTES DAS CINZAS DA CASCA DO ARROZ

Samantha Pinheiro Buás de Lima.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, PPGEC, da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador (es): Raimundo Pereira de Vasconcelos

Guilherme Chagas Cordeiro

Manaus

Mai de 2009

ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO EM PASTAS CIMENTÍCIAS DE SÍLICA
GEL PROVENIENTES DAS CINZAS DA CASCA DO ARROZ

Samantha Pinheiro Buás de Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PESQUISA
E PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL (PPGEC) DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO AMAZONAS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Raimundo Pereira de Vasconcelos, D.Sc.
Universidade Federal do Amazonas.

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D.Sc.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Prof. Adalena Kennedy Vieira, D.Sc.
Universidade Federal do Amazonas.

Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, Dr. Ing.
Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MANAUS, AM - BRASIL

MAIO DE 2009

Ficha Catalográfica

(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

L732e	<p>Lima, Samantha Pinheiro Buás de</p> <p>Estudo da produção e aplicação em pastas cimentícias de sílica gel provenientes das cinzas da casca de arroz/ Samantha Pinheiro Buás de Lima. – Manaus: UFAM, 2009.</p> <p>219 f. il. color.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Amazonas, 2009.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Raimundo Pereira de Vasconcelos</p> <p>Co-orientador: Guilherme Chagas Cordeiro</p> <p>1. Sílica gel 2. Pasta de cimento 3. Casca de arroz – Cinzas I. Vasconcelos, Raimundo Pereira de II. Cordeiro, Guilherme Chagas III. Universidade Federal do Amazonas IV. Título</p> <p>CDU 661.183.7:666.9(043.3)</p>
-------	---

As minhas mães e pais de coração,
e esposo, que me escolheram para
amar e apoiar.

AGRADECIMENTOS

Realizar esse trabalho foi uma experiência muito enriquecedora. O desafio de desenvolver uma pesquisa e trabalhar com o novo foi motivador. Conhecer a todos que puderam, ou não, me ajudar nessa estrada foi uma satisfação, e ver como Deus está acima de tudo e de todos foi confortante. E por isso em poucas palavras tento descrever o indescritível: meus sinceros agradecimentos!

Agradeço muito a Deus por renovar minhas forças e minha alegria a cada manhã, por me proteger, por estipular todos os obstáculos e pelas soluções inesperadas para superar cada um deles, sou muito grata por tudo que aprendi.

Agradeço enormemente e eternamente aos meus pais de criação: Manoel Almeida Filho e Maria de Lourdes da Conceição, Djalma Nascimento e Gracilene Corrêa, pois se cheguei aqui, foi por vocês e pra vocês, as primeiras bênçãos que Deus me deu!

Também agradeço ao meu orientador, professor Raimundo Pereira de Vasconcelos, pela confiança depositada, pelo estímulo, pelo impulso e pelas palavras brandas nas horas de tempestade.

Ao professor Ruy José de Sá, exemplo profissional, fonte de tranquilidade, pela força, apoio e credibilidade.

À Márcia Rodrigues de Moraes Chaves, orientadora nata, amiga, manancial de alegria, sabedoria e prestatividade.

Ao professor Nilton de Souza Campelo por manter as portas do Laboratório de Pavimentação sempre abertas.

A professora Adalena Kennedy Vieira e Raimundo Kennedy Vieira pelo auxílio em algumas análises químicas.

À professora Annunziata Donadio Chateaubriand, por permitir a utilização do Laboratório de Saneamento.

A professora Adriana Maria Coimbra Horbe, por consentir utilização do Difratoograma de Raios X do Departamento de Geociências.

Aos professores Romildo Dias Toledo Filho e Eduardo de Moraes Rego Fairbairn pelos grandes ensinamentos e utilização do Laboratório de Estruturas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LabEst/COPPE).

Ao Prof. Luís Marcelo por possibilitar a utilização do moinho do Laboratório de Metalurgia (COPPE/UFRJ).

Ao professor Guilherme Chagas Cordeiro pela mão estendida a todo instante, pelo carinho e principalmente por ser tão “gentil”.

Ao professor Idélcio Alexandre Palheta Cardoso, pela disponibilidade do Microscópio Eletrônico de Varredura do Instituto Nokia de Tecnologia.

Aos técnicos de laboratório Zeca, Ray, Nelson, Nilson, Vera, Dolores, Jorge, Ana, Ester e Viviane por ajudarem em tudo que puderam.

Aos amigos de muita luta da COPPE/UFRJ, Cinthia, Reila, Silvosos, Maria Rita, Vivian, Janine, Rosana, Vanessa, Yency, Clodoaldo, Alexandro, Sr. Júlio, Eduardo, Rosângela, Luciane, Sandra e Amanda, por serem meu porto seguro e apoio nos momentos cruciais.

Aos meus amigões de Boa Vista, Karine Jussara, Laércio Júnior e Thiago pela árdua coleta das cascas de arroz, vocês foram primordiais!

Aos meus amigos da UFAM, Lorival, Caubi, Gorett, Heraldo, Arlene, Aleixo, Edsandra, Lenise, Claudionildo, Alberto, Rafael pelas horas de descontração e alegria.

Ao grande amigo Otávio Augusto Paiva, pelas idéias salvadoras, pela prestatividade e paciência inesgotável, pela calma irritante e pela grande amizade.

À Fundação de Amparo e Apoio à Pesquisa pela bolsa de estudos, que viabilizou minha dedicação exclusiva a realização deste projeto.

Porque o Senhor dá a sabedoria; da
sua boca é que vem o
conhecimento e o entendimento.

Provérbios 2:6

Resumo da Dissertação apresentada à PPGEC/UFAM como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Civil (M.Sc.)

ESTUDO DA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO EM PASTAS CIMENTÍCIAS DE SÍLICA GEL PROVENIENTES DAS CINZAS DA CASCA DO ARROZ

Samantha Pinheiro Buás de Lima

Maio/2009

Orientadores: Raimundo Pereira de Vasconcelos

Guilherme Chagas Cordeiro

Programa: Engenharia Civil

O programa experimental realizado no presente projeto foi desenvolvido de forma a avaliar o desempenho da sílica gel em matriz de cimento Portland. Para tal, foram estudados os parâmetros de extração da sílica gel da cinza da casca de arroz. O gel de sílica foi aplicado em pastas como substituto parcial do cimento Portland nos teores de 0%, 2,5% e 5% em massa, para uma relação água-aglomerante de 0,45, e de 0%, 5%, 7% em massa, para uma relação água-aglomerante de 0,50. O comportamento da sílica gel foi avaliado através de ensaios de difração de raios-x, análise térmica e resistência à compressão nas idades de 3, 7 e 28 dias. Os resultados indicaram que é possível a produção de pastas de excelente desempenho mecânico a partir da aplicação de sílica gel como pozolana. Em particular, a sílica gel promoveu um aumento da resistência à compressão de até 46% aos 28 dias e consumiu mais de 50% do hidróxido de cálcio, fato que se atribui a elevada atividade pozolânica da sílica gel.

Palavras-chave: sílica gel; sol-gel; pozolana; casca de arroz.

Abstract of Dissertation presented to PPGEC/UFAM as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science of Civil Engineering (M.Sc.)

STUDY OF THE PRODUCTION AND APPLICATION IN CEMENTITIOUS PASTE OF
SILICA GEL COMING FROM RICE HUSK ASHES

Samantha Pinheiro Buás de Lima

May/2009

Orienters: Raimundo Pereira de Vasconcelos

Guilherme Chagas Cordeiro.

Department: Civil Engineering

The experimental program of this research was developed in order to evaluate the silica gel performance in cement based pastes. Thus, parameters of silica gel from rice husk ash were studied extraction. The incorporation of silica gel was made by the partial replacement of 0%, 2,5% e 5% of the cement mass in 0,45 water-cementitious material (w/cm) paste, and 0%, 5%, 7% in 0,5 w/cm paste. The silica gel behavior was evaluated based on X- ray diffraction, thermal analysis and compressive strength after 3, 7 and 28 days of curing. The results showed that is possible the production of pastes with excellent mechanical performance from the silica gel application as pozzolan. In particular, the compressive strength of the silica gel paste was about 46% higher than the reference paste. Moreover, there was a decrease of the more than 50% of calcium hydroxide content in the silica gel paste, indicating the pozzolanic activity of the silica gel produced in this work.

Key-words: silica gel; sol-gel; pozzolana; rice husk.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo de produção de cimento.	30
Figura 2.2 – Reações de hidratação dos principais compostos do cimento.	31
Figura 2.3 - Cascas de arroz.	37
Figura 2.4 - Cinza da casca de arroz.	39
Figura 2.5 – Curso d’água com cinzas da casca de arroz.	39
Figura 2.6 - Classificação das sílicas.	43
Figura 2.7 – Materiais obtidos através do processo sol-gel.	45
Figura 2.8 – Processo de formação do gel.	48
Figura 3.1 – Aquisição da matéria-prima para o cumprimento da pesquisa.	55
Figura 3.2 – Distribuição (a) e transporte (b) das cascas de arroz no estado de Roraima. ...	55
Figura 3.3 - Cascas de arroz no interior do cadinho com fio de amianto para isolamento (a), o qual é levado para dentro da retorta (b).	57
Figura 3.4 - Canalização dos gases pela tampa do cadinho (1) com condensação dos gases pesados (2) e queima dos gases leves (3).	57
Figura 3.5 - Pulverizador para desintegração do carvão da casca de arroz.	59
Figura 3.6 - Indústria de Beneficiamento de Arroz Urbano Agroindustrial (a) e caldeira a base de casca de arroz (b).	60
Figura 3.7 – Cinzas da casca de arroz e corpos moedores dentro da carcaça de porcelana (a) e moinho em cima dos roletes para início da rotação (b).	61
Figura 3.8 – Granulômetro a laser.	63
Figura 3.9 – Processo de extração de sílica gel.	65
Figura 3.10 - Destilador de água (a) e deionizador de água (b).	66
Figura 3.11 - Capela química para manipulação de ácidos (a) com amostra de carvão em processo de limpeza sobre agitador magnético (b).	67
Figura 3.12 - Esquema de filtração das amostras (a) com funil de porcelana e papel de filtro Whatmann nº 41 de 9 cm de diâmetro (b).	68
Figura 3.13 - Primeira filtração com descarte do líquido (a) e segunda filtração com descarte do sólido (b).	68
Figura 3.14 – Solução com silicato de sódio (a) e gel de sílica (b).	69

Figura 3.15 – Desintegração (a) e decantação (b) do gel durante a limpeza.	69
Figura 3.16 – Sílica gel antes da secagem (a) e o gel seco (xerogel) (b).	70
Figura 3.17 – Espectrômetro de Infravermelho.	71
Figura 3.18 - Porta-amostra (a) e moldagem das partilhas (b).	72
Figura 3.19 – Picnômetro a gás (hélio).....	73
Figura 3.20 – Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.....	74
Figura 3.21 – Tubo Eppendorf para a desagregação do gel e porta-amostra prismático (a) para determinação da quantidade de amostra no gabarito (b).....	75
Figura 3.22 – Amostra dentro do analisador de partícula.....	75
Figura 3.23 - Tubo de raios X esquemático.....	76
Figura 3.24 – Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg.	77
Figura 3.25 - Aparelho de difração em funcionamento durante o ensaio.....	78
Figura 3.26 - Materiais utilizados na preparação da amostra para a difração de raios X: (a) bastão, (b) porta-amostra, (c) placa de vidro, (d) pincel para limpeza do porta-amostra, (e) espátula para a colocação da amostra e (f) base de ágata.....	79
Figura 3.27 - Porta-amostras cilíndricos (a) e fixador metálico (b).	80
Figura 3.28 - Vista interna do aparelho MEV – câmara de vácuo.....	80
Figura 3.29 - Microscópio Stéreo (a) e sílica gel sobre a lamina (b).	81
Figura 3.30 – Painelinas sobre a termobalança (a) e vista frontal do aparelho (b).	82
Figura 3.31 – Amostras de sílica xerogel, após o ensaio de perda ao fogo.	85
Figura 3.32 – Ensaio Marsh: funil, suporte, proveta (a) e escoamento da pasta (b).	88
Figura 3.33 – Misturador mecânico.	89
Figura 3.34 – Gel após homogeneização (a) e pasta de cimento com gel (b).	89
Figura 3.35 – Moldes cilíndricos (a) e homogeneização das camadas de pasta (b).....	90
Figura 3.36 – Espalhamento de 10 cm da pasta 1 com sílica gel.....	90
Figura 3.37 – Prensa Shimadzu (a) e faceamento (b).....	91
Figura 3.38 – Corpo-de-prova durante o carregamento.	91
Figura 3.39 – Preparação da amostra para o ensaio de raios X e análise térmica: pesagem da água e aditivo (a), homogeneização da sílica gel com a mistura anterior (b), colocação do cimento (c) e pasta após 8 min. de mistura (d).....	93

Figura 3.40 – Amostra em cura (a), abertura das embalagens (b), fragmentação das amostras (c), moagem em almofariz (d).	93
Figura 3.41 – Materiais empregados para a manipulação da amostra utilizada no ensaio de raios X.....	94
Figura 3.42 – (a) Difratômetro (LabEst/COPPE) e (b) posição da amostra no difratômetro.	94
Figura 3.43 – Cortes para a formação do cubo (a) e (b), com desbastamento da amostra (c) e (d).....	96
Figura 3.44 – Banho de acetona (a) e mergulho em álcool etílico (b).	96
Figura 4.1 – Rendimento gravimétrico da casca de arroz.	97
Figura 4.2 – Teor de cinzas do carvão da casca de arroz.	98
Figura 4.3 – (a) Silicatos oxidados: 1 M NaOH e 2 M NaOH, (b) Silicatos 2 M NaOH: oxidado e filtrado e não oxidado.	99
Figura 4.4 – (a) Gel do silicato oxidado (em processo de secagem), (b) Gel do silicato oxidado (desintegrado).	100
Figura 4.5 – Aspecto das amostras obtidas mediante a precipitação da sílica.....	100
Figura 4.6 – (a) Gel 1 obtido de acordo com os parâmetros do Tabela 4.1, (b) Amostra 2 obtida de acordo com os parâmetros da Tabela 4.2.	102
Figura 4.7 – Gel 3 obtido de acordo com os parâmetros do Tabela 4.3.....	103
Figura 4.8 – Amostras após a acidificação do silicato de sódio.	104
Figura 4.9 – Amostras após a filtração.....	104
Figura 4.10 – Sílicas xerogéis obtidas após o processo de secagem.....	104
Figura 4.11 – Gel 6 produzido com base em estudos de Kalapathy (2002) com parâmetros da Tabela 5.6.	107
Figura 4.12 – (a) Gel 7 extraído das cinzas de Cordeiro (2006), (b) Gel da segunda extração da amostra restante da primeira extração do gel 7.	108
Figura 4.13 - Amostra com teor de umidade reduzido com etanol (à esquerda) e gel com elevado teor de umidade (à direita).	111
Figura 4.14 – Análise de infravermelho da sílica gel.....	112
Figura 4.15 – Atividade pozolânica.	113
Figura 4.16 – Curva granulométrica da sílica gel.	115
Figura 4.17 - Difração de raios X da sílica gel sem lavagem (os picos de difração referem-se ao NaCl).....	116

Figura 4.18 - Difração de raios X da sílica gel limpa.....	117
Figura 4.19 – Curvas TG/DTG da sílica gel.	117
Figura 4.20 – (a) Camada de sílica em gel fina (aumento de 2300 vezes) e (b) Sílica Xerogel (aumento de 6500 vezes).	118
Figura 4.21 – (a) Sílica gel com sal, (b) Sílica gel amorfa. Aumento de 20 vezes.	119
Figura 4.22 – (a) Sílica gel com sal, (b) Sílica gel amorfa. Aumento de 10 vezes.	119
Figura 4.23 – Curva granulométrica do cimento Portland Comum.	120
Figura 4.24 – Difração de raios X do cimento Portland Comum.....	120
Figura 4.25 – Curvas TG/DTG do Cimento Portland Comum.	121
Figura 4.26 – Difração de raios X das cinzas da casca de arroz.	122
Figura 4.27 – Curva granulométrica da cinza da casca de arroz.....	123
Figura 4.28 – Ensaio de compatibilidade entre cimento e superplastificante e de ponto de saturação do superplastificante.	124
Figura 4.29 – Teores de superplastificante utilizados nas pastas.....	125
Figura 4.30 – Difração de raios X da pasta com a/ag igual a 0,45, adição de 2,5% e 5% de sílica gel, (a) aos 3 dias, (b) 7 dias e (c) 28 dias.	127
Figura 4.31 – Difração de raios X da pasta com a/ag igual a 0,50, adição de 5% e 7% de sílica gel, (a) aos 3 dias, (b) 7 dias e (c) 28 dias.	128
Figura 4.32 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,45 aos 3 dias.	130
Figura 4.33 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,45 aos 7 dias.	130
Figura 4.34 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,45 aos 28 dias.....	131
Figura 4.35 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,50 aos 3 dias.	132
Figura 4.36 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,50 aos 7 dias.	133
Figura 4.37 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,50 aos 28 dias.....	133
Figura 4.38 – Porcentagens de água quimicamente ligada com CH nas pastas com relação água-aglomerante igual a 0,45.	134
Figura 4.39 – Porcentagens de água quimicamente ligada com CH nas pastas com relação água-aglomerante igual a 0,50.	135
Figura 4.40 – Resistência a compressão das pastas de cimento Portland com a/ag igual a 0,45.....	137
Figura 4.41 – Resistência a compressão das pastas de cimento Portland com a/ag igual a 0,50.	141

Figura 4.42 – Resistência a compressão das pastas de cimento Portland referência (P1) com 5% de sílica gel.	143
Figura 4.43 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência P3 (a/ag igual a 0,40) e das pastas com sílica gel com relação água-material cimentício igual a 0,45.	144
Figura 4.44 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com relação água-material cimentício igual a 0,50.	145
Figura 4.45 – Micrografias das pastas de cimento Portland com a/ag 0,45 e (a) 230 vezes de aumento, (b) 1300 vezes de aumento, (c) 550 vezes de aumento e (d) 4000 vezes de aumento.....	147
Figura 4.46 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 2,5 % de sílica gel, a/ag 0,45 e (a) 500 vezes de aumento, (b) 1200 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.	148
Figura 4.47 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 5,0 % de sílica gel, a/ag 0,45 e (a) 400 vezes de aumento, (b) 270 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.	149
Figura 4.48 – Micrografias das pastas de cimento Portland com a/ag 0,50 e (a) 700 vezes de aumento, (b) 250 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.....	150
Figura 4.49 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 5,0 % de sílica gel, a/ag 0,50 e (a) 950 vezes de aumento, (b) 250 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.	151
Figura 4.50 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 7,0 % de sílica gel, a/ag 0,50 e (a) 1400 vezes de aumento, (b) 2300 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Óxidos que compõem as matérias-primas para a fabricação do cimento.....	30
Tabela 3.1 – Análise química do cimento Portland.....	62
Tabela 3.2 – Compostos do cimento Portland.....	62
Tabela 3.3 – Características físicas do cimento Portland.....	62
Tabela 3.4 – Características físicas do cimento Portland*.....	64
Tabela 4.1 - Parâmetros estipulados para a primeira extração de sílica gel (gel 1).....	101
Tabela 4.2 - Parâmetros estipulados para a segunda extração de sílica gel.....	102
Tabela 4.3 - Parâmetros estipulados para a terceira extração de sílica gel (gel 3).....	103
Tabela 4.4 - Parâmetros estipulados para a quarta extração de sílica gel (gel 4).....	105
Tabela 4.5 - Parâmetros estipulados para a quinta extração de sílica gel (gel 5).....	106
Tabela 4.6 - Parâmetros estipulados para a sexta extração de sílica gel (gel 6).....	107
Tabela 4.7 - Parâmetros estipulados para a sétima extração de sílica gel (gel 7).....	108
Tabela 4.8 – Rendimento das extrações de sílica gel e parâmetros utilizados no processo...	110
Tabela 4.9 - Composição química da sílica xerogel.....	114
Tabela 4.10 – Composição química das cinzas da casca de arroz.....	122
Tabela 4.11 – Tempos de escoamento da pasta de cimento Portland.....	124
Tabela 4.12 – Resistência à compressão da pasta de cimento portland com a/ag igual a 0,45 (referência P1).....	137
Tabela 4.13 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,45, 2,5% e 5% de sílica gel, por teor substituído.....	138
Tabela 4.14 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,45 (referência – P1), com 2,5% e com 5% de sílica gel, por tempo de cura.....	139
Tabela 4.15 – Resistência à compressão da pasta de cimento Portland com a/ag igual a 0,50 (referência P2).....	140
Tabela 4.16 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,50, 5% e 7% de sílica gel, por teor substituído.....	141
Tabela 4.17 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,50, 5% e 7% de sílica gel, por tempo de cura.....	142

Tabela 4.18 - Características do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência P3 (a/ag igual a 0,40) e das pastas com sílica gel com relação água-material cimentício igual a 0,45. 144

Tabela 4.19 - Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com água-aglomerante igual a 0,50. 146

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	Óxido de alumínio
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ash %	Teor de cinzas
a/ag	Relação água-aglomerante
A	Corrente elétrica (Ampere)
B.E.P	Barril Equivalente de Petróleo
CaO	Óxido de cálcio
C_3S	Silicato tricálcico
C_2S	Silicato dicálcico
C_3A	Aluminato tricálcico
C_4AF	Ferro-aluminato Tetracálcico
CH_3	Metil
CH_3CH_2OH	Álcool Etílico
$C\equiv N$	Nitrilo ou cianeto
$C=O$	Cetona
CBIC	Câmara Brasileira da Indústria da Construção
CP	Cimento Portland
CPS	Contagem por segundo
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado ou portlandita
CH ou $Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio
CHf	Porcentagem de massa calcinada da pasta após a decomposição do CH
CETEC	Centro Tecnológico de Minas Gerais
CONPET	Programa Nacional de Racionalização do uso de derivados do petróleo e do gás natural
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono

CaCO ₃	Carbonato de cálcio
C ₁₀₀₀	Porcentagem de cimento a 1000 °C
%CH	Porcentagem de hidróxido de cálcio
%CHf	Porcentagem de hidróxido de cálcio final
D _p	Diâmetro do poro capilar
D	Distância interplanar
D ₁₀	Diâmetro de 10% da amostra.
D ₅₀	Diâmetro médio da amostra
D ₉₀	Diâmetro de 90% da amostra
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios x
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
g	Gramas
GCEA	Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
H ⁺	Íons de Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
INPA	Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
J	Energia (Joule)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	Potássio
K ₂ O	Óxido de potássio
KBr	Brometo de potássio
l	Medida de volume (litro)
LAF	Laboratório Avançado de Física
min	Minuto
m ₁₁₀	Massa da amostra seca em estufa a 110 °C
m ₉₅₀	Massa da amostra calcinada a 950 °C ± 50 °C

M_{1000}	Porcentagem de massa final da pasta a 1000 °C
$M_{ch/mf}$	Massa base calcinada de resíduo
$M_{cr/ox}$	Massa base calcinada de cimento
$MC_{ch/MF}$	Porcentagem de massa calcinada da pasta após a decomposição do CH
$M_{Cr_{ACH}}$	Porcentagem de amostra antes da decomposição do CH
$M_{Cr_{DCH}}$	Porcentagem de amostra depois da decomposição do CH
m	metro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	Óxido de magnésio
Mgás	Massa do gás gerado durante a carbonização
M_{cas_s}	Massa seca das cascas de arroz
M_{car}	Massa do carvão
M_{pi}	Massa do ácido pirolenhoso
Na_2O	Óxido de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
N_2	Nitrogênio líquido
N	Força (Nilton)
Na	Sódio
OH^-	Íons de hidroxila
O_{cT}	Porcentagem dos óxidos do cimento em relação aos óxidos totais
O_c	Óxidos do cimento
O_r	Óxidos do resíduo
PPM	Partes por milhão
P	Pressão externa aplicada
Pa	Pressão (Pascal)
P.A.	Pureza Analítica
PbO	Óxido de chumbo
PF	Perda ao fogo
pH	Concentração molar dos íons de hidrogênio (H^+)
P.S.	Ponto de Saturação
PVC	poli cloreto de vinila
PNA	Plano Nacional de Agroenergia
q	Ordem de reflexão (numero inteiro)

%R	Porcentagem de resíduo empregada
Rcar	Rendimento do carvão
Rpi	Rendimento do ácido pirolenhoso
Rgás	Rendimento do gás
Rh	Ródio
RPM	rotação por minuto
R ₁₀₀₀	Porcentagem de massa do resíduo a 1000 °C
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₃	Óxido de enxofre
SENIC	Sindicato Nacional da Indústria da Construção
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
s	Medida de tempo (segundos)
SnO ₂	Dióxido de estanho
TG	Termogravimetria
t	tempo
T	temperatura
TiO ₂	Dióxido de titânio
V	Tensão elétrica (Volt)
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanádio
ZnO	Óxido de zinco
W1	Massa do carvão seco na estufa a 100 °C por 1 hora
W2	Massa do carvão retirado da mufla de 580 a 600 °C
WO ₃	Óxido de tungstênio

LISTA DE SÍMBOLOS E PREFIXOS

$^{\circ}\text{C}$	Temperatura em Celsius (graus Celsius)
\AA	Ångström: unidade de comprimento
λ	Comprimento de ondas dos raios X incidentes
θ	Ângulo de difração
γ	Tensão superficial do líquido
φ	Ângulo de contato entre líquido e sólido capilar
μ	Micro (10^{-6})
n	Nano (10^{-9})
M	Mega (10^6)
M	Mili (10^{-3})
c	Centi (10^{-2})
k	Quilo (10^3)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 OBJETIVOS	27
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
2.1 CIMENTO PORTLAND	29
2.2 CONSUMO DE CIMENTO E IMPACTOS AMBIENTAIS DO SETOR	32
2.3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS ALTERNATIVOS	34
2.4 CINZA DA CASCA DE ARROZ.....	37
2.5 SÍLICA.....	42
2.6 PROCESSO SOL-GEL.....	44
2.7 SÍLICA GEL	45
2.7.1 Formação da sílica gel.....	46
2.7.2 Fatores que influenciam nas propriedades do gel.....	50
2.7.3 Emprego de sílica gel.....	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS DE ENSAIO	54
3.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	54
3.1.1. Carvão da casca de arroz utilizada no estudo do processo Sol-gel.....	54
3.1.2. Cinza da casca de arroz utilizada na extração da sílica gel	59
3.2 CIMENTO	61
3.3 ÁGUA	63
3.4 ADITIVO	64
3.5 REAGENTES.....	64

3.6 EXTRAÇÃO DE SILICA GEL	64
3.7 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL.....	70
3.7.1 Espectroscopia no infravermelho	70
3.7.2 Atividade pozolânica	72
3.7.3 Massa específica	73
3.7.4 Espectroscopia por fluorescência de raios X.....	73
3.7.5 Granulometria a laser	74
3.7.6 Difração de raios X	75
3.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	79
3.7.8 Microscopia ótica.....	81
3.7.9 Termogravimetria e termogravimetria derivada.....	81
3.7.10 Perda ao Fogo	85
3.8 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND ..	86
3.8.1 Dosagem das pastas	86
3.8.2 Cone Marsh	87
3.8.3 Produção das pastas	88
3.8.4 Resistência à compressão	90
3.8.5 Estudo da hidratação das pastas.....	91
3.8.6 Posorimetria por Intrusão de Mercúrio	95
4 RESULTADOS	97
4.1 RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO DA CARBONIZAÇÃO	97
4.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA EM GEL.....	98
4.3 RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES	109
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL.....	111
4.4.1 Espectroscopia no infravermelho	111
4.4.2 Atividade pozolânica	113

4.4.3 Espectroscopia por fluorescência de raios X e perda ao fogo.....	114
4.4.4 Granulometria a laser e massa específica da sílica.....	114
4.4.5 Difração de raios X.....	115
4.4.6 Termogravimetria.....	117
4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	118
4.4.8 Microscopia ótica.....	118
4.5 MASSA ESPECÍFICA, GRANULOMETRIA A LASER E DIFRAÇÃO DO CIMENTO.....	119
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ.....	121
4.7 ENSAIO DE COMPATIBILIDADE ENTRE CIMENTO E SUPERPLASTIFICANTE E DE PONTO DE SATURAÇÃO DO SUPERPLASTIFICANTE.....	123
4.8 ESTUDO DA HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E SÍLICA GEL.....	125
4.8.1 Difração de raios X.....	125
4.8.2 Curvas TG/DTG.....	129
4.8.3 Consumo de hidróxido de cálcio.....	134
4.8.4 Resistência a compressão.....	135
4.8.5 Estrutura dos Poros.....	143
4.8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das pastas.....	147
5. CONCLUSÕES.....	153
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	155
REFERÊNCIAS.....	156
APÊNDICE A.....	167
APÊNDICE B.....	180
APÊNDICE C.....	195

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço das técnicas construtivas, projeto e execução de obras cada vez mais arrojadas, observa-se a necessidade da utilização de concretos, argamassa e pastas com maior resistência e durabilidade, empregando-se grandes quantidades de cimento como aglomerante hidráulico, tornando-o um dos principais materiais utilizados nas construções. Desta forma, o aumento do consumo de cimento e de sua produção é inevitável, o que pode ser comprovado por pesquisas atuais que revelam um incremento na produção de cerca de 1,7 bilhões de toneladas de cimento Portland anualmente no mundo, quantidade suficiente para a produção de mais de 6 km³ de concreto por ano ou pelo menos 1 m³ de concreto por habitante (GARTNER, 2004 *apud* CORDEIRO, 2006).

A mineração de calcário e o processo de fabricação do cimento são as duas maiores atividades desenvolvidas nos sítios de produção de cimento. Este setor produtivo de cimento emite compostos gasosos como o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio e material particulado para a atmosfera, sendo desta forma conhecido por gerar grandes impactos ambientais negativos. Santi e Sevá (1999) afirmam que os compostos formados e depois emitidos pelas chaminés com os demais gases e material particulado, podem provocar sérias alterações no meio ambiente próximo à fábrica e impactos negativos nas populações ali presentes, onde sua toxicidade e seus efeitos cumulativos, insidiosos, levam as pessoas expostas ao risco de doenças. O processo de fabricação de cimento também emite dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, o que contribui para o aumento do buraco da camada de ozônio e para o aquecimento do planeta. O Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC (2007) afirma que a principal consequência do aquecimento global será a “savanização” da região oeste da floresta amazônica, por volta de 2050 e que o nordeste brasileiro caracterizado pela caatinga (parte do seu patrimônio biológico deste bioma exclusivamente brasileiro não pode ser encontrada em nenhum outro lugar do planeta) poderá se tornar uma região desértica.

Na construção civil, o cimento vem sendo substituído por adições minerais obtidas através do processamento de alguns resíduos, visando à melhoria das propriedades finais de misturas cimentícias, tanto no estado fresco como no endurecido. Desta forma contribui-se com o meio ambiente, e o compósito tem seu custo reduzido.

As cinzas da casca de arroz, geradas durante a queima da casca nas empresas beneficiadoras do grão, são matérias-primas para a produção de sílica, as quais são pozolanas já aplicadas por diversos estudos, obtidas mediante o tratamento térmico, mecânico e/ou químico do resíduo (ROZAINEE *et al.*, 2008; FENG *et al.*,2004; TASHIMA, 2006; SILVA *et al.*,2005; ODA, 2003; LIBÓRIO *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*,2001; CORDEIRO, 2008).

No entanto, Iler (1976) e Kalapathy *et al.* (2000a) desenvolveram um método que necessita de menor emprego de energia mecânica e térmica, e que tem como produto final um gel de sílica (rede tridimensional de partículas coloidais de sílica amorfa) de elevada pureza e partículas nanométricas.

Assim sendo, os estudos relacionados com a aplicação de sílica gel das cinzas agroindustriais, como aditivo mineral, são de grande valia, pois possibilita a produção de compósitos a base de cimento com maior resistência, custos reduzidos e com impactos ambientais menores decorrentes da disposição dos resíduos e do consumo de cimento, além de merecer destaque pelo conhecimento restrito de sua aplicação.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo geral:

Esta pesquisa tem por objetivo fundamental estudar o efeito da substituição parcial do cimento Portland por sílica gel em matriz cimentícia, produzida por processo hidrotérmico.

Objetivos específicos:

- ✓ Estudar o processo hidrotérmico de obtenção da sílica gel;
- ✓ Comparar as características físico-químicas da sílica obtida em gel e as sílicas obtidas por processos convencionais;
- ✓ Averiguar o efeito pozolânico do gel de sílica obtido pelo processo hidrotérmico.
- ✓ Verificar o comportamento mecânico de material cimentício obtido a partir da substituição parcial do cimento Portland pela sílica gel obtida pelo processo hidrotérmico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CIMENTO PORTLAND

Define-se cimento, do latim *caementu*, que designava, na velha Roma, uma espécie de pedra natural de rochedos não esquadrejada, todo material com propriedades adesivas e coesivas, capaz de unir fragmentos de minerais entre si, de modo a formar um todo compacto, de acordo com Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP (2007). O advento do cimento Portland ocorreu em meados do século XVIII e atingiu seu auge com a patente estabelecida em 1824, pelo engenheiro inglês Joseph Aspdin. O cimento Portland, na época, recebeu tal denominação devido à sua semelhança com rochas calcárias da Península de Portland, localizada no sul da Inglaterra (KLEMM, 1989).

Atualmente, o processo de produção de cimento inicia-se com a britagem e moagem da rocha calcária que, em seguida, é misturada em proporções adequadas, com argila moída e materiais corretivos. Quando a homogeneização e moagem das matérias-primas são realizadas em água, diz-se que o processo foi executado por via úmida, quanto não, via seco. O processo por via úmida é mais antigo e, devido ao elevado consumo energético necessário para eliminar a água, encontra-se em desuso (COUTINHO, 1997). A Figura 2.1 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção de cimento por via seca (ABCP, 2007). De forma simplificada, a mistura atravessa um forno giratório de grande diâmetro e comprimento, cuja temperatura interna chega a alcançar 1450°C. O intenso calor transforma a mistura em um novo material, denominado *clínquer*, que se apresenta sob forma de pelotas. Na saída do forno o *clínquer*, ainda incandescente, é bruscamente resfriado para posterior pulverização por moagem, transformando-se em um finíssimo pó. O *clínquer*, na presença de água, sofre uma reação química: a hidratação; e, para que o início desse processo seja retardado, são adicionadas à sua composição proporções pré-definidas de gesso (BAUER, 1995; NEVILLE, 1997).

A composição do cimento é resultante da transformação das fases minerais dos constituintes das rochas calcárias e argilosas em minerais metaestáveis durante a queima. Na Tabela 2.1 estão dispostos os óxidos presentes nas matérias-primas utilizadas para a fabricação do

cimento, sendo os principais: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , além das abreviaturas utilizadas na química do cimento Portland (AITCIN, 2000).

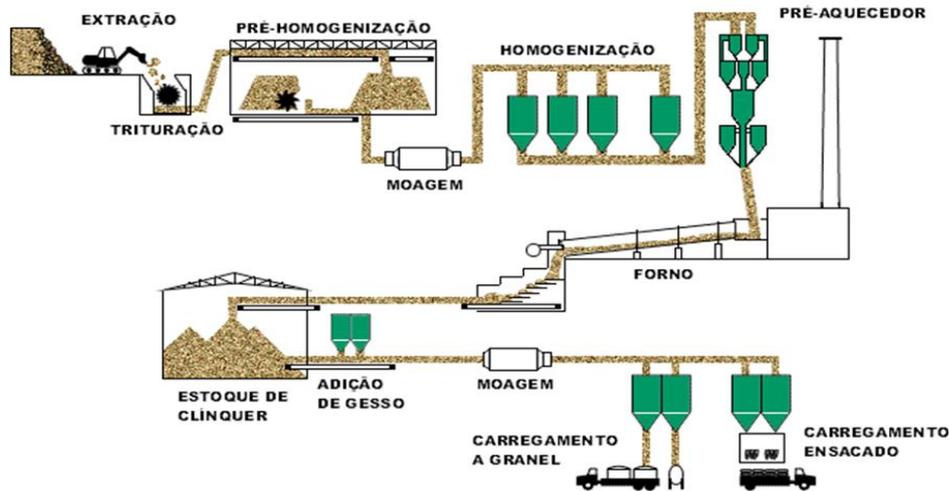


Figura 2.1 - Processo de produção de cimento.

Fonte: http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/fabricacao.shtml

Tabela 2.1 - Óxidos que compõem as matérias-primas para a fabricação do cimento.

Nome	Óxido	Abreviação
Dióxido de Silício	SiO_2	S
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	A
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	F
Óxido de Magnésio	MgO	M
Óxido de Enxofre	SO_3	S
Óxido de Sódio	Na_2O	N
Óxido de Potássio	K_2O	K
Cal livre	CaO	C

Os principais compostos do cimento Portland formados após a queima da matéria-prima são:

Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C_3S)
Silicato bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C_2S)
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	(C_3A)
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	(C_4AF)

A avidez do cimento por água está relacionada à necessidade dos componentes do *clínquer* atingirem seu campo de estabilidade sob as condições do ambiente em que está inserido (KIHARA e CENTURIONE, 2005). Durante a hidratação do cimento os elementos químicos rearranjam-se em novos sistemas cristalinos, como ilustra a Figura 2.2.

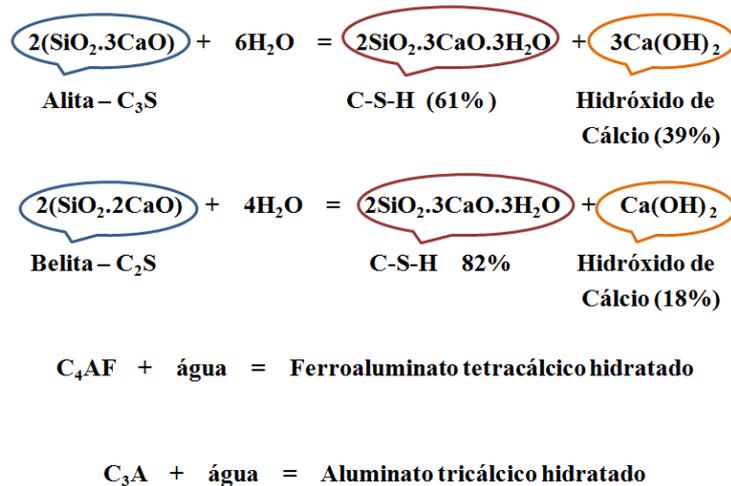


Figura 2.2 – Reações de hidratação dos principais compostos do cimento.

O C_3S , alita, principal constituinte do *clínquer*, proporciona à pasta um endurecimento rápido, alto calor de hidratação e alta resistência inicial. O C_2S , belita, confere endurecimento lento, baixo calor de hidratação e baixa resistência inicial. A hidratação da alita e belita produz silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) e hidróxido de cálcio (portlandita). O CH contribui pouco para a resistência mecânica da pasta, pode carbonatar, é solúvel, pode ser facilmente lixiviado, aumentando a porosidade da matriz, em comparação com o C-S-H (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Os aluminatos preenchem os espaços entre os cristais de alita e belita, e agem como fundentes e, assim, reduzem a temperatura de calcinação do *clínquer*. O C_3A , aluminato tricálcico, responsável pela pega do cimento, produz alto calor de hidratação, aumenta a retração e reduz a resistência final. Ao ser hidratado, esse composto forma o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita) e, posteriormente, monossulfoaluminato de cálcio hidratado. O C_4AF , ferrita ou ferroaluminato tetracálcico, causa endurecimento lento e não contribui para a resistência mecânica, mas é resistente a sulfatos (BAUER, 1995; NEVILLE, 1997).

2.2 CONSUMO DE CIMENTO E IMPACTOS AMBIENTAIS DO SETOR

De acordo com a Câmara Brasileira da Indústria da Construção – CBIC (2007b), no período de 1999 a abril de 2007 o consumo de cimento no estado do Amazonas foi de 3.630.952 toneladas, o que equivale a 1,22% do consumo nacional. A produção anual do estado foi de 5.152.893 toneladas neste mesmo período, o que representa 1,64% da produção anual do Brasil. No que diz respeito à América latina, o Brasil participa com 29,3% da produção e 29,9% do consumo, sendo o líder de ambas as categorias. Estimativas atuais prevêm uma produção de cerca de 1,7 bilhões de toneladas de cimento Portland anualmente no mundo, quantidade suficiente para a produção de mais de 6 km³ de concreto por ano ou pelo menos 1 m³ de concreto por habitante (GARTNER, 2004). O maior produtor de cimento até o ano de 2006 foi a China, com uma produção de 1220,8 milhões de toneladas. O Brasil encontra-se em décimo lugar, com uma produção de 42,4 milhões de toneladas. No ano de 2007 o consumo de cimento no país aumentou 9,9% em relação ao ano anterior. Foram consumidas 45,1 milhões de toneladas, sendo 44,8 milhões de cimento nacional e 277 mil toneladas importadas. De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC (2007) o consumo per capita voltou aos níveis do final da década de 90, alcançando 243 kg/ano por habitante, 8,5% maior do que em 2006.

O setor do cimento é um dos termômetros da construção civil e um grande poluidor da atmosfera. Os sítios de produção de cimento são constituídos por duas grandes atividades: a mineração de calcário e a fabricação de cimento. A indústria de cimento é conhecida por seu elevado potencial poluidor, associado às emissões de material particulado e de compostos gasosos, como o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio. Os níveis e as características das emissões dos poluentes atmosféricos primários dependem das características tecnológicas e operacionais do processo industrial, em especial, dos fornos rotativos de *clínquer*, da composição química e mineralógica das matérias-primas e da composição química dos combustíveis empregados (SANTI e SEVÁ, 1999).

De acordo com o Programa do Ministério de Minas e Energia - CONPET (2007), nas instalações de produção de cimento, as emissões de CO₂ provêm das seguintes etapas do processo:

- ✓ Calcinação de calcário nas matérias-primas;

- ✓ Combustíveis fósseis convencionais para forno;
- ✓ Combustíveis fósseis alternativos para forno e matérias-primas;
- ✓ Combustíveis de biomassa para forno (resíduos de biomassa);
- ✓ Combustíveis não destinados a forno;
- ✓ Depuração de fumos.

Assim, a produção de cimento emite gases que contribuem para intensificar o efeito estufa, que gera o aquecimento global. De acordo com o Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC (2007), na América Latina, o principal efeito do aquecimento global será a “savanização” da região oeste da floresta amazônica, por volta de 2050. O nordeste brasileiro, caracterizado pela caatinga, poderá se tornar uma região desértica.

Outro expressivo agente poluidor é o uso intenso de diversos tipos de combustíveis nos fornos rotativos das fábricas de cimento. Atualmente, multiplicam-se as possibilidades de combinações ou misturas de diversos combustíveis – conhecidas como *blends*. Essa característica diversifica a composição das emissões de gases e poeiras para a atmosfera, bem como dos tipos de contaminantes, que podem ficar retidos no próprio produto vendido. Desta forma, generaliza-se a utilização das instalações das fábricas de cimento como um local de “incineração de resíduos industriais” – na realidade, os fornos de *clínquer* não são projetados e nem licenciados especificamente para esta finalidade (SANTI e SEVÁ, 2004). Os autores ainda afirmam que esses compostos podem provocar sérias alterações no meio ambiente próximo à fábrica e servir como veículo para a emissão de substâncias tóxicas. Na superfície desses materiais podem ser condensados alguns compostos de metais pesados, como chumbo, mercúrio, cádmio e tálio, bem como compostos orgânicos formados e volatilizados durante o processo de produção de *clínquer*. Portanto, induzem impactos negativos nas populações ali presentes, através de sua toxicidade e de seus efeitos cumulativos e insidiosos, levando às pessoas expostas o risco de doenças.

Outra ação que causa impacto ambiental negativo é a atividade de mineração da rocha calcária e da argila, realizada em grandes lavras mecanizadas a céu aberto. Devido às características do processo tecnológico, às propriedades físico-químicas e toxicológicas das matérias-primas, e os insumos empregados na fabricação do *clínquer* e do próprio cimento, as plantas cimenteiras apresentam riscos para a saúde dos trabalhadores, para a saúde pública e para o meio ambiente, associados, principalmente, à exposição ao material pulverulento que

permeia toda a cadeia de produção e às emissões de substâncias poluentes, que ocorrem de forma continuada, e mesmo em concentrações reduzidas, caracterizam o risco crônico.

2.3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS ALTERNATIVOS

Uma alternativa à redução do uso do cimento é a utilização das pozolanas. Define-se como pozolana, o material silicoso ou sílico-aluminoso que, por si só, tem pouco ou nenhuma propriedade cimentícia, mas quando finamente subdividido e na presença de umidade reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentícias. É fundamental que a pozolana esteja finamente subdividida e a sílica de sua composição esteja em estado amorfo, pois esta, quando cristalina, apresenta reduzida reatividade (NEVILE, 1997).

As pozolanas, adicionadas à matriz cimentícia, reagem com o hidróxido de cálcio, liberado durante a hidratação do cimento, resultando na formação de silicato de cálcio hidratado, pois o hidróxido de cálcio sofre hidrólise sob estas condições. Assim, a matriz tem um ganho de resistência, sem o acréscimo de consumo de cimento, pois ocorre um aumento na quantidade de C-S-H.

A cal é a parte solúvel e danosa ao cimento. Há grande interesse em fixá-la sob forma insolúvel para impedi-la de reagir ou dissolver-se, resultando em compostos hidráulicos estáveis e insolúveis em água (PETRUCCI, 1976). Estes compostos são formados por fases de silicato hidratado (C-S-H), resultante da reação química entre a sílica amorfa (presente na pozolana) e a cal (SANTOS, 1992). A única característica positiva dessa cal no concreto é que ela mantém o pH alto, o que melhora a estabilidade da camada oxidada que protege e passiva o aço da armadura.

De acordo com Cordeiro (2006), de uma forma geral, a combinação Ca(OH)_2 com a pozolana, em presença de água, varia com os seguintes fatores:

- ✓ Natureza das fases ativas da pozolana;
- ✓ Conteúdo de pozolana na mistura;
- ✓ Teor de sílica ativa na pozolana;

- ✓ Razão Ca(OH)_2 -pozolana na mistura.

Da mesma forma, a taxa de reação é função da:

- ✓ Área superficial da pozolana;
- ✓ Relação sólido-água na mistura;
- ✓ Temperatura.

A utilização de pozolanas em concretos, em geral, aumenta sua durabilidade, com a diminuição dos poros e da permeabilidade, melhorando a trabalhabilidade e aumentando a resistência à compressão e tração (NEVILE, 1997). As pozolanas altamente reativas melhoram a resistência do material às águas ácidas e sulfatadas, devido principalmente a reação pozolânica, a qual é acompanhada por uma redução da permeabilidade, bem como do teor de hidróxido de cálcio do produto hidratado.

A adição mineral pode reduzir o calor liberado durante a hidratação do cimento Portland, o que inibe a incidência de fissuração térmica e a perda de resistência por microfissuramento. Além disso, concretos não trabaláveis mostram uma tendência à exsudação e/ou à segregação, sendo estes problemas reduzidos com a incorporação de partículas finamente divididas, pois reduzem o tamanho e o volume de vazios (METHA e MONTEIRO, 1994).

Outro benefício das adições minerais é função do reduzido tamanho das partículas destes compostos, é o melhor empacotamento dos grãos de cimento em virtude do preenchimento dos vazios entre eles (efeito *filler*). Esta ação densifica a matriz, tornando-a mais compacta, aumenta a coesão, diminui a exsudação interna e, conseqüentemente, reduz a espessura do filme de água que envolve os agregados, melhorando assim a zona de interface (ODA, 2003).

Em razão das características apontadas anteriormente, as adições minerais, como as pozolanas, em substituição ao cimento, contribuem com o meio ambiente, com a matriz cimentícia e proporciona economia. Alguns subprodutos da indústria podem ser empregados como adições minerais, como as cinzas de combustão de carvão (cinza volante), a sílica volatizada de alguns processos metalúrgicos (microsílica ou sílica ativa), a escória granulada da indústria metalúrgica de materiais ferrosos e não ferrosos (escória de alto-forno) e de alguns resíduos agrícolas (cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar).

As cinzas volantes são partículas coletadas nos sistemas de usinas de energia que utilizam carvão mineral como fonte de energia, elas podem ter composição química e de fases diferentes, dependendo da quantidade de impurezas na queima do carvão (AÏTICIN, 2000).

A microsilica é um subproduto das indústrias fabricantes de silício metálico e ligas de ferro-silício. O teor de sílica varia com o tipo de liga produzido. Este material é altamente reativo devido o elevado teor de sílica, seu estado amorfo e extrema finura (NEVILE, 1997).

A escória de alto-forno é o subproduto da manufatura do ferro-gusa. Após resfriamento e solidificação, adquire estrutura amorfa, sendo ainda finamente moída e ativada para emprego como adição mineral (METHA e MONTEIRO, 1994).

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar apresenta, em termos de óxidos, uma grande quantidade de dióxido de silício, normalmente acima de 60% (em massa). Os estudos desenvolvidos indicam que a cinza residual do bagaço de cana-de-açúcar apresenta composição química adequada ao emprego como aditivo mineral, principalmente no que se refere aos teores de dióxido de silício e perda ao fogo (CORDEIRO, 2006).

A cinza de casca de arroz é um resíduo gerado nas indústrias de processamento do grão, para o aproveitamento como fonte de energias térmica e elétrica através da combustão das cascas. A cinza formada durante queima a céu aberto ou pela combustão não controlada em fornos industriais, geralmente contém uma grande proporção de minerais de sílica não reativos, como a cristobalita e a tridimita, e deve ser moída para que assim desenvolva atividade pozolânica. Se a queima for feita de forma controlada, onde a sílica é mantida na forma não cristalina e estrutura celular, a cinza ao fim do processo é altamente pozolânica (METHA e MONTEIRO, 1994).

Estudos comprovam que a utilização de adições minerais promove além da melhoria de concretos e argamassas, aproveitamento dos resíduos e diminuição de impactos ambientais negativos causados pela destinação inadequada dos mesmos no meio ambiente. Além dos materiais citados acima, outros resíduos podem ser empregados em conjunto com o cimento. Como exemplo, Fontes (2008) empregou cinzas de lodo de esgoto e de resíduo sólido urbano em concretos de alto desempenho. Cordeiro (2001) confeccionou concretos de alto desempenho com metacaulinita. Melo (2005), estudou a dosagem de concreto auto-adensável com a adição de *filler* calcário.

2.4 CINZA DA CASCA DE ARROZ

O arroz é o segundo cereal mais cultivado no mundo e desempenha um papel estratégico, tanto no aspecto social quanto econômico. O Brasil representa em torno de 1,8% da produção total mundial, com a safra de arroz em casca de 11.505.327 toneladas em 2006 de acordo com dados publicados pelo Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias – GCEA (2008).

Durante o crescimento do arroz, ocorre à gênese da casca, uma espécie de capa protetora dos grãos. Esta cobertura é removida durante o refino do arroz, e possui baixo valor comercial, pois a sílica e as fibras que a compõem não possuem valor nutritivo e, por isso, as cascas não são usadas na alimentação humana ou animal (AMICK, 1982 *apud* FERREIRA, 2005).

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2005) o processo tradicional de beneficiamento de arroz apresenta 65 a 75% de grãos polidos (inteiros e quebrados), 19 a 23% de casca (Figura 2.3), 8 a 12% de farelo e 3 a 5% de impurezas. As dificuldades encontradas para as destinações finais e adequadas para o resíduo de casca de arroz advêm de suas propriedades: difícil decomposição, constituição (altamente fenólica) e a enorme quantidade de casca de arroz gerada anualmente. O descarte imprudente pode acarretar graves prejuízos ao meio ambiente. A Figura 2.3 mostra cascas de arroz, material duro, fibroso e que apresenta natureza abrasiva, que a torna resistente ao desgaste, e quando a degradação ocorre, acaba contribuindo para a geração de um solo arenoso e de pouca produtividade (DINIZ, 2005). Assim sendo, uma destinação final e correta deve ser observada com cautela, para que não provoque impactos negativos ao ambiente.



Figura 2.3 - Cascas de arroz.

É importante destacar que um dos componentes minerais da parede celular das plantas é o silício (Si), presente predominantemente na forma de sílica e outros elementos, tais como cátions metálicos e carboidratos. Sabe-se também que as plantas que contêm elevado teor de Si são menos suscetíveis ao ataque de pragas, tais como fungos e insetos e, além disso, possuem maior rigidez estrutural (ILER, 1976).

O Si é absorvido do solo pelas raízes, na forma de ácido silícico em solução e transportado até as partes superiores das plantas. A precipitação do Si na forma de SiO_2 ocorre nas células da planta, mais especificamente nos pontos em que a concentração de ácido silícico excede a concentração de saturação, isto é, cerca de 140 ppm. Tal precipitação ocorre porque a planta perde água durante o processo de transpiração. A quantidade de ácido silícico absorvida pelo vegetal varia conforme a espécie e o tipo de solo em que a planta vive (JONES, 1978 *apud* RODRIGUES e SANTANA, 2005).

Devido ao caráter imunológico e de reforço estrutural da sílica nas plantas superiores, ela é bioacumulada principalmente nos caules, folhas e cascas. Assim, plantas como o arrozeiro, chegam a ter 18% do peso de sua casca em sílica (CHAVES, 2008).

A utilização da casca de arroz como biomassa na alimentação de reatores para a geração de energia e insumos químicos, já vem sendo realizada, empregando-se deste modo, um resíduo como uma fonte de energia primária. Em função da grande disponibilidade da casca de arroz, do seu elevado poder calorífico (aproximadamente 15 MJ/kg), e de seu custo praticamente nulo, a casca de arroz apresenta-se como uma alternativa para a geração de energia, sendo 500 kg de casca aproximadamente equivalente a 1 Barril Equivalente de Petróleo (B.E.P) (GRIBLER, 2007).

A necessidade de minimização das emissões globais de CO_2 é um ponto favorável ao uso da biomassa, pois quando esta é queimada, o CO_2 é liberado na atmosfera; entretanto esse gás é absorvido pelas plantas durante a fotossíntese, mantendo constante a sua quantidade na atmosfera. Esta maneira de gerar energia é tecnologicamente possível, viável de maneira econômica e ecologicamente correta (HOLFFMANN *et al.*).

De acordo com Metha e Monteiro (1994), cada tonelada de arroz em casca produz aproximadamente 200 kg de casca, o que, por combustão, gera 40 kg de cinza, essas cinzas geralmente contêm 80-90% de SiO_2 (ARMESTO, 2002), o aspecto desse resíduo pode ser observado na Figura 2.4. Algumas empresas beneficiadoras de arroz são as principais

consumidoras das cascas como combustível para a secagem e parbolização do cereal. As cinzas produzidas geralmente não possuem processos para aproveitamento e descartes adequados, sendo depositadas em aterros baldios ou lançadas em cursos d'água, ocasionando poluição e contaminação de mananciais (Figura 2.5). Órgãos ambientais de proteção ao meio ambiente têm tentado minimizar essas atividades, porém, ainda assim, as cinzas têm sido depositadas ao longo de estradas vicinais, tornando-se um grave problema ambiental (FERREIRA, 2005).



Figura 2.4 - Cinza da casca de arroz.



Figura 2.5 – Curso d'água com cinzas da casca de arroz.

Fonte: <http://osverdesfotos5.googlepages.com/salvecharqueadas2007>

O impacto mais direto que estes materiais causam no homem aparece na forma de doenças, que são adquiridas através do contato prolongado com materiais que contem altos teores de sílica em sua constituição. Doenças estas que podem ser agudas: trato respiratório alto (irritações/inflamações e rinite alérgica), trato respiratório baixo (asma ocupacional), doenças do parênquima pulmonar (pneumonites por hipersensibilidade e pneumonites tóxicas) e derrame pleural. As doenças também podem ser crônicas: trato respiratório alto (úlceras de septo nasal), trato respiratório baixo (bronquite crônica ocupacional, enfisema pulmonar e limitação crônica ao fluxo aéreo), doenças do parênquima pulmonar (silicose e asbestose); fibrose pleural e carcinomas do trato respiratório (OLIVEIRA, 2007).

A comunidade científica tem buscado meios para o aproveitamento dessas cinzas. De acordo com Foletto *et al.* (2005), Fernandes *et al.* (2006), Sun e Gong (2001) e Holffmann *et al.*, as cinzas produzidas na combustão da casca de arroz podem ser utilizadas para:

- ✓ Obtenção de volastonita: usada na fabricação de produtos resistentes ao fogo, formulações de soldas, na fabricação de tintas e revestimentos, na indústria do plástico;
- ✓ Pré-concentração de ouro: reduzindo o uso de cianureto como agente dissolvente;
- ✓ Obtenção de diferentes tipos de silicato: preparação de glicolatos reativos e silicatos de catecolatos, por serem fontes acessíveis e baratas de silício;
- ✓ Produção de carbeto de silício (SiC): a natureza de durabilidade e resistência à fusão torna o SiC um material semicondutor muito desejado;
- ✓ Utilização como carga em compostos de borracha natural: com o acréscimo de massa fornece ao composto de borracha, melhor desempenho;
- ✓ Produção de cimento e uso em concreto: devido o seu baixo custo em substituição à areia;
- ✓ Produção de mulita: Mulita raramente ocorre na natureza como mineral (apenas na costa da Inglaterra ocorrências naturais foram achadas), este material é um bom isolante térmico e elétrico, muito resistente em ambientes corrosivos;
- ✓ Uso como suporte em catalisadores de níquel: Estes materiais são freqüentemente usados em reações catalíticas, tais como, metanação de CO e CO₂, hidrogenação de óleos insaturados, reação de reforma de vapor e hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos;

- ✓ Síntese de zeólitas: utilizado para acondicionar nutrientes como nitrogênio, potássio, magnésio, cálcio e micronutrientes;
- ✓ Produção de sílica pura (sílica gel): a sílica gel pode ser usada como suporte para síntese em fase sólida, como purificador, catalisador ou reagente. As principais vantagens oferecidas por este material são as simples condições de reação. A sílica micronizada é utilizada como carga e ampliador de formulações de tinta, conferindo maior resistência aos ataques químicos. Silicatos solúveis produzidos a partir de sílica são largamente usados em vidros, cerâmicas, cimento (como o maior componente), em materiais farmacêuticos, cosméticos e detergentes industriais (como cola e agente adesivo). A fabricação de sílica utilizando as cinzas da casca de arroz possibilita a geração de produtos de maior valor agregado minimizando um problema ambiental criado pela queima da casca de arroz.

Na construção civil, estas cinzas são empregadas como aditivos minerais em compósitos de cimento Portland. Em alguns estudos, a diminuição de suas partículas é avaliada por processos de moagens de longa duração, o que acarreta o aumento da superfície específica do material. O elevado grau de pureza é alcançado com o emprego de reagentes químicos e através de queimas controladas, que após determinadas temperaturas o material também adquire uma forma amorfa. Desta forma, as cinzas das cascas de arroz tornam-se materiais reativos, sendo empregados como pozolanas.

Vários estudos foram realizados para a extração de sílica da cinza da casca de arroz através de queimas controladas do resíduo e processamentos mecânicos para redução das partículas. Rozainee *et al.* (2008) investigaram a velocidade de fluidização na combustão em forno de leito da cinza da casca de arroz para obter cinza com baixo teor de carbono e amorfa. Feng *et al.* (2004) avaliaram as propriedades pozolânicas com pré-tratamento com ácido clorídrico. Tashima (2006) produziu, caracterizou e avaliou o comportamento de cinza da casca de arroz altamente reativa, em matriz de cimento Portland e seus resultados indicaram ganhos de resistência em argamassas de até 40 % em relação ao traço de referência, sendo que as cinzas obtidas após 36 horas de queima e apresentaram 90 % de SiO₂. Silva *et al.* (2005) elaboraram chapiscos de baixa relação água-cimento com e sem adição da sílica da casca de arroz para estudo da aderência em concretos estruturais. Oda (2003) estudou a atividade pozolânica da sílica da casca de arroz em matriz de cimento Portland e concluiu que a sílica produzida em laboratório proporcionou maiores incrementos de resistência na matriz cimentícia do que a

sílica proveniente da fabricação de ferro-silício. Libório *et al.* (2005) utilizou sílica ativa extraída termicamente da casca de arroz em concreto de alto desempenho, o processo de obtenção desta sílica reativa foi patenteado por Souza *et al.* (2001). Cordeiro (2008) empregou cinzas da casca de arroz com alto teor de carbono como pozolana em concretos de alto desempenho, o estudo indicou que o tempo de moagem de 120 minutos é suficiente para garantir partículas com $33670 \text{ m}^2/\text{kg}$ de área superficial BET e 736 mg CaO/g de cinzas. O emprego de 20 % deste material em relação à massa de cimento apresentou maior desempenho que a mistura de referencia em todas as idades.

2.5 SÍLICA

O composto químico dióxido de silício, de fórmula geral SiO_2 , é conhecido como sílica, em todas as suas formas (cristalina, amorfa, hidratada ou hidroxilada), sendo o composto químico mais abundante na crosta terrestre – aproximadamente 60% em massa (CHAVES, 2008).

A sílica possui alta estabilidade química e térmica, expansão térmica muito baixa, resistência a choques térmicos e alta transparência em uma alta região do espectro eletromagnético, abrangendo ultravioleta e infravermelho, características essas que desencadeiam seu grande emprego em atividades acadêmicas e tecnológicas (XI *et al.*, 1995). A sílica naturalmente apresenta estrutura cristalina, porém diversas outras fases podem ser formadas de acordo com as condições do meio (ILER, 1976). A sua classificação pode ser observada na Figura 2.6.

A sílica biogênica, fonte da matéria-prima deste trabalho, é amorfa e produzida em organismos vivos, como plantas (arroz) e em animais, para a formação do exoesqueleto (ILER, 1976). A sílica amorfa sintética industrialmente pode ser obtida via térmica, o que requer maior energia em virtude da alta temperatura de operação. Uma vez que as cinzas da casca de arroz podem conter altos teores de sílica amorfa, estudos de formas para extração da sílica podem ser muito proveitosos, principalmente se o processo for simples e viável economicamente (VAIL, 1952 *apud* GRIBLER, 2007).



Figura 2.6 - Classificação das sílicas.

Fonte: Chaves (2008).

A sílica gel, uma sílica sintética, pode ser extraída da cinza da casca de arroz através do método sol-gel, pois contém sílica em sua composição. Deste modo, a sílica contida da cinza da casca de arroz é retirada quase totalmente do resíduo em forma de silicato de sódio que, em uma etapa posterior do processo, é titulado com ácido, para que a sílica se converta em gel. Esse tipo de extração pode se feita à baixa temperatura, tornando-se uma alternativa ao método de obtenção via térmica.

Kalapathy *et al.* (1999, 2000a e 2002) realizaram estudo sobre a preparação e caracterização de sílica gel extraída da cinza da casca de arroz. Em 2000, propuseram um método simplificado para a obtenção de sílica pura da cinza da casca de arroz. Neste caso, o gel obtido sem lavagem posterior apresentou 93% de SiO₂. Os autores afirmaram que, a lavagem da xerogel no fim do processo, e as lavagens das amostras com ácido reduziram os teores de Na, K e Ca na sílica produzida.

Kalapathy *et al.* (2000b) também avaliaram a estrutura, densidade e força mecânica afetadas pelo pH de gelificação e pela concentração de sílica. Confirmou-se com este estudo que ocorre variação de pH devido a variação da concentração de SiO₂, e que em pH 10 a força de pastilhas de gel foi maior, além do que, a diminuição do pH acarreta o aumento da formação do gel.

Tang e Wang (2005) realizaram a preparação de um aerogel de sílica extraída da cinza de casca de arroz pelo processo sol-gel, observando o tamanho e volume dos poros, bem como a superfície específica do gel obtido ao fim da extração.

Zaky *et al.* (2008) produziram nano partículas de sílica da cinza da casca do arroz. O precipitado foi lavado, seco (sílica xerogel) e depois pulverizado para a obtenção das partículas nano.

2.6 PROCESSO SOL-GEL

O método sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica por meio de reações químicas em solução a baixas temperaturas, no qual, uma suspensão coloidal ou uma solução é transformada em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre espécimes moleculares (HENCH e WEST, 1990). Os materiais obtidos por este método apresentam elevada pureza, homogeneidade e temperatura de processamento muito inferior às necessárias para a obtenção de sílica reativa das cinzas da casca de arroz. A química do processo sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$. A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos.

De acordo com o Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo – IAG/USP (2008) a etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela reação deste com água, gerando um grupo M-OH. Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irá resultar, após várias etapas de condensação, em uma rede MO_n . Nas soluções em condições ácidas, a hidrólise é favorecida; já em condições básicas a condensação é favorecida (BRAMBILLA, 2007). Dentre os óxidos mais estudados pelo processo sol-gel cita-se o SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 e WO_3 .

A Figura 2.7 mostra os produtos que podem ser obtidos através do processo sol-gel. Sua vasta utilização é devido à qualidade do gel ao fim do processo e a alta versatilidade do material, que pode ter suas características modificadas para fins específicos.

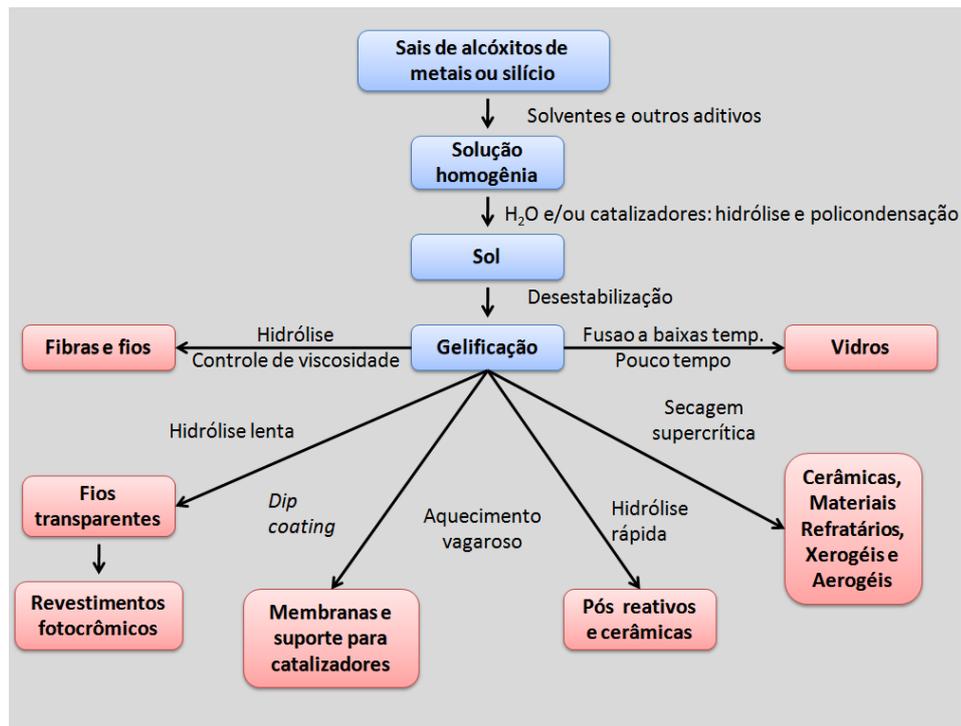


Figura 2.7 – Materiais obtidos através do processo sol-gel.

Fonte: Vilar (2007).

2.7 SÍLICA GEL

Os primeiros géis de sílica foram mencionados por Graham em 1861 (BERGNA e ROBERTS, 2006). A sílica gel é um polímero inorgânico e amorfo formado pela condensação dos tetraedros de silicato, utilizando o oxigênio como ponte de ligação, dando origem às ligações siloxanas (Si-O-Si) e partículas nanométricas (CHAVES, 2008).

Os grupos siloxanos, Si-O-Si, estão em seu interior e na superfície há uma vasta população de grupos silanóis, Si-OH. A química da superfície da sílica depende da quantidade de grupos -OH ou -OM. Quando a superfície da sílica é desidratada, a química dos siloxanos que ainda restam é muito diferente de quando a superfície estava hidratada. A superfície de sílica precipitada tem aproximadamente 4,6 grupos silanol por nm^2 e a sílica gel tem 5,5 grupos silanol por nm^2 , enquanto o fumo de sílica, por exemplo, tem 2,5 a 3,5 (BERGNA e ROBERTS, 2006).

As condições do processo durante a formação do gel e a “lavagem” definem o tamanho dos poros. Nesse caso, os géis de sílica apresentam normalmente mesoporos (2,50 nm). Dependendo do grau de tensão de superfície do solvente, a pressão capilar pode ser superada durante o encolhimento do gel. Além da natureza do líquido, a velocidade da secagem é o fator que influencia o grau de encolhimento (BERGNA e ROBERTS, 2006). Dependendo da forma como a água é retirada do gel, o produto final tem características diferentes.

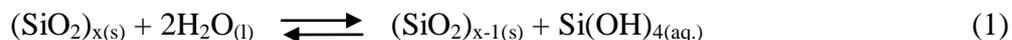
O xerogel é o gel do qual a água foi retirada, a estrutura foi comprimida e a porosidade reduzida pelas forças de tensão de superfície quando o líquido é retirado. O aerogel é um tipo especial de xerogel do qual o líquido foi afastado de tal modo que previna qualquer colapso ou mude a estrutura devido ao afastamento do líquido. No aquagel os poros da sílica estão preenchidos por fase aquosa. A sílica em pó pode consistir em grânulos pequenos de gel de sílica ou de agregados de partículas unidas em redes extremamente fracas. Teoricamente, um pó de sílica poderia consistir em partículas de sílica separadas, entretanto, quando o diâmetro de partícula for menor que 100 nm, as partículas se aderem espontaneamente em agregados soltos. Porém, quando as partículas discretas são muito maiores (5000 - 50000 nm), as forças aderentes se tornam tão baixas que as partículas não atraem umas às outras. Deve-se ressaltar que não há certeza se as últimas partículas de sílica estão suficientemente separadas de forma que os poros entre elas sejam acessíveis para o cálculo da área superficial. Porém, assume-se que os poros dos géis secos são tais que, a superfície é geralmente acessível durante o ensaio (ILER, 1976).

2.7.1 Formação da sílica gel

Com base nos estudos realizados por Iler (1976), Chaves, (2008) e Kalapathy *et al.* (1999, 2000a, 2002), o processo de formação do gel, suas características e fatores que governam o fenômeno podem ser discutidos, como a seguir.

Sabe-se que a sílica amorfa aumenta a solubilidade em solução de pH maior que 10. Logo, é possível solubilizar a sílica amorfa contida na cinza da casca de arroz, quando esta é colocada em contato com uma solução de hidróxido de sódio com pH maior que 10. Assim, a sílica amorfa dissolve-se e forma silicato solúvel, correspondendo a uma solubilidade de 876 mg/l

(ALEXANDER *et al.*, 1954 *apud* CHAVES, 2008). A sílica, quando solubilizada, apresenta-se na forma monomérica do ácido silícico Si(OH)_4 , conforme a Equação 1.



Quando o silicato de sódio é acidificado, forma-se uma solução supersaturada de monômeros de Si(OH)_4 , Equação 2.



A sílica gel é formada durante a gelificação de uma solução de ácido silícico, pois esta aumenta em viscosidade e finalmente forma o gel, mediante um processo de polimerização - processo de união de várias moléculas para formar uma nova molécula mais pesada - sendo dividida em três fases:

- i. Polimerização de monômero para formar partículas;
- ii. Crescimento de partículas;
- iii. União de partículas em cadeias ramificadas que formam redes que se estendem pela solução, aumentando a viscosidade com conseqüente formação de um gel (Figura 2.8).

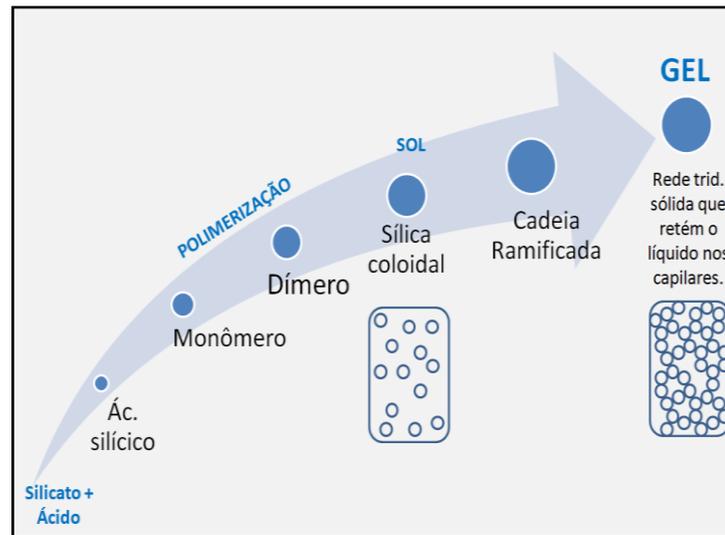
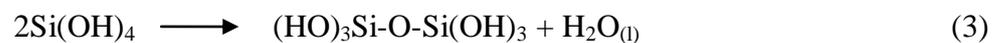


Figura 2.8 – Processo de formação do gel.

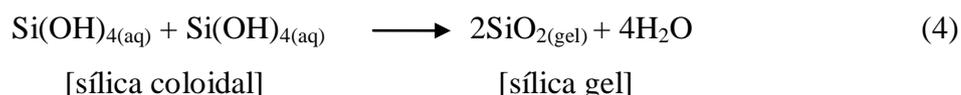
Durante os primeiros instantes em que o silicato (Na_2SiO_3) entra em contato com o ácido (HCl), ocorre a formação de ácido silícico ($\text{Si}[\text{OH}]_2$). O ácido silícico em soluções com concentrações menores que 2 mmol/l permanece como monômero. Já em soluções concentradas é termodinamicamente instável, tendendo a polimerizar e formar ácido polissilícico de baixo peso molecular, que evolui até a formação de partículas coloidais.

As partículas coloidais iniciam sua formação com a condensação de um monômero, formando um dímero em seguida. Esta estrutura continua o processo de condensação através das hidroxilas, com a formação das ligações siloxanas (Si-O-Si), até atingir o tamanho de uma partícula coloidal, descrita pela Equação a seguir:



O termo "sílica coloidal" neste caso é aplicado a dispersões estáveis ou sóis de partículas discretas de sílica amorfa. O sol é uma dispersão estável de partículas coloidais sólidas em um líquido. Estável, neste caso, significa que as partículas sólidas não se aglomeram a uma taxa significativa. Se o líquido for água, a dispersão é conhecida como um aquasol ou hidrosol. Se o líquido for um solvente orgânico, a dispersão é chamada um organosol (BERGNA e ROBERTS, 2006).

O sol, caso não esteja em condições estabilizadas, sofre um processo de agregação, onde as partículas coloidais se ligam e formam cadeias ramificadas, resultando em uma rede tridimensional sólida que retém o líquido nos capilares - o gel. A Equação a seguir ilustra esse processo.



À medida que a condensação avança, redes tridimensionais de siloxano (Si-O-Si) são formadas e as partículas crescem, de modo que, a viscosidade do meio reacional aumenta resultando em um gel denominado hidrogel ou alcogel (se o solvente utilizado for álcool). O aumento do teor de água favorece a formação de grupos silanóis em relação a grupos Si-O-Si (BRAMBILLA, 2007).

Durante a transformação do sol em gel, a viscosidade do material, primeiramente, sofre um discreto aumento que, em seguida passa por uma súbita aceleração até que a solidificação acontece no que se denomina o “ponto de gel”. Neste ponto, o menisco da amostra não se movimenta quando o recipiente é inclinado (ILER, 1976).

O processo de formação do sol se encerra quando as partículas atingem um tamanho macroscópico. Como não há uma energia que pode ser mensurada, não é possível definir com precisão o ponto onde as partículas do sol mudam da forma líquida para o gel elástico (HENCH e WEST, 1990).

O ponto de gel não indica a conclusão de formação da estrutura do gel. O sol restante, em algumas regiões, continua se solidificando. Durante este período, o gel começa a encolher, havendo a contração da rede e o aparecimento de água (envelhecimento do gel). Uma maneira qualitativa para a determinação do ponto de gelificação é virar de “boca para baixo” o recipiente de reação que contém o sol. Deve-se ressaltar que antes do ponto de gelificação, o líquido poderá escoar para fora do recipiente e, após o ponto de gelificação, todo o líquido é retido no corpo do gel e, então, não deverá escoar para fora do recipiente (SCHUBEST e HUSING, 2005 *apud* BRAMBILLA, 2007).

O gel pode ser seco para fins específicos, onde a presença da água não é adequada. Assim, durante a secagem, a contração é acompanhada pela reação de polimerização que continua dentro da rede do gel, e o fenômeno é governado pela tensão superficial líquido-vapor. A secagem lenta reduz o gradiente de tensão e por sua vez, a substituição de água por álcool reduz a tensão superficial durante a evaporação da água (BERGNA e ROBERTS, 2006).

No primeiro estágio da secagem, o gel se retrai devido à perda de líquido por evaporação e a interface líquido-vapor continua na superfície externa do gel. No segundo estágio, o gel está suficientemente rígido e não mais retrai e a interface líquido-vapor retorna para o interior do gel. No terceiro estágio, o líquido que está em cavidades isoladas pode sair por difusão gasosa (BRAMBILLA, 2007).

2.7.2 Fatores que influenciam nas propriedades do gel

Os principais fatores que influenciam a preparação da sílica gel são: pH, temperatura, presença de eletrólitos, concentração de SiO_2 e tamanho de partícula do sol. O pH afeta o tamanho para o qual as partículas crescem, principalmente antes da formação do gel, já que a união das partículas ocorre quando a carga de suas superfícies está baixa. Entre valores de pH 5 e 7 a aglomeração é maior. As partículas menores são formadas em pHs menores que 6. No pH 2 as cargas das superfícies são iguais e a aglutinação não ocorre (ponto isoelétrico).

Alguns eletrólitos, como sódio, cloro e amônia, conduzem à precipitação em lugar de gelificação; outros, como a amônia, afetam a taxa de gelificação, bem como o tamanho e a geometria de empacotamento das partículas. Quanto maior a concentração de SiO_2 , menor a distância entre as partículas e, portanto, mais rápida a gelificação. A taxa de condensação e tempo de formação do gel são inversamente proporcionais ao quadrado da concentração de sílica e influenciada pelo pH e agentes coagulantes (íons sódio e cloro).

O aumento da temperatura intensifica os choques entre as partículas. Logo, o tamanho das partículas do sol também aumenta. Uma secagem lenta pode proporcionar a reorientação das partículas do gel. A secagem em câmara úmida para pH baixo aumenta a superfície específica

e a porosidade. Para pH neutro é recomendado a secagem em microondas. Para pH elevado a secagem no microondas e na estufa aumentam a porosidade.

2.7.3 Emprego de sílica gel

O crescimento e a necessidade de novas tecnologias chamaram a atenção de cientistas de diferentes áreas para o estudo de formação e de caracterização da sílica coloidal. O fato de ser térmica, mecânica e quimicamente estável, conservando sua estrutura, mesmo quando submetida a altas condições de temperatura e pressão, além do fato de prestar grande resistência ao meio reacional, podendo ser regenerada para uso futuro, torna a sílica gel um polímero inorgânico largamente aplicado à química de superfície. Outra propriedade que concede à sílica extenso emprego é a grande área superficial dessa matriz inorgânica, sendo a porosidade uma propriedade importante para o direcionamento de seu emprego (BERGNA e ROBERTS, 2006; GERMANO, 2008).

Ferreira (2005) desenvolveu um processo de obtenção de filme polimérico a partir de silicato de sódio feito da extração química da cinza da casca de arroz. As cinzas restantes do processo foram avaliadas para o emprego como adsorventes.

Chaves (2008) preparou uma sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz com capacidade adsorvente de íons, modificando a superfície da partícula e utilizando o processo hidrotérmico para a obtenção da sílica gel. Neste estudo, uma sílica xerogel mesoporosa foi obtida e o processo foi considerado de baixa energia elétrica e térmica.

Prado (2005) estudou a aplicação e a modificação química de sílica gel obtida da areia, para a obtenção de um híbrido inorgânico-orgânico capaz de remover metais pesados de água. Airoidi e Farias (2000) utilizaram sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais.

Alguns outros campos de aplicação de sílica gel são listados abaixo, conforme Bergna e Roberts (2006) e Vail (1952) *apud* Gribler (2007):

- ✓ Isolamento: géis que contém 5 % de sílica por volume e o restante de ar são excelentes isolantes sonoros e térmicos;
- ✓ Dessecante: absorve a umidade do ambiente, apresentando vantagens em relação a outros dessecantes pelo fato da sílica gel continuar sólida, após atingir seu limite de capacidade de absorver a água;
- ✓ Sorvente: em cromatografia, no processo no qual acontece a separação dos constituintes de uma solução que passa por uma coluna empacotada, por adsorção seletiva, a sílica gel geralmente é utilizada. A presença de sílica gel em fios, fitas, filamentos, filmes feitos a base de acetato de celulose ou de outros derivados orgânicos de celulose tornou possível a pintura com tintas que não tem afinidade natural com derivados de celulose;
- ✓ Preenchimento: reforço para borrachas naturais e sintéticas, veículo para fungicidas, inseticidas e para uma variedade de preparações medicinais;
- ✓ Farmacêuticos: como veículo em pastas de dente e preparações farmacêuticas de cosméticos, pomadas, etc.;
- ✓ Meio de cultura: sílica gel pode dar suporte ao desenvolvimento de culturas de fungos, bactérias e plantas;
- ✓ Catálise: a superfície da sílica gel pode ser alterada substancialmente, geralmente por pequenas quantidades de outros componentes co-precipitados ou depositados após o material silicoso assumir forma sólida. A alteração dessa superfície se dá principalmente para produzir efeitos catalíticos;
- ✓ Indústria alimentícia: agente anti-aglomerante em pós de sucos de frutas, açúcares, etc.

Outros autores (WAGNER e HOCHSCH, 1994; SKARP e SARKAR, 2001; GREENWOOD *et al.*, 2002) citados por Bergna e Roberts (2006), fizeram uso de sóis de sílica em concretos. Nesses estudos, partículas coloidais com 15 nm de diâmetro proporcionaram aumento de resistência à compressão de 36% nos primeiros 7 dias. Adições de 0,15 a 0,20% de sílica, em relação à massa de concreto, proporcionaram um aumento de 30% da resistência à compressão com 1 dia de idade e 15% de aumento aos 28 dias. Além do aumento de resistência mecânica, o uso de sílica possibilitou maior resistência aos sulfatos e redução da permeabilidade de íons cloreto. Dois sóis também foram ensaiados: um com superfície específica de 400 m²/g, 24 % de sólidos e partículas com 35 nm; e outro sol com 80 m²/g, 50 % de sólidos e partículas com 45 nm.

Sobolev e Gutierrez (2005) *apud* Gleize (2007) consideram que os efeitos positivos das nanopartículas na microestrutura e propriedades dos materiais cimentícios podem ser explicados pelo aumento da viscosidade da fase líquida, redução da segregação e aumento da trabalhabilidade, preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento (efeito *filler*) e aceleração da hidratação do cimento, favorecendo a formação de pequenos cristais de hidróxido de cálcio e aglomerados de C-S-H. Os autores ainda afirmam que as nanopartículas melhoram a microestrutura da zona interfacial de transição, resultando em uma melhor ligação entre agregados e pasta de cimento. Assim, essa melhoria geral da microestrutura aumenta a tenacidade, resistência ao cisalhamento, tração e flexão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS DE ENSAIO

O programa experimental realizado na presente pesquisa foi organizado de forma a alcançar o objetivo de avaliar o desempenho da sílica gel em matriz de cimento Portland. Os parâmetros de extração da sílica gel das cinzas da casca de arroz foram inicialmente estudados com o emprego de uma cinza obtida através de queima controlada em laboratório. Com os parâmetros já estipulados, continuou-se a extração com uma cinza gerada após a queima da casca em uma caldeira de uma unidade industrial.

3.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Os parâmetros de extração da sílica gel das cinzas da casca de arroz foram estudados com emprego de um carvão obtido através de queima em quantidade de oxigênio limitada (processo de carbonização) em laboratório e serão primeiramente apresentados. Com os parâmetros já estipulados, continuou-se a extração com uma cinza gerada após a queima da casca em uma caldeira de uma unidade industrial (processo de combustão). As diferenças com relação à estrutura dos géis obtidos foram superadas com uma pré-homogeneização destes, antes da aplicação nas pastas. Esta etapa foi executada desta forma devido a alguns imprevistos ao longo da pesquisa e pode ser melhor compreendida através da Figura 3.1.

3.1.1. Carvão da casca de arroz utilizada no estudo do processo Sol-gel

Para produção do carvão utilizado para a determinação dos parâmetros de extração da sílica gel, cascas de arroz foram coletadas em empresas beneficiadoras de arroz do estado de Roraima (Figura 3.2). Em Manaus, o material foi conduzido ao Instituto de Pesquisas do Amazonas (INPA), onde foram realizados os ensaios para o cálculo do rendimento de carvão e teor de cinzas.

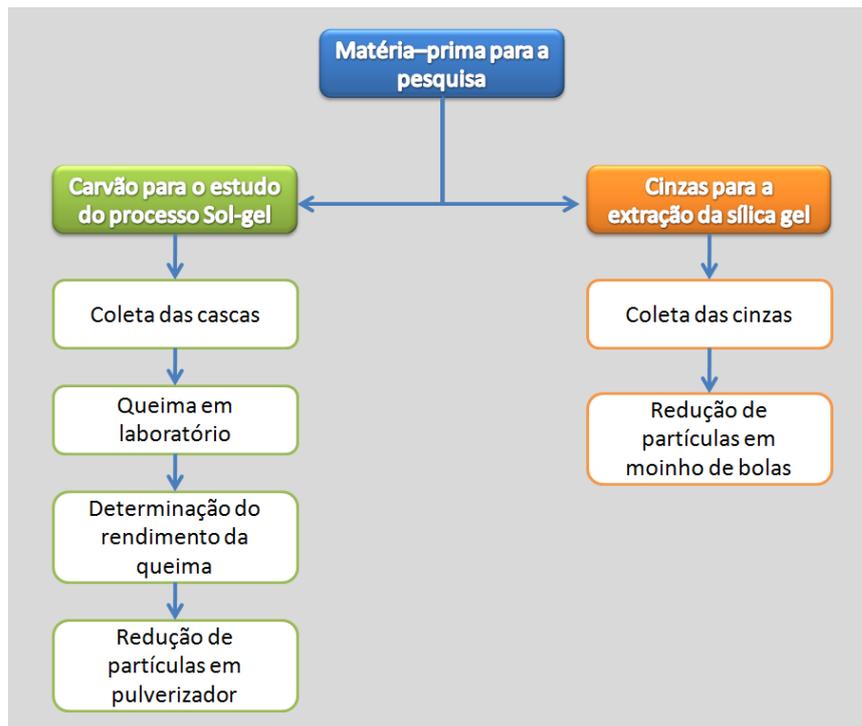


Figura 3.1 – Aquisição da matéria-prima para o cumprimento da pesquisa.



(a)



(b)

Figura 3.2 – Distribuição (a) e transporte (b) das cascas de arroz no estado de Roraima.

As temperaturas estipuladas para a queima foram: 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 e 800 °C. A queima foi iniciada com 400 °C porque esta é a temperatura média em que há decomposição de extrativos, celulose, hemicelulose e lignina. A temperatura superior foi definida de modo a evitar a cristalização da sílica na forma de cristobalita, como indicam os resultados obtidos por Della *et al.* (2001) e por Cordeiro (2006).

O processamento de um resíduo para sua reciclagem pode resultar em um aproveitamento de toda a sua massa. A carbonização, feita com retorta elétrica, gera subprodutos que precisam ser quantificados para qualificar a matéria processada, visto que estes precisam receber destinação apropriada. Logo, fez-se necessário a quantificação dos materiais gerados durante a queima da casca de arroz utilizada nesta pesquisa. De acordo com a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC (1982), o procedimento utilizado é descrito abaixo:

a) Teor de umidade

A determinação do teor de umidade é necessária, uma vez que, o rendimento de carvão nada mais é do que a porcentagem de carvão gerada após a queima, em relação à amostra de casca de arroz seca. A umidade foi determinada mediante a pesagem do material úmido e após secagem em estufa por 24 horas.

b) Carbonização

Os testes de carbonização foram realizados em retorta elétrica. O período de carbonização foi dividido em dois estágios: um de aquecimento, e outro onde a temperatura foi mantida constante. Durante todo o período de carbonização, a temperatura do forno foi controlada por um programador de temperatura ligado a um termopar.

As amostras, com cerca de 4,0 kg de cascas de arroz, foram colocadas dentro de um cadinho metálico, com isolamento feito com fio de amianto, como pode ser observado na Figura 3.3a e este cadinho, dentro da retorta elétrica, como mostra a Figura 3.3b. O aquecimento do cadinho foi feito através de resistências elétricas.

A Figura 3.4 mostra a canalização dos gases gerados durante a queima das cascas sendo canalizados por um tubo através da tampa do cadinho (1), em seguida, por um condensador de cobre refrigerando a água, onde somente os gases pesados condensam formando uma mistura de líquido pirolenhoso e alcatrão (licor). Praticamente toda a condensação ocorre no primeiro condensador, sendo o material condensado recolhido em um balão volumétrico de 12 litros (2). Os gases que não condensam foram queimados através de um “*flare*” (3).

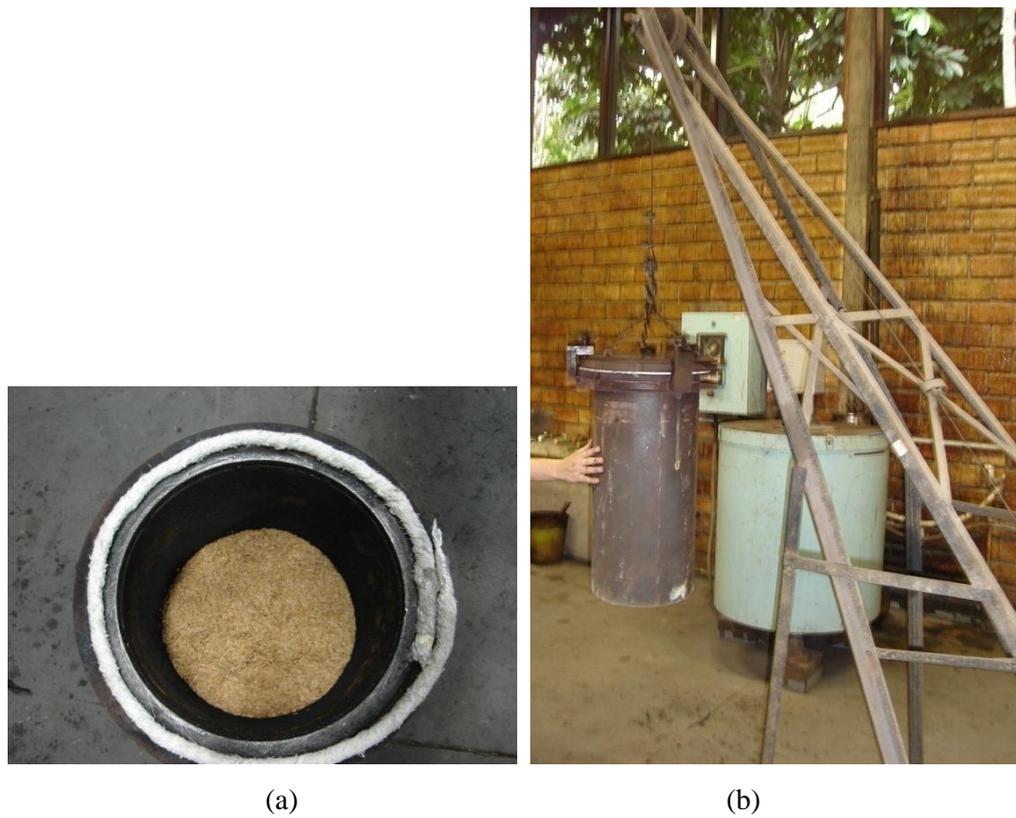


Figura 3.3 - Cascas de arroz no interior do cadinho com fio de amianto para isolamento (a), o qual é levado para dentro da retorta (b).



Figura 3.4 - Canalização dos gases pela tampa do cadinho (1) com condensação dos gases pesados (2) e queima dos gases leves (3).

Após cada carbonização, as massas do licor e do carvão foram obtidas para determinação dos rendimentos de carvão, licor pirolenhoso e gases não condensáveis, como descrito abaixo:

c) Cálculo do rendimento

A massa de gás gerada durante a carbonização da casca é obtida com a seguinte fórmula:

$$M_{\text{gás}} = M_{\text{cas}_s} - M_{\text{car}} - M_{\text{pi}} \quad (5)$$

Onde:

$M_{\text{gás}}$ = massa do gás gerado durante a carbonização;

M_{cas_s} = massa seca das cascas de arroz;

M_{car} = massa do carvão;

M_{pi} = massa do ácido pirolenhoso.

Os rendimentos são determinados através das equações definidas a seguir:

$$R_{\text{car}} (\%) = (M_{\text{car}} / M_{\text{cas}_s}) \times 100 \quad (6)$$

Rendimento de ácido pirolenhoso com a carbonização:

$$R_{\text{pi}} (\%) = (M_{\text{pi}} / M_{\text{cas}_s}) \times 100 \quad (7)$$

Rendimento de gás com a carbonização:

$$R_{\text{gás}} (\%) = (M_{\text{gás}} / M_{\text{cas}_s}) \times 100 \quad (8)$$

d) Teor de cinzas

Quanto maior o teor de cinzas da amostra, maior será a quantidade de material inorgânico presente e, conseqüentemente, o teor de sílica que poderá ser extraída. Logo, o teor das cinzas foi determinado conforme a ASTM 1102 (2001), que normaliza a determinação do teor de cinzas, expressa como porcentagem de resíduo que permanece depois da oxidação da madeira ou produtos de madeira (oxidação de 580 a 600 °C).

De acordo com a ASTM 1102 (2001) o teor de cinzas é determinado pelo resíduo após a combustão do carvão até peso constante, a 750 °C, utilizando-se a fórmula:

$$\text{Ash \%} = W_1/W_2 \times 100 \quad (9)$$

Sendo:

W_1 = massa do carvão seco na estufa a 100 °C por 1 hora;

W_2 = massa do carvão retirado da mufla, onde foi aquecido lentamente até 580 a 600 °C;

A variação do teor de cinzas é de 0,16 % a 0,84 %.

O carvão com maior rendimento foi pulverizado em um pulverizador de rotor Pulverisett 14, com anel de peneira com abertura de 0,5 mm (Figura 3.5). O manual do equipamento descreve como regra empírica que aproximadamente 2/3 do material pulverizado é menor que a metade do diâmetro dos furos



Figura 3.5 - Pulverizador para desintegração do carvão da casca de arroz.

3.1.2. Cinza da casca de arroz utilizada na extração da sílica gel

A cinza da casca de arroz utilizada na extração da sílica gel foi produzida pela Indústria de Beneficiamento de Arroz Urbano Agroindustrial, sediada no Município de Jaraguá do Sul, em Santa Catarina, a Figura 3.6 mostra a fachada da empresa e a caldeira a base de cascas de

arroz em funcionamento. As temperaturas de queima normalmente variam entre 600 °C e 850 °C. A geração média de cinza da casca de arroz é de cerca de 500 kg/h. Este material foi estudado por CORDEIRO (2006), que realizou um vasto estudo sobre a caracterização físico-química destas cinzas e seu emprego como aditivo mineral em pastas, argamassas e concretos de cimento Portland.

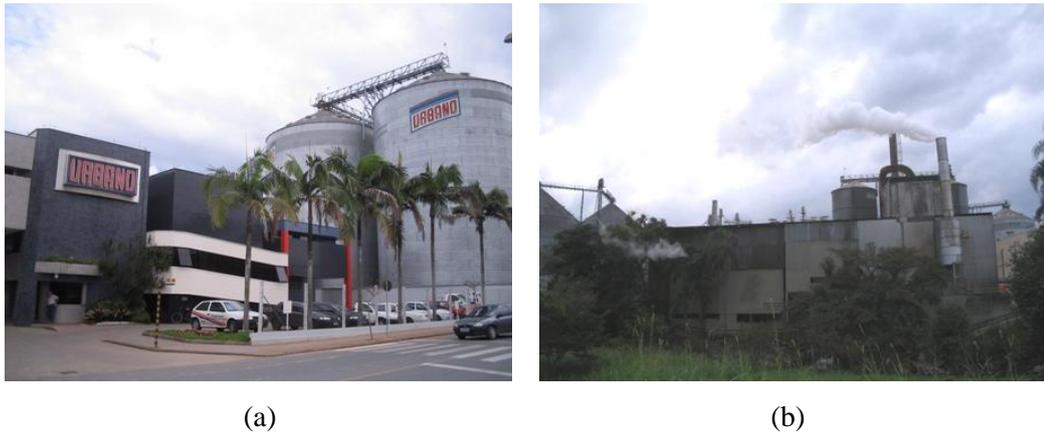


Figura 3.6 - Indústria de Beneficiamento de Arroz Urbano Agroindustrial (a) e caldeira a base de casca de arroz (b).

A moagem das cinzas foi realizada em moinho de bolas rotativo (Figura 3.7) do Laboratório de Metalurgia da COPPE/UFRJ. O moinho utilizado possui carcaça cilíndrica de porcelana (diâmetro interno de 24 cm) que gira sobre roletes e volume de 10 litros. Empregaram-se 2,5 litros de cinza por batelada e 5 litros de corpos moedores de alumina, com diâmetros de 10 mm, 15 mm, 20 mm e 30 mm, em proporções iguais. A rotação do moinho foi de 35 rpm (40% da velocidade crítica) e os tempos de moagem de 30 min, 60 min, 120 min e 240 min.

A moagem das cinzas é necessária para aumentar a área de contato com os reagentes durante o tratamento químico. Porém, se as partículas ficarem muito pequenas, o tempo de filtragem das amostras fica maior, sendo necessário, às vezes, a troca dos filtros durante o processo. O tempo de moagem escolhido para a cominuição das cinzas da casca de arroz foi 30 minutos. Com este tempo de moagem foi possível diminuir as partículas sem causar problemas durante a filtragem do material.



(a)

(b)

Figura 3.7 – Cinzas da casca de arroz e corpos moedores dentro da carcaça de porcelana (a) e moinho em cima dos roletes para início da rotação (b).

3.2 CIMENTO

O cimento usado na presente pesquisa foi o Cimento Portland Comum - CP I, que não tem adições minerais. Desta forma, o efeito da substituição parcial de cimento por sílica gel pode ser qualificado, de maneira mais precisa, no que diz respeito a sua reatividade. Todo o cimento empregado foi proveniente de um único lote de produção.

A composição química, em termos de óxidos, a composição potencial de Bogue e as características físicas do Cimento Portland empregado são elencados nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. Estes dados foram fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3.1 – Análise química do cimento Portland.

Composto	Composição (%, em massa)
SiO ₂	20,11
Al ₂ O ₃	5,46
Fe ₂ O ₃	2,67
CaO	64,35
MgO	1,19
SO ₃	2,99
Perda ao fogo	2,98
Res. Ins.	1,49
Eq. Alcalino	0,66

Tabela 3.2 – Compostos do cimento Portland.

Composto	Composição (%, em massa)
C ₃ S	60,09
C ₂ S	12,35
C ₃ A	9,94
C ₄ AF	8,14

Tabela 3.3 – Características físicas do Cimento Portland.

Finura # 90 µm (%)		98,00
Finura # 45 µm (%)		80,12
Blaine (cm ² /g)		3338
Tempo de pega (minuto)	início	85
	fim	140
Resistência a compressão (MPa)	3 dias	24,01
	7 dias	33,87
	28 dias	41,45

A análise de distribuição a laser baseia-se no princípio (difração Fraunhofer) de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas (DAL MOLIN, 2007). Neste método, um conjunto de lentes, detectores foto-elétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da energia espalhada e transformá-la em distribuição volumétrica das partículas, assumindo-se, a princípio, que as partículas têm formato esférico (RAWLE, 2002 *apud* FLORÊNCIO, 2006).

A análise foi feita via úmida, para facilitar a separação das partículas no meio, empregou-se desaglomeração física por meio de agitação por bomba e/ou por ultra-som, sem que houvesse

a quebra de partículas. Os ensaios com as amostras de cimento e cinzas foram realizados via analisador de partículas a laser (Malvern Mastersizer) no Laboratório de Estruturas – LabEst (COPPE/UFRJ) e foram conduzidos com lente 100 (0,5 – 180 μm). Álcool etílico absoluto P.A. foi usado como meio suspensor para o cimento, e água deionizada para as cinzas da casca de arroz, juntamente com ultra-som, durante 60 segundos (Figura 3.8). A quantidade de material em solução foi determinada de forma que a obscuração, medida pelo analisador, apresentasse valor entre 20% e 25%. Os ensaios de: Espectroscopia por Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDS) e Teor de cinzas (somente para as cinzas da casca de arroz), também foram realizados para o cimento e para as cinzas, nos mesmos equipamentos descritos na caracterização da sílica gel.



Figura 3.8 – Granulômetro a laser.

3.3 ÁGUA

A água utilizada na confecção das pastas foi proveniente do sistema de abastecimento da cidade do Rio de Janeiro e sofreu um processo de deionização. Todas as soluções foram preparadas em água deionizada e destilada.

3.4 ADITIVO

O Glenium 51 foi o aditivo químico superplastificante empregado na dosagem das pastas. As principais características do aditivo encontram-se descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Características físicas do Cimento Portland*.

Função	Superplastificante
Base química	Policarboxilatos
Aspecto	Líquido viscoso
Cor	Bege
Densidade	1,072 g/cm ³
Teor de Sólidos médio	31,2 %

* Dados fornecidos pelo fabricante.

3.5 REAGENTES

Os três reagentes utilizados nesta pesquisa foram de grau analítico (p.a.) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio, sendo estes:

- ✓ Ácido Clorídrico – Fórmula molecular: HCl;
- ✓ Hidróxido de Sódio – Fórmula molecular: NaOH.
- ✓ Álcool etílico – Fórmula molecular: CH₃CH₂OH.

3.6 EXTRAÇÃO DE SILICA GEL

O estudo dos parâmetros de extração foi realizado com amostra de casca de arroz que apresentou o maior teor de cinzas (carvão produzido a 800 °C). Os procedimentos de extração foram realizados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas – UFAM. Nesta etapa, foram feitos géis com diferentes quantidades de

carvão, de água e de hidróxido de cálcio. Foram observadas quais quantidades destes materiais produziam sílica em forma de gel em maior quantidade. Desta forma, o tempo de produção de sílica gel foi reduzido.

O método utilizado para a extração da sílica gel consiste basicamente em três etapas: limpeza do carvão, extração da sílica em forma de silicato de sódio e formação do gel com a diminuição do pH do silicato de sódio, conforme a Figura 3.9. Este método foi baseado no método hidrotérmico desenvolvido por Kalapathy (2002).

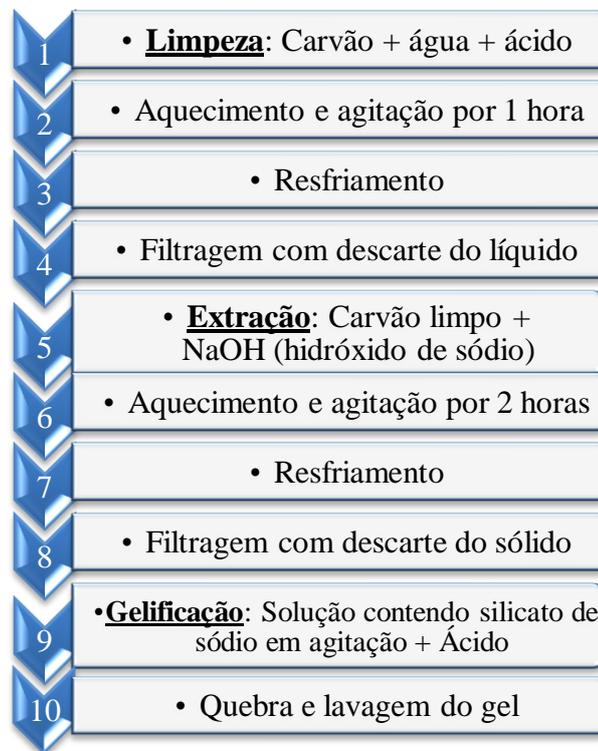


Figura 3.9 – Processo de extração de sílica gel.

Toda a água utilizada no processo de fabricação da sílica gel foi destilada e, posteriormente, deionizada antes de seu emprego, para que impurezas não fossem adsorvidas pela sílica e o processo de gelificação não sofresse interferência de cargas exteriores ao fenômeno. Define-se água destilada, como a água que passa pelo processo de destilação. Ela é aquecida até a forma de vapor, passa por um tubo condensador e volta à forma líquida (destilada). Contém unicamente moléculas de água (constituídas pelos elementos oxigênio e hidrogênio). Apesar de ser normalmente considerada uma substância pura, toda a água que esteja em contato com

a atmosfera irá absorver dióxido de carbono, entre outros. Utilizou-se aparelho de purificação Milli-Q Milli-Pore® para a obtenção da água destilada (Figura 3.10a).

Na produção de água deionizada, deve-se passar a água a tratar por uma coluna com grãos de resina de troca iônica. Com isso, a água tem sua carga elétrica neutralizada pela remoção ou adição de elétrons. No caso das resinas de troca catiônica, esta trocará seus íons hidrogênio (H^+) por contaminantes catiônicos, como os cátions (cálcio, magnésio, ferro, alumínio, manganês, cobre, zinco, cromo, níquel e outros cátions metálicos e cátions diversos). As resinas aniônicas trocam seus íons hidroxila (OH^-) pelos contaminantes aniônicos (clorato, clorito, cloreto, sulfato, sulfito, sulfeto, nitrato, nitrito, fosfato, fluoreto e outros ânions, além da sílica). As resinas de troca iônica são polímeros orgânicos geralmente sulfonados e derivados do estireno e do divinilbenzeno, sob a forma de pequenas partículas geralmente esféricas (com diâmetro menor que 0,5 mm). A pureza da água na saída do processo pode ser determinada pela medição de sua condutividade elétrica, que sempre será reduzida de acordo com a eficiência da purificação. Utilizou-se o deionizador, mostrado na Figura 3.10b, para a obtenção da água deionizada.

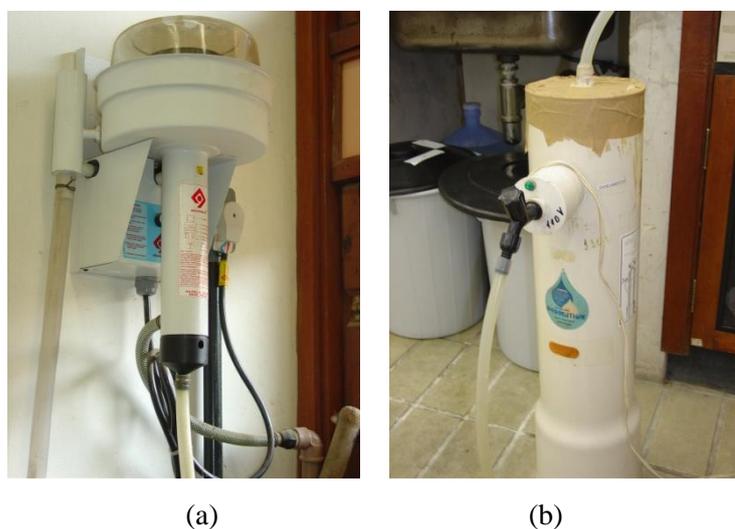


Figura 3.10 - Destilador de água (a) e deionizador de água (b).

Para as etapas 1 e 9 do processo de extração de sílica gel, vide Figura 3.9, empregou-se ácido clorídrico (HCl). Isto devido aos estudos realizados por Liou *et al* (1997), que avaliaram os efeitos do tratamento das cascas de arroz com diferentes ácidos sobre a pureza da sílica obtida. Neste estudo foram avaliados: o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido

fosfórico (H_3PO_4) e foi observado que o HCl promoveu maior remoção dos metais presentes como impurezas.

A manipulação do ácido, no presente trabalho, foi feita dentro de equipamento de proteção coletiva para manipulação de agentes químicos (capela), sendo as emissões geradas pelo ácido canalizadas por exaustor para fora do laboratório (Figura 3.11a). Toda a vidraria, frascos de armazenamento e outros materiais utilizados no processo foram desmineralizados com solução de ácido clorídrico 20% v/v, seguida de lavagem com água deionizada.

Para promover o aquecimento e agitação constantes das amostras descritos nas etapas 2 e 6 (Figura 3.9) foram utilizados conjuntamente: aquecedores e agitadores magnéticos, barrinhas magnéticas de 5 cm de comprimento e vidro de erlenmeyer (Figura 3.11b). As amostras foram aquecidas até a fervura, o que ocorria em torno de 90 °C. A agitação foi feita de forma vigorosa, não permitindo, porém que, a amostra fosse expelida do recipiente.

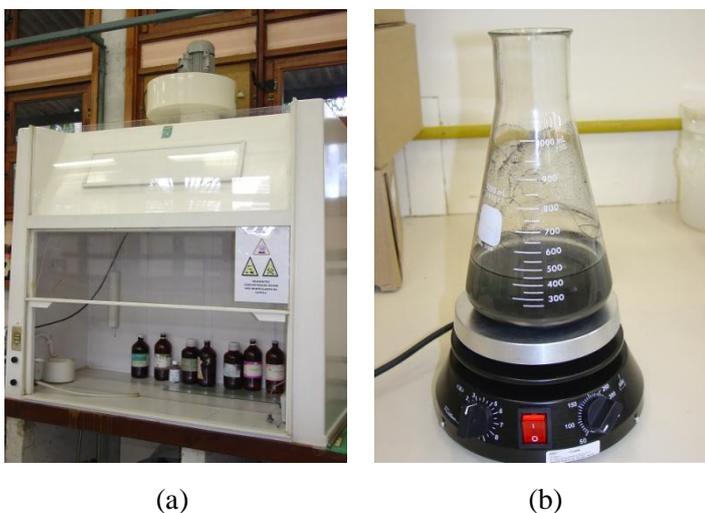


Figura 3.11 - Capela química para manipulação de ácidos (a) com amostra de carvão em processo de limpeza sobre agitador magnético (b).

Os resfriamentos citados nas etapas 3 e 7 do processo de extração de sílica gel, vide figura 3.9, foram alcançados deixando-se a amostra em temperatura ambiente.

Para as filtrações mencionadas nas etapas 4 e 8 utilizou-se: papel de filtro Whatmann nº 41, funil de porcelana, rolha, kitassato 1 (para coleta do material passante pelo filtro), mangueira

(para conectar os kitassatos entre si e com a bomba), kitassato 2 (para reter e evitar estrada de líquido no interior da bomba) e bomba a vácuo.

A Figura 3.12 mostra o esquema para a filtração das amostras e a Figura 3.13 a realização da primeira filtração com descarte da solução ácida (a) e a segunda etapa de filtração com descarte da parte sólida e retenção do silicato de sódio (b).

A formação do gel, ou gelificação, foi obtida com a diminuição do pH da solução de silicato de sódio em agitação constante (pH alcalino) para pH neutro ou ácido (pH do gel) (Figura 3.14).

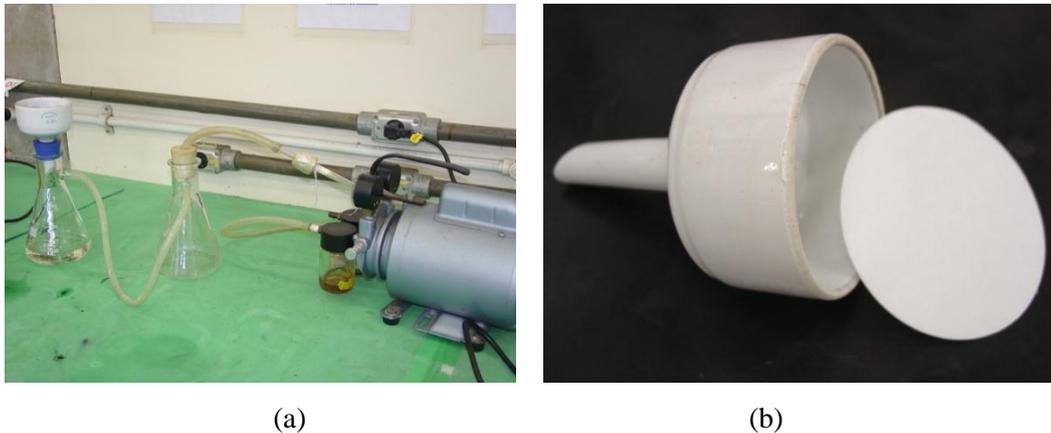


Figura 3.12 - Esquema de filtração das amostras (a) com funil de porcelana e papel de filtro Whatmann nº 41 de 9 cm de diâmetro (b).

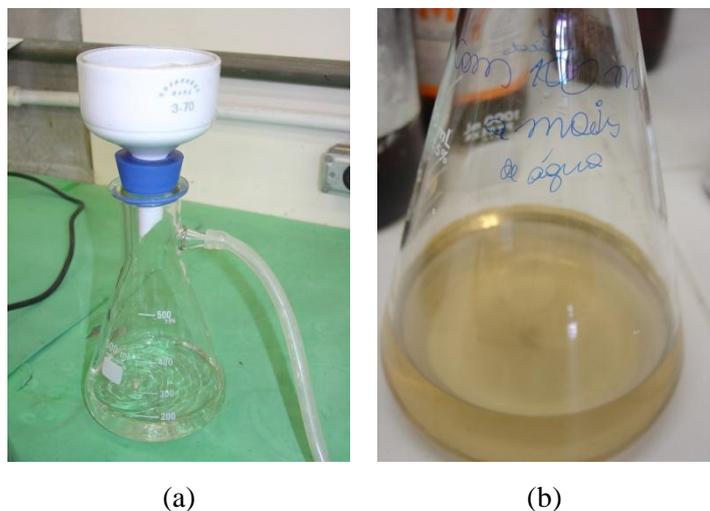


Figura 3.13 - Primeira filtração com descarte do líquido (a) e segunda filtração com descarte do sólido (b).

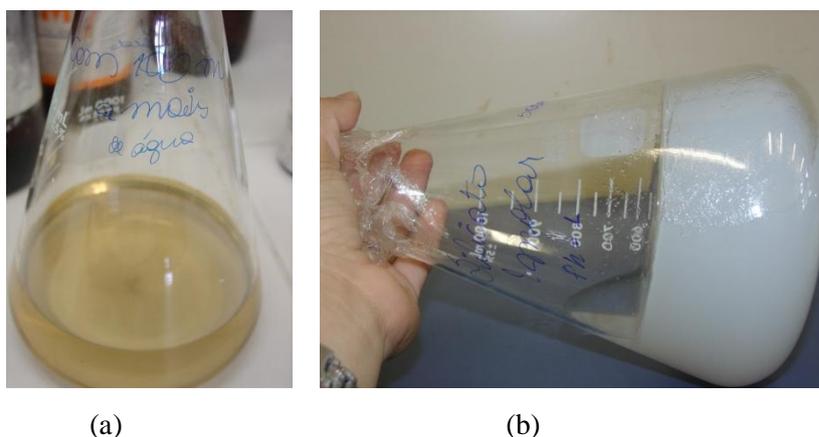


Figura 3.14 – Solução com silicato de sódio (a) e gel de sílica (b).

Na etapa 10 (Figura 3.9), a desintegração ou quebra do gel foi realizada com haste de vidro, como mostra a Figura 3.15a. A lavagem foi feita com o acréscimo de água destilada e agitação vigorosa. Em seguida, com a decantação do gel, a água em demasia foi descartada e trocada por mais água destilada, ver Figura 3.15b. Esta lavagem foi realizada seis vezes para cada amostra. Este processo teve por finalidade remover o sal da amostra. Assim, estipulou-se um total de seis lavagens para a remoção do NaCl, a confirmação da retirada completa do sal, foi feita com a realização do ensaio de difração de raios X. Depois da lavagem, o gel foi filtrado e armazenado (Figura 3.16a). O rendimento de sílica foi analisado mediante a determinação da massa do gel seco, após este gel ser colocado em estufa a 100 °C até que a condição de sua massa seja constante. A Figura 3.16b mostra a sílica gel após secagem em estufa.

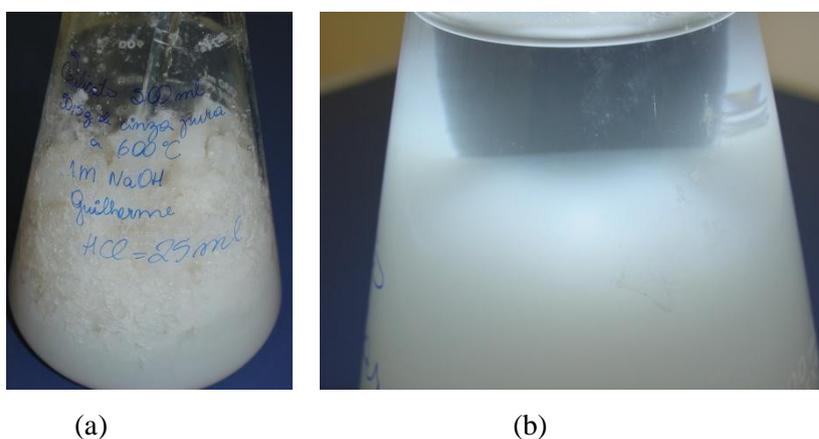


Figura 3.15 – Desintegração (a) e decantação (b) do gel durante a limpeza.

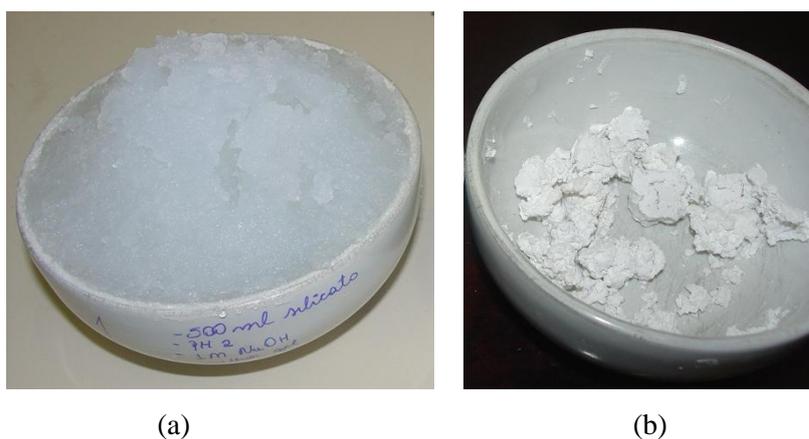


Figura 3.16 – Sílica gel antes da secagem (a) e o gel seco (xerogel) (b).

3.7 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL

3.7.1 Espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas. Modificações nas vibrações de uma molécula resultam de absorção de radiação infravermelha (PINTO, 2006). Os diversos grupos atômicos dão origem a bandas de absorção características, isto é, cada grupo absorve radiação em certa frequência, que variam de composto para composto.

A fim de se fazerem medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000 - 400 cm^{-1}), um gráfico pode ser construído, com “número de onda” em cm^{-1} no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical (DAL MOLIN, 2007).

O espectro de infravermelho é característico de cada composto orgânico, sendo caracterizado de acordo com o comprimento de onda ou, preferencialmente, a frequência, expressa em número de onda (cm^{-1}). O espectro de infravermelho ajuda a revelar a estrutura de um composto, já que nos indica os grupos que estão presentes ou ausentes na molécula. Por

exemplo, o grupo -OH dos alcoóis absorve radiação fortemente em $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$; o grupo >C=O das cetonas, a 1710 cm^{-1} ; o grupo $\text{-C}\equiv\text{N}$, a 2250 cm^{-1} ; o grupo -CH_3 , a 1450 e 1375 cm^{-1} (PINTO, 2006).

Neste estudo, a análise através do ensaio de infravermelho teve a finalidade de detectar a presença de etanol na sílica gel, pois o álcool foi empregado para diminuir o teor de umidade sem que o gel se transformasse em pó. É necessário ter certeza da total retirada do álcool da sílica, a fim de que ele não seja considerado nos cálculos de dosagem como se fosse água. O ensaio foi realizado com o equipamento PerkinElmer Precisely, Spectrum 100, FT-IR Spectrometer, pertencente ao Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ (Figura 3.17).



Figura 3.17 – Espectrômetro de Infravermelho.

Fonte: PEQ/COPPE (2009).

Portanto o gel foi colocado em estufa a $38\text{ }^{\circ}\text{C}$, com circulação de ar, até umidade de aproximadamente 600%. Em seguida, foi saturado com álcool etílico e colocado novamente na estufa, até que atinja uma umidade em torno de 300 % (teor necessário para a dosagem da pasta). Uma mistura com 300 mg de brometo de potássio, KBr (não absorve radiação infravermelha), previamente seco em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e 1 mg de sílica gel foi feita. Os dois materiais foram homogeneizados em almofariz de ágata, colocados no porta-amostra e conduzidos à prensa hidráulica, onde a moldagem de uma pastilha foi executada com força de 5 toneladas-força (Figuras 3.18). Duas partilhas foram moldadas, uma com gel de sílica sem etanol e outra com gel de sílica com etanol.

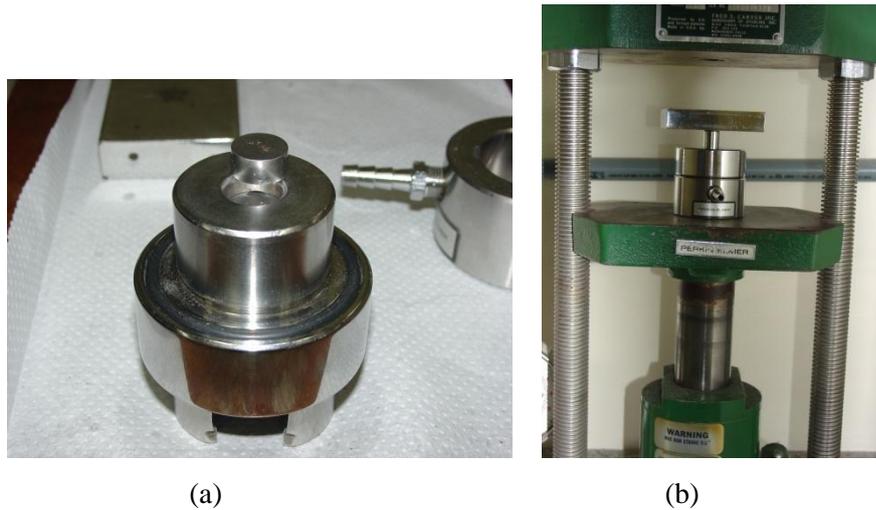


Figura 3.18 - Porta-amostra (a) e moldagem das partilhas (b).

3.7.2 Atividade pozolânica

A atividade pozolânica da sílica contida no gel foi determinada através do ensaio de Chapelle modificado (RAVERDY *et al.*, 1980). Neste ensaio a reatividade do material é determinada pela capacidade que ele tem de fixar a cal quando mantido em solução aquosa com óxido de cálcio.

O método consiste em manter em ebulição, durante 16 horas, uma mistura de 1 g de óxido de cálcio/1g de material pozolânico/água. O resultado é expresso pela quantidade de óxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico (mg CaO/g pozolana).

O ensaio de atividade química foi realizado no Laboratório de Química de Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). A amostra de sílica gel teve sua água quantificada pelo teor de umidade. Dessa forma, determinou-se quanto de gel (sílica e água) deveria ser acondicionado para que a amostra contivesse um grama de sílica (parte sólida) no seu interior. Assim, para um grama de sílica, o gel deveria pesar 4,26 gramas.

3.7.3 Massa específica

O método empregado para a determinação da massa específica do cimento e da sílica gel seca (xerogel) foi a picnometria a hélio, que consiste na determinação do volume de uma massa conhecida de amostra, por meio da alteração de pressão do gás em um volume calibrado. O ensaio foi realizado em um picnômetro a gás (hélio), modelo Accupyc da Micromeritics, do Laboratório de Estruturas – LabEst (COPPE/UFRJ) (Figura 3.19). As amostras foram previamente secas em estufa a 100 °C por 24 horas, e mantidas a 38 °C até o momento do ensaio.



Figura 3.19 – Picnômetro a gás (hélio).

3.7.4 Espectroscopia por fluorescência de raios X

O espectrômetro por fluorescência de raios-X é um instrumento que determina qualitativamente e quantitativamente os elementos químicos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da incidência de raios-X que excitam as camadas eletrônicas da amostra. Durante esta excitação, os elétrons transitam pelos orbitais e um fóton pode ser emitido do átomo. Essa luz fluorescente é característica de cada elemento de sua composição, pois, para cada elemento, teremos fótons de energia diferentes (BELMONTE, 2005). A técnica de fluorescência de raios-X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pós, etc.

O ensaio foi feito em equipamento EDX – 720 Energy Dispersive, X Ray Spectrometer, Shimadzu do LabEst (COPPE/UFRJ). O equipamento faz análises de sódio a urânio, possui tubo de Rh (ródio) e resfriamento com nitrogênio líquido (Figura 3.20). Para a determinação da composição química da sílica gel, as amostras (em pó) foram secas em estufa e prensadas com ácido bórico para formação de um disco.



Figura 3.20 – Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.

3.7.5 Granulometria a laser

O ensaio foi realizado no Analisador de Tamanho de Partícula Zetasizer Nano Series Nano ZS, Malvern do Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ, equipamento que detecta com precisão partículas com tamanho inferior a 1 μm . A sílica gel foi diluída em água deionizada até que os aglutinados de sílica se dispersassem. Posteriormente, colocou-se o material no porta-amostra prismático. O nível de amostra foi medido no gabarito afixado no próprio aparelho (Figura 3.21 e 3.22).

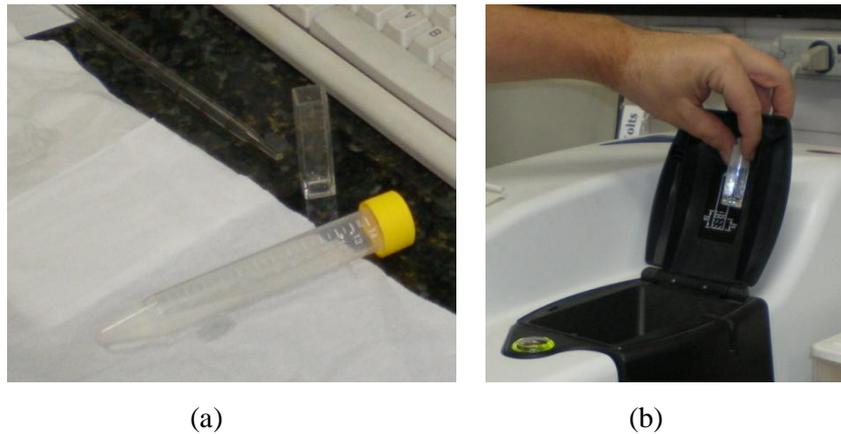


Figura 3.21 – Tubo Eppendorf para a desagregação do gel e porta-amostra prismático (a) para determinação da quantidade de amostra no gabarito (b).



Figura 3.22 – Amostra dentro do analisador de partícula.

3.7.6 Difração de raios X

Difração é o fenômeno que se produz quando ondas de qualquer natureza encontram obstáculos ou aberturas com dimensões próximas ao seu comprimento de ondas, e que se traduz por perturbações na propagação destas ondas (HALLIDAY, 1996).

De acordo com o Laboratório Avançado de Física da Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos – LAF (2008) os raios-X são radiações eletromagnéticas produzidas quando um feixe de elétrons colide contra um alvo, normalmente um ânodo maciço, sendo que a desaceleração dos elétrons traz como consequência a emissão de radiação (LAF, 2006) (Figura 3.23).

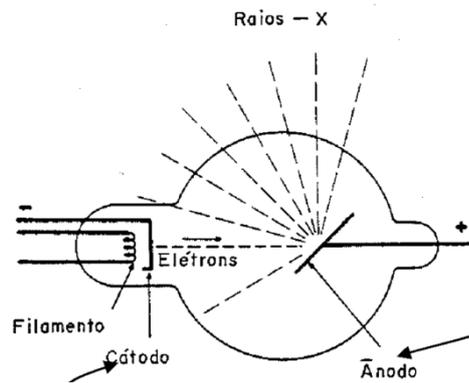


Figura 3.23 - Tubo de raios X esquemático.

Fonte: LAF (2006).

Na maioria dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Desta forma, ao incidir em um cristal, um feixe de raios X interage com os átomos presentes e sofre difração, (HALLIDAY, 1996). Em um material de estrutura cristalina, onde os átomos estão arrançados no espaço de maneira periódica, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 10), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam, que são característicos para cada fase cristalina (DAL MOLIN, 2007).

$$\lambda n = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (10)$$

Onde:

q: ordem de reflexão (numero inteiro);

λ : comprimento de ondas dos raios X incidentes;

d: distância interplanar;

θ : ângulo de difração.

A técnica da difração de raios-X consiste na incidência da radiação em uma amostra, e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. O feixe de radiação monocromática incide em uma amostra sólida, rotacionada de um ângulo θ , enquanto os raios difratados são coletados por um detector que se move de 2θ (Figura 3.24).

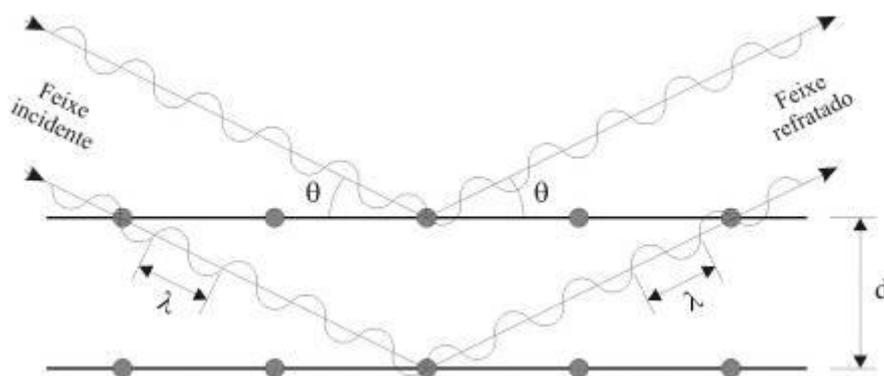


Figura 3.24 – Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg.

Fonte: Cordeiro (2006).

A intensidade do feixe difratado é normalmente expressa através de picos que se destacam da linha de base (*background*) e são registrados num espectro de intensidade pelo ângulo 2θ ou da distância interatômica d , constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal. Desta forma, o padrão difratométrico representa uma coleção de picos, reflexões individuais, cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico (OLIVEIRA, 2005). Amostras com fases cristalinas apresentam difratograma com picos definidos, e amostras que não contém em sua estrutura qualquer fase cristalina, são consideradas amorfas, tendo o seu difratograma em forma de uma curva com contorno suave (DAL MOLIN, 2007). Cada composto cristalino apresenta um difratograma característico, permitindo sua identificação através da comparação com padrão difratométrico das fases ou compostos individuais disponibilizados pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

A técnica de difração de raios-x foi empregada com o objetivo de detectar as fases cristalinas presentes na sílica gel ou sua ausência, e os elementos químicos presentes na amostra.

O equipamento utilizado nas análises de difração da amostra de sílica xerogel foi um difratômetro LabX XRD-6000 X-Ray Diffractometer, da marca Shimadzu, do laboratório de difração de raios X da Faculdade de Geologia da Universidade Federal do Amazonas – UFAM, com radiação monocromática de cobre, operando a 40 kV e 30 mA (Figura 3.25).

Para determinação das fases, foram realizadas varreduras com velocidade angular de $0,02^\circ$ por segundo e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 5° e 80° . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada pelo software Right Gonio System (Analysis & Spooler Program).

As amostras foram masseradas com o auxílio de almofariz de ágata. Em seguida, foram colocadas em porta-amostra de alumínio, com 20 mm de diâmetro e 2 mm de altura, e compactadas com o auxílio de uma placa de vidro, como pode ser observado na Figura 3.26.



Figura 3.25 - Aparelho de difração em funcionamento durante o ensaio.

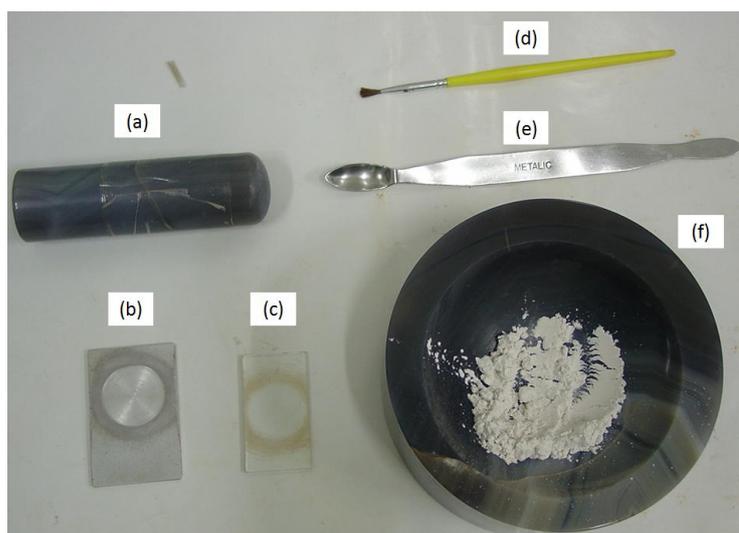


Figura 3.26 - Materiais utilizados na preparação da amostra para a difração de raios X: (a) bastão, (b) porta-amostra, (c) placa de vidro, (d) pincel para limpeza do porta-amostra, (e) espátula para a colocação da amostra e (f) base de ágata.

3.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante técnica utilizada na caracterização de materiais. Nestes ensaios, dentro de uma coluna de alto vácuo, no microscópio, um feixe de elétrons é gerado e focalizado sobre a amostra. Quando uma pequena região da amostra é atingida pelo feixe, são originados diferentes sinais, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e a emissão de raios X; isso ocorre porque o feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ a $6\ \mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e transformados em sinais elétricos, que captados corretamente, fornecem informações sobre a topografia da superfície, composição cristalográfica, entre outras (DAL MOLIN, 2007).

A imagem eletrônica de varredura representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. Elétrons secundários são partículas de baixa energia resultantes de uma colisão inelástica de elétrons primários do feixe emitido com elétrons da amostra. Seu registro possibilita a caracterização da topografia da amostra, com identificação do tamanho, forma e textura superficial. Já os

retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (SARKAR, 2001 *apud* CORDEIRO, 2006).

As análises para o presente estudo foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM – 6460LV, com detecção de imagens a partir de elétrons secundários e evaporadora de carbono CEDO 30, SYSTEM SIX de Termoelétron, do Instituto Nokia de Desenvolvimento Tecnológico – INDT.

As amostras, menores que um grama, foram aderidas ao porta-amostra com fita condutora adesiva e, em seguida, recobertas com filme de carbono. O porta-amostra foi fixado em um aparato metálico, sendo posteriormente acoplado na câmara de vácuo do MEV (Figuras 3.27 e 3.28). As análises da microestrutura de superfície, da sílica gel seca, foram realizadas como objetivo de avaliar a superfície da partícula, tamanhos, formas e outros aspectos físicos do material.



Figura 3.27 - Porta-amostras cilíndricos (a) e fixador metálico (b).

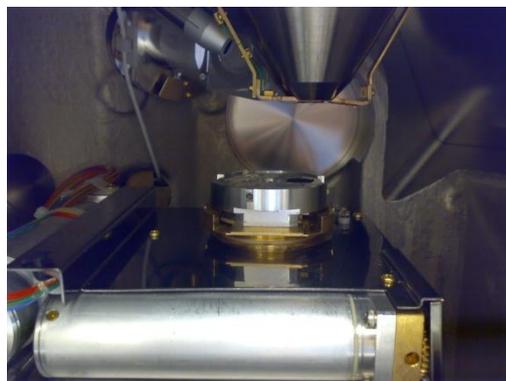


Figura 3.28 - Vista interna do aparelho MEV – câmara de vácuo.

3.7.8 Microscopia ótica

A observação de materiais utilizando a microscopia ótica, como uma extensão natural da observação a olho nu é empregada como uma forma de caracterização da morfologia da amostra. As imagens são capturadas por uma máquina fotográfica que esta acoplada ao microscópio.

A análise foi feita em Microscópio Stereo - Lupa, Modelo SZH10, Research Stereo do Instituto de Macromoléculas – IMA (COPPE/UFRJ). Após o gel ser colocado nas lamina de vidro, uma observação em toda a amostra foi feita, e em alguns pontos, fotografias foram tiradas com aumento de 10, 20 e 40 vezes (Figuras 3.29).

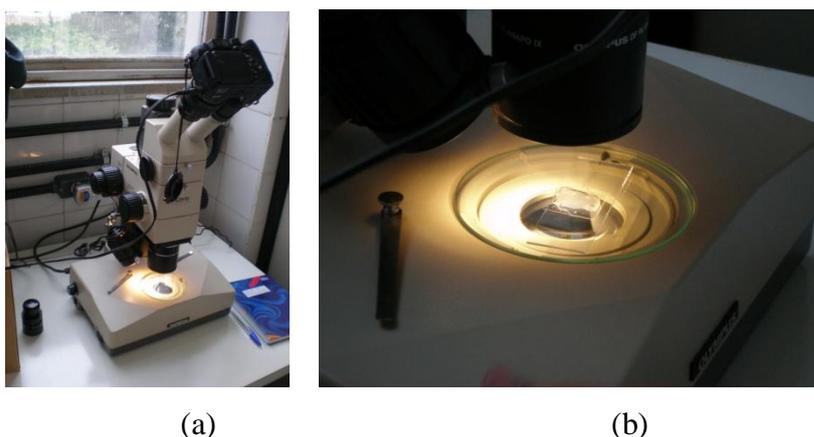


Figura 3.29 - Microscópio Stéreo (a) e sílica gel sobre a lamina (b).

3.7.9 Termogravimetria e termogravimetria derivada

Na análise térmica (TA) é feito o registro das variações de massa da amostra, submetida a uma temperatura ou tempo e modo ao aquecimento. Quando alguns eventos como fusão, umidade, cinzas, reações de decomposição ou oxidação, por exemplo, ocorrem na amostra, às variações de temperatura e massa são registradas em curvas decrescentes, em que, as diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referencia são normalmente colocadas na ordenada, e o tempo (t) ou a temperatura de aquecimento (T), em abscissas. Em

simultâneo, foi realizada a análise termogravimétrica diferencial (DTG), na qual, as mudanças de massa da amostra são monitoradas, em função da temperatura ou do tempo, por picos endotérmicos (DAL MOLIN, 2007).

As análises foram conduzidas em equipamento SDT Q600, módulo DSC-TGA Standard, da TA Instruments do LabEst (COPPE/UFRJ). As condições experimentais foram: atmosfera inerte (N₂, nitrogênio líquido), fluxo máximo de 100 ml/min, panelinha de platina, faixa de temperatura entre 22 °C e 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Durante o ensaio, a temperatura foi elevada até 35 °C, e mantida por 1 hora, depois foi elevada até 1000 °C (Figuras 3.30). A massa da amostra foi de aproximadamente 10 mg, sendo colocada na panelinha da forma mais dispersa possível, e em pouco tempo, para que a amostra não começasse a absorver umidade.

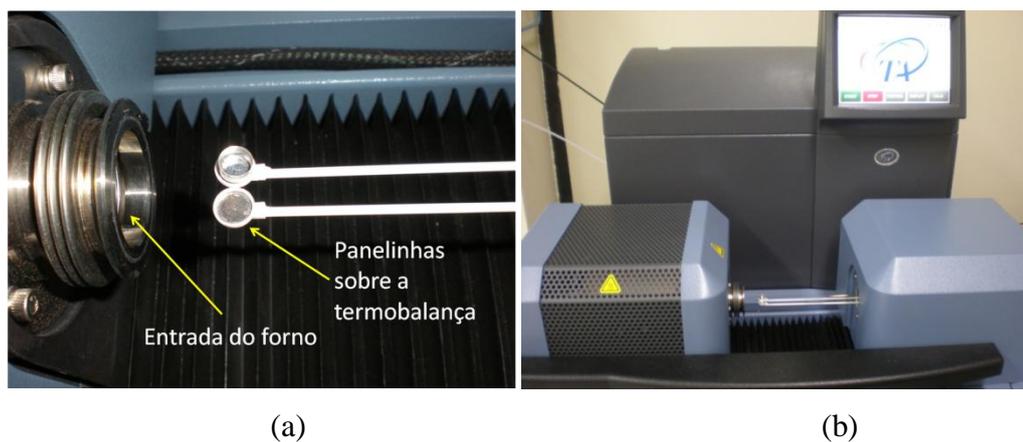


Figura 3.30 – Panelinhas sobre a termobalança (a) e vista frontal do aparelho (b).

A perda de massa da água quimicamente combinada com os compostos em porcentagens foi determinada com relação à massa calcinada de cimento, e não com relação à massa inicial de cada amostra, podendo haver assim, comparação entre os resultados.

Os cálculos foram realizados de seguinte forma:

(1º) Resultados obtidos nas curvas de TG em relação à massa base calcinada de resíduo.

$$MCch/mf = \frac{CHf}{M_{1000}} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

CHF: Porcentagem de massa calcinada da pasta após a decomposição do CH;

M₁₀₀₀: Porcentagem de massa final da pasta a 1000 °C.

(2°) Resultados obtidos nas curvas de TG em relação à massa base calcinada de cimento. Este cálculo só é realizado para as pastas com substituição do cimento por outro material. Nas pastas de referência essa fórmula é igual à anterior.

$$MCr/ox = \frac{MC_{ch/mf}}{Oc_T} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

MC_{ch/mf}: Porcentagem de massa calcinada da pasta após a decomposição do CH;

Oc_T: Porcentagem dos óxidos do cimento em relação aos óxidos totais.

(3°) Porcentagem de óxidos do cimento em relação aos óxidos totais de óxidos totais.

$$Oc_T = \frac{Oc}{Oc + Or} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

Oc: Óxidos do cimento;

Or: Óxidos do resíduo.

(4°) Óxidos de cimento.

$$Oc = \frac{(100 - \%R) \times C_{1000}}{100} \quad (14)$$

Onde:

%R: Porcentagem de resíduo empregada;

C_{1000} : porcentagem de cimento a 1000 °C.

(5°) Óxidos do resíduo, % de resíduo empregada vezes a % de resíduo a 1000 °C.

$$Or = \frac{\%R \times R_{1000}}{100} \quad (15)$$

Onde:

$\%R$: Porcentagem de resíduo empregada;

R_{1000} : Porcentagem de massa do resíduo a 1000 °C.

(6°) Cálculo percentual em relação às respectivas massas calcinadas.

$$\%CH = \frac{M_{Cr_{ACH}} - M_{Cr_{DCH}}}{0,2432} \quad (16)$$

Onde:

$M_{Cr_{ACH}}$: Porcentagem de amostra antes da decomposição do CH

$M_{Cr_{DCH}}$: Porcentagem de amostra depois da decomposição do CH

0,2432: Perda teórica do hidróxido de cálcio (CH).

(7°) Cálculo percentual em relação a massa calcinada de cimento.

$$\%CHf = \frac{\%CH \times C_{1000}}{100} \quad (17)$$

Onde:

$\%CH$: Porcentagem de hidróxido de cálcio;

C_{1000} : massa calcinada de cimento

3.7.10 Perda ao Fogo

A perda ao fogo foi obtida de acordo com a NBR 5743 (1989). O ensaio consiste, basicamente, na queima da amostra em forno mufla à temperatura de $950\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 15 min. O valor de perda ao fogo é obtido pela média aritmética dada pela Equação 18:

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \times 100 \quad (18)$$

Onde:

PF: perda ao fogo;

m_{110} : massa da amostra seca em estufa a $110\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$;

m_{950} : massa da amostra calcinada a $950\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$.

As amostras de sílica gel secas (1 g de xerogel), foram pesadas em balança de precisão de 0,0001 g, em cadinhos de porcelana. Antes das pesagens, as amostras foram resfriadas em dessecador (Figura 3.31).



Figura 3.31 – Amostras de sílica xerogel, após o ensaio de perda ao fogo.

3.8 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

3.8.1 Dosagem das pastas

A quantidade de água em um composto a base de cimento Portland deve ser controlada, pois sua resistência final é inversamente proporcional à quantidade de água utilizada em sua confecção. O gel obtido ao fim do processo apresentou umidade maior que 1000%, que é um teor muito elevado, levando-se em conta que as pozolanas convencionais são pós praticamente secos. Esta umidade deve ser reduzida sem que o gel se torne pó para evitar a aglomeração excessiva. Desta forma, empregou-se Álcool Etílico para a redução da umidade, que ao fim do processo de secagem, ficou com um teor de 330%.

Com este teor de umidade, durante a mistura, uma pequena quantidade de água poderia ser adicionada para que o aditivo pudesse exercer sua função. Então, da quantidade de água total para a moldagem dos corpos-de-prova foi retirada a água contida no aditivo superplastificante e a água contida no gel. Após serem descontadas essas porções, a quantidade de água que sobrou foi pesada para a confecção das pastas de cimento Portland.

Foram confeccionadas duas misturas com fatores água-aglomerante (a/ag) iguais a 0,45 e 0,50, compostas por: cimento, água, superplastificante e sílica gel. As quantidades de sílica gel foram colocadas na matriz de cimento em substituição à massa de cimento. Os valores substituídos foram:

Pasta 1:

- $a/ag = 0,45$
- substituição de 2,5% e 5,0% do cimento por sílica gel;
- espalhamento em mesa igual a $10\text{ cm} \pm 1\text{ cm}$.

Pasta 2:

- $a/ag = 0,50$
- substituição de 5,0% e 7,0% do cimento por sílica gel;

- espalhamento em mesa igual a $13 \text{ cm} \pm 1 \text{ cm}$.

3.8.2 Cone Marsh

O método do cone de Marsh consiste, basicamente, em avaliar o tempo de escoamento da pasta de cimento com aditivo ao longo do tempo. Para tanto, prepara-se uma pasta de cimento com o superplastificante, que deverá ser vertida por completa no cone de Marsh (Figura 49). Logo após, mede-se o tempo que este material leva para escoar pelo funil e encher o volume estipulado de uma proveta. Neste trabalho utilizou-se uma pasta com 1,2 litros e relação água-cimento de 0,35.

- ✓ A seqüência realizada no ensaio foi a seguinte:
- ✓ Determinação da massa de água e de aditivo dentro do copo do agitador;
- ✓ Agitação da mistura por 10 segundos;
- ✓ Adição do cimento em menos de 50 segundos;
- ✓ A pasta foi misturada por 1 min e 30 s, contados a partir do início da colocação do cimento;
- ✓ Após esta primeira mistura, a pasta foi mantida em repouso por 15 s;
- ✓ Em seguida, a pasta foi misturada por mais 6 min. e 15 s;
- ✓ Depois a pasta foi mantida em repouso por 1 min.;
- ✓ Em seqüência, a pasta foi agitada por 30 s.

Ao final, a pasta foi colocada no funil, em um tempo menor que 10 s foi deixada escoar até completar a proveta em 1 litro (Figura 3.32). Nessa fase, o tempo do escoamento foi determinado. Posteriormente, a essa primeira leitura de tempo, a pasta foi colocada em um béquer (de forma protegida para que a massa não perca água para o exterior), por um tempo de 30 min (a partir da colocação da pasta), sendo em seguida cronometrado um novo escoamento. Outro escoamento também é cronometrado após 1 hora.

O ensaio de cone de Marsh foi feito para pastas com 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 %, 0,5 %, 0,6 % e 0,7 % de superplastificante Glenium 51. Toda água usada nas misturas, passou por um processo de deionização.

É importante ressaltar que quanto mais superplastificante a pasta possui, normalmente mais rápido ela escoar. Porém, existe um teor máximo a ser empregado. A partir deste, o tempo de escoamento estabiliza, tornando-se desnecessário o aumento do teor de aditivo. Este ponto é denominado de ponto de saturação (P.S.) e pode ser definido como o ponto onde a partir do qual se observa que o teor de SP não altera a reologia da pasta (tempo de escoamento constante).

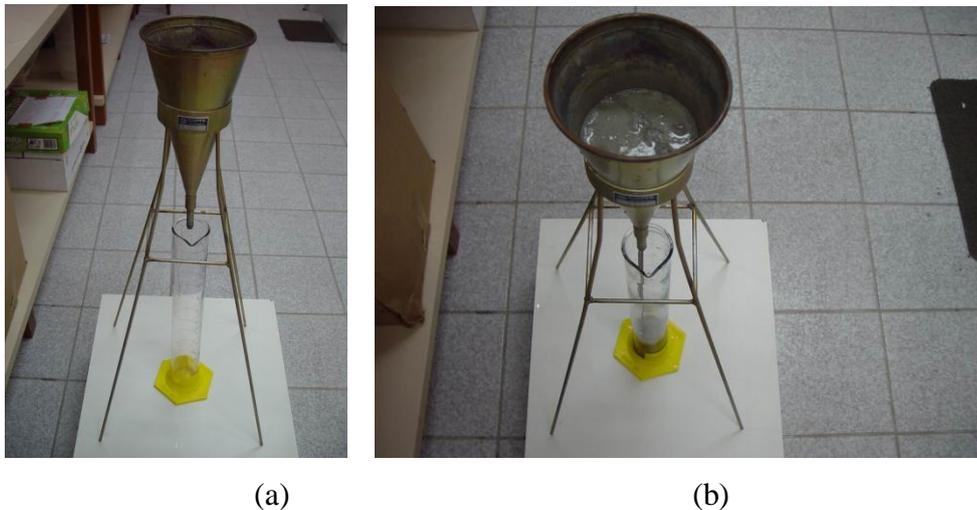


Figura 3.32 – Ensaio Marsh: funil, suporte, proveta (a) e escoamento da pasta (b).

3.8.3 Produção das pastas

As pastas foram confeccionadas em misturador mecânico da Chandler Engineering (Figura 3.33), com a seguinte seqüência de procedimentos:

- ✓ Pasta 1 $a/ag = 0,45$ - Esta pasta foi misturada por 6 minutos, com velocidade de 4000 rpm e 2 minutos com 6000 rpm.
- ✓ Pasta 2 $a/ag = 0,50$ - Devido o maior volume de gel usado para este traço (7%), o gel, a água e o superplastificante, foram misturados primeiramente por 1 minuto, antes da colocação do cimento (70 segundos, velocidade de 4000 rpm e 30 segundos, com 6000 rpm). Com a adição do cimento, a pasta foi misturada por 5 minutos, com velocidade de 4000 rpm e 2 minutos com 6000 rpm (Figuras 3.34).

Para cada idade de rompimento foram moldados quatro corpos-de-prova, com 2,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura. Utilizaram-se moldes de PVC, com base de acrílico (Figura 3.35a). A moldagem foi feita em duas camadas, cada camada foi homogeneizada por 30 segundos, com determinação do espalhamento da pasta determinado anteriormente (Figuras 3.35b e 3.36). A cura foi realizada em água saturada com cal e temperatura de 22 °C.



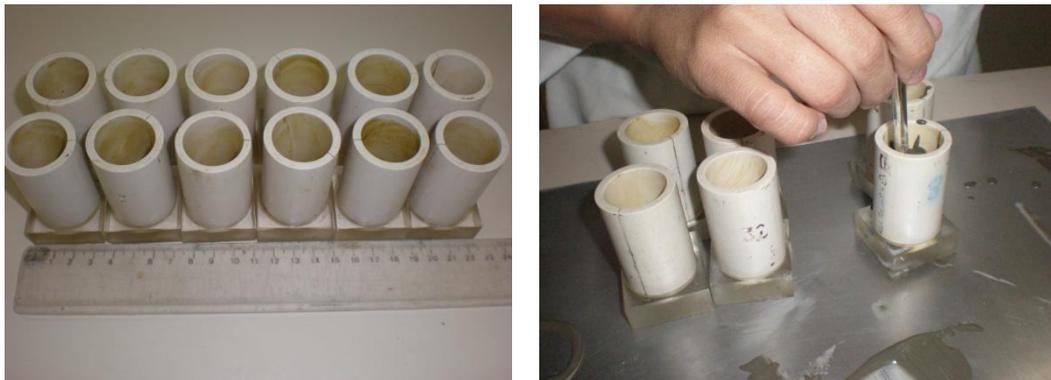
Figura 3.33 – Misturador mecânico.



(a)

(b)

Figura 3.34 – Gel após homogeneização (a) e pasta de cimento com gel (b).



(a)

(b)

Figura 3.35 – Moldes cilíndricos (a) e homogeneização das camadas de pasta (b).



Figura 3.36 – Espalhamento de 10 cm da pasta 1 com sílica gel.

3.8.4 Resistência à compressão

A resistência à compressão das pastas foi obtida por meio da ruptura dos corpos-de-provas cilíndricos em prensa servocontrolada Shimadzu, modelo UH-F1000kNI (Figura 3.37a), com velocidade de carregamento de 0,1 mm/min, em idades de 3, 7 e 28 dias. O faceamento das duas extremidades dos corpos-de-prova para o ensaio foi realizado em torno mecânico (Figura 3.37b). Logo após o faceamento, o rompimento foi realizado (Figura 3.38). Durante o ensaio a carga de ruptura foi fornecida pelo equipamento, não sendo capturados os dados de deformação durante o ensaio.



Figura 3.37 – Prensa Shimadzu (a) e faceamento (b).

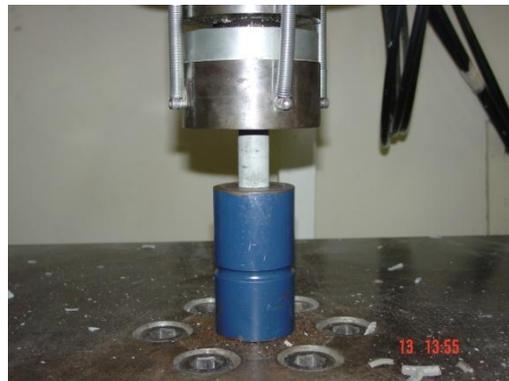


Figura 3.38 – Corpo-de-prova durante o carregamento.

Os valores de resistência à compressão foram avaliados estatisticamente com a finalidade de analisar a significância dos diferentes teores de gel na matriz de cimento. Assim, empregou-se a análise de variância (ANOVA) ao nível probabilístico de 5% ($p < 0,05$) com teste de média (teste de Tukey). As análises foram feitas no programa OriginPro7.0.

3.8.5 Estudo da hidratação das pastas

A hidratação das pastas foi monitorada por ensaios de difração de raios X e análise térmica. Assim, o consumo de hidróxido de cálcio ocasionado pela sílica gel foi observado, bem como a decomposição dos produtos de hidratação mediante queima controlada.

No difratograma, o hidróxido de cálcio apresenta picos em $18,1^\circ$, $28,7^\circ$, $34,1^\circ$, $47,1^\circ$ e $50,8^\circ$. Logo, quando a pozolana reage com o hidróxido, a intensidade dos picos diminui, permitindo-se assim avaliar qualitativamente a atividade pozolânica desencadeada com os diferentes teores de sílica gel adicionados às misturas.

Nos gráficos de termoanálise, os pontos das curvas TG/DTG observados foram: os valores de perda de massa da amostra no início e fim do ensaio, perda de massa quando a temperatura alcançou 200°C , perda de massa no início e fim da decomposição do hidróxido de cálcio e ao fim da decomposição do carbonato de cálcio. Com estes dados, foram determinadas as massas de hidróxido de cálcio em cada pasta de cimento.

As pastas investigadas nesses ensaios foram confeccionadas em pequenas quantidades, mas com as mesmas proporções dos traços estudados. Para isso utilizou-se haste e béquer de vidro. Primeiro foi misturado água, aditivo superplastificante e sílica gel por 30 segundos. Em seguida, o cimento foi adicionado, e a mistura foi mexida vigorosamente até completar 8 minutos do contato do cimento com a água. Após a homogeneização manual, as pastas foram embaladas em sacos plásticos, que selados, foram acondicionados em dessecador, até a idade do ensaio. A Figura 3.39 ilustra a sequência adotada.

Após a cura, as amostras foram fragmentadas em almofariz de porcelana (Figura 3.40). Aproximadamente 10 mg foram separadas para termoanálise, mediante utilização de utensílios como espátulas, luvas e outros. A limpeza do porta-amostra de platina foi feita de maneira a evitar contaminação entre as amostras, seguida da pesagem de uma quantidade de amostra aceitável para o ensaio.

Para difração de raios X, após a fragmentação e peneiramento realizado na peneira $0,075\text{ mm}$, o material foi levado para estufa a 38°C por 15 minutos. Em seguida, uma pastilha foi moldada em porta-amostra com uma cavidade de 20 mm de diâmetro e 2 mm de altura, com o auxílio de uma lâmina de vidro. Após a moldagem, o porta-amostra foi acoplado no difratômetro para o início da análise (Figura 3.41).

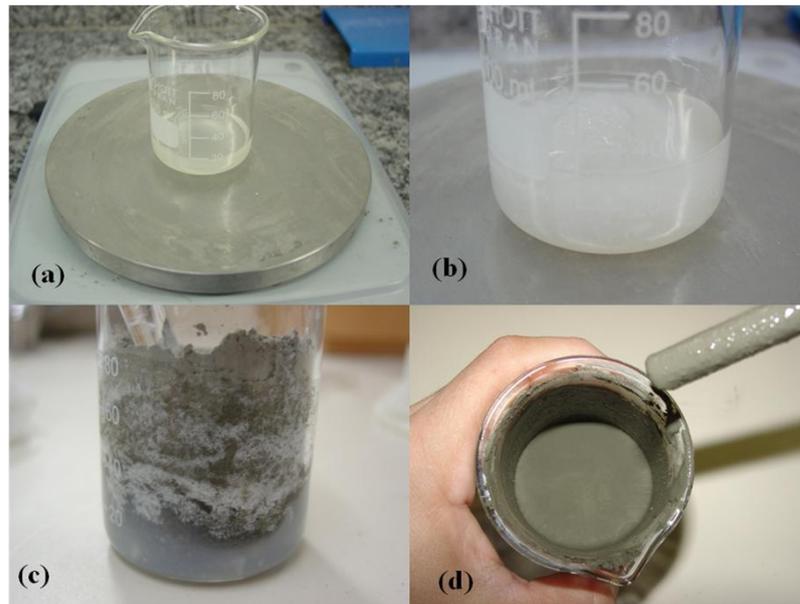


Figura 3.39 – Preparação da amostra para o ensaio de raios X e análise térmica: pesagem da água e aditivo (a), homogeneização da sílica gel com a mistura anterior (b), colocação do cimento (c) e pasta após 8 min. de mistura (d).

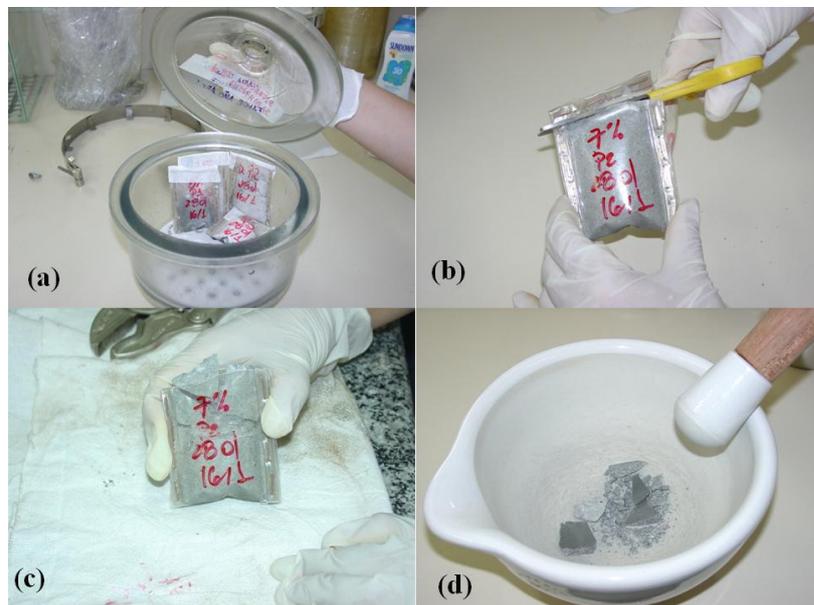


Figura 3.40 – Amostra em cura (a), abertura das embalagens (b), fragmentação das amostras (c), moagem em almofariz (d).

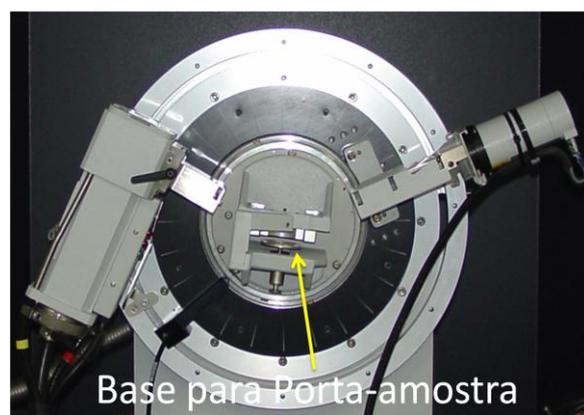


Figura 3.41 – Materiais empregados para a manipulação da amostra utilizada no ensaio de raios X.

O equipamento utilizado nas análises das pastas foi o difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus do LabEst (COPPE/UFRJ), com radiação monocromática de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 40 mA, com varreduras de velocidade angular de $0,02^\circ$ por segundo e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 8° e 60° . Os feixes de raios passavam por uma fenda de 0,6 mm (divergente), após a difração ocasionada pela amostra, o feixe passava por outra fenda de 0,6 mm (anti-scatter), em seguida por filtro de níquel (filtro $k\beta$) e por fim, por outra fenda de 0,1 mm (*detector slit*) (Figura 3.42)



(a)



(b)

Figura 3.42 – (a) Difratômetro (LabEst/COPPE) e (b) posição da amostra no difratômetro.

3.8.6 Posorimetria por Intrusão de Mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio é a técnica empregada para quantificar e qualificar os poros de uma amostra. Com a análise pode-se determinar o tamanho médio, volume total e distribuição do tamanho dos poros. Estruturalmente, os poros são avaliados mediante a intrusão forçada de mercúrio na amostra, pois este não entra naturalmente nos poros do corpo devido seu ângulo de contato ser maior que 90°.

Com os valores de pressão aplicados durante o ensaio é possível determinar o diâmetro dos poros do corpo usando a Equação de Washburn (Equação 19) (TAYLOR, 1997), sendo conhecidos a tensão superficial do mercúrio (0,483 N/m) e os ângulos de contato dele com a pasta (117° e 140°) (BEAUDOIN e MARCHAND (2001) *apud* CORDEIRO (2006)).

$$P = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi}{D_p} \quad (19)$$

Onde:

P: pressão externa aplicada;

γ : tensão superficial do líquido;

φ : ângulo de contato entre líquido e sólido capilar;

D_p: diâmetro do poro capilar.

Os ensaios de intrusão foram conduzidos na ABCP/SP, que dispõe de porosímetro Autopore II 9215 da Micrometics. O ângulo de contato utilizado foi de 130°. Os corpos-de-prova de pasta foram cortados para a confecção de cubos com aproximadamente 1 cm de aresta. A extração foi feita com disco adiamantado e esmerilhadeira elétrica (Figura 3.43). A amostra de referência das pastas com relação água-aglomerante igual a 0,45 (P1) não foi preparada por causa de contratempos durante a preparação das amostras.

A hidratação das amostras foi interrompida mediante a imersão por 3 minutos em acetona P.A., seguido de nova imersão por 1 minuto em álcool etílico P.A., com acondicionamento em estufa a 38 °C por 1 semana (Figuras 3.44).

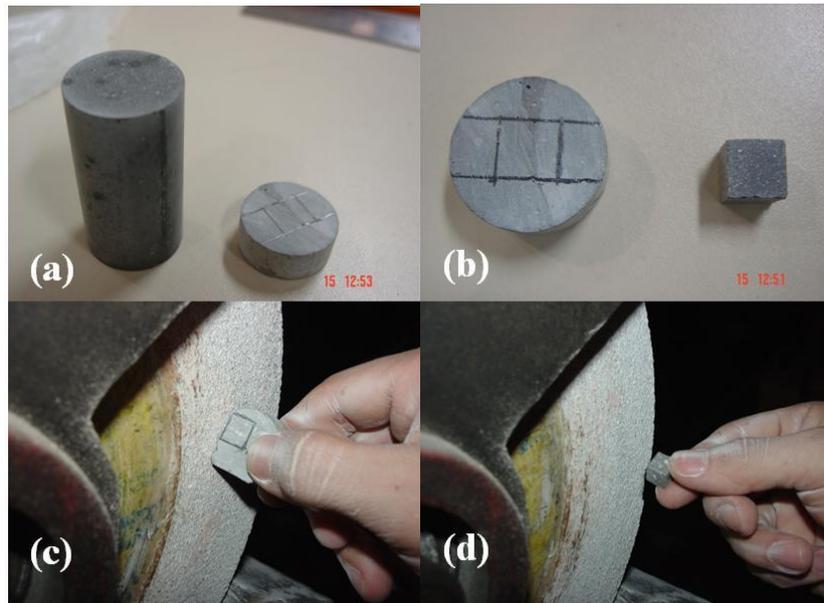


Figura 3.43 – Cortes para a formação do cubo (a) e (b), com desbastamento da amostra (c) e (d).

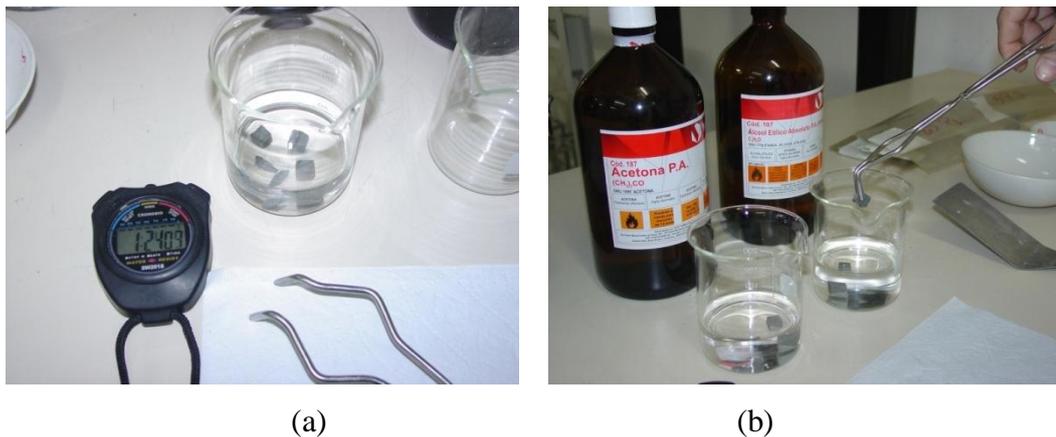


Figura 3.44 – Banho de acetona (a) e mergulho em álcool etílico (b).

4 RESULTADOS

4.1 RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO DA CARBONIZAÇÃO

Os ensaios de carbonização foram realizados para determinar as quantidades de ácido pirolenhoso, carvão e gases não condensáveis gerados durante a queima da casca de arroz utilizada no projeto. As temperaturas de queima foram: 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C e 800 °C (Figura 4.1). Os rendimentos contribuem para a avaliação dos produtos gerados durante a carbonização do resíduo, viabilizando um planejamento da destinação dos mesmos.

Com base nos dados da Figura 4.2, determinou-se a temperatura de 800 °C, como sendo a temperatura de trabalho. Logo, toda a casca de arroz utilizada para a extração da sílica gel deverá ser carbonizada a 800 °C, pois esta temperatura proporcionou um teor de cinzas de aproximadamente 51%. O teor de cinzas está relacionado ao teor de sílica na amostra, quanto maior é o teor de sílica no carvão, maior seu teor de cinzas, isso sugere que há mais sílica disponível para a extração. Desta forma, pretende-se diminuir os materiais e o tempo destinados a extração do gel.

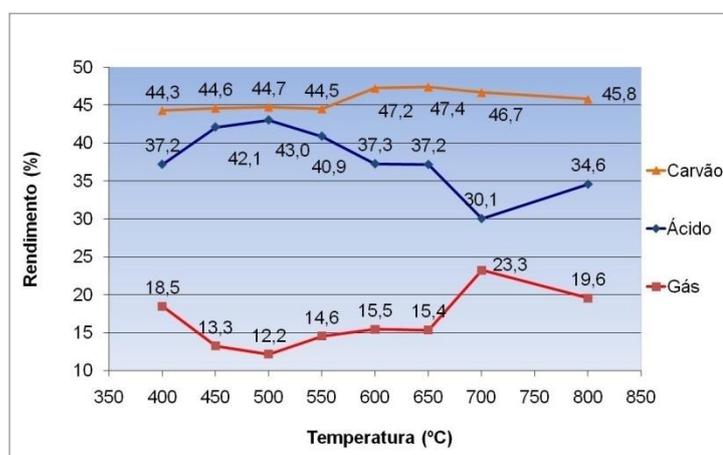


Figura 4.1 – Rendimento gravimétrico da casca de arroz.

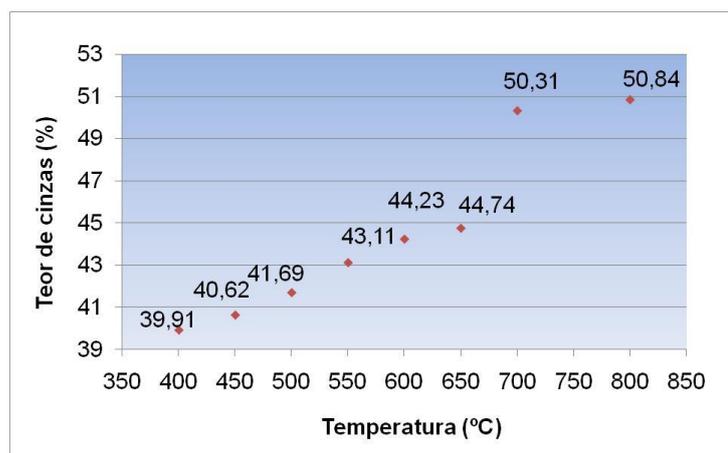


Figura 4.2 – Teor de cinzas do carvão da casca de arroz.

4.2 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA SÍLICA EM GEL.

As características do gel de sílica obtido ao fim do processo de extração variam principalmente com: o tipo e a quantidade do ácido utilizado; o pH e a temperatura durante a gelificação; a quantidade de NaOH utilizada; a quantidade de sílica na amostra e no silicato; e a forma de agitação da amostra. Com base em experiências de Chaves (2008), foram estipulados alguns parâmetros de partida para a extração da sílica gel, como as proporções de 50 g de carvão para 500 ml de água deionizada e 15 ml de ácido clorídrico para a etapa de limpeza; e a quantidade de 500 de NaOH para o processo de extração. Buscou-se obter partículas pequenas de sílica em estrutura de gel, através de um processo econômico, servindo de aprendizagem do método.

Nesta etapa foram produzidos silicatos com 1 e 2 M NaOH, onde notou-se, com análise visual, que os silicatos apresentaram cores diferentes (silicato de 1 molar, mais claro que silicato de 2 molar). Observou-se que a gelificação deveria ser feita logo em seguida, pois com o passar do tempo ocorreu à oxidação da matéria orgânica, que foi solubilizada pelo NaOH durante o processo de extração da sílica, o que ocasionava seu escurecimento e, conseqüentemente, a sílica obtida não era alva, pois o material formado foi totalmente adsorvido pela sílica.

Na realidade esta solução não é puramente silicato de sódio e sim uma solução que contém o silicato de sódio e extrativos orgânicos, onde quanto maior a concentração do NaOH, maior

será o efeito de extração dos extrativos orgânicos e, portanto, mais escura a solução. A Figura 4.3a mostra silicatos oxidados produzidos com a utilização de 1 M NaOH e 2 M NaOH durante o processo de extração, observa-se que o silicato com a concentração de 2 M NaOH tem a coloração mais escura. O silicato com maior oxidação (2 M NaOH) foi filtrado para averiguar se ele voltaria a cor âmbar similar aos silicatos já extraídos, mas não foi possível, sua coloração continuou mais escura que um silicato sem oxidação. A Figura 4.3b mostra a comparação do silicato após a filtragem com um silicato onde não ocorreu oxidação dos extrativos orgânicos.

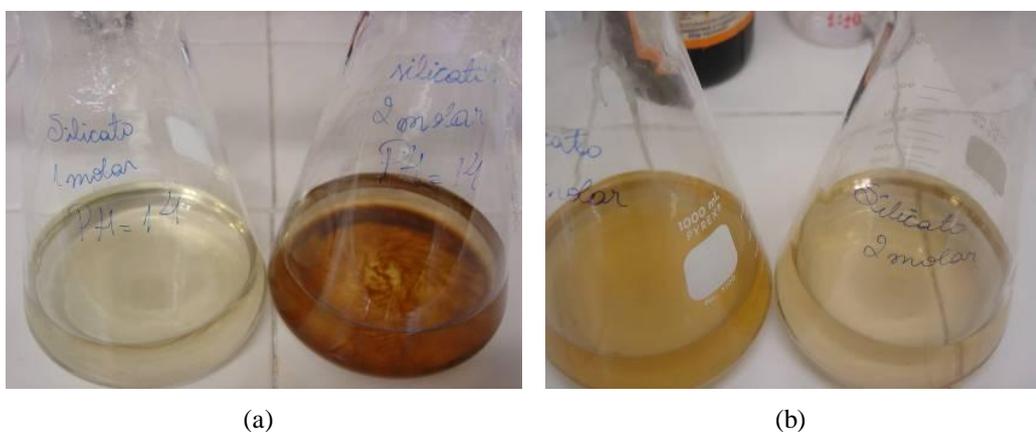


Figura 4.3 – (a) Silicatos oxidados: 1 M NaOH e 2 M NaOH, (b) Silicatos 2 M NaOH: oxidado e filtrado e não oxidado.

O gel produzido com o silicato com maior oxidação (2 M NaOH) apresentou coloração marrom claro como pode ser observado na Figura 4.4a. Antes da secagem total do gel, foi realizada a desintegração da amostra com haste de vidro ou espátula para que o gel não formasse um grande sólido. A Figura 4.4b mostra a amostra de gel em processo de desintegração.



Figura 4.4 – (a) Gel do silicato oxidado (em processo de secagem), (b) Gel do silicato oxidado (desintegrado).

Após as duas horas de agitação e fervura, o silicato que inicialmente apresentava um volume de 500 ml, ao fim do experimento, encontrava-se em quantidades menores, que variavam de 300 a 400 ml, aproximadamente, devido à evaporação do material durante a agitação e fervura da amostra. Após essa etapa, optou-se por não adicionar água (o que igualaria o volume final ao inicial), então realizou-se a gelificação com o silicato originalmente adquirido ao fim do processo. Na Figura 4.5, podem ser observadas as amostras obtidas, sendo visível a ocorrência de uma precipitação da sílica do silicato, originando, assim, um aglomerado de material que não manteve-se em suspensão e que enrijeceu no fundo do recipiente.

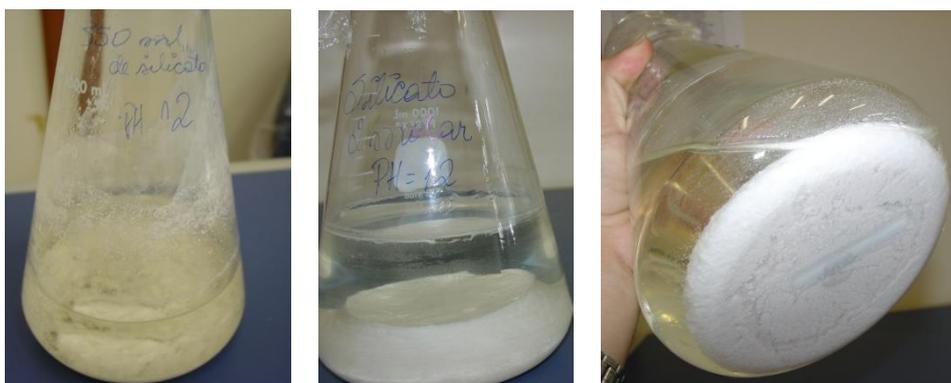


Figura 4.5 – Aspecto das amostras obtidas mediante a precipitação da sílica.

As tabelas relacionadas a seguir (Tabelas 4.1 a 4.7) mostram outras tentativas de produção de sílica gel realizadas, onde são apresentados os parâmetros utilizados e os resultados obtidos com cada extração.

O gel desenvolvido conforme os dados da Tabela 4.1 (gel 1) se formou de tal forma que toda a solução inicial ficou retida na nova estrutura gerada. Foram adotadas as seguintes condições experimentais: 50,5 g de carvão, 500 ml de água deionizada e 15 ml de HCl para limpeza, e 1 M de NaOH em 500 ml de água deionizada para a extração. Neste caso, houve formação de um corpo firme, que não apresentava qualquer movimentação com inclinações forçadas, como mostra a Figura 4.6a. Esse aspecto apresentado é muito bom, pois o gel não apresentou sedimentação de material, com o aprisionamento total de toda a água dentro de sua rede.

Na Figura 4.6b, é mostrado o material obtido com os dados da Tabela 4.2 (gel. 2). Este gel foi produzido de forma diferente do anterior (gel 1), nele empregou-se 2 M de NaOH. Observa-se que ocorreu uma decantação das partículas de sílica e um enrijecimento dessas na base do recipiente. Neste caso, ocorreu a formação de grumos firmes de sílica, o que distingue do aspecto de gel, a grande parte do material que ficava incrustado no recipiente era removido após várias lavagens com soluções de HCl.

Tabela 4.1 - Parâmetros estipulados para a primeira extração de sílica gel (gel 1).

Gel 1		
Limpeza	Carvão	50,5 g
	Água deionizada	500 ml
	HCl	15 ml
Extração	NaOH	1 M com volume de 500 ml de solução preparada com água deionizada
Resultado	Silicato*	350 ml
Gelificação	Completar o silicato	sim (até 500 ml)
	HCl	33 ml
	Tempo de formação de gel	Formação instantânea
	pH	2
Observação	Sem sedimentação das partículas Aspecto turvo	

Tabela 4.2 - Parâmetros estipulados para a segunda extração de sílica gel.

Gel 2		
Limpeza	Carvão	50,5 g
	Água deionizada	500 ml
	HCl	15 ml
Extração	NaOH	2 M com volume de 500 ml de solução preparada com água deionizada
Resultado	Silicato*	350 ml
Gelificação	Completar o silicato	sim (até 500 ml)
	HCl	61 ml
	Tempo de formação de gel	moderada
	pH	11
	Observação	Houve sedimentação das partículas

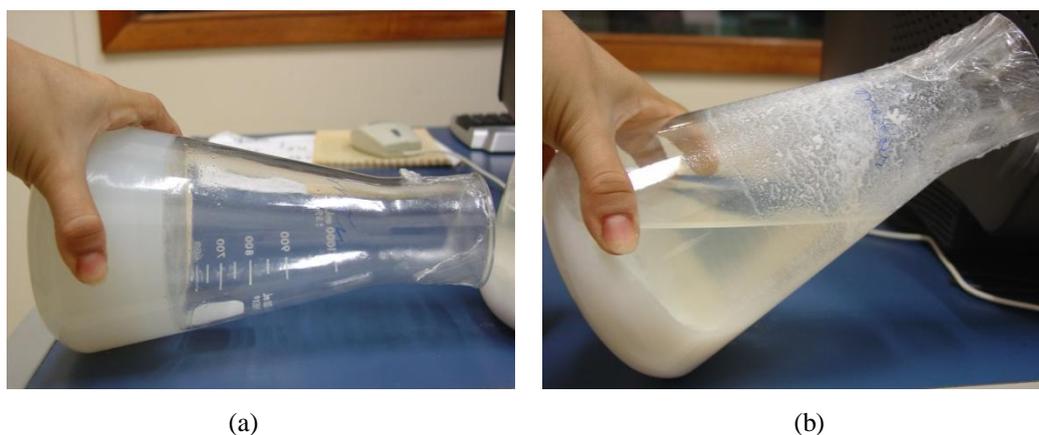


Figura 4.6 – (a) Gel 1 obtido de acordo com os parâmetros do Tabela 4.1, (b) Amostra 2 obtida de acordo com os parâmetros da Tabela 4.2.

Chaves (2008) trabalhou com o dobro de material utilizado até agora neste trabalho. Ao silicato produzido eram adicionados 200 ml de água, enquanto neste trabalho adicionou-se inicialmente ao silicato obtido 100 ml. O objetivo desta adição de água é ajustar a concentração de sílica e dos eletrólitos que estão em solução e que influenciam o processo de gelificação, neste caso, quem governa o processo é a quantidade de sílica contida no carvão, a granulometria do carvão e a concentração de NaOH que vai extrair a sílica contida no carvão. Mantidas estas condições dentro de certos limites, seria possível reproduzir o gel, mesmo

tendo que adicionar um pouco mais de água. O resultado deste procedimento foi um gel obtido conforme os dados da Tabela 4.3 (gel 3), com cor branca, não apresentando qualquer deposição de sílica mantendo suas partículas em suspensão, (Figura 4.7).

Observou-se que seria necessário um rigor maior para a produção deste gel, pois o volume de o silicato após o aquecimento e agitação deveria ser monitorado para ter aproximadamente 350 ml, como o silicato de sódio obtido nesta extração.

Tabela 4.3 - Parâmetros estipulados para a terceira extração de sílica gel (gel 3).

Gel 3		
Limpeza	Carvão	50,5 g
	Água deionizada	500 ml
	HCl	15 ml
Extração	NaOH	2 M com volume de 450 ml de solução preparada com água deionizada
Resultado	Silicato*	350 ml
Gelificação	Completar o silicato	sim com 100 ml a mais
	HCl	66 ml
	Tempo de formação de gel	moderada
	pH	2
	Observação	Não houve sedimentação das partículas

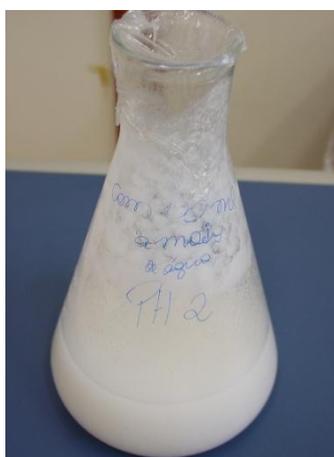


Figura 4.7 – Gel 3 obtido de acordo com os parâmetros do Tabela 4.3.

Outras observações foram feitas com relação ao comportamento do gel durante o processo de secagem. Não houve durante essas primeiras secagens, a interferência de quebra do gel para evitar a aglomeração da amostra. Como podem ser observadas através das Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, as amostras após filtragem apresentaram volumes diferentes devido à quantidade de água livre disponível em cada uma. Após a secagem, nos géis 1 e 2 ocorreu a formação de sólidos de calcedônia (sílica amorfa), de coloração rosada. O gel 3 quando seco, formou uma estrutura frágil, leve e porosa.

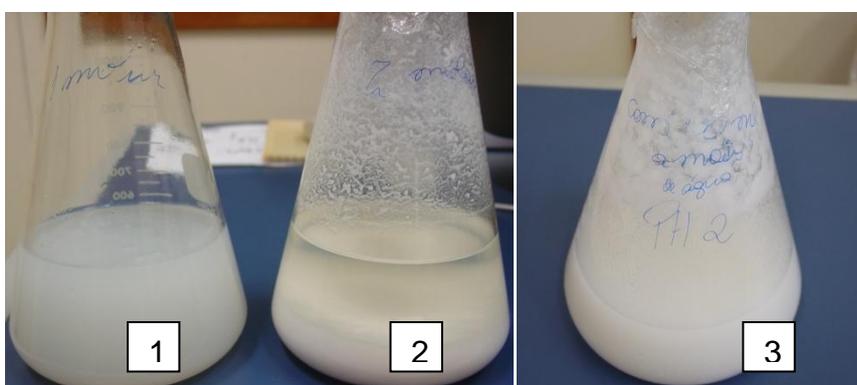


Figura 4.8 – Amostras após a acidificação do silicato de sódio.

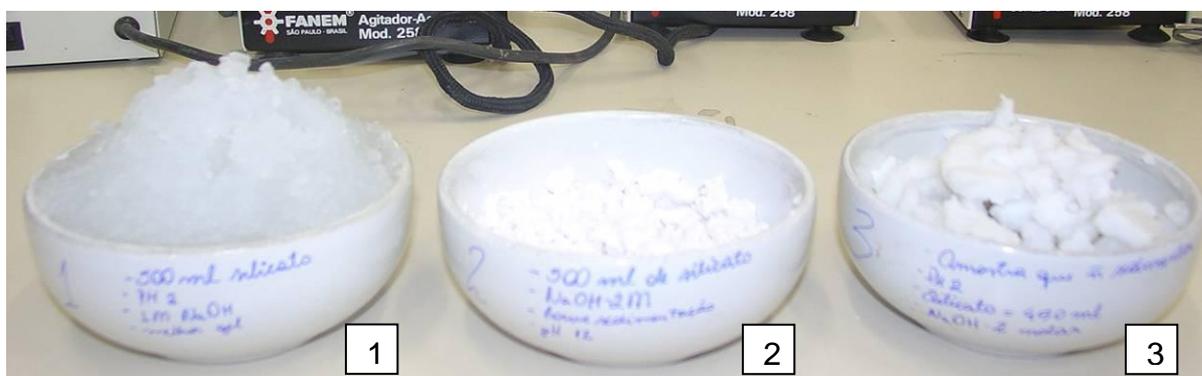


Figura 4.9 – Amostras após a filtragem.



Figura 4.10 – Sílicas xerogéis obtidas após o processo de secagem.

Embora o gel mais adequado fosse o gel 1, optou-se por completar o silicato obtido com água deionizada até atingir 1000 ml, onde os parâmetros de extração utilizados estão descritos nas Tabelas 4.4 e 4.5. Esperava-se que fosse formada uma quantidade de gel maior em função do tempo. Porém, a quantidade de sílica extraída foi baixa, provavelmente por causa da baixa concentração de sílica e/ou concentração do hidróxido de sódio. O aspecto dos géis formados nestas condições (géis 4 e 5) foi semelhante ao gel 1 (Figura 4.6a). A diferença entre os dois procedimentos consistiu em utilizar-se 1 M NaOH para o gel 4 e 2 M NaOH para o gel 5, completando-se a solução até 1000 ml.

Tabela 4.4 - Parâmetros estipulados para a quarta extração de sílica gel (gel 4).

Gel 4		
Limpeza	Carvão	50,5 g
	Água deionizada	500 ml
	HCl	15 ml
Extração	NaOH	1M com volume de 500 ml de solução preparada com água deionizada
Resultado	Silicato	não observado
Gelificação	Completar o silicato	sim (até completar 1 litro)
	HCl	34 ml
	Tempo de formação de gel	2 minutos
	pH	8
	Observação	Não houve

Tabela 4.5 - Parâmetros estipulados para a quinta extração de sílica gel (gel 5).

Gel 5		
Limpeza	Carvão	50,5 g
	Água deionizada	500 ml
	HCl	15 ml
Extração	NaOH	2 M com volume de 500 ml de solução preparada com água deionizada
Resultado	Silicato	não observado
Gelificação	Completar o silicato	sim (até completar 1 litro)
	HCl	65 ml
	Tempo de formação de gel	3 minutos
	pH	9
	Observação	Não houve

Um gel com a proporção de carvão e água utilizada por Kalapathy (2002) - 100 g de carvão para 600 ml de água, também foi produzido. Dessa forma, as 50,5 g de carvão foram substituídas por 83,75 g, na tentativa de melhorar o processo de extração da sílica e formação do gel, os parâmetros empregados são mostrados na Tabela 4.6.

Cabe ressaltar que o gel com a proporção de carvão utilizada por Kalapathy (2002) formou-se com menos ácido que o gel 1 e apresentou uma aparência mais esbranquiçada como pode ser observado na Figura 4.11. Quando a quebra do gel foi executada com a haste de vidro, percebeu-se que o gel apresentava-se mais coeso e mais seco, com total retenção de água pela rede do gel.

Nesta extração o volume de diluição foi dobrado (de 500 ml para 1000 ml) e a quantidade de carvão também foi majorada (de 50,5 para 83,75 g), logo, havia mais sílica para ser extraída. A quantidade de ácido foi menor porque a gelificação ocorreu com pH elevado.

Tabela 4.6 - Parâmetros estipulados para a sexta extração de sílica gel (gel 6).

Gel 6		
Limpeza	Carvão	83,75 g
	Água deionizada	500 ml
	HCl	15 ml
Extração	NaOH	1 M com volume de 500 ml de solução preparada com água deionizada
Resultado	Silicato	não observado
Gelificação	Completar o silicato	sim (até completar 1 litro)
	HCl	25 ml
	Tempo de formação de gel	3 minutos
	pH	10
	Observação	Gel mais rígido a penetração e mais branco.

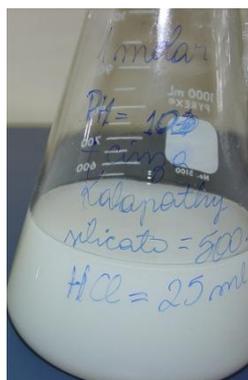


Figura 4.11 – Gel 6 produzido com base em estudos de Kalapathy (2002) com parâmetros da Tabela 5.6.

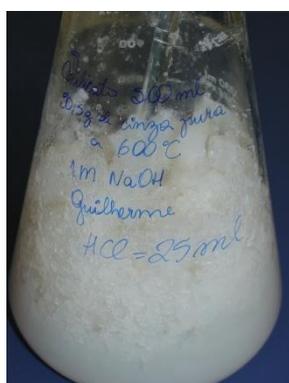
Utilizou-se ainda outro material para a extração de sílica gel: uma cinza da casca de arroz com baixo teor de carbono (0,4% em massa) queimada a 600 °C cedida por Cordeiro (2006), a qual o autor a empregou em concretos de alto desempenho e de baixo impacto ambiental como pozolana altamente reativa.

Os parâmetros de extração utilizados para a obtenção de sílica gel dessas cinzas são mostrados na Tabela 4.7 e o gel obtido foi denominado gel 7. Esperava-se que pelo seu elevado grau de pureza, ocorresse a desintegração quase total da amostra ocasionada pela extração da sílica. Porém, isso não aconteceu e a amostra restante foi reutilizada para uma

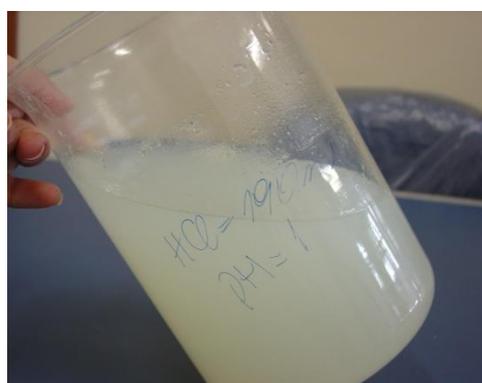
segunda extração. O rendimento desta extração não foi determinado, já que a amostra não estava incluída no escopo desta pesquisa. O aspecto do gel obtido com a primeira extração das cinzas cedidas por Cordeiro (2006) pode ser observado na Figura 4.12a (gel 7). Com relação ao gel obtido com o material restante desta primeira extração (Figura 4.12b), os parâmetros de extração, precisam ser redefinidos para que a gelificação ocorresse adequadamente, uma vez que o teor de sílica na solução de silicato foi reduzido, sendo este fator determinante para o processo de gelificação. Neste caso, formou-se alguns pequenos aglomerados de géis com a acidificação do silicato.

Tabela 4.7 - Parâmetros estipulados para a sétima extração de sílica gel (gel 7).

Gel 7		
Limpeza	Carvão	50,5 g
	Água deionizada	500 ml
	HCl	15 ml
Extração	NaOH	1 M com volume de 500 ml de solução preparada com água deionizada
Resultado	Silicato	não observado
Gelificação	Completar o silicato	sim (até completar 500 ml)
	HCl	25 ml
	Tempo de formação de gel	Instantâneo
	pH	9
	Observação	Gel mais rígido a penetração e mais branco.



(a)



(b)

Figura 4.12 – (a) Gel 7 extraído das cinzas de Cordeiro (2006), (b) Gel da segunda extração da amostra restante da primeira extração do gel 7.

4.3 RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES

O rendimento da extração da sílica foi adotado para a seleção do procedimento de extração mais adequado. Os rendimentos obtidos com as gelificações produzidas nesta pesquisa são mostrados na Tabela 4.8, bem como um resumo dos materiais empregados em cada processo. Avaliando as extrações realizadas (silicato 500 ml, silicato 1000 ml, 1 M NaOH, 2 M NaOH), o maior rendimento de sílica foi obtido como o gel 1 (silicato 500 ml com 1 M NaOH), amostra completamente alva, com partículas secas pouco aglutinadas que as demais. Deve-se observar que antes da obtenção da massa de sílica em cada procedimento distinto, os géis foram lavados duas vezes por dia, durante três dias, para a retirada do NaCl, e depois secos em estufa até que suas massas se mantivessem constante, o que demandava aproximadamente 24 horas de secagem e certa perda de amostra.

Em outra tentativa, o gel foi seco e, posteriormente, lavado para a extração do NaCl. O objetivo deste teste foi constatar se as perdas de sílica durante a lavagem eram menores para a xerogel ou para o gel. Observou-se, nesta etapa, que as perdas causadas pela lavagem foram iguais para as duas amostras. Logo, optou-se pelo gel 1 (condições de extração indicadas na Tabela 4.1) para ser adicionado à matriz cimentícia e desenvolver os ensaios de avaliação do desempenho deste gel como uma pozolana.

O carvão da casca de arroz utilizado para a produção do gel 1 apresentou 94,995% de sílica em massa (Figura 4.2). Em 50,5 g de carvão há, portanto, 47,97 g de sílica. Como foram extraídos 17 g de sílica nas condições adotadas, o rendimento foi de 35 % da sílica presente na amostra. É importante destacar que a escolha do gel também deve levar em conta a pureza e a superfície específica da sílica obtida, já que o objetivo é utilizá-la como uma pozolana.

Tabela 4.8 – Rendimento das extrações de sílica gel e parâmetros utilizados no processo.

Parâmetros		Gel 1	Gel 2	Gel 3	Gel 4	Gel 5	Gel 6	Gel 7
Carvão (g)		50,5	50,5	50,5	50,5	50,5	83,75	50,5
Limpeza	Água deionizada (ml)	500	500	500	500	500	500	500
	HCl (ml)	15	15	15	15	15	15	15
Extração	NaOH Concentração e Volume (ml)	1M 500	2M 500	2M 500	1M 500	2M 500	1M 500	1M 500
	Silicato obtido (ml)	350	350	350	NO	NO	NO	NO
	Completar Volume até	500 ml	500 ml	450 ml	1000 ml	1000 ml	1000 ml	500 ml
Gelificação	HCl (ml)	33	61	66	34	65	25	25
	pH	2	11	2	8	9	10	9
	Tempo gelificação (min.)	Instantâneo	Moderada	Moderada	2,0	3,0	3,0	Instantâneo
	Observação	Gel turvo	Formação precipitado	NO	NO	NO	Gel rígido, mais branco	Gel rígido, mais branco
Rendimento* (%)		35,43	25,01	NO	20,84	12,5	31,42	NO

NO: Não observado.

*Em relação a composição química do carvão ($\text{SiO}_2 = 94,995\%$).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL

4.4.1 Espectroscopia no infravermelho

A presença de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) nas amostras de sílica gel foi realizada baseando-se nas análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) como descrito na seção 3.7.1. É importante que o álcool não interfira nas características da sílica gel, sendo necessária sua completa remoção para que a massa de álcool não seja computada como massa de água.

Neste escopo, foram realizados ensaios de espectroscopia no infravermelho em dois géis distintos, um com a umidade reduzida com etanol para aproximadamente 300 % e que não esteve em contato com etanol (umidade de 600 %), tais amostras são mostradas na Figura 4.13.



Figura 4.13 - Amostra com teor de umidade reduzido com etanol (à esquerda) e gel com elevado teor de umidade (à direita).

As bandas características observadas no espectro de infravermelho de alcoóis são resultados do modo de estiramento ou flexão das ligações O–H e C–O, sendo muito influenciada por ligações de hidrogênio e a posição em que o grupo está localizado na molécula.

Análise de infravermelho das amostras de sílica gel pode ser observada na Figura 4.14a. Os grupos O–H livres, tais como nos grupos silanóis, absorvem fortemente na região do

infravermelho entre $3700\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$. Desse modo, não foi possível usar esta região para identificar o etanol utilizado na diminuição da umidade do gel de sílica. As bandas de absorção em 3466 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} que ocorreram são referentes aos grupos O-H livres, com maior intensidade na amostra com alto teor de umidade.

O modo de estiramento da ligação C-O aparece na região de $1260\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, o que tornou sua identificação difícil, devido à sobreposição com a banda alargada que é uma característica da ligação Si-O na região de $830\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$. A presença de Si-O foi identificada nas duas amostras em aproximadamente 1100 cm^{-1} .

A ausência de absorção no intervalo de $1815\text{--}1785\text{ cm}^{-1}$, referente ao Cl, constata que houve a retirada do NaCl após a lavagem do gel.

Para alcoóis primários (etanol), o modo de flexão da ligação O-H acopla com o modo de vibração da ligação C-H, resultando em um espectro muito característico por apresentar duas bandas, a primeira aparecendo na região de 1420 cm^{-1} e a segunda aparecendo na região de 1330 cm^{-1} . Então uma ampliação no espectro de absorção na região do infravermelho foi realizada para observar com mais exatidão este intervalo (Figura 4.14a). Desta maneira foi constatada a ausência de etanol na sílica gel com teor de umidade reduzido.

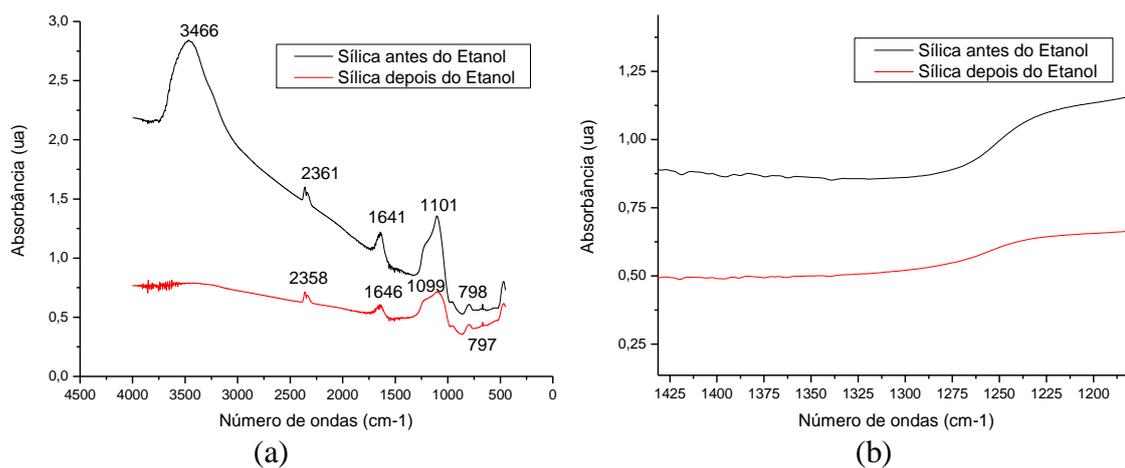


Figura 4.14 – Análise de infravermelho da sílica gel.

4.4.2 Atividade pozolânica

Com relação à atividade pozolânica, avaliada pelo método de Chappelle modificado (RAVERDY *et al.*, 1980), a sílica gel apresentou consumo de hidróxido de cálcio de 787 mg/g de sílica. Esse resultado é superior a duas vezes o valor de 330 mg de CaO, considerado por Raverdy *et al.* (1980) como o consumo mínimo de hidróxido de cálcio para um material pozolânico.

Musse (2007) empregou cinzas de lodo de esgoto em substituição ao cimento Portland em argamassas e essas cinzas apresentaram atividade pozolânica de 245 mgCaO/g. Cordeiro (2006) produziu cinzas do bagaço de cana-de-açúcar sem o controle das condições de queima para utilização em concretos de alto desempenho e o maior valor de atividade pozolânica foi de 298 mgCaO/g. Cinzas do bagaço de cana produzidas com queima controlada em laboratório apresentaram valores de atividade Chappelle de até 421 mg/g (CORDEIRO *et al.*, 2009). Uma sílica ativa, altamente reativa, apresentou consumo de 516 mgCaO/g de sílica (MUSSE, 2007). Cordeiro *et al.* (2008) produziram diferentes cinzas ultrafinas da casca de arroz e verificaram que uma atividade pozolânica igual a 734 mg/g foi alcançada para uma cinza com tamanho médio de partículas de cerca de 5 μm . Na Figura 4.15 é feita uma ilustração dos valores de consumo de hidróxido de cálcio por grama de adição mineral para diferentes materiais.

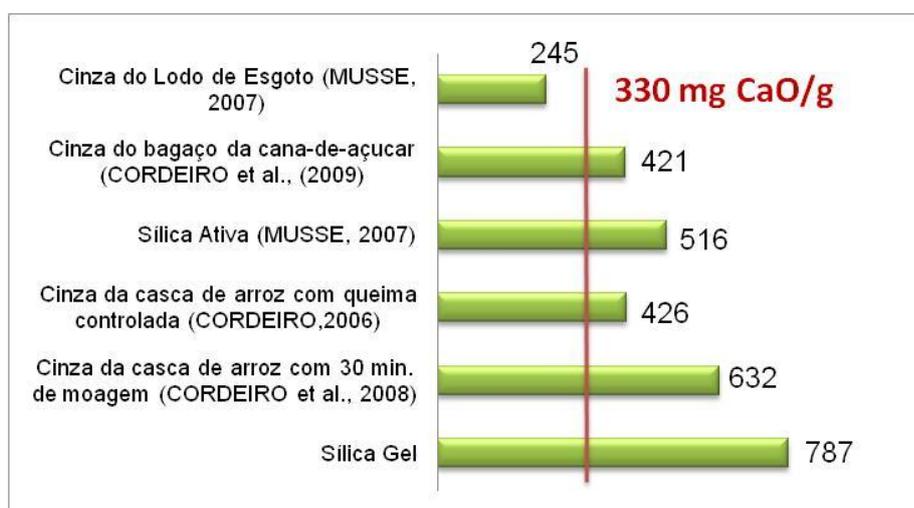


Figura 4.15 – Atividade pozolânica.

4.4.3 Espectroscopia por fluorescência de raios X e perda ao fogo

Os resultados da composição química e de perda ao fogo a 950 °C são apresentados na Tabela 4.9. O dióxido de silício é o composto preponderante, com 91,55% da massa da amostra. Outros óxidos presentes em quantidades significativas são: Al₂O₃ (2,05%) e SO₃ (1,58%). Este elevado teor de sílica na amostra comprova a eficácia do método de extração e corrobora os valores de atividade pozolânica. O óxido de chumbo e de zinco, encontrados nesta amostra, são contaminações adquiridas durante a manipulação da amostra. O óxido de enxofre é derivado da matéria orgânica da casca de arroz.

Tabela 4.9 - Composição química da sílica xerogel.

Composto	Composição (%, em massa)
SiO ₂	91,55
Al ₂ O ₃	2,05
SO ₃	1,58
Fe ₂ O ₃	0,05
K ₂ O	0,03
MnO	0,02
ZnO	0,01
PbO	0,01
Perda ao fogo	4,72

4.4.4 Granulometria a laser e massa específica da sílica

Com este ensaio verificou-se que as partículas apresentam tamanho médio de partículas (D₅₀) igual a 220 nm ou 0,22 μm (Figura 4.16). Realizou-se a diluição das partículas de sílica em água com certa dificuldade, pois mesmo em forma de gel, ocorria aglomeração visível. As leituras das curvas granulométricas foram feitas após a sedimentação dos grumos de sílica visíveis a olho nu, porém não é possível afirmar categoricamente que nenhum aglomerado de

sílica foi contabilizado como partícula durante a realização do ensaio. O tempo de espera para a sedimentação da amostra foi de 2,5 minutos.

De acordo com Metha e Monteiro (1994), as partículas da sílica ativa apresentam tamanho médio em torno de 100 nm, valor na mesma ordem de grandeza ao encontrado neste trabalho para a sílica gel. Cabe ressaltar que outras pozolanas também altamente reativas, como as cinzas da casca de arroz, por exemplo, apresentam tamanho médio em torno de 10 μm , mesmo valor apresentado por algumas cinzas volantes ultrafinas (CORDEIRO, 2006).

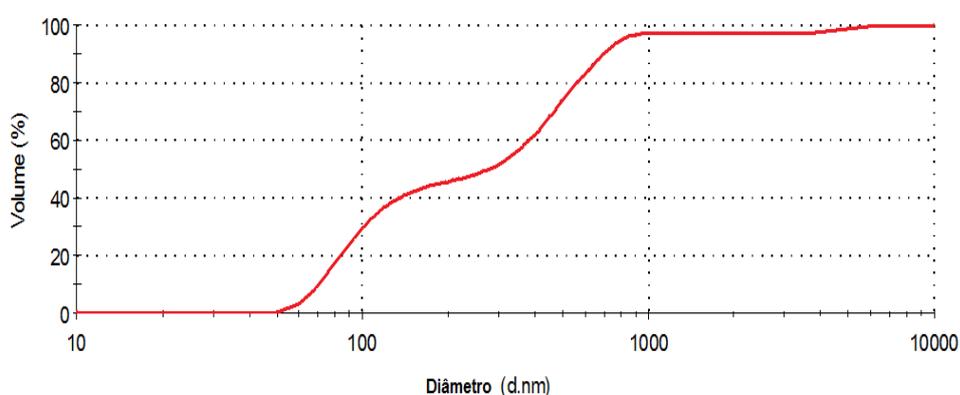


Figura 4.16 – Curva granulométrica da sílica gel.

A massa específica da sílica gel seca (xerogel) foi de 2756 kg/m^3 . É importante notar que a amostra não foi moída mecanicamente, sendo apenas masserada em almofariz de porcelana para desfazer os torrões maiores, já que não seria possível reproduzir a granulometria das partículas no gel. Atribui-se este pequeno valor à presença de poros desconectados, onde o gás hélio não pode penetrar para contabilizar o volume correto ocupado pela amostra.

4.4.5 Difração de raios X

Após as primeiras extrações, deu-se início ao processo de lavagem do gel. A Figura 4.17 retrata o padrão de difração de raios X apresentado pela sílica gel, onde as fases cristalinas referentes ao cloreto de sódio são identificadas. Este sal detectado foi gerado durante o processo de extração do gel, onde ao silicato é adicionado o ácido clorídrico, e dentre outras

reações químicas que ocorrem, o NaCl é um dos compostos gerados. Esta sílica foi lavada, porém como pode ser observado, o cloreto de sódio (NaCl) não foi completamente removido durante o processo, vide Figura 4.17. Um sensível desvio da linha de base pode ser verificado entre os ângulos de Bragg de 20° e 30°, o que aponta para a existência de sílica no estado amorfo.

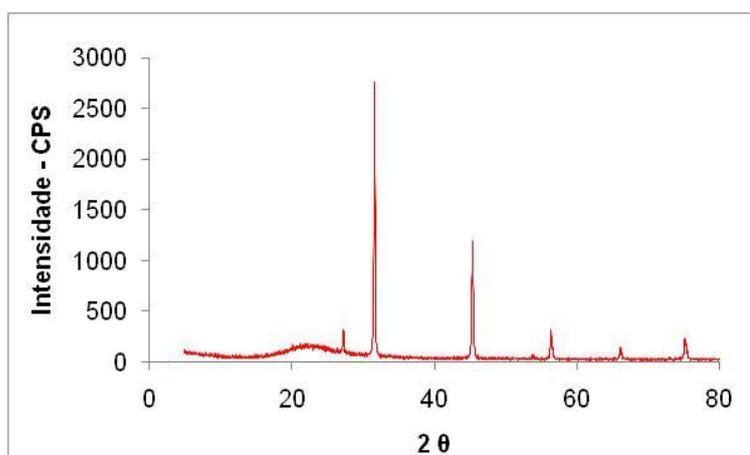


Figura 4.17 - Difração de raios X da sílica gel sem lavagem (os picos de difração referem-se ao NaCl).

O processo de lavagem foi revisto e otimizado e, com isso, obteve-se um gel sem sal, de forma conforme pode ser observado no difratograma da Figura 4.18. Essa análise indica que a sílica presente mantém-se predominantemente no estado amorfo, pois o difratograma não apresenta picos característicos de planos cristalinos nos ângulos de difrações e sim, um espectro em forma de halo, sem picos definidos. Considerando-se que a atividade pozolânica é tanto maior quanto maior o teor de sílica amorfa, tem-se, portanto uma conformação da sílica extraída.

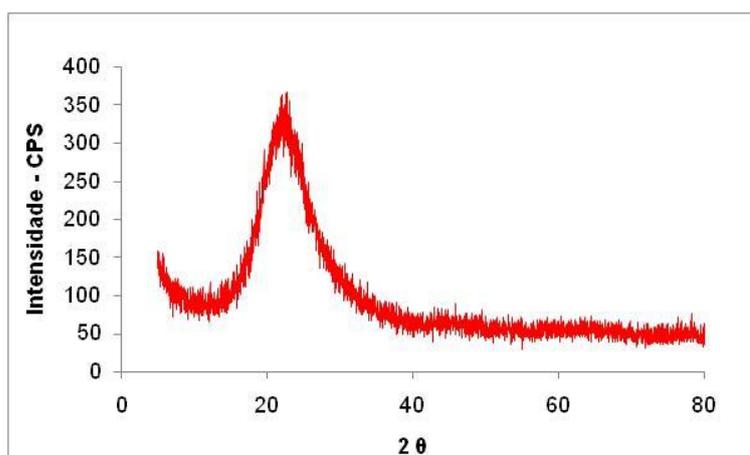


Figura 4.18 - Difração de raios X da sílica gel limpa.

4.4.6 Termogravimetria

A sílica gel foi avaliada através da termoanálise, como pode ser observado na Figura 4.19. A massa inicial do gel foi 9,1420 mg, com 326% de umidade. O teor de cinzas em relação à massa de gel foi de 22,26% (2,035 mg) e, sendo assim, a porcentagem de amostra no término da queima foi de 94,83% (2,146 mg), com perda ao fogo de 5,17%. É importante notar que o valor de perda de massa é próximo do valor de perda ao fogo determinado pela NBR 5743 (seção 4.4.3).

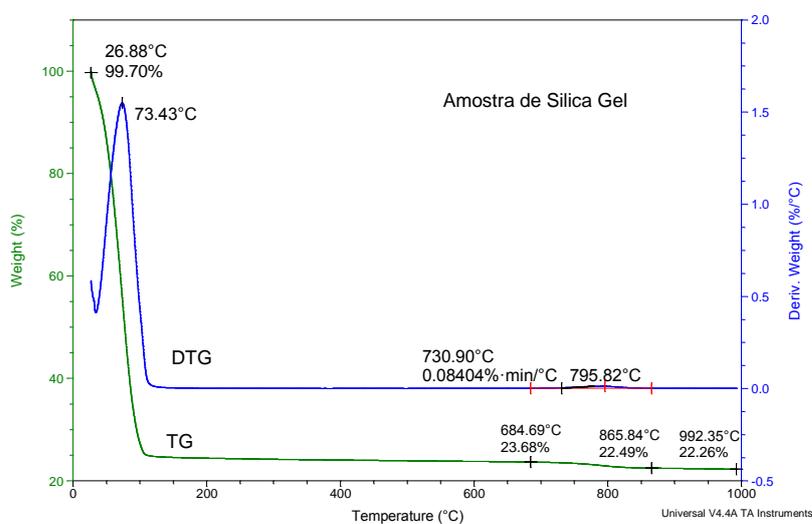


Figura 4.19 – Curvas TG/DTG da sílica gel.

4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O emprego da microscopia eletrônica de varredura permitiu analisar a morfologia das partículas de sílica em gel, utilizando elétrons secundários. Não foi possível realizar as análises com a sílica suspensa no gel, então, colocou-se uma fina camada de gel sobre o porta-amostra, e esperou-se secar ao ar para, em seguida, realizar varredura (Figura 4.20a). Uma segunda análise foi feita com uma amostra seca em estufa e macerada em almofariz de porcelana (Figura 4.20b). As micrografias, em ambos os casos, mostram que os grãos de sílica não puderam ser observados de uma forma individual, e sim, agrupados em aglomerados esféricos, formando uma superfície irregular e coesa.

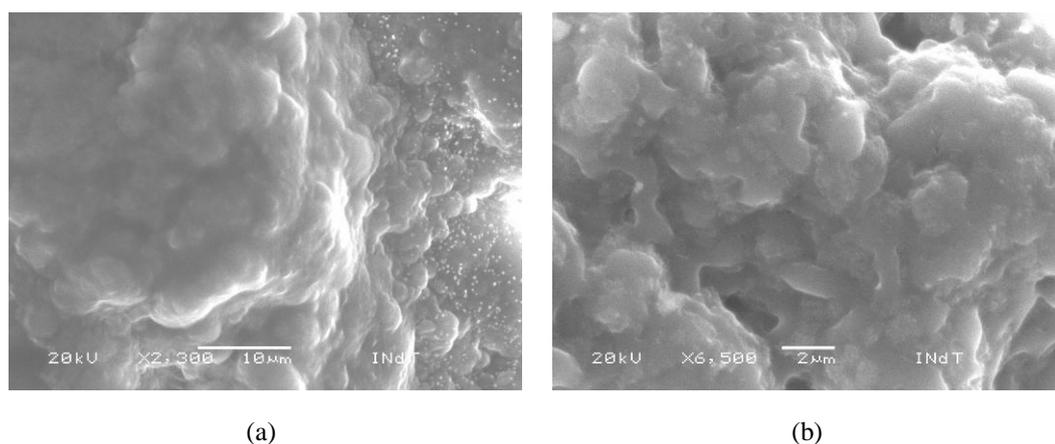


Figura 4.20 – (a) Camada de sílica em gel fina (aumento de 2300 vezes) e (b) Sílica Xerogel (aumento de 6500 vezes).

4.4.8 Microscopia ótica

Outra observação do aspecto da sílica gel foi realizada através de fotografias feitas com microscópio lupa. Neste caso, o gel não foi analisado a seco, mas sim, extremamente úmido. Uma amostra continha sal e outra completamente amorfa (sem contaminação com sal).

Na Figura 4.21a-b com o aumento de 20 vezes percebe-se o aparecimento de uma espécie de mosaico, na amostra com sal. Este fenômeno é intensificado quando o aumento é reduzido para 10 vezes (Figura 4.22a-b).

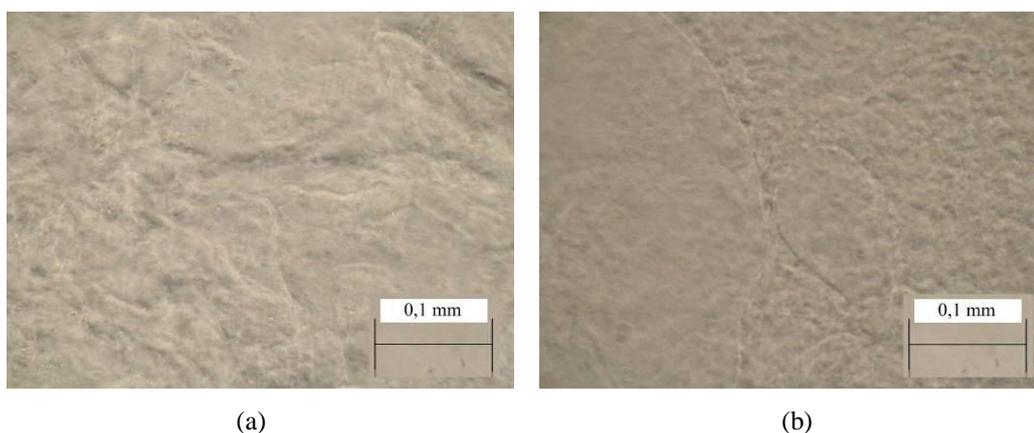


Figura 4.21 – (a) Sílica gel com sal, (b) Sílica gel amorfa. Aumento de 20 vezes.

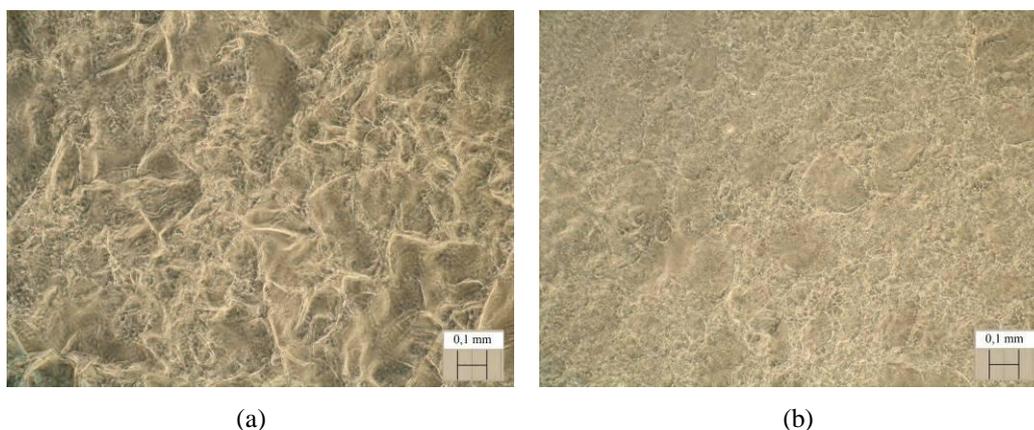


Figura 4.22 – (a) Sílica gel com sal, (b) Sílica gel amorfa. Aumento de 10 vezes.

4.5 MASSA ESPECÍFICA, GRANULOMETRIA A LASER E DIFRAÇÃO DO CIMENTO

O cimento Portland comum apresentou massa específica de 3137 kg/m^3 e têm sua distribuição granulométrica apresentada na Figura 4.23, bem como o difratograma das fases cristalinas dos compostos presentes na Figura 4.24. Com relação à granulometria, verifica-se que o cimento apresenta tamanho médio de partículas (D_{50}) igual a $12,79 \mu\text{m}$, e ainda que 10% de suas partículas (D_{10}) tem o tamanho de $2,71 \mu\text{m}$ e 90% (D_{90}) de $38,42 \mu\text{m}$.

A Figura 4.25 apresenta a termogravimetria do cimento (Curva TG), onde o teor de cinzas no fim da queima a 1000 °C é de 97,22 % da massa inicial da amostra analisada. Na termogravimetria derivada (Curva DTG) o comportamento do cimento referente ao mecanismo de decomposição térmica durante calcinação até 1000 °C é descrito: a primeira perda de massa associada ao pico endotérmico de 78,09 °C é atribuída à perda de água procedente da pré-hidratação do cimento. A segunda perda de massa associada ao pico endotérmico de 371,91 °C é referente à desidratação de hidróxido de cálcio ($\text{Ca(OH)}_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) e a terceira perda de massa, com pico endotérmico de 644,62 °C é referente à decomposição do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

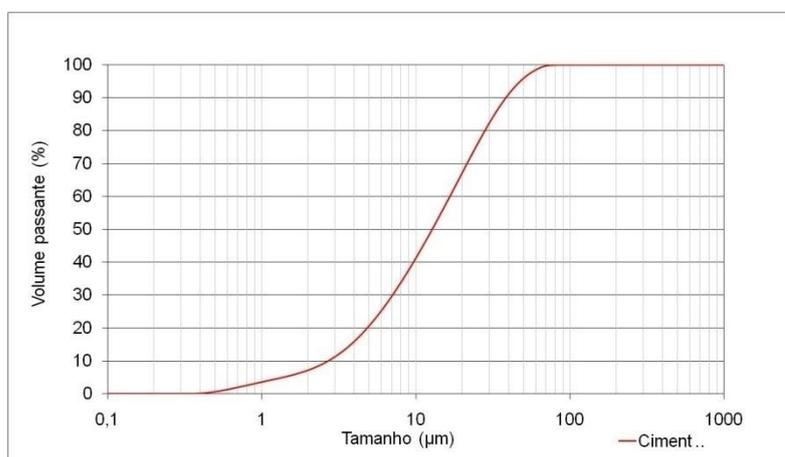


Figura 4.23 – Curva granulométrica do cimento Portland Comum.

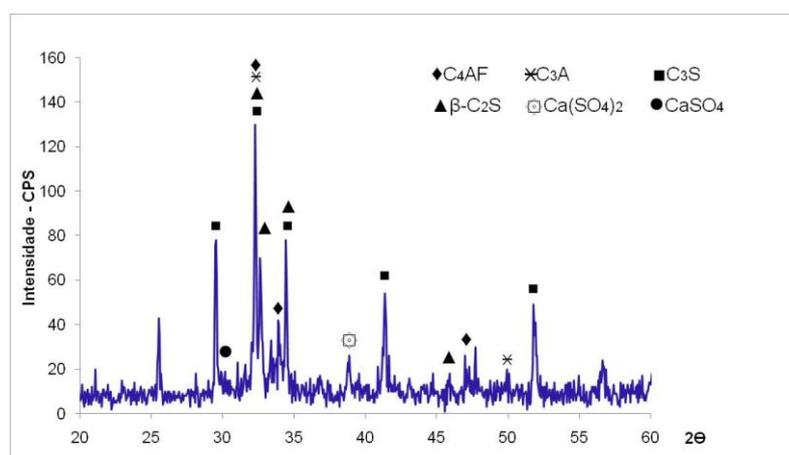


Figura 4.24 – Difração de raios X do cimento Portland Comum.

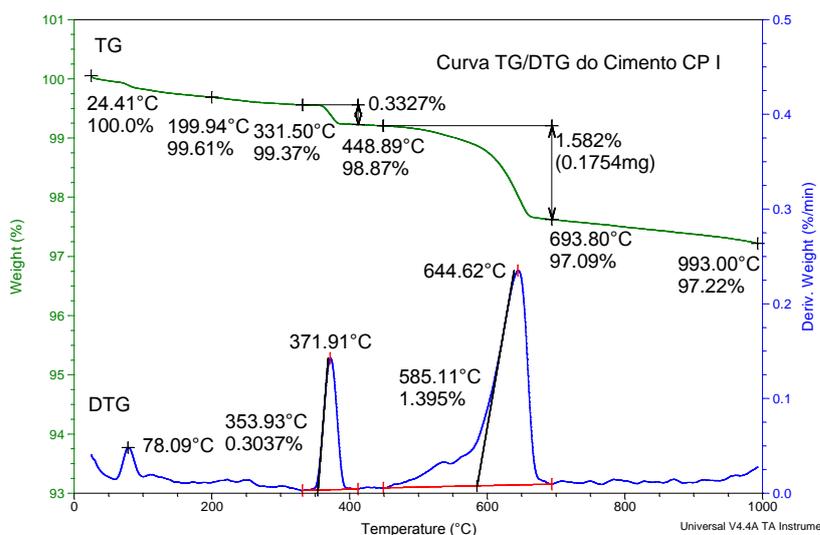


Figura 4.25 – Curvas TG/DTG do Cimento Portland Comum.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ

Vale ressaltar que estes ensaios de caracterização foram realizados para as amostras utilizadas no processo de extração de sílica gel empregada nas pastas de cimento.

Os resultados da composição química e de perda ao fogo a 950 °C são apresentados na Tabela 4.10. O dióxido de silício é o composto preponderante, com 82,62 %. Outros óxidos presentes em quantidades significativas são: K_2O (1,81 %) e P_2O_5 (0,87 %). A presença deste elevado teor de sílica, com relação aos demais compostos, é identificada também, de forma qualitativa, no difratograma exposto na Figura 4.26.

A distribuição das partículas das cinzas está descrita na curva da Figura 4.27. Nesta, verifica-se que as cinzas possuem tamanho médio de partículas (D_{50}) igual a 16,537 μm , D_{10} igual a 3,306 μm e D_{90} a 46,677 μm , possuindo assim partículas maiores que o cimento empregado.

Tabela 4.10 – Composição química das cinzas da casca de arroz.

Composto	Composição (%, em massa)
SiO ₂	82,62
Al ₂ O ₃	0,38
Fe ₂ O ₃	0,49
CaO	0,85
Na ₂ O	0,05
K ₂ O	1,81
MnO	0,3
SO ₃	0,08
MgO	0,67
P ₂ O ₅	0,87
Perde ao fogo	11,88

Fonte: Cordeiro (2006).

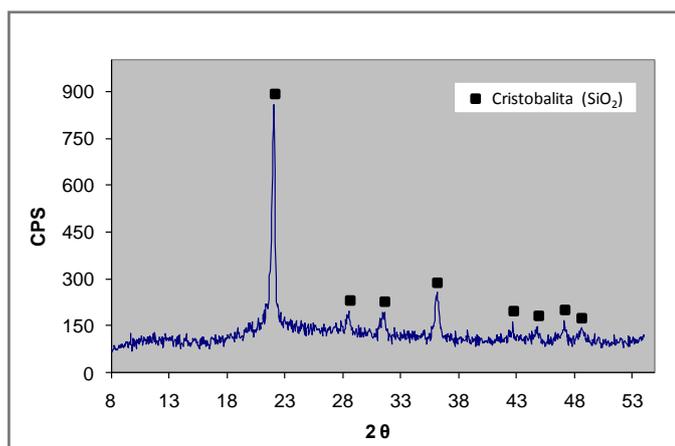


Figura 4.26 – Difração de raios X das cinzas da casca de arroz.

Fonte: Cordeiro (2006).

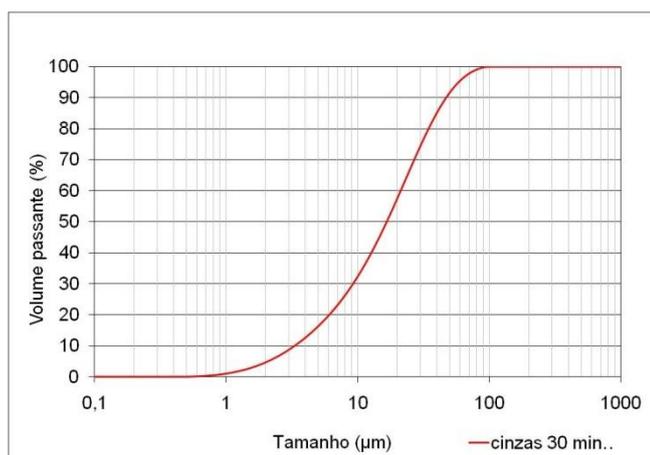


Figura 4.27 – Curva granulométrica da cinza da casca de arroz.

4.7 ENSAIO DE COMPATIBILIDADE ENTRE CIMENTO E SUPERPLASTIFICANTE E DE PONTO DE SATURAÇÃO DO SUPERPLASTIFICANTE

A Figura 4.28 apresenta os resultados de escoamento de pastas em cone de Marsh após diferentes tempos (10, 30 e 60 min após a mistura). Pode-se observar que na pasta com 0,5% de sólidos do aditivo em relação a massa de cimento, os três tempos de escoamento foram muito próximos, e com os teores subsequentes, este comportamento não teve alteração. Ou seja, mesmo com mais aditivo o tempo de escoamento não diminuiu. Assim, o ponto de saturação (PS) do Cimento Portland Comum com o superplastificante Glenium 51 foi de 0,5%. Além disso, como não há uma mudança de expressiva nos valores de escoamento em relação aos diferentes tempos de ensaio, conclui-se que o cimento e o superplastificante utilizados são compatíveis.

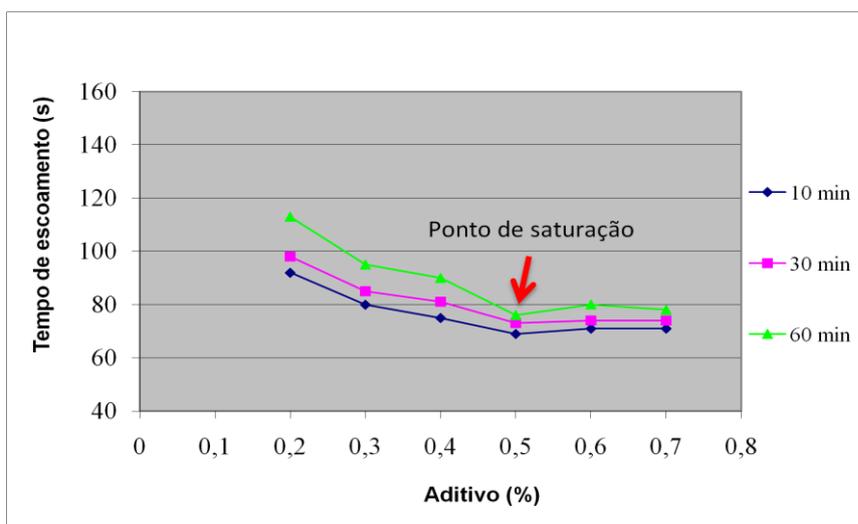


Figura 4.28 – Ensaio de compatibilidade entre cimento e superplastificante e de ponto de saturação do superplastificante.

As pastas de cimento foram confeccionadas com os teores de sílica gel e superplastificante mostrados da Tabela 4.11, onde também são apresentadas as medidas de espalhamento de cada pasta confeccionada. Como pode ser observado, apesar dos teores baixos de sílica (2,5 %, 5 % e 7 %), o teor de aditivo alcançou o valor máximo de 2,75%, sendo o ponto de saturação do cimento apenas de 0,5%. Os teores de superplastificante utilizados para a produção de todas as pastas de cimento são mostrados na Figura 4.29. O aumento significativo da demanda de superplastificante para manter as pastas com a mesma trabalhabilidade é atribuído ao tamanho das partículas de sílica gel, pois como mostrado na seção 4.4.4, estas têm o diâmetro médio em torno de 220 nm ou 0,22 μm , muito inferior ao diâmetro médio do cimento (12,791 μm) apresentado na seção 4.5.

Tabela 4.11 – Tempos de escoamento da pasta de cimento Portland.

a/ag	Sílica (%)	Sigla	Aditivo (%)	Espalhamento (mm)
	0	P1	0	105
0,45	2,50	2,5P1	0,80	111
	5,00	5P1	1,65	100
0,50	0	P2	0	130
	5,00	5P1	1,90	140
	7,00	7P2	2,75	132

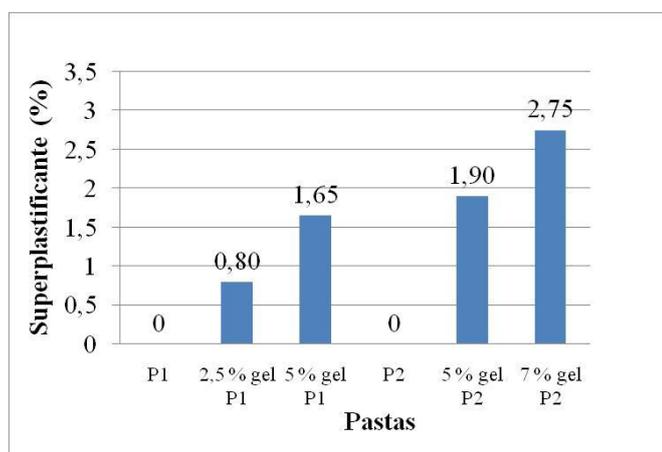


Figura 4.29 – Teores de superplastificante utilizados nas pastas.

4.8 ESTUDO DA HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E SÍLICA GEL

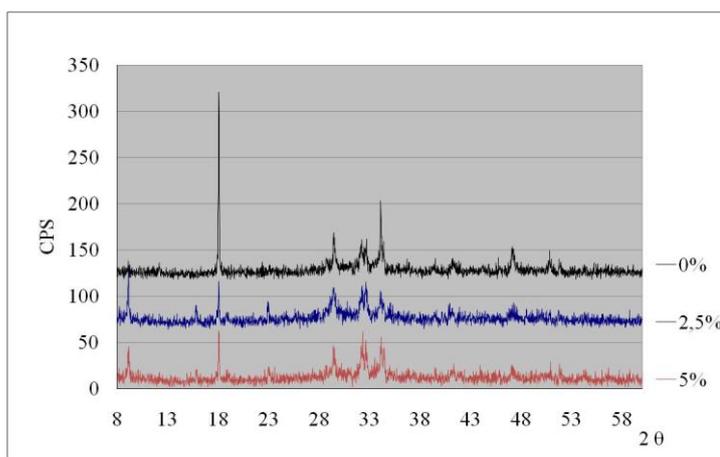
4.8.1 Difração de raios X

As reações de hidratação de pastas com cimento e sílica gel foram monitoradas no tempo por meio das análises de difração de raios X e de análises térmicas, sendo comparadas com duas pastas de referência (com água/aglomerante igual a 0,45 e 0,50), conforme metodologias detalhadas na seção 3.7.6.

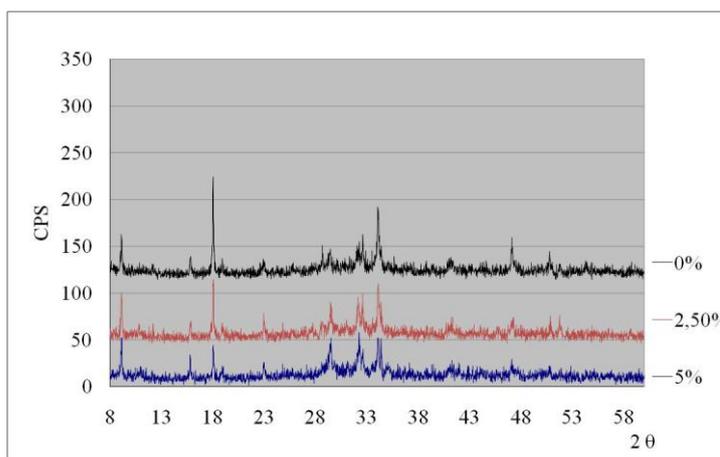
Os picos do hidróxido de cálcio são identificados em $18,1^\circ$ (4,90 Å), $28,7^\circ$ (3,11 Å), $34,1^\circ$ (2,63 Å), $47,1^\circ$ (1,93 Å) e $50,8^\circ$ (1,80 Å). Observando sua intensidade em $18,1^\circ$ (4,90 Å), onde aparece isolado, foram verificadas reduções muito significativas de sua magnitude nas misturas com a adição de sílica gel.

Dentre as misturas com água/aglomerante igual a 0,45, a pasta com 2,5 % de sílica gel apresentou um pico menor em $18,1^\circ$ que a pasta de referência em todas as idades (bem como o teor de 5 %), com diminuição mais acentuada aos três dias de idade. Na pasta com o teor de 5,0 % de sílica gel, a redução do pico de hidróxido de cálcio foi excelente na idade de 28 dias,

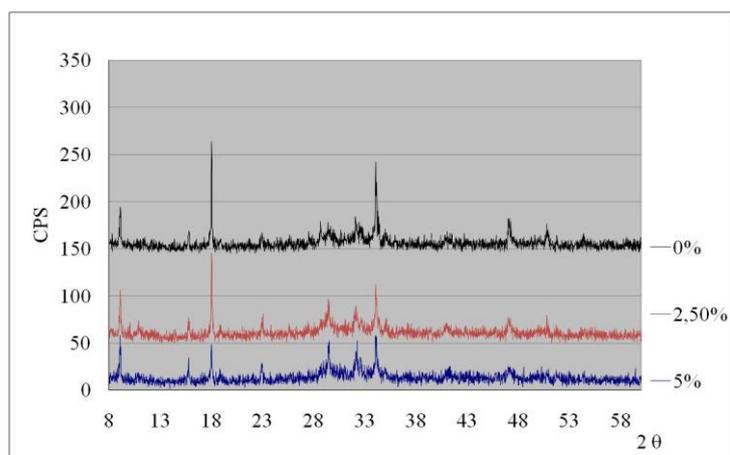
onde a redução é muito acentuada. Observando a Figura 4.30, é possível verificar a eficiência da sílica gel para esses teores nas idades de 3, 7 e 28 dias. Na primeira idade a diminuição do pico de difração é igual para os dois teores de sílica; nas idades maiores, o teor de 5 % de sílica gel, apresentou certa vantagem com relação ao teor de 2,5 % de gel. Outro ponto importante é que, mesmo com um teor tão baixo de substituição (2,5 %), a redução do pico de hidróxido de cálcio já é muito significativa na idade de 3 dias.



(a)



(b)

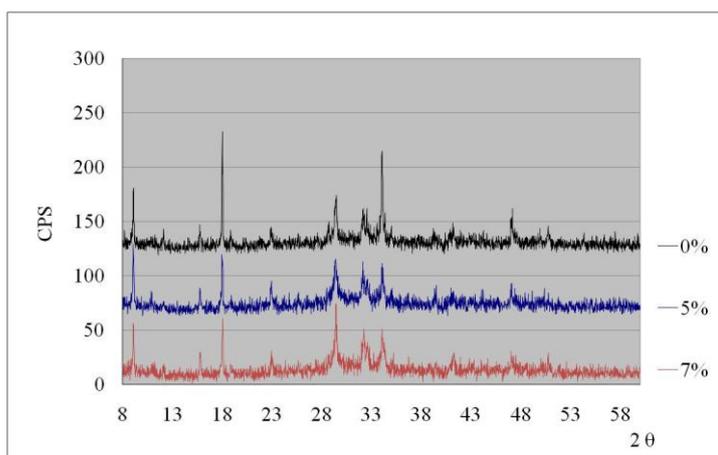


(c)

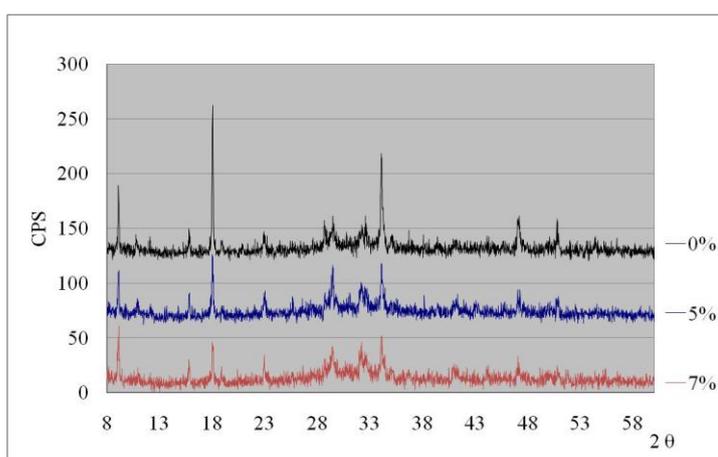
Figura 4.30 – Difração de raios X da pasta com a/ag igual a 0,45, adição de 2,5% e 5% de sílica gel, (a) aos 3 dias, (b) 7 dias e (c) 28 dias.

Na Figura 4.31 são apresentados os difratogramas das pastas com relação água/aglomerante igual a 0,50. A mistura com 5 % de sílica gel a maior redução do pico de CH na idade de 7 e 28 dias com relação a pasta de referência. A mistura com 7 % de sílica gel teve o menor pico na idade de 28 dias com relação a pasta de referência. Dessas duas substituições, o teor de 7 % foi que consumiu mais CH em todas as idades, obtendo um excelente resultado da idade de 28 dias.

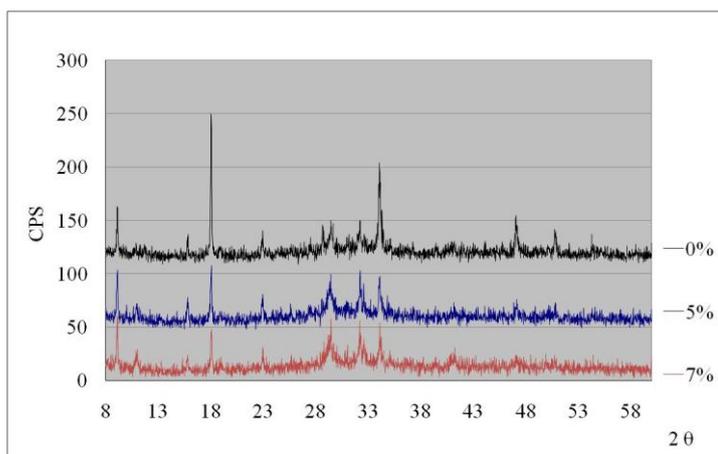
A diminuição do pico foi constatada em todas as idades, para todos os teores e para as duas relações água-aglomerante utilizada. Como esperado, a sílica gel exibe elevada reatividade química, como foi constatado no ensaio de atividade pozolânica (Chapelle Modificado) apresentado anteriormente (seção 4.4.2). Apresentando elevado comportamento pozolânico com apenas três dias de idade.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.31 – Difração de raios X da pasta com a/ag igual a 0,50, adição de 5% e 7% de sílica gel, (a) aos 3 dias, (b) 7 dias e (c) 28 dias.

4.8.2 Curvas TG/DTG

A evolução da hidratação foi investigada também por meio de curvas TG/DTG das pastas de cimento Portland com e sem sílica gel. As curvas das pastas com relação água-aglomerante igual a 0,45 com 3 dias de idade são mostradas na Figura 4.32. Nestas misturas com a substituição do cimento por 2,5 % e 5 % de sílica gel ocorreu a sobreposição dos dois primeiros picos endotérmicos (indicados nos DTGs). O primeiro pico ocorreu em temperatura média de 81,58 °C, o segundo, em temperatura média de 123,40 °C, esta primeira perda de massa finalizou na temperatura de 200 °C. Pode-se observar que a perda de massa da pasta de referência é maior que a apresentada pelas pastas com sílica gel, isso ocorreu porque ela está associada à perda de água combinada com a tobermorita (CSH, silicatos de cálcio hidratado) e etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado), produtos da hidratação do cimento.

O terceiro pico endotérmico ocorreu em temperatura média de 410 °C, esta perda de massa é atribuída à decomposição de hidróxido de cálcio, e ocorreu quando a temperatura de ensaio estava entre 350 °C e 450 °C. A diminuição dos picos de decomposição, em todas as pastas com sílica gel, foi constatada, significando que a quantidade de hidróxido de cálcio decomposta durante a queima foi menor nas pastas com gel. Este consumo de CH aconteceu devido à reação pozolânica desencadeada durante a hidratação das pastas.

O quarto e último pico endotérmico, característico da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), ocorreu na temperatura média de 645,27 °C. Esta última perda de massa ocorreu quando a calcinação da amostra estava entre 550 °C e 700 °C. O aumento da intensidade deste pico é atribuído a uma quantidade maior de hidróxido de cálcio carbonatado na pasta, aproximadamente 1 % a mais que a pasta de referência.

Estas pastas apresentaram decomposições similares nas idades de 7 e 28 dias, com perdas de massa nas mesmas faixas de temperaturas como mostram as Figuras 4.33 e 4.34.

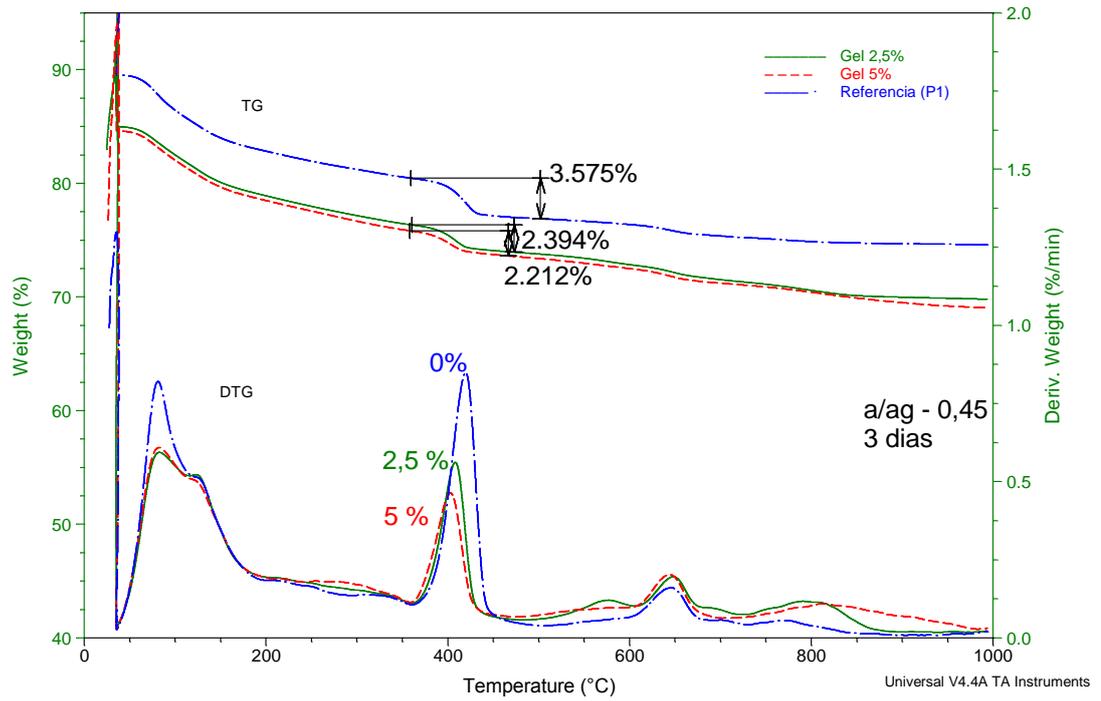


Figura 4.32 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,45 aos 3 dias.

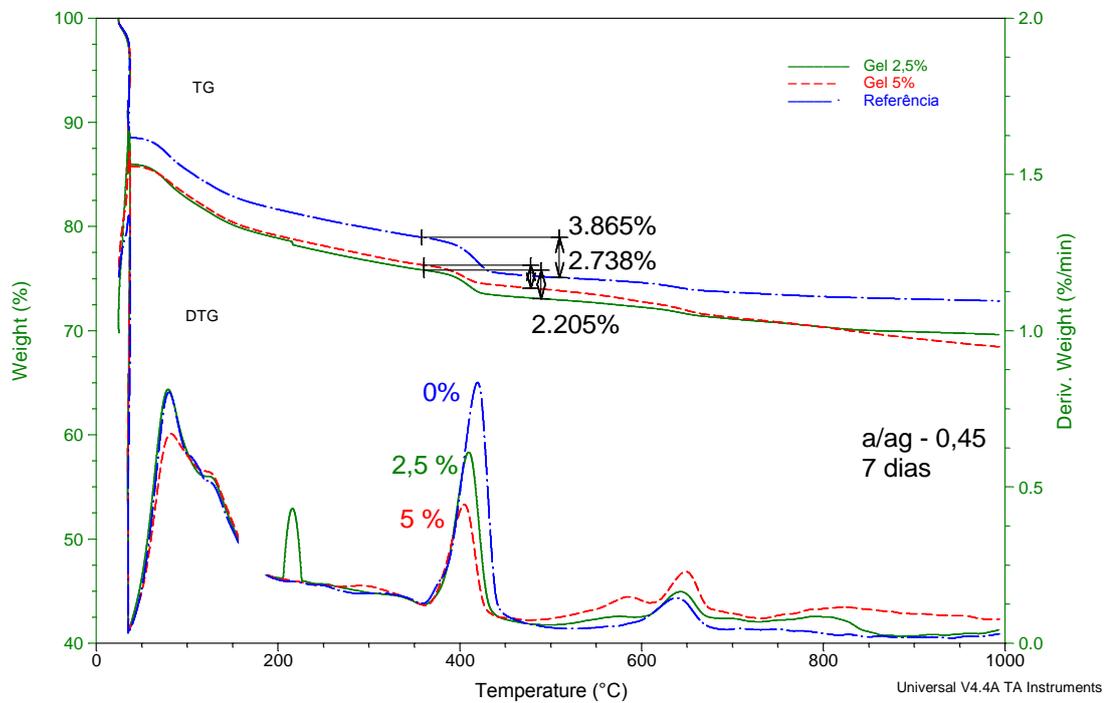


Figura 4.33 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,45 aos 7 dias.

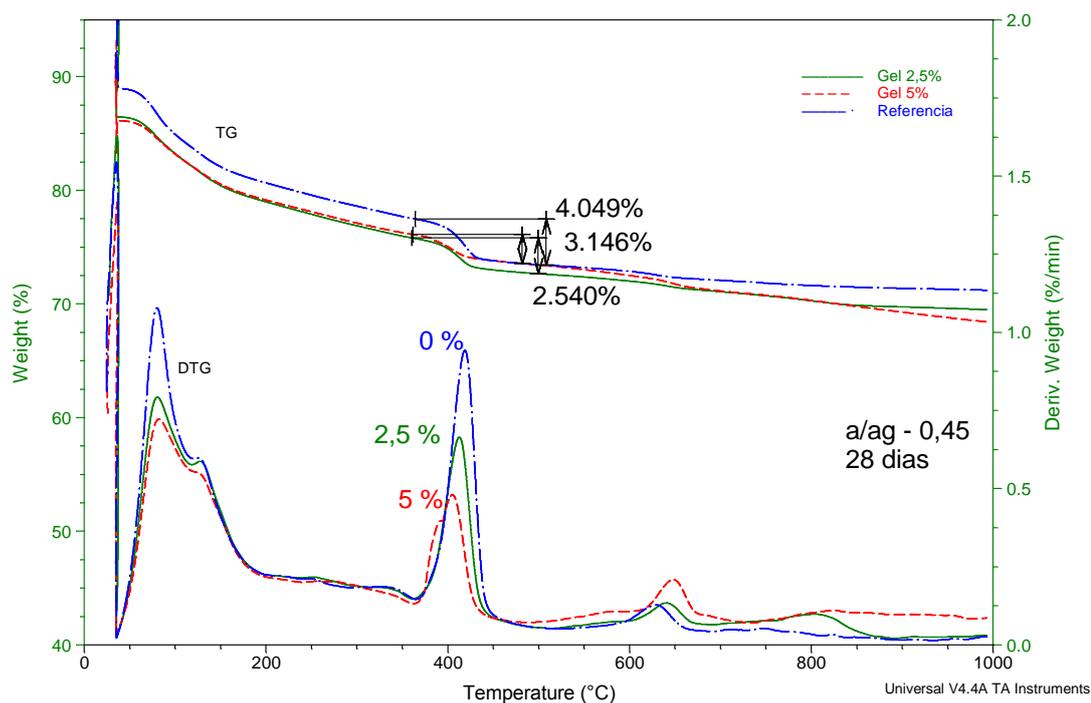


Figura 4.34 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,45 aos 28 dias.

As curvas TG/DTG das pastas com relação água-aglomerante igual a 0,50 com 3 dias de idade são mostradas na Figura 4.35. Estas misturas foram feitas com substituição do cimento por 5,0 % e 7 % de sílica gel. Os dois primeiros picos endotérmicos das curvas também estão sobrepostos. O primeiro pico ocorreu em temperatura média de 83,98 °C, o segundo, em temperatura média de 120,17 °C. As perdas de massa até a temperatura de 200 °C foram praticamente as mesmas e estão associadas à perda de água combinada com a tobermorita e etringita.

O terceiro pico endotérmico ocorreu em temperatura média de 405,54 °C, esta perda de massa é atribuída à decomposição de hidróxido de cálcio. A diminuição deste pico de temperatura, em todas as pastas com sílica gel é atribuído a redução da perda de massa da amostra, pois esta contém uma menor quantidade do composto (CH).

O quarto e último pico endotérmico, característico da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), aconteceu na temperatura média de 640,83 °C. Está derradeira perda de massa ocorreu entre 550 °C e 700 °C. As pastas com sílica gel apresentaram a intensidade do pico maior que a pasta de referência, por causa de uma quantidade maior de hidróxido de cálcio carbonatado, que está em torno de 3 %.

As decomposições destas pastas durante a queima foram semelhantes nas idades de 7 e 28 dias, com perdas de massa nas mesmas faixas de temperaturas como mostram as Figuras 4.35 e 4.37.

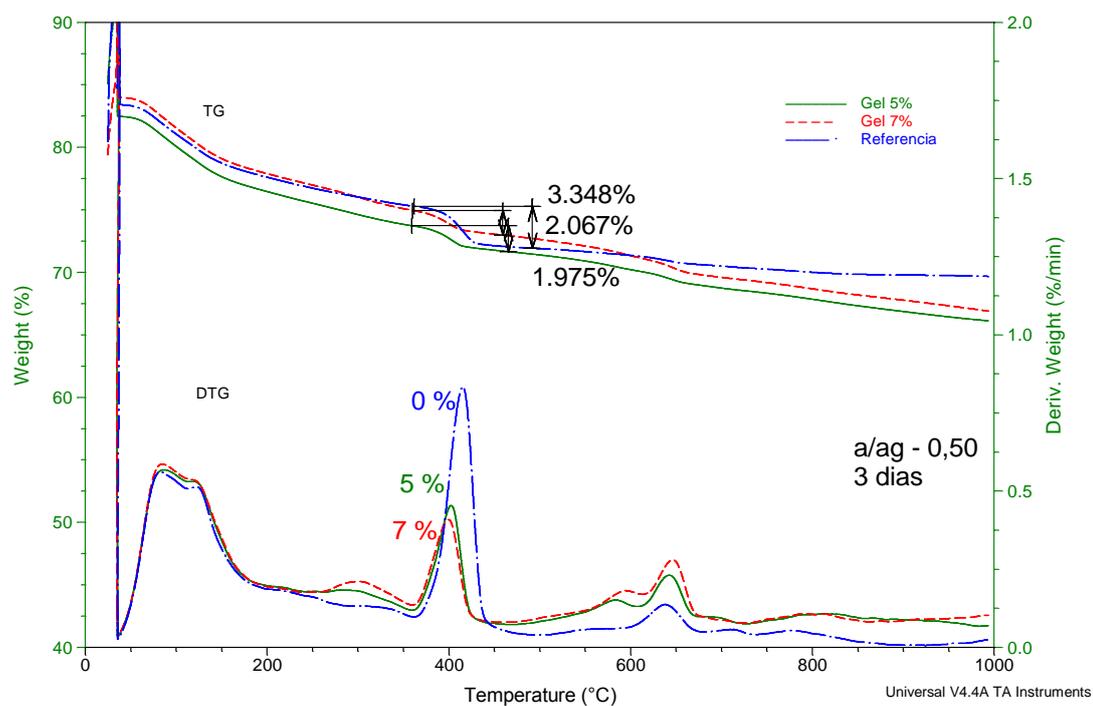


Figura 4.35 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/a/g 0,50 aos 3 dias.

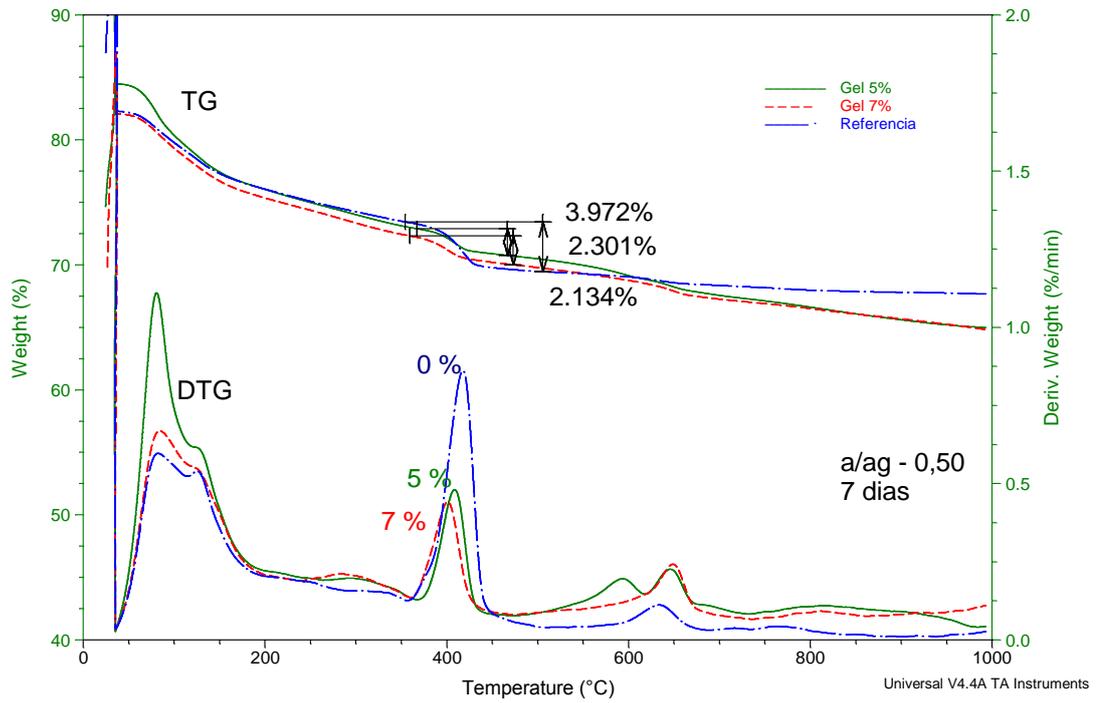


Figura 4.36 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,50 aos 7 dias.

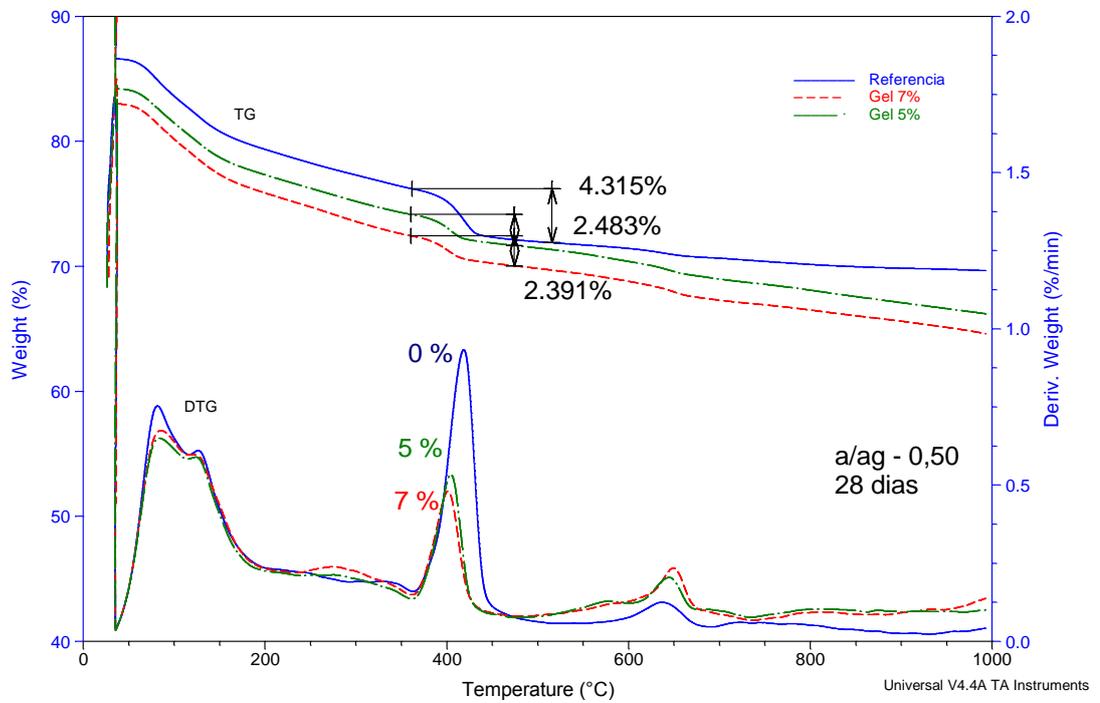


Figura 4.37 – Curvas de TG/DTG da pasta de a/ag 0,50 aos 28 dias

4.8.3 Consumo de hidróxido de cálcio

Com os valores obtidos a partir das curvas termogravimétricas foram descontadas as perdas de massa inerentes ao cimento e a sílica gel, proporcionais aos teores utilizados. Assim, a redução do hidróxido de cálcio nas pastas de cimento Portland foi avaliada de forma quantitativa.

As pastas com relação água-aglomerante igual a 0,45 apresentaram redução da porcentagem de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio mediante a substituição do cimento por sílica gel (2,5 % e 5 %) como mostra a Figura 4.38. A pasta de referencia (P1) possuía 12,55 % (3 dias), 12,69 % (7 dias) e 13,43 % (28 dias) de água combinada com o CH. A pasta com 2,5 % de sílica gel reduziu estes valores para 7,16 %, 7,94 % e 8,99 %, respectivamente. Quando o valor de sílica gel aumentou para 5%, os teores reduziram mais: 6,19 % (3 dias), 5,25 % (7 dias) e 6,79 % (28 dias). Este consumo de CH confere com o valor de atividade pozolânica na seção 4.4.2, onde o gel de sílica apresentou alta reatividade, o que explica este elevado consumo de hidróxido de cálcio.

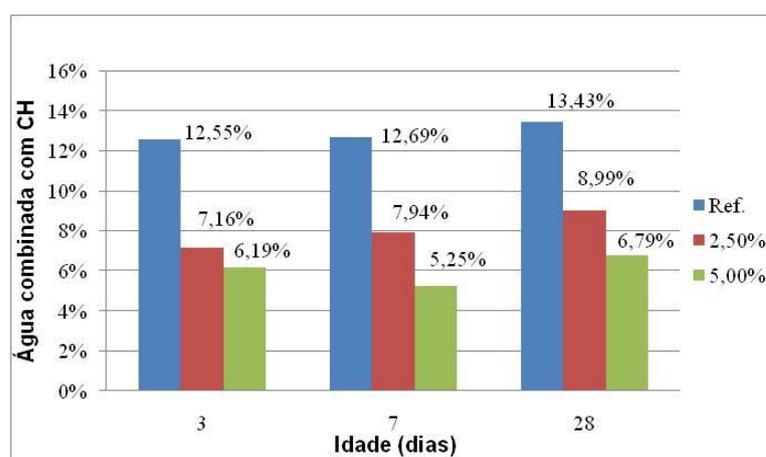


Figura 4.38 – Porcentagens de água quimicamente ligada com CH nas pastas com relação água-aglomerante igual a 0,45.

Nas pastas com relação água-aglomerante igual a 0,50 a porcentagem de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio também diminuiriam com a substituição do cimento por sílica gel (5,0 % e 7,0 %), Figura 4.39. Na pasta de referencia (P2) havia 12,82 % (3 dias) de

água combinada com o CH, 14,79 % (7 dias) e 14,56 % (28 dias). Quando o valor de sílica gel foi 5,0 % estes valores de água reduziram para 5,41 %, 5,87 % e 6,86 %, respectivamente. Para 7,0% de sílica gel, os teores reduziram mais ainda: 4,53 % (3 dias), 5,76 % (7 dias) e 5,96 % (28 dias). Este consumo de CH confere com as curvas TG/DTG das pastas com relação água-aglomerante igual a 0,50, já apresentados nas Figuras 4.35, 4.36 e 4.37, e com os difratogramas dessas pastas na Figura 4.31a-c onde este consumo também pode ser notado na redução do pico de difração do CH mediante a substituição do cimento por sílica gel.

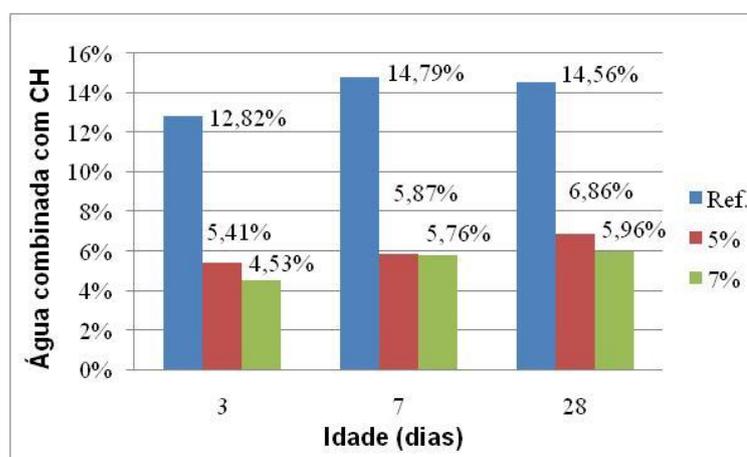


Figura 4.39 – Porcentagens de água quimicamente ligada com CH nas pastas com relação água-aglomerante igual a 0,50.

4.8.4 Resistência a compressão

Os resultados de resistência à compressão das pastas com relação água-aglomerante igual a 0,45 são mostrados na Tabela 4.12 e na Figura 4.40. A avaliação estatística das resistências mostra o efeito do emprego da sílica gel em substituição ao cimento Portland nas duas pastas avaliadas. Inicialmente, são discutidos os resultados para as pastas com relação água-material cimentício igual a 0,45, como indicam os valores apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14. Os dados estatísticos obtidos com a análise de variância da resistência a compressão das pastas de cimento estão dispostos no Apêndice A.

A pasta de referência com relação água-material cimentício igual a 0,45 apresentou, com 3 dias de idade, 37,80 MPa de resistência à compressão. Com a substituição de 2,5% e 5% de cimento por sílica gel, os valores de resistência encontrados foram iguais a 53,71 MPa (aumento de 42%) e 56,98 MPa (aumento de 51%), respectivamente (Figura 4.40).

Esta alteração, apresentada na Tabela 4.13, é considerada significativa estatisticamente significativa, sendo atribuída ao consumo de hidróxido de cálcio pela sílica gel durante a hidratação da pasta, conforme os resultados com os ensaios de difração de raios X mostrados na Figura 4.30 onde a intensidade do pico de CH em 18° é reduzida com a substituição do cimento por sílica gel.

Com 7 dias de cura, a pasta de referência alcançou 41,85 MPa de resistência à compressão, enquanto a pasta com 2,5% de sílica gel apresentou resistência de 61,05 MPa, proporcionando um acréscimo de 46%. Este desempenho era esperado, pois de acordo com os resultados de termoanálise apresentados na Figura 4.33 ocorreu grande consumo de hidróxido de cálcio com o emprego da sílica gel.

Com 5% de sílica gel a resistência da pasta de referência (P1) foi acrescido em cerca de 55% (65,07 MPa). Estes incrementos na resistência a compressão com as substituições foram significativos estatisticamente, como mostra o estudo de análise de variância realizado (Tabela 4.13).

A pasta de referência (água-aglomerante igual a 0,45) apresentou resistência de 49,76 MPa aos 28 dias de idade. Com a substituição do cimento por 2,5% de sílica gel, ocorreu um aumento de 26 % (62,83 MPa). Com a substituição de 5% do cimento, a resistência subiu para 66,79 MPa (acrécimo de 34%).

A análise estatística realizada com relação às idades de rompimentos dos corpos-de-prova é mostrada na Tabela 4.14 e mostra que houve diferenças significativas entre as resistências à compressão da pasta de referência (P1) de 7 e 28 dias. O que não ocorreu entre 3 e 7 dias de idade.

Nas pastas com teores de 2,5% e de 5% de sílica gel, não houve acréscimo de resistência significativo entre as idades de 7 e 28 dias. No entanto, a pasta com 3 dias de idade e 5% de sílica apresentou-se significativamente mais resistente que a pasta de referências (P1) aos 28 dias.

Este desempenho perfeitamente explicado quando observamos as porcentagens de água quimicamente ligada com o CH mostradas na Figura 4.38. Para o teor de 2,5 % de sílica gel, a quantidade de água quimicamente ligada com o CH era de 7,94% aos 7 dias, e 8,99 % aos 28 dias. Para o teor de 5,0 % de sílica gel, a quantidade de água quimicamente ligada com o CH era de 5,25% aos 7 dias, e 6,29 % aos 28 dias. O que mostra um pequeno aumento entre as idades de 7 e 28 dias, para os teores de 2,5 % e 5 % de sílica gel.

Ainda na Figura 4.38, o valor de quantidade de água quimicamente ligada com o CH para o teor de 5 % de sílica gel aos 3 dias de idade (6,29 %) é significativamente menor que o valor para a pasta de referencia (P1) aos 28 dias (13,43 %). O que explica a resistência da pasta com sílica gel aos 3 dias ser maior que a resistência da pasta de referencia aos 28 dias.

Tabela 4.12 – Resistência à compressão da pasta de cimento Portland com a/ag igual a 0,45 (referência P1).

Mistura	Resistência à compressão (MPa) - Desvio Padrão		
	3 dias	7 dias	28 dias
Referência 1 (a/ag = 0,45)	37,80 ± 2,74	41,85 ± 2,12	49,76 ± 1,09
2,5%	53,71 ± 1,86	61,05 ± 1,65	62,83 ± 1,33
5,0%	56,98 ± 4,71	65,07 ± 1,52	66,79 ± 1,24

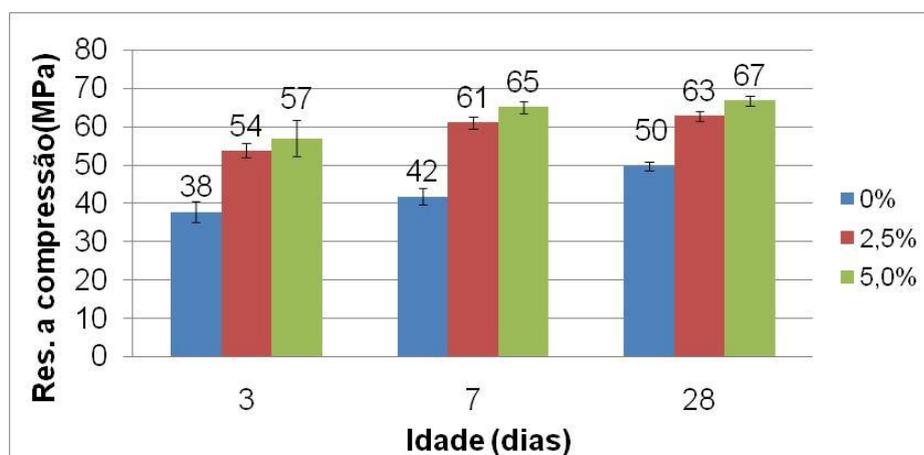


Figura 4.40 – Resistência a compressão das pastas de cimento Portland com a/ag igual a 0,45.

Tabela 4.13 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,45, 2,5% e 5% de sílica gel, por teor substituído.

Idade	Mistura	Média (MPa)	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferente
3 dias	P1	37,80	-	-
	2,5%	53,72	-15,92	Sim
	5,0%	56,98	-19,19	Sim
	2,5%	53,72	-	-
	5,0%	56,98	3,27	Não
7 dias	P1	41,85	-	-
	2,5%	61,05	-19,20	Sim
	5,0%	65,07	-23,22	Sim
	2,5%	61,05	-	-
	5,0%	65,07	-4,02	Sim
28 dias	P1	49,76	-	-
	2,5%	62,84	-13,08	Sim
	5,0%	66,79	-17,03	Sim
	2,5%	62,84	-	-
	5,0%	66,79	-3,96	Sim

Tabela 4.14 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,45 (referência – P1), com 2,5% e com 5% de sílica gel, por tempo de cura.

Mistura	Idade (dias)	Média (MPa)	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferente
P1	3	37,80	-	-
	7	41,85	-4,05	Não
	28	49,76	-11,97	Sim
	7	41,85	-	-
	28	49,76	-7,91	Sim
2,50%	3	53,72	-	-
	7	61,05	-7,34	Sim
	28	62,84	-9,12	Sim
	7	61,05	-	-
	28	62,84	-1,79	Não
5,00%	3	56,98	-	-
	7	65,07	-13,90	Sim
	28	66,79	-9,81	Sim
	7	65,07	-	-
	28	66,79	-1,72	Não

Os valores de resistência da segunda pasta confeccionada, água-aglomerante igual a 0,50, são apresentados na Tabela 4.15, e podem ser visualizados na Figura 4.41. A análise de variância, ao nível de 5% de probabilidade realizada com relação aos teores de sílica adicionados e com relação ao tempo de cura está apresentada nas Tabelas 4.16 e 4.17.

Este segundo traço de referência (a/ag igual a 0,50), após 3 dias de cura, alcançou 30,24 MPa de resistência à compressão. As pastas com 5% e 7% substituição de cimento por sílica gel apresentaram, por sua vez, valores de resistência iguais a 51,10 MPa (69 % de aumento) e a 49,04 MPa (62 % de aumento), respectivamente (Figura 4.41). Após análise estatística pelo teste de Tukey, pode-se dizer que esses acréscimos de resistência foram significativos com relação à mistura de referência P2. A mistura com 7% de gel apresentou desempenho significativamente menor que a mistura com 5% (diferença de 2 MPa), o que pode ser atribuído à menor quantidade de cimento e ao curto período para que as reações pozolânicas possam ser pronunciadas (Tabela 4.16).

Com o rompimento aos 7 dias de idade, os valores de resistência foram de 34,83 MPa, 59,85 MPa (aumento de 72%) e 65,02 MPa (aumento de 87%), para 0%, 5% e 7% de sílica gel,

respectivamente (Figura 4.41). A análise de variância indicada na Tabela 4.16, ao nível de 5% de probabilidade, indicou que a resistência média da pasta de referência e das pastas com sílica, são estatisticamente diferentes para os dois teores de substituição. O teor de 7% de sílica gel apresentou maior resistência que o teor de 5 % (5 MPa de acréscimo), o que pode ser explicado pelas reações pozolânicas da sílica, que já são expressivas nesta idade. Os resultados de TG/DTG, expostos na Figura 4.36, comprovam este comportamento.

Aos 28 dias de idade, a pasta de referência (P2) apresentou 42,10 MPa de resistência a compressão, enquanto a mistura com 5% de sílica gel apresentou 61,49 MPa (aumento de 46%). A resistência da pasta com 7% de sílica, por sua vez, foi de 61,72 MPa (aumento de 47%). Os dois acréscimos foram significantes estatisticamente, de acordo com a ANOVA.

Analisando as misturas isoladamente (Tabela 4.16), observa-se que a pasta de referência (P2) apresentou aos 3, 7 e 28 dias resistências estatisticamente diferentes, evidenciando o ganho de resistência no tempo devido às reações de hidratação. Com as adições de 5 % (51 MPa, 60 MPa e 61 MPa) e 7 % de sílica gel (49 MPa, 65 MPa e 62 MPa), os incrementos de resistência não foram significativos entre as idades de 7 e 28 dias, porém, aos 3 dias de idade as misturas com sílica apresentaram-se mais resistentes em relação a pasta de referência aos 28 dias. Este fato comprova a elevada reatividade da sílica gel, como foi observado no ensaio de Chapelle (seção 4.4.2).

Tabela 4.15 – Resistência à compressão da pasta de cimento Portland com a/ag igual a 0,50 (referência P2).

Mistura	Resistência à compressão (MPa) - Desvio Padrão		
	3 dias	7 dias	28 dias
Referência 2 (a/ag = 0,50)	30,24 ± 0,54	34,83 ± 0,41	42,10 ± 1,39
5,0%	51,10 ± 1,34	59,85 ± 1,44	61,49 ± 1,10
7,0%	49,04 ± 1,06	65,02 ± 1,27	61,75 ± 2,07

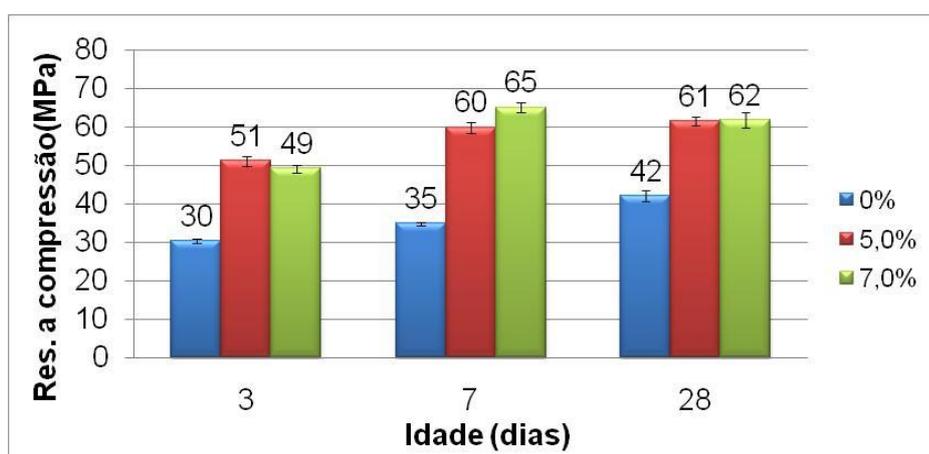


Figura 4.41 – Resistência a compressão das pastas de cimento Portland com a/ag igual a 0,50.

Tabela 4.16 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,50, 5% e 7% de sílica gel, por teor substituído.

Idade	Mistura	Média (MPa)	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferente
3 dias	P2	30,24	-	-
	5,0%	51,10	-20,86	Sim
	7,0%	49,04	-18,81	Sim
	5,0%	51,10	-	-
	7,0%	49,04	2,06	Sim
7 dias	P2	34,83	-	-
	5,0%	59,86	-25,03	Sim
	7,0%	65,02	-30,19	Sim
	5,0%	59,86	-	-
	7,0%	65,02	-5,17	Sim
28 dias	P2	42,10	-	-
	5,0%	61,49	-19,39	Sim
	7,0%	61,75	-19,65	Sim
	5,0%	61,49	-	-
	7,0%	61,75	-0,26	Não

Tabela 4.17 – Avaliação estatística da resistência à compressão da pasta com a/ag igual a 0,50, 5% e 7% de sílica gel, por tempo de cura.

Mistura	Idade (dias)	Média (MPa)	Diferença entre as médias	Estatisticamente diferente
P2	3	30,24	-	-
	7	34,83	-4,59	Sim
	28	42,10	-11,87	Sim
	7	34,83	-	-
	28	42,10	-7,27	Sim
5,00%	3	51,10	-	-
	7	59,86	-8,76	Sim
	28	61,49	-10,40	Sim
	7	59,86	-	-
	28	61,49	-1,64	Não
7,00%	3	49,04	-	-
	7	65,02	-15,98	Sim
	28	61,75	-12,71	Sim
	7	65,02	-	-
	28	61,75	3,27	Sim

Outra consideração pode ser realizada com relação ao teor de 5% de sílica gel que foi empregado em pastas de relação água-aglomerante diferentes (0,45 e 0,50), como mostra a Figura 4.42. Observa-se que a pasta com a/ag igual a 0,50 e sílica foi mais resistente em todas as idades que a pasta de referência com a/ag igual a 0,45, mesmo contendo cimento em menor quantidade e mais água.

Este desempenho é aceitável quando observamos que a pasta de referência (P1) com relação água-aglomerante igual a 0,45 tem 12,55 %, 12,68 % e 13,43 % de água quimicamente ligada com o CH, nas idades de 3, 7 e 28 dias respectivamente. Já na pasta com 5 % de substituição do cimento por 5,0 % de sílica gel, a quantidade de água quimicamente ligada com o CH foi somente de 5,41% (aos 3 dias), 5,87 % (7 dias) e 6,86 % (28 dias). O que explica a resistência da pasta com 5 % de sílica gel (água-aglomerante igual a 0,50) ser maior que a resistência da pasta de referência (P1, água-aglomerante igual a 0,45) em todas as idades.

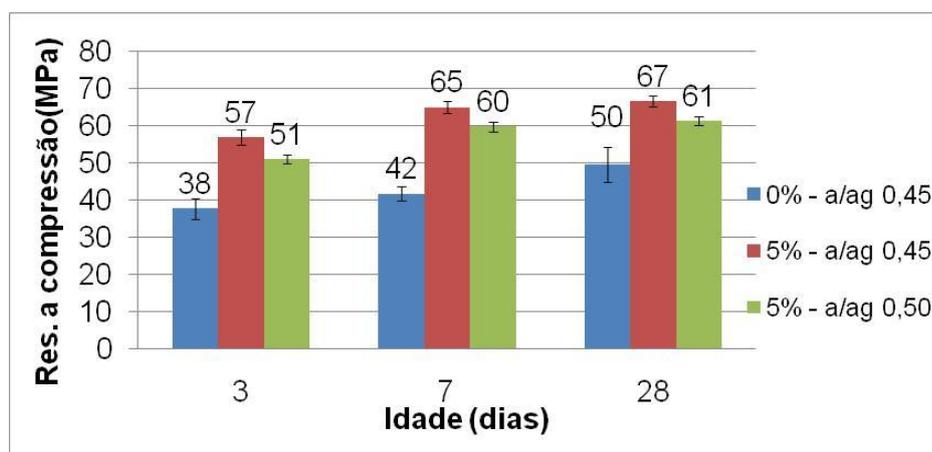


Figura 4.42 – Resistência a compressão das pastas de cimento Portland referência (P1) com 5% de sílica gel.

4.8.5 Estrutura dos Poros

A amostra de referência das pastas com relação a/ag igual-cimento igual a 0,45 (P1) não teve sua porosimetria analisada por causa de contratempos durante a preparação das amostras, como descrito na seção 3.8.6. Assim, para efeito de comparação, uma pasta de referência de cimento Portland com relação a/ag igual a 0,40 (P3) (PAIVA, 2009) foi utilizada como referência para a comparação com as pastas com 2,5% e 5% de sílica gel, como pode ser observado na Figura 4.43 e na Tabela 4.18.

O volume de macroporos da pasta de referência foi cerca de 10% e 12% maior que o volume de macroporos das pastas com 2,5% e 5% de sílica gel, respectivamente. As pastas com sílica gel continham mais água em sua composição, e apresentaram porosidades muito próximas da obtida pela pasta de referência (P3). Além disso, ocorreu o refinamento da estrutura porosa destas pastas, ainda em relação à referência (P3). Houve um expressivo aumento do volume de mesoporos em contraste com a redução dos macroporos. Sendo razoável considerar que se a comparação fosse feita com a pasta de referência (P1), que apresenta uma relação água-aglomerante igual a 0,45, o efeito de refinamento proporcionado pela incorporação da sílica gel seria ainda mais pronunciado.

A pasta com 5 % de sílica gel apresentou menor porosidade (25,86 %) que a pasta com 2,5 % de sílica (27,02) (Tabela 5.18). Estes ficaram de acordo com as curvas TG/DTG da idade de

28 dias já apresentadas na Figura 4.34, onde a porcentagem de água combinada quimicamente com o CH foi menor na pasta com 5 % de sílica gel que na mistura com 2,5 % de sílica. A resistência à compressão dessas pastas aos 28 dias também confirmaram esses valores de porosidade e foram mostrados na Tabela 4.12 e Figura 4.40. A resistência à compressão da pasta com 2,5 % de sílica gel foi de 62,83 MPa, valor menor que o apresentado pela pasta com 5 % de sílica (66,79 MPa).

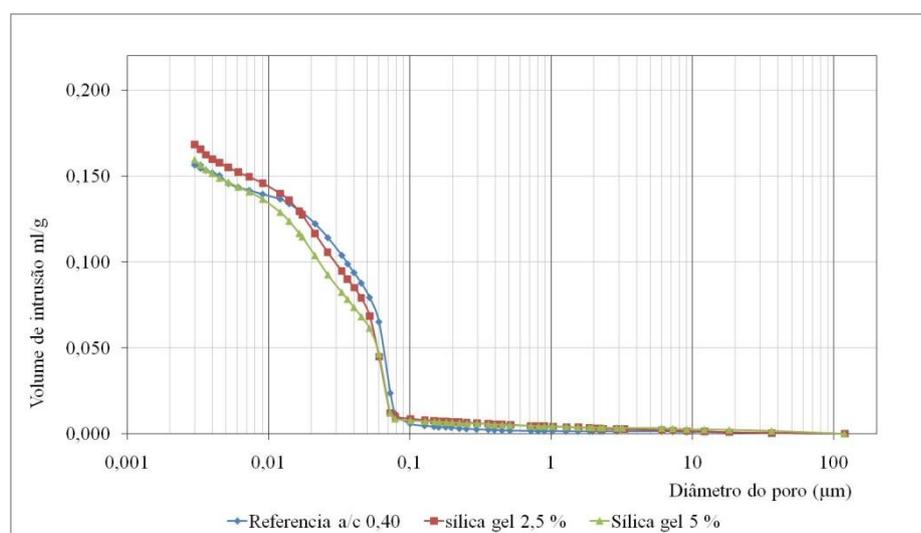


Figura 4.43 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência P3 (a/ag igual a 0,40) e das pastas com sílica gel com relação água-material cimentício igual a 0,45.

Tabela 4.18 - Características do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio da pasta de referência P3 (a/ag igual a 0,40) e das pastas com sílica gel com relação água-material cimentício igual a 0,45.

Mistura	Volume de mercúrio referente:			Porosidade da amostra (%)
	À massa da amostra (ml/g)	Aos mesoporos (de 2 a 50 nm) (%)	Aos macroporos (maiores que 50 nm) (%)	
Referência (P3)	0,1563	49,10	50,90	26,60
2,5%	0,1684	59,27	40,73	27,02
5,0%	0,1593	61,46	38,54	25,86

A estrutura porosa da matriz foi refinada com a substituição parcial de cimento Portland por sílica gel, como pode ser observado nas curvas de intrusão da Figura 4.44 e nas características apresentadas na Tabela 4.19, referentes às pastas com relação água-material cimentício igual a

0,50. Em comparação com a pasta de referência (P2), verifica-se redução do volume de macroporos e aumento dos mesoporos. Com 5% e 7% de sílica gel ocorreram expressivos aumentos de 65% e 72% do volume de mesoporos, respectivamente, comportamentos que comprovam a densificação da estrutura porosa das pastas com sílica gel.

Este comportamento está totalmente de acordo com os resultados de resistência à compressão das pastas já apresentados na Figura 4.41. E relacionado com a atividade pozolânica do gel de sílica (seção 4.4.2) que gerou produtos de hidratação adicionais no interior da pasta de cimento mediante a combinação com o CH disponível na matriz, como mostrou os difratogramas das Figuras 4.37.

Os valores de resistência já observados na Figura 4.41 estão corroborando com a distribuição de poros na Figura 4.44. A pasta de referência (P2) apresentou menor resistência à compressão em comparação com as pastas com substituição do cimento por sílica gel (5,0 % e 7,0 %). Além disso, o volume de poros da pasta de referência (P2) mostrou-se maior que o volume de poros das pastas com sílica gel (Tabela 4.19) o que confirma o efeito positivo da sílica gel no sentido de reduzir porosidade e proporcionar maior refinamento de poros.

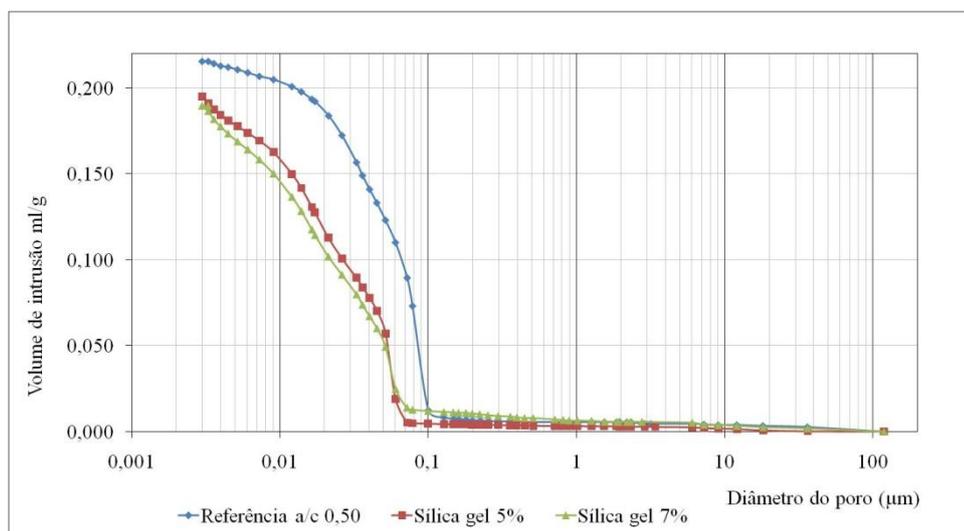


Figura 4.44 – Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com relação água-material cimentício igual a 0,50.

Tabela 4.19 - Características dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com água-aglomerante igual a 0,50.

Mistura	Volume de mercúrio referente:			Porosidade da amostra (%)
	À massa da amostra (ml/g)	Aos mesoporos (de 2 a 50 nm) (%)	Aos macroporos (maiores que 50 nm) (%)	
Referência (P2)	0,2157	42,88	57,12	32,82
5,0%	0,1950	70,77	29,23	29,43
7,0%	0,1896	74,00	26,00	28,80

4.8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das pastas

As pastas de cimento Portland com 28 dias de idade foram observadas em microscópio eletrônico para análise dos produtos de hidratação. Durante a análise das pastas com a/ag 0,45, observou-se na pasta de referência a presença de cristais de portlandita (CH) na forma de placas hexagonais, decorrentes da hidratação do cimento, como mostra a Figura 4.45 a-b-c e a massa sem forma geométrica definida de C-S-H (Figura 4.45d).

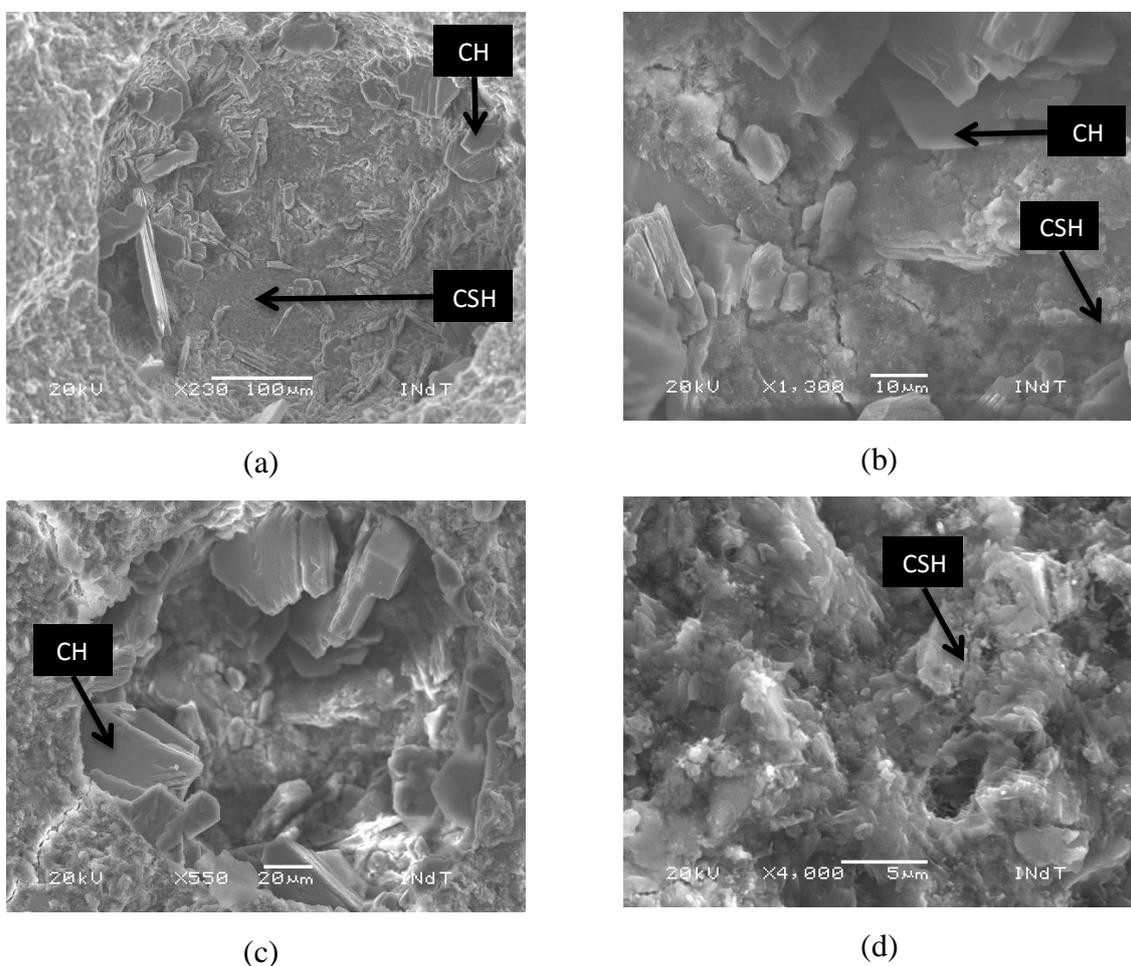


Figura 4.45 – Micrografias das pastas de cimento Portland com a/ag 0,45 e (a) 230 vezes de aumento, (b) 1300 vezes de aumento, (c) 550 vezes de aumento e (d) 4000 vezes de aumento.

Nos estudos por microscopia eletrônica de varredura da pasta com a/ag 0,45 e 2,5 % de sílica gel, observou-se a presença de finos cristais portlandita (CH) em meio à extensa

rede de C-S-H, como indica a Figura 4.46 a-b. A densificação da microestrutura com formação intensa de C-S-H, que aponta para uma reduzida porosidade, é indicada na Figura 4.46 c.

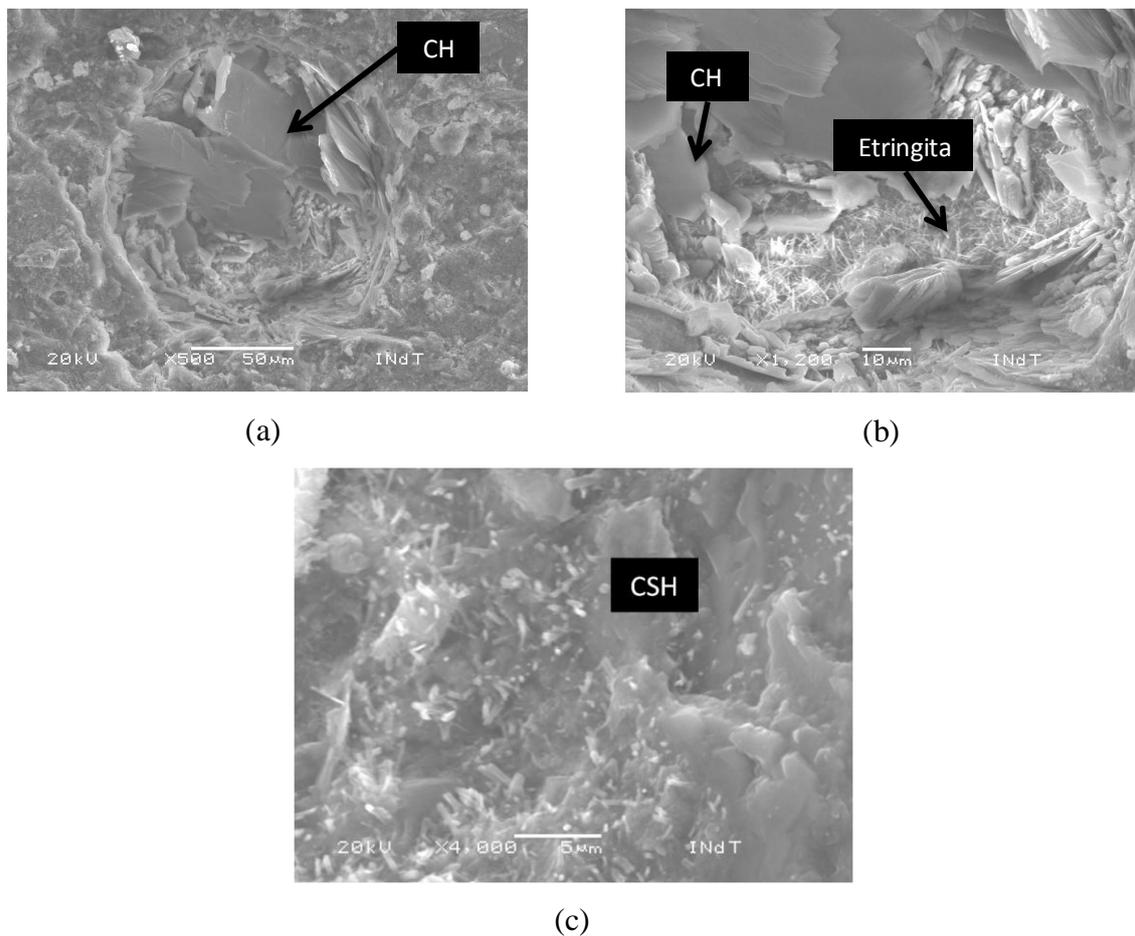


Figura 4.46 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 2,5 % de sílica gel, a/ag 0,45 e (a) 500 vezes de aumento, (b) 1200 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.

Distintivamente do que ocorre para a pasta de referência, nas pastas com a/ag 0,45 e 5,0 % de sílica gel, observou-se, em alguns poros, a ausência de cristais hexagonais de CH, como mostra a Figura 4.47 a-b. Essa ausência de portlandita corrobora com os resultados de TG/DTG analisados no item 4.8.2. A estrutura mais compacta decorrente do desenvolvimento da massa densa e sem forma definida de C-S-H está de acordo com os resultados de porosimetria (item 4.8.5), que indicam refinamento da estrutura porosa frente à estrutura da pasta de referência (Figura 4.47c).

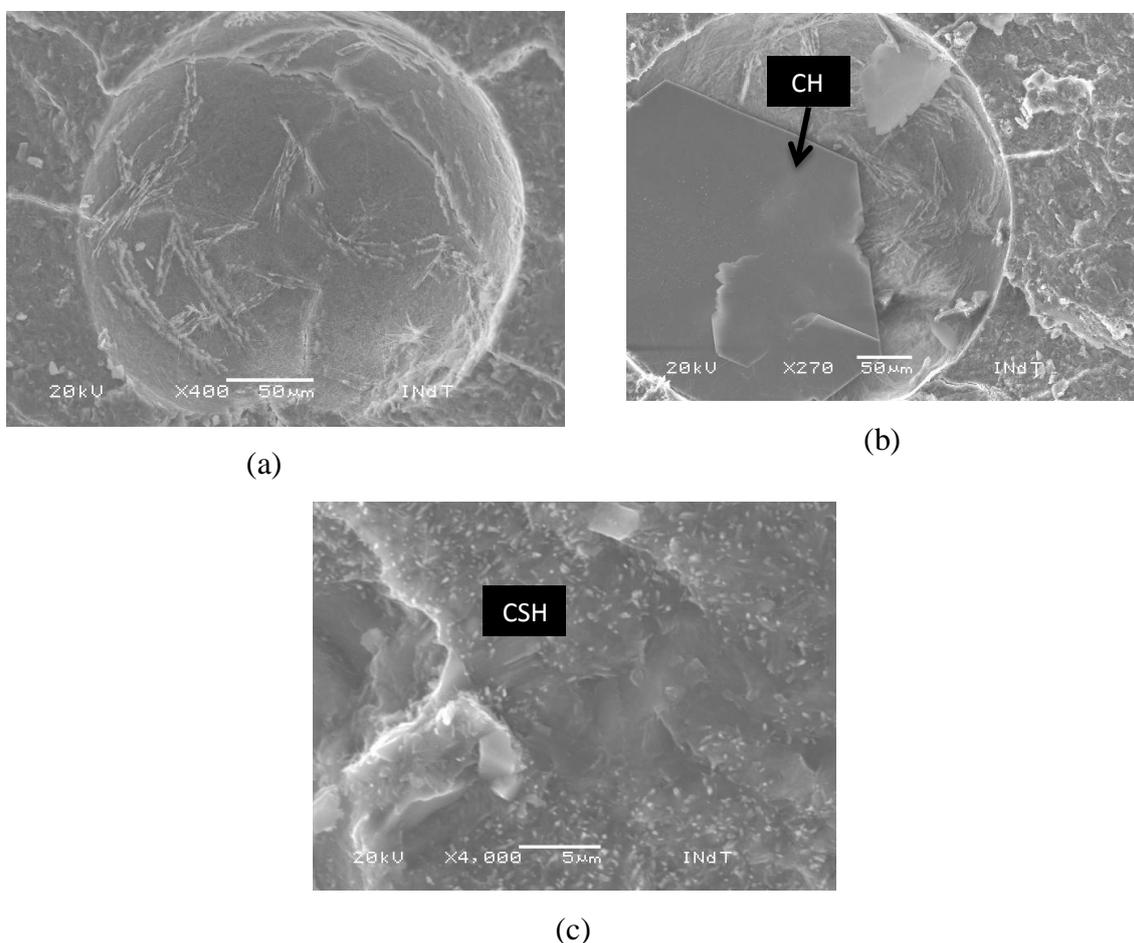


Figura 4.47 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 5,0 % de sílica gel, a/ag 0,45 e (a) 400 vezes de aumento, (b) 270 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.

Nas micrografias das pastas com a/ag 0,50, observou-se na análise morfológica da pasta de referência, a grande presença de cristais de CH, na forma de placas hexagonais, como mostra a Figura 4.48 a-b-c, e da massa amorfa de C-S-H (Figura 4.48d).

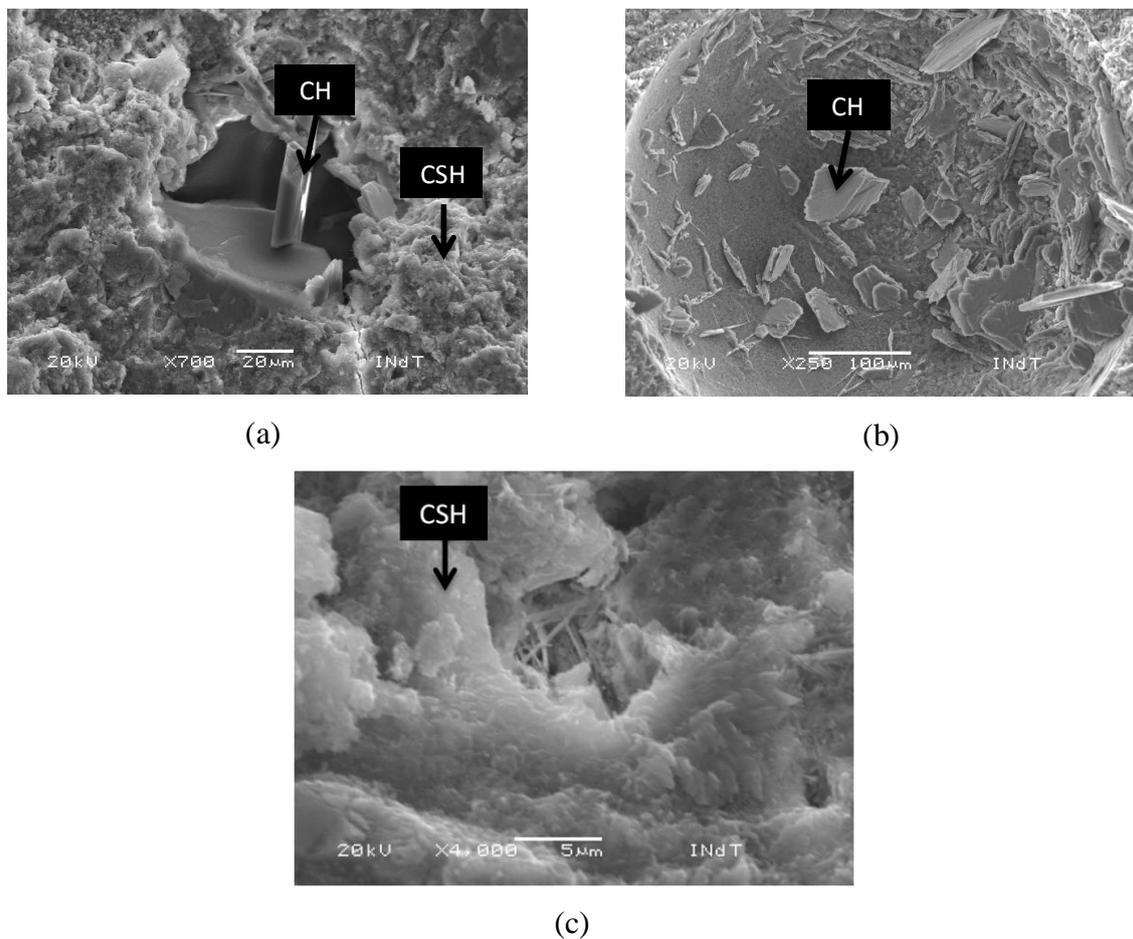


Figura 4.48 – Micrografias das pastas de cimento Portland com a/ag 0,50 e (a) 700 vezes de aumento, (b) 250 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.

Nas microestruturas da pasta com a/ag 0,50 e 5,0 % de sílica gel notou-se uma menor presença de cristais CH, como indica a Figura 4.49 a-b, e C-S-H em morfologia fibrosa (Figura 4.49c). Este consumo de hidróxido de cálcio, desencadeado pela atividade pozolânica da sílica gel, contribui com os resultados de difração de raios X analisados no item 4.8.1.

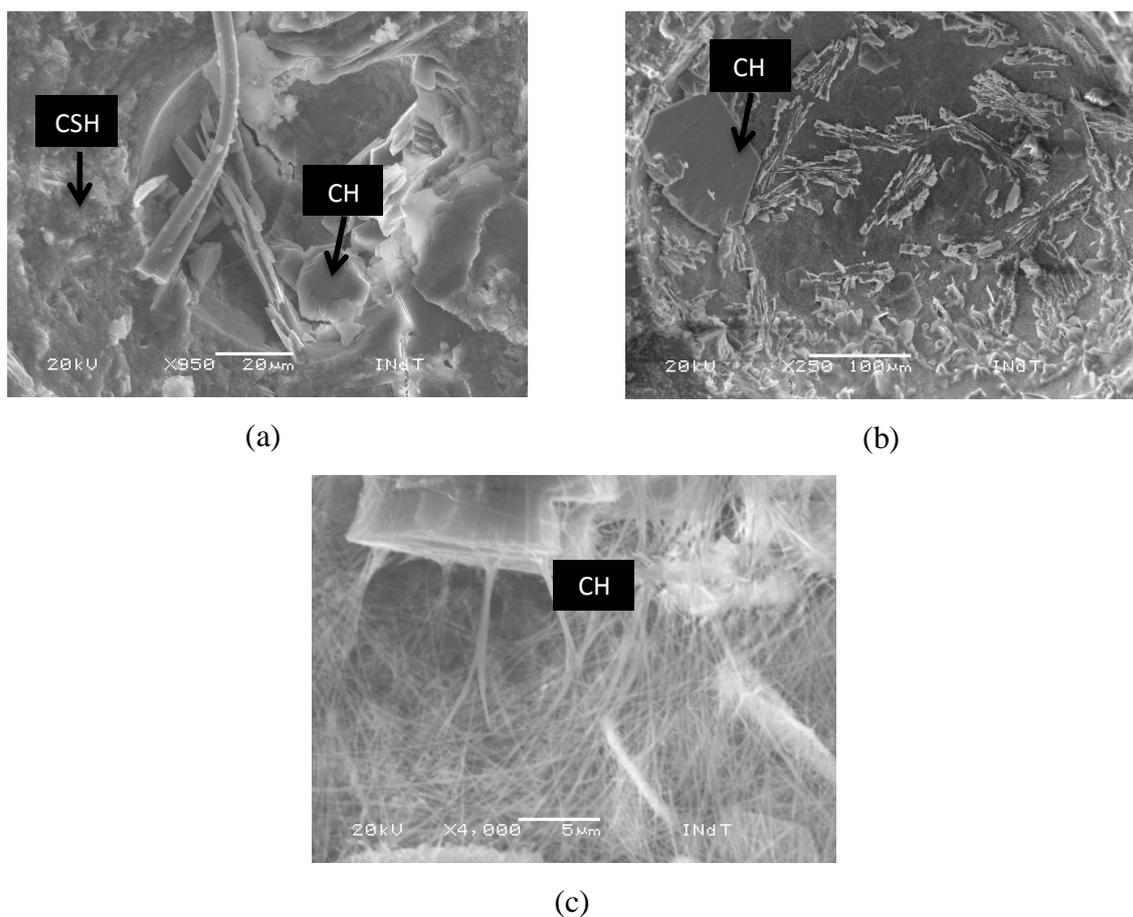


Figura 4.49 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 5,0 % de sílica gel, a/ag 0,50 e (a) 950 vezes de aumento, (b) 250 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.

Nas pastas com a/ag 0,50 e 7,0 % de sílica gel, a microestrutura das amostras apresentou, em alguns poros, a presença de cristais hexagonais de CH, como mostra a Figura 4.47a-b. Também foi observada uma massa densa e sem forma de C-S-H (Figura 4.47c), corroborando os resultados de resistência à compressão, que indicam ganho de resistência em relação à pasta de referência, conforme pode ser verificado no item 4.8.4.

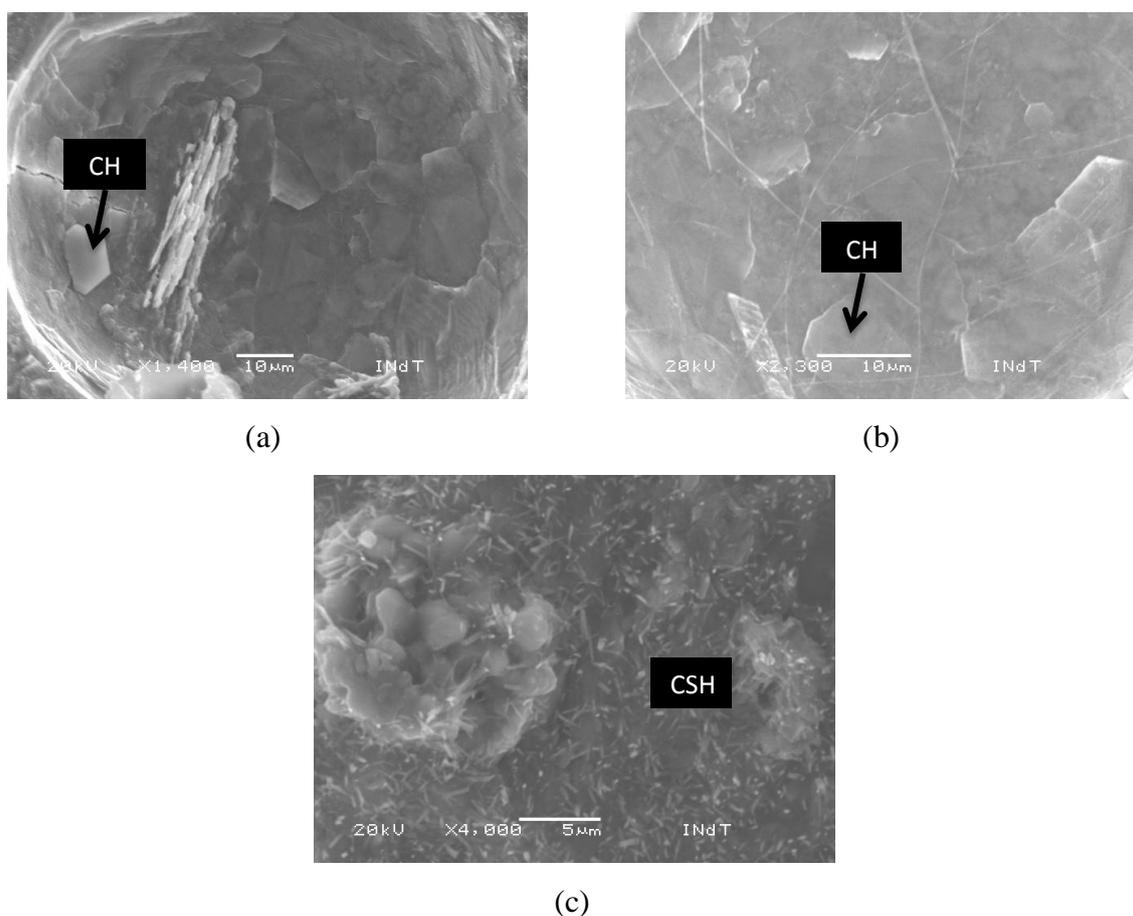


Figura 4.50 – Micrografias das pastas de cimento Portland com 7,0 % de sílica gel, a/ag 0,50 e (a) 1400 vezes de aumento, (b) 2300 vezes de aumento e (c) 4000 vezes de aumento.

5. CONCLUSÕES

O efeito da substituição parcial do cimento Portland por sílica gel em matriz cimentícia, obtida por processo hidrotérmico, mostrou-se altamente eficaz.

Com o estudo do processo de extração da sílica gel apresentado neste trabalho, pode-se observar um vasto campo de pesquisa para a obtenção de sílicas altamente reativas para o emprego em compósitos a base de cimento.

A sílica obtida em gel, por meio de extração química, apresentou partículas nanométricas, alta pureza, elevada atividade pozolânica e estrutura amorfa. Estas características foram obtidas sem a utilização de queimas em altas temperaturas e com moagem de apenas 30 minutos para as cinzas, como geralmente se faz na construção civil para a obtenção de pozolanas.

O grande efeito pozolânico do gel de sílica, extraído a partir da cinza da casca de arroz, em pastas com substituição parcial do cimento Portland, foi avaliado mediante a realização de ensaios mecânicos e outros onde o consumo do hidróxido de cálcio pôde ser observado.

As pastas onde a sílica gel foi utilizada, a resistência a compressão aos três dias de idade foi maior que o apresentado nas pastas de referência, com valores até 14% superiores para as pastas com relação água-aglomerante de 0,45 e até 21% para as pastas com relação água-aglomerante de 0,50. Além disso, aos vinte oito dias as resistências das pastas com sílica mantiveram-se com valores bem superiores aos obtidos para as pastas de referência, embora a uma taxa menor, mas também significativa. A redução do hidróxido de cálcio foi nitidamente mostrada nos difratogramas das pastas de forma qualitativa, sendo determinado com precisão por meio do monitoramento da perda de massa das pastas até 1000 °C (curvas TG/DTG). Esta sílica também proporcionou a densificação da rede de poros das pastas, com a redução da porosidade, diminuição da porcentagem de macroporos e aumento da porção de mesoporos.

Desta forma, a sílica gel obtida através da extração química da sílica contida nas cinzas da casca de arroz pode ser utilizada para proporcionar alta resistência inicial, redução do hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento e baixa porosidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas modificações podem ser realizadas no processo de extração química, para a obtenção de sílica gel com características distintas e para ao alcance de teores de rendimento maiores.

- ✓ Produzir sílica gel a partir de outras fontes com alto teor de sílica em sua composição.
- ✓ Sendo o sódio muito utilizado para produção de silicatos, devem-se promover estudos com outros reagentes químicos que possam ser utilizados para extração da sílica gel;
- ✓ Desenvolver um processo que facilite a diminuição da água retida dentro do gel de sílica, de modo a não limitar sua aplicação com relações água-aglomerante baixas;
- ✓ Produzir pastas com outros teores maiores de substituição e relação água-aglomerante reduzida;
- ✓ Realizar um estudo sobre a substituição parcial do cimento em argamassas e concretos, considerando os seguintes aspectos: investigação do comportamento térmico; realização de ensaios de fluência, retração autógena e retração por secagem, absorção total e capilar; e a verificação das propriedades de durabilidade como, penetração de íons cloreto, ataques de sulfato e migração iônica.

REFERÊNCIAS

A

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland. **Uma breve história do cimento Portland.** Disponível em: http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/concreto.shtml>. Acesso em: 29 jun. 2007.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F.. **O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais.** Química Nova, v. 23, n.4, p. 496-503, ISSN 0100-4042, 2000.

ÁITICIN, P. **Concreto de alto desempenho.** 1ª ed., São Paulo. Ed. PINI, 2000.

ALEXANDER, G. B.; HESTON, W. M.; ILER, R. K. **The solubility of amorphous silica in water.** J. Phys. Chem., v. 58, p. 453-455, 1954.

AMICK, J. A. **Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells.** Journal Electrochemistry Society, v. 129, n. 4, p. 864-66, 1982.

ARMESTO, L.; BAHILL, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J. **Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed.** Biomass and Bioenergy. 23, p. 171-179, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da perda ao fogo:** NBR 5743. Rio de Janeiro, 1989.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE D 1102-84. **Standard Test Method for Ash in Wood.** 2001.

B

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção I.** 5ª ed. Editora LTC. Rio de Janeiro, 1995.

BEAUDOIN, J. J.; MARCHAND, J. **Pore structure**. In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – Principles, techniques, and applications, New Jersey: Noyes Publications, p. 528-628, 2001.

BELMONTE, E. P. **Espectroscopia por fluorescência de raios x por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**. Dissertação de Mestrado em Ciências de Energia Nuclear. Universidade federal do Rio de Janeiro, COOPE. Rio de Janeiro, 2005.

BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal silica: Fundamentals and Applications**. Surfactant Science Series; v. 131. 2006.

BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2007.

C

CBIC - Câmara Brasileira da Indústria da Construção. **Dados Econômicos e Estatísticos - Estatísticas de Emprego e Informações Sociais**. Disponível em: <<http://www.cbicdados.com.br>>. Busca: **cimento**. Acesso em: 27 jun 2007b.

CETEC/Fundação Centro tecnológico de Minas Gerais. **Carvão vegetal: Destilação, Carvoejamento, Propriedades e Controle de qualidade**. Série de Publicações Técnicas / SPT – 006. Belo Horizonte, 1982

CHAVES, M. R. M. C.. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

CONPET - Programa do Ministério de Minas e Energia. **Cimento é 3º maior emissor de CO₂ do planeta: Indústria busca desenvolver tecnologias menos poluentes**. Disponível em: http://64.233.167.104/search?q=cache:Obp9i9nN38gJ:www.conpet.gov.br/noticias/noticia.php%3Fsegmento%3D%26id_noticia%3D317+produ%C3%A7%C3%A3o+de+cimento+nacional+polui%C3%A7%C3%A3o&hl=pt-BR&ct=clnk&cd=12&gl=br. Acesso em: 27 jun 2007.

CORDEIRO, G. C. **Concreto de alto desempenho com metacaulinita**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos de Goyatacazes, 2001.

_____. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. **Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete.** Materials and Structures. DOI 10.1617/s11527-008-9437-z, 2008.

_____. **Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios.** Química Nova, v. 32, p. 82-86, 2009.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e propriedades do betão** – Volume I, 3 ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, p.401, 1997.

D

DAL MOLIN, D. C. C. **Técnicas Experimentais para Estudo da Microestrutura.** Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. Capítulo 14:. Instituto Brasileiro de Concreto (IBRACON). v. 1. 1ª Edição. Editor Geraldo C. Isaia. São Paulo, 2007.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica.** Química Nova, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo de sílico-carbono adsorvente.** Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2005.

E

EMBRAPA - Sistemas de Produção: **Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil.** ALGENOR, S. G.; MAGALHÃES, A. M.. Sistemas de Produção, 3 ISSN 1806-9207 Versão Eletrônica. Nov./2005. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap18.htm> >. Acesso em 30 jan. 2008.

F

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

FERNANDES, A. A.; FRAJNDLICH, E. U.; RIELLA, H. G. **Obtenção de wolastonita à partir da cinza da casca do arroz.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.

FERREIRA, C. S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

FLORÊNCIO, R.V.S.; SELMO, S.M.S. **Estudo comparativo de granulometria a laser para finos da reciclagem de resíduos de construção e demolição.** In.: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 2161 - 2172. Foz do Iguaçu, 2006.

FOLETTI, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL Jr, U.L.; JAHN, L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz.** Quim. Nova, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

FONTES, C. M. A. **Utilização das cinzas de lodo de esgoto e de resíduo sólido urbano em concretos de alto desempenho.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

G

GARTNER, E. M. **Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements.** Cement and Concrete Research. v. 34, n. 9, p. 1489-1498, 2004.

GCEA/IBGE, DPE, COAGRO: Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias - **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, Julho - 2007. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200707_5.shtm>. Acesso em: jan. 2008.

GERMANO, A. F. S. **Nanohíbridos da reação de aminas cíclicas e sílica gel organofuncionalizadas como adsorventes**. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

GLEIZE, P. J. P. **Nanotecnologia e materiais de construção**. Materiais de Construção Civil. Cap 50. IBRACON. Volume 2. Editor Grealdo C. Isaia. 1ª ed. São Paulo, 2007.

GRIBLER, J. **Obtenção de sílica gel a partir das cinzas de casca de arroz**. Trabalho de Conclusão em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

GREENWOOD, P.; BERGQVIST, H.; SKARP, U. U.S. **Patent Application** 2002/0011191, 2002.

H

HENCH, L. L. WEST, J.K.. **The sol-gel process**. Chem. Rev. 90 (1), 33, 1990.

HOLFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C.; **Aproveitamento da Cinza Produzida na Combustão de Arroz: Estado da Arte**. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal Santa Maria. Santa Maria.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Difração**. Fundamentos da Física Moderna – Ótica e Física moderna. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. v. 4. 4ª ed., p. 91 – 121. Rio de Janeiro, 1996.

I

IAG – **Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas**. Departamento de Astronomia. Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.astro.iag.usp.br/> . Busca: sol-gel. Acesso: 18 jun. 2008.

ILER, R. K. **The chemistry of Sílica - Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and Biochemistry**. New York. John Wiley & Sons, 1976.

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (sigla em inglês). **Relatório: Aquecimento global já afeta o mundo inteiro..** Redação Portal. Programa do Ministério de Minas e Energia - CONPET, 2007. Disponível em:

<http://www.conpet.gov.br/quioto/noticia.php?segmento=corporativo&id_noticia=1139>. Acesso em: 27 jun 2007.

J

JONES, L.P.H. **Mineral components of plant cell walls.** The American Journal of Clinical nutrition. Estados Unidos, v.31, p. 94-97,1978.

K

KALAPATHY U.; PROCTOR A. **Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization.** Cereal Chemistry, v. 75, p. 484–487, 1999.

KALAPATHY U.; PROCTOR A.; SHULTZ J. **A simple method for production of purê sílica from rice hull ash.** Bioresource Technology, n 73, p. 257 – 262, 2000a.

_____. **Silica xerogels from rice hull ash: structure, density and mechanical strength as affected by gelation pH and silica concentration.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 75, p. 464-468, 2000b.

_____. **An improved method for production of silica from rice hull ash .** Bioresource Technology, n.85, p. 285–289, 2002.

KIHARA, Y; CENTURIONE, S. R. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realização. Capítulo 10. O Cimento Portland.** v. 1, p. 295–322, 2005.

KLEMM, W. A. **Cementitious materials: historical notes.** In: Skalny, J., Mindess, S. (eds), **Materials science of concrete I**, Westerville: The American Ceramic Society, p. 1-26, 1989.

L

LAF - Laboratório Avançado de Física. **Espectro de Raios-X. Difração de Bragg. Constante de Planck. Absorção.** Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos. Notas de aula: Versão 2006/MSL, apraios-X-4.doc. Jan. de 2006. Salv como apraios x. Professor Responsável pelos Laboratórios de Ensino: Antônio José da Costa Filho. Acesso em: jun. 2008.

LIBÓRIO, J. B. L.; CASTRO, A. L.; SILVA, F. G.; SILVA, V. M. **Concreto de alto desempenho com sílica ativa da casca de arroz**. INCOS 05 – International Conference on Concrete for Structures. Coimbra, 2005.

LIU, T. H.; CHANG, W. F.; LO, J. J. **Pirolisis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 36, n. 3, p. 568 – 573, 1997.

M

MELO, K. A. **Contribuição à dosagem de concreto auto-adensável com a adição de filler calcário**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

METHA, P. M.; MONTEIRO, P. J. M.. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1ª ed. PINI. São Paulo, 1994.

MUSSE, C. L. B. **Avaliação das potencialidades da cinza de lodo de esgoto da ete. goiânia como adição mineral na produção de argamassa de cimento portland**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás, 2007.

N

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução Eng. Salvador E. Giammusso. 2ª ed. Editora Pini. São Paulo, 1997.

O

ODA, G. A. **Estudo da atividade pozolânica da sílica da casca de arroz em matriz de cimento portland**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Carlos. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2003.

OLIVEIRA, T. F. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de rietveld em análise de pó por difração de raios X**. Tese do doutorado. Rio de Janeiro, 2005. Capítulo 2. Certificação digital 0116507/CA. Pontifícia Universidade Católica do Rio De Janeiro - PUC-Rio. Biblioteca Digital do Sistema Maxwell. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/db2www/PRG_0490.D2W/INPUT?CdLinPrg=pt>

OLIVEIRA, L. S. B. **Doenças Relacionadas À Exposição À Sílica**. Palestra. Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP), Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) e Serviço Social da Indústria da Construção Civil do Rio de Janeiro (SECONCI). Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: http://www.seconci-rio.com.br/downloads/2007-09_SilicaxSilicose.pdf

P

PAIVA, O. A. **Estudo da produção e aplicação de vidros finamente moído em pastas e argamassas cimentícias**. Dissertação de mestrado a defender. Universidade Federal do Amazonas. Amazonas, 2009.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. 3ª ed. Editora Globo. Rio Grande do Sul, 1976.

PINTO, G. M. F. **Química Orgânica Prática - Análise de Compostos Orgânicos**. Notas de aulas laboratoriais. 2006.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia**. Quim. Nova, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

R

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÈRE, A. M., BRON, R. **Appréciation de l'activité pouzzolanique de constituents secondaires**. In: 7e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, France, v. 3, p. 36-41, 1980.

RAWLE, A. **The importance of Particle Size Analysis in the Pharmaceutical Industry**. Malvern. Spring Lane South, p.1-43, 2002.

RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÈRE, A. M., BRON, R. **Appréciation de l'activité pouzzolanique de constituents secondaires**. In: 7e Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, France, v. 3, p. 36-41, 1980.

RODRIGUES, L. C.; SANTANA, M. A. E. **Metodologia para determinação do teor de sílica em materiais lignocelulósicos via espectrometria no Ultravioleta-visível**. Instituto de Química, Universidade de Brasília. Brasília, 2005.

ROZAINEE, M.; NGO, S.P.; SALEMA, A.A.; TAN, K.G.; ARIFFIN, M.; ZAINURA, Z.N. **Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash.** Bioresource Technology. 99, p. 703–713, 2008.

S

SANTI, A. M. M.; SEVÁ, A. O. F. **Estudo sobre a difícil sustentação ambiental da fabricação de cimento no Brasil.** Comunicação apresentada no VIII Congresso Brasileiro de Energia – CBE. Sessão temática Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento. Resíduos renováveis e perigosos como combustíveis industriais. Rio de Janeiro, 1999.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ, A. O. F. **Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento; casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações.** II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade – ANPPAS. Campinas, 2004.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Editora Edgard Bliicher. São Paulo, 1992.

SARKAR, S. L.; AIMIN, X.; JANA, D. **Scanning electron microscopy X-ray microanalysis of concretes.** In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – Principles, techniques, and applications. Noyes Publications. p. 231-274. New Jersey, 2001.

SCHUBERT, U.; HUSING, N. **Synthesis of inorganic materials.** Wiley: Weinheim, 2005.

SENIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **Relatório anual 2007.** Disponível em: <www.snic.org.br>. Acesso em: 30 jun 2008.

SILVA, V. S.; LIBÓRIO, J. B. L.; MARTINEZ, M. E. **Chapiscos de baixa relação água/cimento com e sem adição da sílica da casca de arroz: estudo da aderência em concretos estruturais.** e-Mat - Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil. v. 2, n. 2, p. 142-156, 2005.

SOBOLEV, K.; GUTIERREZ, M. F. **How nanotechnology can change the concrete world.** American Ceramic Society Bulletin. v. 84, n. 11, 2005.

SKARP, U.; SARKAR, S. **Proceedings from the World of Concrete**, Las Vegas, 2001, February 27–March 2.

SOUZA, M. F.; LIBÓRIO, B. L.; BATISTA, P. S.. **Processo de extração da sílica contida na casca e na planta de arroz**. PI 9903208-2 A. Int. Cl.: C01B 33/12. RPI 1582. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior. Depósito: 30/06/1999. Publicação: 02/05/2001.

SUN, L. end GONG, K. **Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications**. Ing. End. Chem. Res. 40, p. 5861 – 5827, 2001.

T

TANG, Q; WANG, T. **Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying**. The journal of Supercritical Fluids. 35, p. 91–94, 2005.

TASHIMA, M. M. **Cinza da casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matriz de cimento Portland**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2006.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2^a ed. Thomas Telford. London, 1997.

V

VAIL, J. G. **Soluble silicates: Their properties and uses**. 1^a ed. New York : Book Division Reinhold Publishing Corp. cap.2, p.16-43. cap.5, p. 151-187. cap. 9, p.5 11-590, 1952.

VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

X

XI, Y.; LIANGYING, Z.; SASA, W. **Pore size and pore-size distribution control of porous sílica**. Sensors and Actuators B. p. 24-25, 347, 1995.

Z

ZAKY, R.R.; HESSIEN, M.M.; EL-MIDANY, A.A.; KHEDR, M.H.; ABDEL-AAL, E.A.; EL-BARAWY, K.A. **Preparation of silica nanoparticles from semi-burned rice straw ash**. Powder Technology, 185, p. 31–35, 2008.

W

WAGNER and HAUK HOCHSCH. Archit. Bauwes-Weimar. 40, p. 183–187, 1994.

APÊNDICE A

CURVAS TG/DTG DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E SÍLICA GEL

PASTAS DE CIMENTO PORTLAND - a/ag 0,45 - 3 DIAS

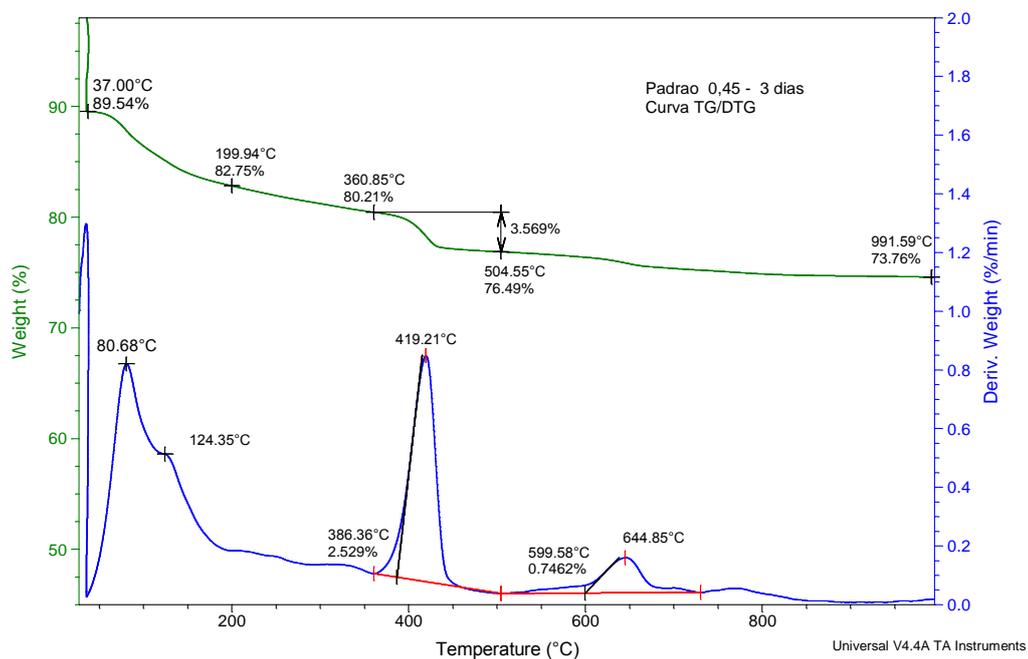


Figura A1 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 3 dias de idade.

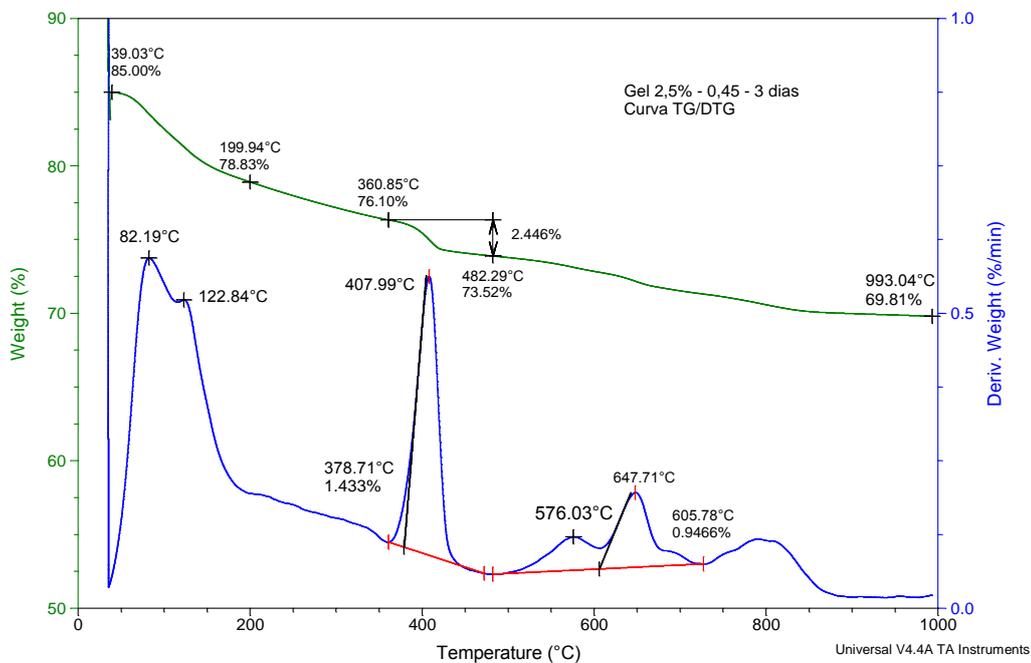


Figura A2 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 2,5 % de substituição do cimento por sílica gel, com 3 dias de idade.

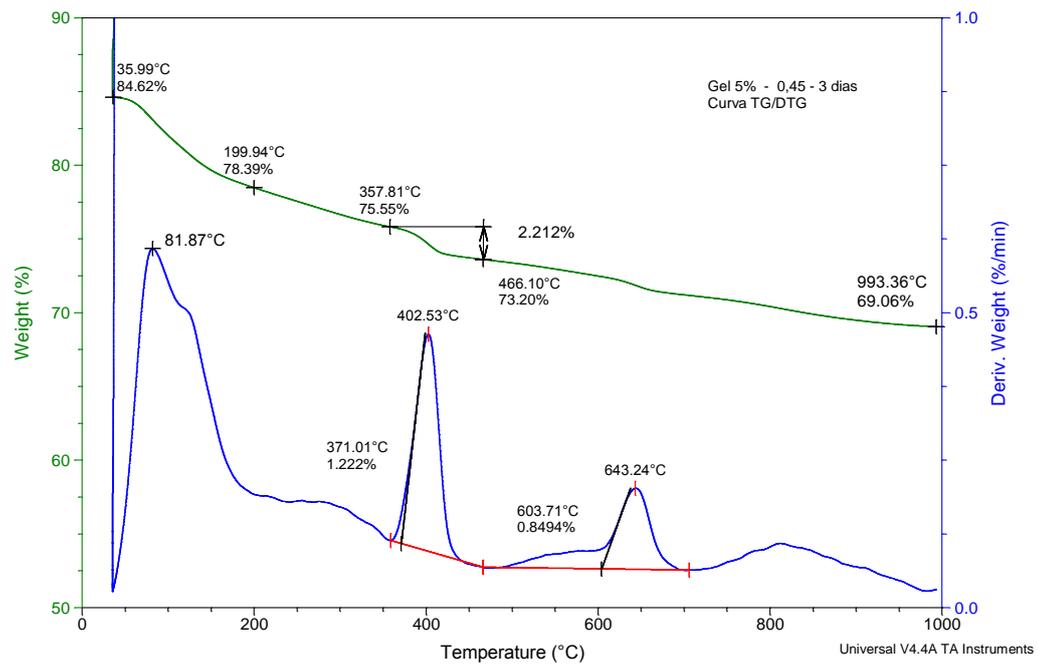


Figura A3 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 5,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 3 dias de idade.

PASTAS DE CIMENTO PORTLAND - a/ag 0,45 - 7 DIAS

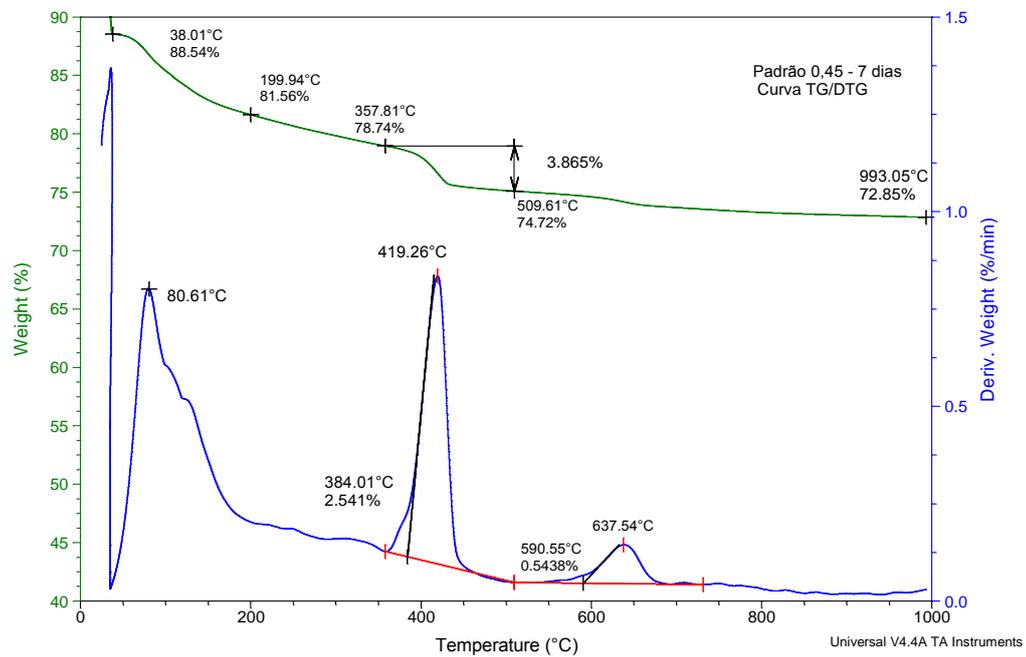


Figura A4 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 7 dias de idade.

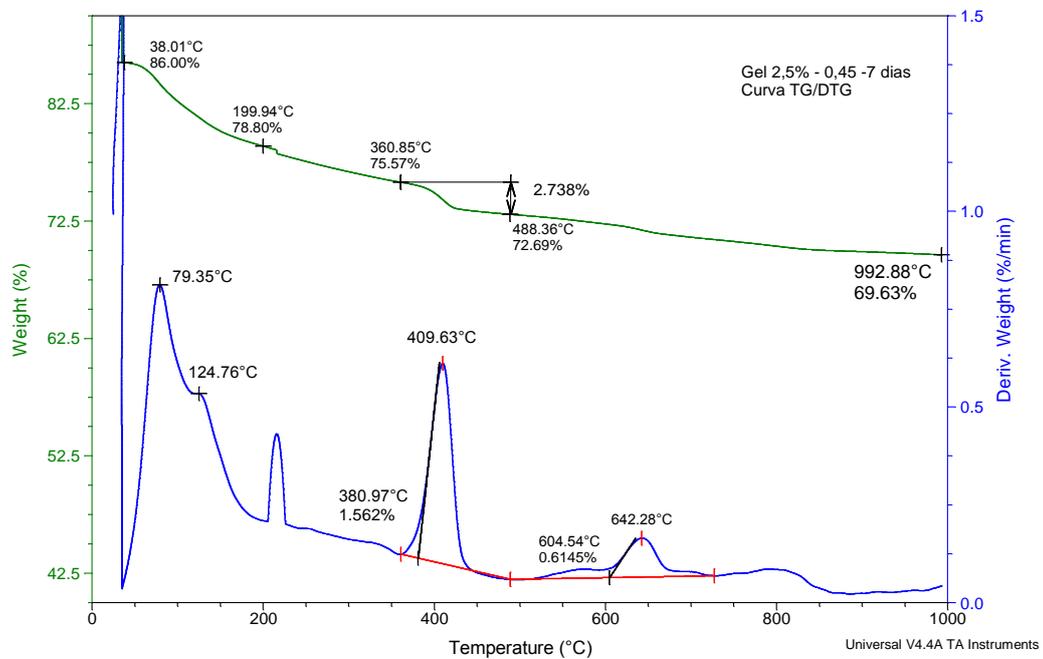


Figura A5 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 2,5 % de substituição do cimento por sílica gel, com 7 dias de idade.

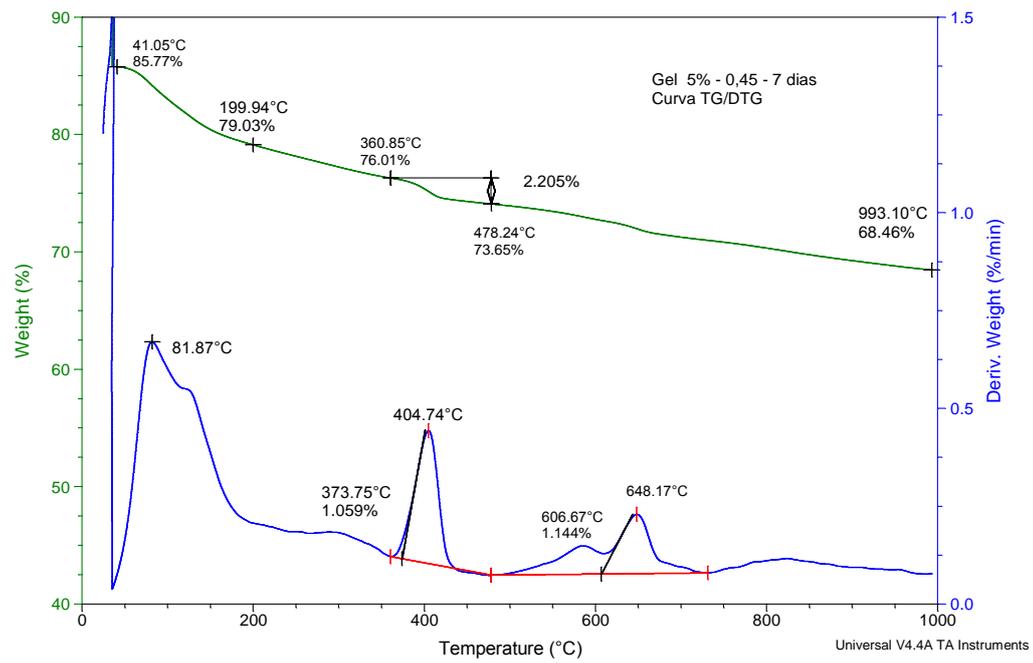


Figura A6 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 5,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 7 dias de idade.

PASTAS DE CIMENTO PORTLAND - a/ag 0,45 - 28 DIAS

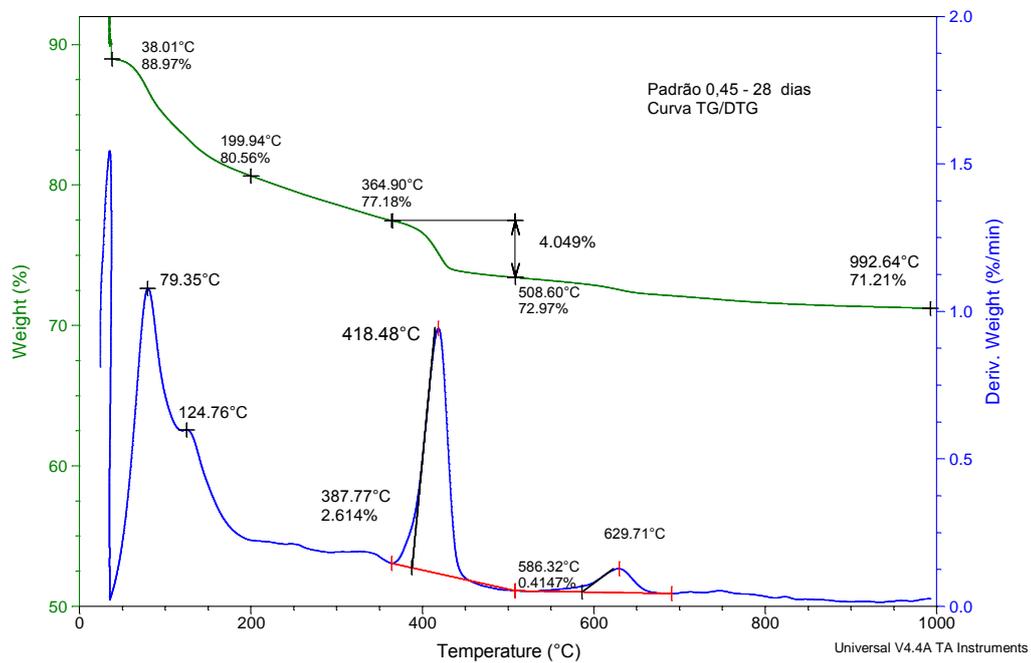


Figura A7 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 28 dias de idade.

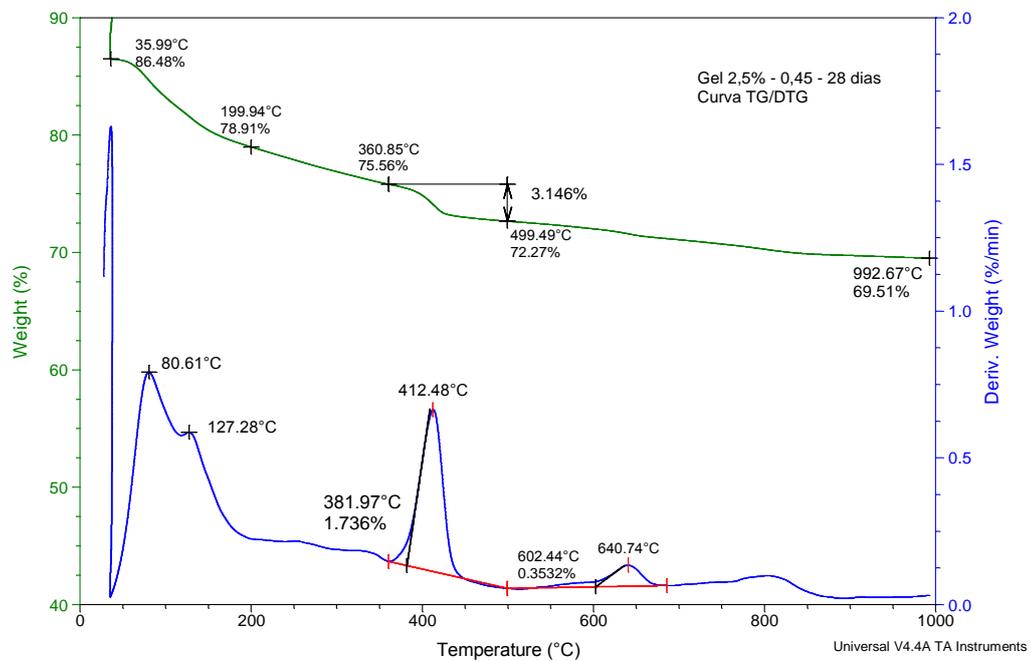


Figura A8 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 2,5 % de substituição do cimento por sílica gel, com 28 dias de idade.

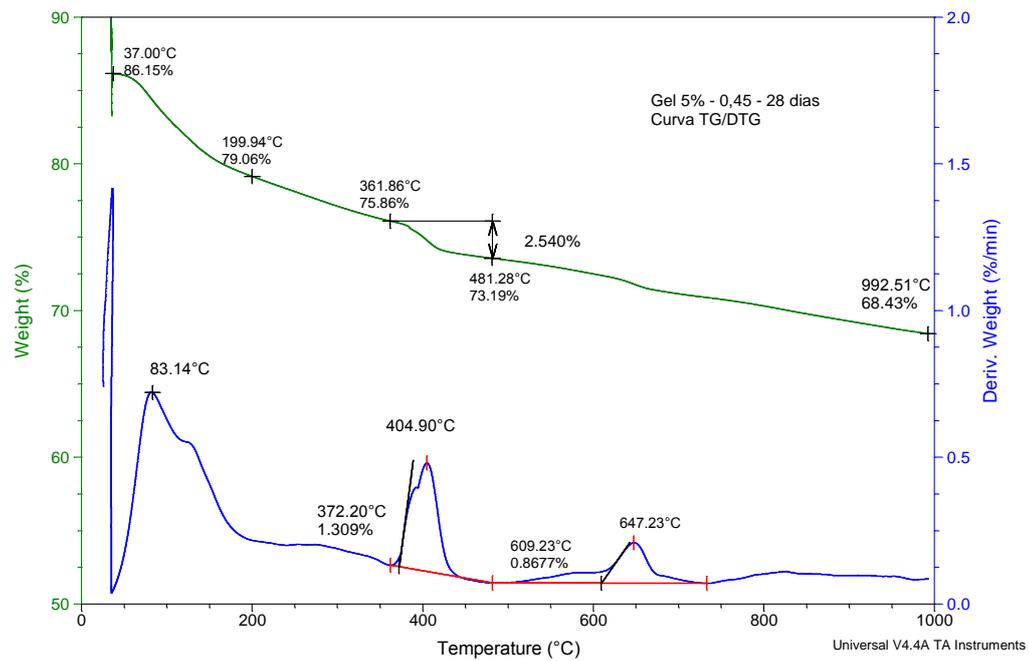


Figura A9 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,45, com 5,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 28 dias de idade.

PASTAS DE CIMENTO PORTLAND - a/ag 0,50 - 3 DIAS

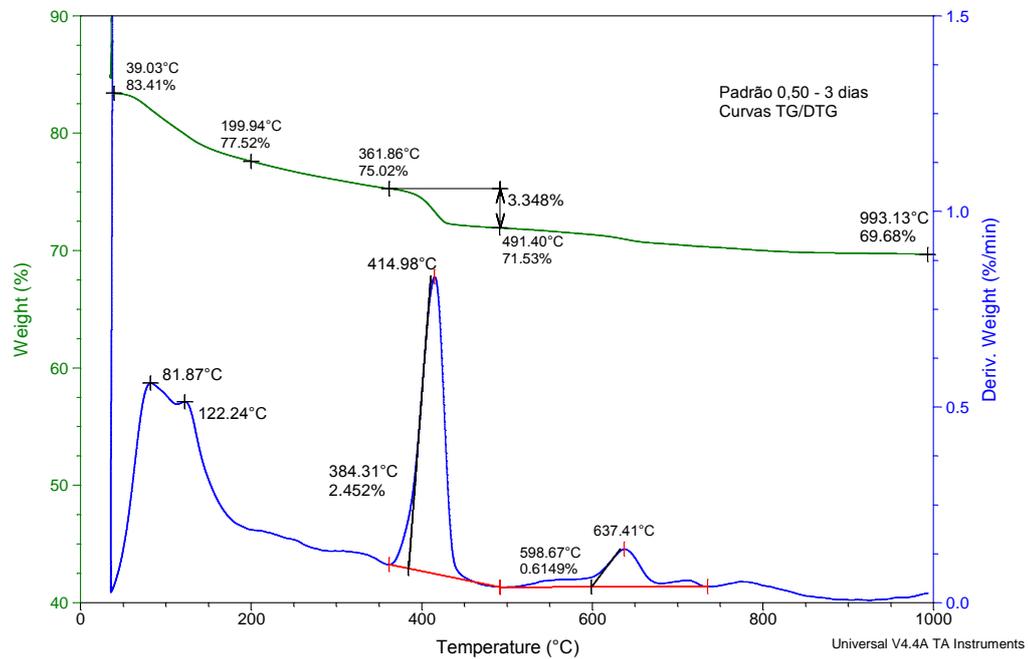


Figura A10 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 3 dias de idade.

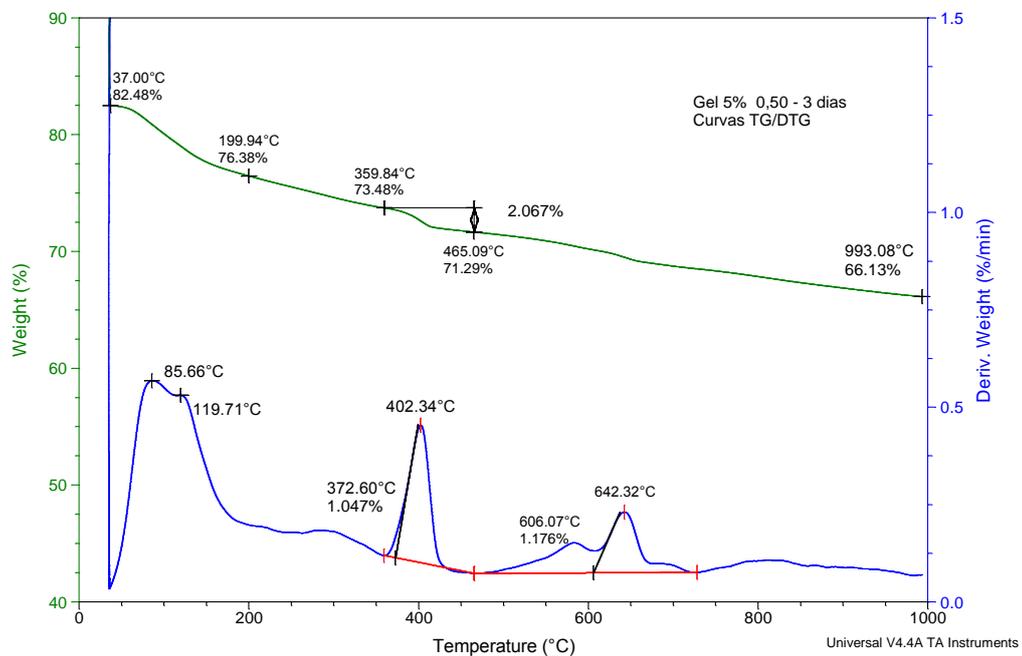


Figura A11 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 5,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 3 dias de idade.

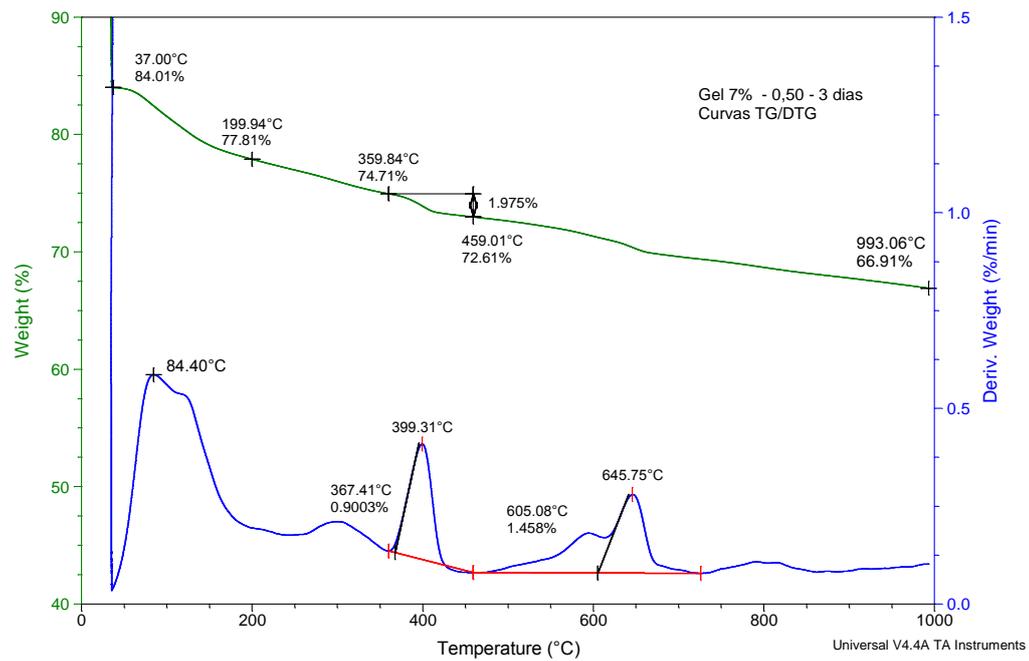


Figura A12 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 7,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 3 dias de idade.

PASTAS DE CIMENTO PORTLAND - a/ag 0,50 - 7 DIAS

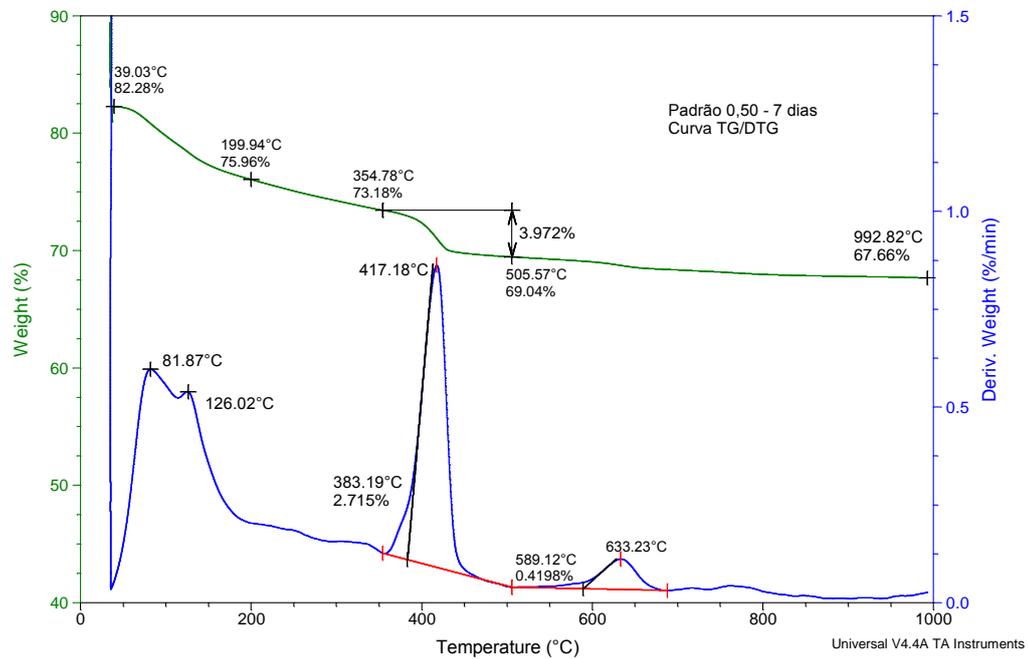


Figura A13 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 7 dias de idade.

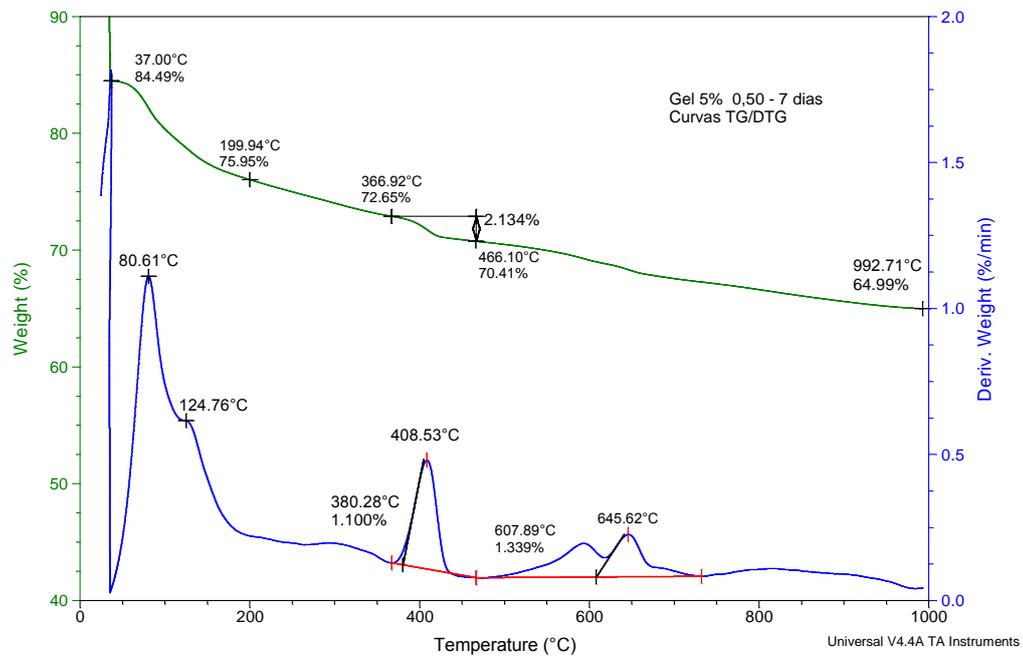


Figura A14 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 5,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 7 dias de idade.

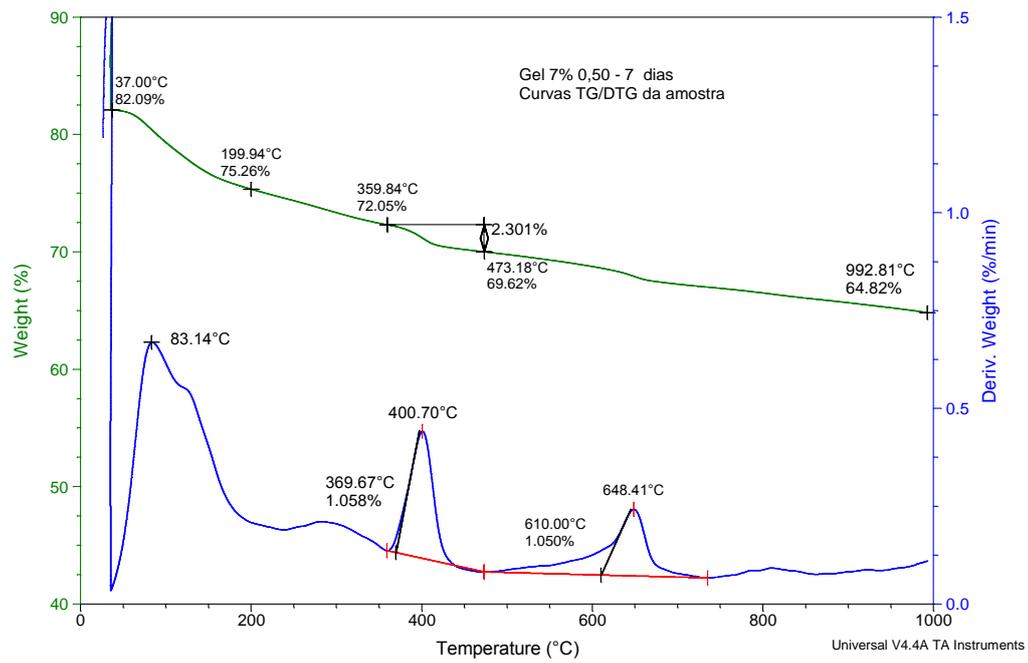


Figura A15 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 7,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 7 dias de idade.

PASTAS DE CIMENTO PORTLAND - a/ag 0,50 - 28 DIAS

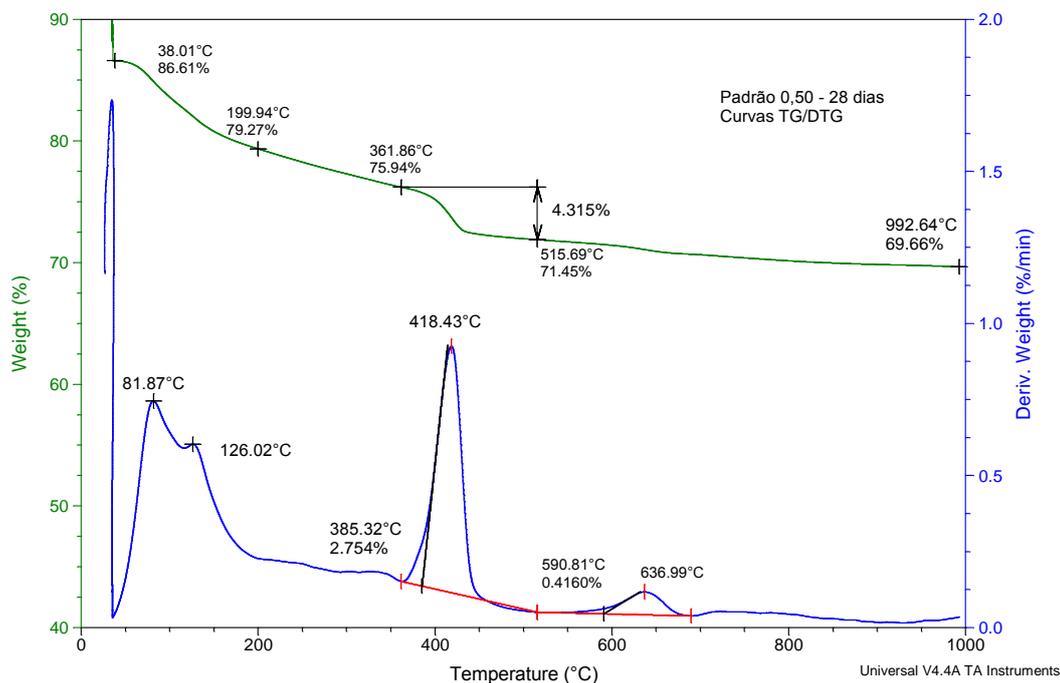


Figura A16 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 28 dias de idade.

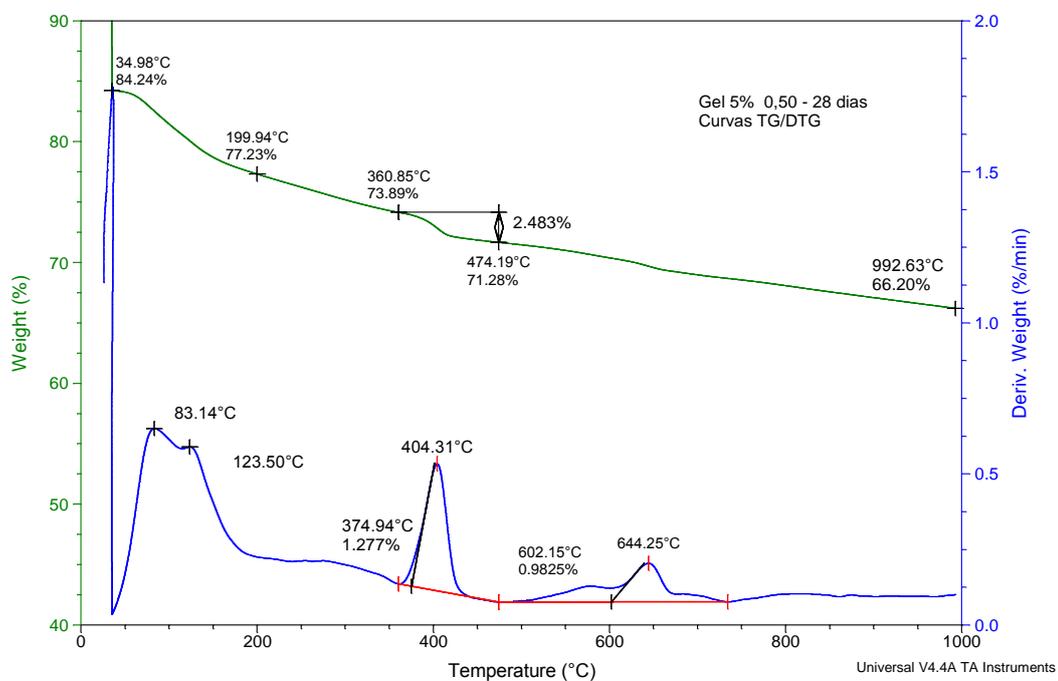


Figura A17 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 5,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 28 dias de idade.

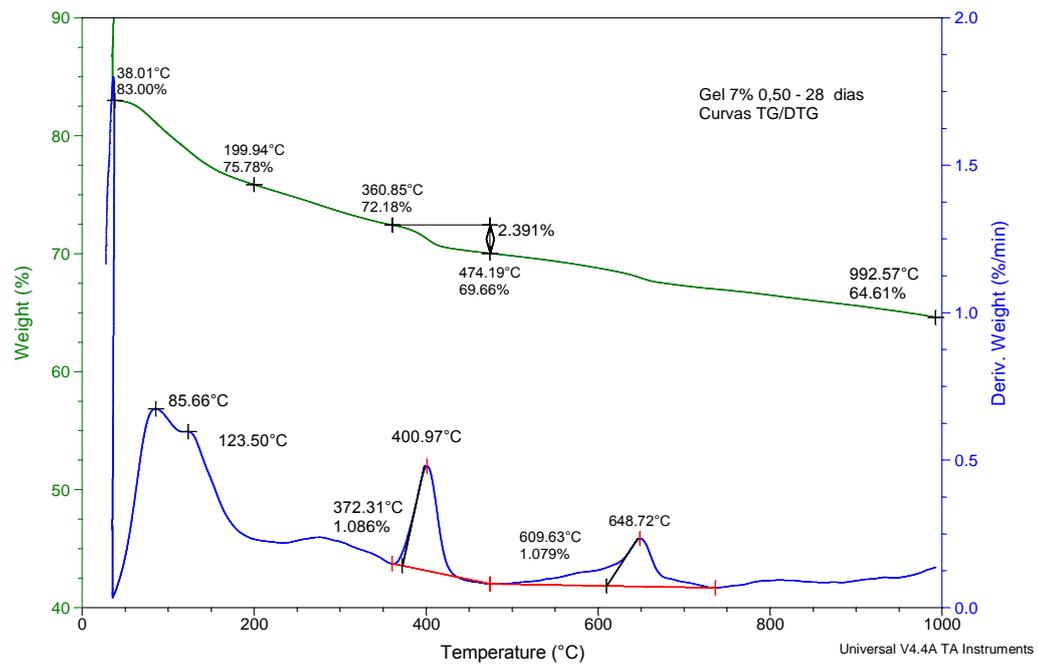


Figura A18 – Termoanálise da pasta de cimento Portland com a/ag 0,50, com 7,0 % de substituição do cimento por sílica gel, com 28 dias de idade.

APÊNDICE B

**DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE ÁGUA QUIMICAMENTE
COMBINADA COM O HIDRÓXIDO DE CÁLCIO**

Tabelas B1 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,45 - 2,5 % - 3 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000oC (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	2,5	94,79	2,38	97,55
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	99,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	89,54	82,75	80,21	2,529	0,7462	73,26	77,68	76,93
Pasta com resíduo - 2,5 %	85,00	78,83	76,10	1,433	0,9466	69,81	74,67	73,72
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	122,22	112,95	109,49	106,03	105,02	100,00
Pasta com resíduo - 2,5 %	121,76	112,92	109,01	106,96	105,60	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	122,22	112,95	109,49	106,03	105,02	100,00
Pasta com resíduo - 2,5 %	124,81	115,75	111,74	109,64	108,25	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	0,40	1,28	3,26
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	30,10	16,19	9,27	14,19	2,31
Pasta com resíduo - 2,5 %	31,11	15,17	9,06	8,65	3,16

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo = 46,29
Relação a/c 45

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	0,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	29,26	15,74	9,01	13,80	2,25
Pasta com resíduo - 2,5 %	30,25	14,75	8,81	8,41	3,07

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	30,20	14,80	8,62	12,55	-0,92
Pasta com resíduo - 2,5 %	31,18	13,82	8,42	7,16	-0,10

Tabelas B2 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,45 - 2,5 % - 7 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000°C (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	2,5	94,79	2,38	97,55
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	99,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	88,54	81,56	78,74	2,541	0,5438	72,85	76,20	75,66
Pasta com resíduo - 2,5 %	86,00	78,80	75,57	1,562	0,6145	69,63	74,01	73,39
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	121,54	111,96	108,09	104,60	103,85	100,00
Pasta com resíduo - 2,5 %	123,51	113,17	108,53	106,29	105,40	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	121,54	111,96	108,09	104,60	103,85	100,00
Pasta com resíduo - 2,5 %	126,61	116,01	111,25	108,95	108,05	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	0,40	1,28	3,26
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	29,35	16,94	9,58	14,34	1,70
Pasta com resíduo - 2,5 %	28,63	17,65	10,60	9,46	2,06

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo = 46,29
Relação a/c 45

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	0,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	28,53	16,47	9,31	13,94	1,65
Pasta com resíduo - 2,5 %	27,84	17,16	10,30	9,19	2,00

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	29,46	15,54	8,92	12,69	-1,52
Pasta com resíduo - 2,5 %	28,77	16,23	9,91	7,94	-1,17

Tabelas B3 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,45 - 2,5 % - 28 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000°C (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	2,5	94,79	2,38	97,55
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200°C)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	99,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	88,97	80,56	77,18	2,614	0,4147	71,21	74,57	74,15
Pasta com resíduo - 2,5 %	86,48	78,91	75,56	1,736	0,3532	69,51	73,82	73,47
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200°C)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	124,94	113,13	108,38	104,71	104,13	100,00
Pasta com resíduo - 2,5 %	124,41	113,52	108,70	106,21	105,70	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200°C)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	124,94	113,13	108,38	104,71	104,13	100,00
Pasta com resíduo - 2,5 %	127,53	116,37	111,43	108,87	108,35	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	0,40	1,28	3,26
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	26,06	20,23	11,81	15,09	1,32
Pasta com resíduo - 2,5 %	27,62	18,66	11,16	10,53	1,18

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo = 46,29
Relação a/c 45

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	0,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	25,33	19,67	11,48	14,67	1,29
Pasta com resíduo - 2,5 %	26,85	18,15	10,85	10,23	1,15

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	26,27	18,73	11,09	13,43	-1,88
Pasta com resíduo - 2,5 %	27,79	17,21	10,46	8,99	-2,02

Tabelas B4 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,45 - 5 % - 3 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000°C (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	5	92,36	4,75	95,11
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	99,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	89,54	82,75	80,21	2,529	0,7462	73,26	77,68	76,93
Pasta com resíduo - 5 %	84,62	78,39	75,55	1,222	0,8494	69,06	74,33	73,48
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	122,22	112,95	109,49	106,03	105,02	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	122,53	113,51	109,40	107,63	106,40	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	122,22	112,95	109,49	106,03	105,02	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	128,84	119,35	115,03	113,17	111,87	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	0,40	1,28	3,26
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	30,10	16,19	9,27	14,19	2,31
Pasta com resíduo - 5 %	30,62	15,67	9,49	7,65	2,94

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo = 46,29
Relação a/c 45

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	0,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	29,26	15,74	9,01	13,80	2,25
Pasta com resíduo - 5 %	29,77	15,23	9,22	7,44	2,86

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P1) - 3 dias	30,20	14,80	8,62	12,55	-0,92
Pasta com resíduo - 5 %	30,70	14,30	8,83	6,19	-0,31

Tabelas B5 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,45 - 5 % - 7 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000oC (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	5	92,36	4,75	95,11
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	99,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	88,54	81,56	78,74	2,541	0,5438	72,85	76,20	75,66
Pasta com resíduo - 5 %	85,77	79,03	76,01	1,059	1,144	68,46	74,95	73,81
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	121,54	111,96	108,09	104,60	103,85	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	125,28	115,44	111,03	109,48	107,81	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+ettr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	121,54	111,96	108,09	104,60	103,85	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	131,73	121,38	116,74	115,12	113,36	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	0,40	1,28	3,26
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	29,35	16,94	9,58	14,34	1,70
Pasta com resíduo - 5 %	29,67	16,62	10,35	6,69	3,99

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo = 46,29
Relação a/c 45

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	0,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	28,53	16,47	9,31	13,94	1,65
Pasta com resíduo - 5 %	28,85	16,15	10,06	6,50	3,88

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P1) - 7 dias	29,46	15,54	8,92	12,69	-1,52
Pasta com resíduo - 5 %	29,78	15,22	9,67	5,25	0,71

Tabelas B6 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,45 - 5 % - 28 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000oC (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	5	92,36	4,75	95,11
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	99,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	88,97	80,56	77,18	2,614	0,4147	71,21	74,57	74,15
Pasta com resíduo - 5 %	86,15	79,06	75,86	1,309	0,8677	68,43	74,55	73,68
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	124,94	113,13	108,38	104,71	104,13	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	125,90	115,53	110,86	108,94	107,68	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	102,46	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	124,94	113,13	108,38	104,71	104,13	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	132,37	121,48	116,56	114,55	113,22	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	0,40	1,28	3,26
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	26,06	20,23	11,81	15,09	1,32
Pasta com resíduo - 5 %	28,46	17,82	10,89	8,27	3,03

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo =
Relação a/c 45

46,29

Água para os oxidos do cimento

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	0,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	25,33	19,67	11,48	14,67	1,29
Pasta com resíduo - 5 %	27,67	17,33	10,59	8,04	2,95

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P1) - 28 dias	26,27	18,73	11,09	13,43	-1,88
Pasta com resíduo - 5 %	28,61	16,39	10,20	6,79	-0,22

Tabelas B8 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,50 - 5 % - 3 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000oC (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	5	92,36	4,75	95,11
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	96,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	83,41	77,52	75,02	2,452	0,6149	69,68	72,57	71,95
Pasta com resíduo - 5 %	82,48	76,38	73,48	1,047	1,176	66,13	72,43	71,26
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	119,70	111,25	107,66	104,14	103,26	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	124,72	115,50	111,11	109,53	107,75	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	119,70	111,25	107,66	104,14	103,26	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	131,14	121,44	116,83	115,17	113,30	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	3,49	1,28	3,26
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	35,87	15,56	8,45	14,47	2,01
Pasta com resíduo - 5 %	35,46	15,97	9,70	6,85	4,25

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo = 51,43 Água para os óxidos do cimento
 Relação a/c 50

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	3,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	34,87	15,13	8,22	14,07	1,95
Pasta com resíduo - 5 %	34,47	15,53	9,43	6,65	4,13

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	35,81	14,19	4,83	12,82	-1,22
Pasta com resíduo - 5 %	35,40	14,60	6,04	5,41	0,96

Tabelas B9 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,50 - 5 % - 7 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000°C (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	5	92,36	4,75	95,11
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	96,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	82,28	75,96	73,18	2,715	0,4198	67,66	70,47	70,05
Pasta com resíduo - 5 %	84,49	72,95	72,65	1,1	1,339	64,99	71,55	70,21
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	121,61	112,27	108,16	104,15	103,53	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	130,00	116,86	111,79	110,09	108,03	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	121,61	112,27	108,16	104,15	103,53	100,00
Pasta com resíduo - 5 %	136,69	122,88	117,54	115,76	113,59	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	3,49	1,28	3,26
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	33,97	17,46	9,34	16,50	1,41
Pasta com resíduo - 5 %	30,49	20,94	13,82	7,32	4,92

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo =
Relação a/c 50

51,43

Água para os óxidos do cimento

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	3,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	33,02	16,98	9,08	16,04	1,37
Pasta com resíduo - 5 %	29,65	20,35	13,43	7,11	4,79

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	33,96	16,04	5,69	14,79	-1,80
Pasta com resíduo - 5 %	30,58	19,42	10,04	5,87	1,62

Tabelas B10 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,50 - 5 % - 28 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000°C (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	5	92,36	4,75	95,11
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	96,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	86,61	79,27	75,94	2,754	0,416	69,66	73,19	72,77
Pasta com resíduo - 5%	84,24	77,23	73,89	1,277	0,9825	66,20	72,61	71,63
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	124,33	113,80	109,02	105,06	104,46	100,00
Pasta com resíduo - 5%	127,25	116,66	111,62	109,69	108,20	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	124,33	113,80	109,02	105,06	104,46	100,00
Pasta com resíduo - 5%	133,80	122,66	117,36	115,33	113,77	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	3,49	1,28	3,26
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	32,16	19,27	10,54	16,26	1,36
Pasta com resíduo - 5%	32,96	18,47	11,13	8,34	3,55

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo =
Relação a/c 50

51,43

Água para os óxidos do cimento

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	3,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	31,26	18,74	10,24	15,80	1,32
Pasta com resíduo - 5%	32,05	17,95	10,82	8,11	3,45

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	32,20	17,80	6,85	14,56	-1,85
Pasta com resíduo - 5%	32,98	17,02	7,43	6,86	0,28

Tabelas B11 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,50 - 7 % - 3 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000oC (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	7	90,41	6,65	93,15
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	96,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	83,41	77,52	75,02	2,452	0,6149	69,68	72,57	71,95
Pasta com resíduo - 7 %	84,01	77,81	74,71	0,9003	1,458	66,91	73,81	72,35
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	119,70	111,25	107,66	104,14	103,26	100,00
Pasta com resíduo - 7 %	125,56	116,29	111,66	110,31	108,13	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	119,70	111,25	107,66	104,14	103,26	100,00
Pasta com resíduo - 7 %	134,80	124,85	119,87	118,43	116,09	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	3,49	1,28	3,26
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	35,87	15,56	8,45	14,47	2,01
Pasta com resíduo - 7 %	35,06	16,37	9,95	5,94	5,32

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo =
Relação a/c 50

51,43

Água para os oxidos do cimento

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	3,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	34,87	15,13	8,22	14,07	1,95
Pasta com resíduo - 7 %	34,09	15,91	9,67	5,77	5,17

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P2) - 3 dias	35,81	14,19	4,83	12,82	-1,22
Pasta com resíduo - 7 %	35,02	14,98	6,28	4,53	2,00

Tabelas B12 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,50 - 7 % - 7 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000°C (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	7	90,41	6,65	93,15
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	96,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	82,28	75,96	73,18	2,715	0,4198	67,66	70,47	70,05
Pasta com resíduo - 7 %	82,09	75,26	72,05	1,058	1,05	64,82	70,99	69,94
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	121,61	112,27	108,16	104,15	103,53	100,00
Pasta com resíduo - 7 %	126,64	116,11	111,15	109,52	107,90	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	121,61	112,27	108,16	104,15	103,53	100,00
Pasta com resíduo - 7 %	135,96	124,65	119,33	117,58	115,84	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	3,49	1,28	3,26
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	33,97	17,46	9,34	16,50	1,41
Pasta com resíduo - 7 %	33,05	18,38	11,31	7,21	3,95

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo =
Relação a/c 50

51,43

Água para os óxidos do cimento

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	3,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	33,02	16,98	9,08	16,04	1,37
Pasta com resíduo - 7 %	32,13	17,87	11,00	7,00	3,84

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P2) - 7 dias	33,96	16,04	5,69	14,79	-1,80
Pasta com resíduo - 7 %	33,06	16,94	7,61	5,76	0,67

Tabelas B13 - Análise dos parâmetros de hidratação - a/ag 0,50 - 7 % - 28 dias

	Cimento	Resíduo
Amostra em 1000oC (%)	97,22	95,05

Pasta	% subst	Óxidos do Cimento com a substituição (%)	Óxidos do Resíduo Adicionado (%)	Óxidos de cimento em relação ao total (%)
Pasta com Resíduo	7	90,41	6,65	93,15
		97,22	0,00	100,00

Tabela 1 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base inicial

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Perda H2O (área da curva do CH)	Perda CO2 (área da curva do CC)	Resíduo a 1000°C (amostra no fim do ensaio)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)
Cimento	100,00	96,61	99,37	0,3037	1,395	97,22	99,07	97,67
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	86,61	79,27	75,94	2,754	0,416	69,66	73,19	72,77
Pasta com resíduo - 7%	83,00	75,78	72,18	1,086	1,079	64,61	71,09	70,02
	A	B	C	D	E	F		

Tabela 2 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de resíduo.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	124,33	113,80	109,02	105,06	104,46	100,00
Pasta com resíduo - 7%	128,46	117,29	111,72	110,04	108,37	100,00

Tabela 3 - Resultados obtidos nas curvas de TG em relação a massa base calcinada de cimento.

Amostra	Amostra seca (% de amostra no início do ensaio)	ApósTob+etr (% de amostra a 200oC)	Antes CH (% de amostra no início da curva do CH)	Após CH (% de amostra no fim da curva do CH)	Após CC (% de amostra no fim da curva do CC)	Resíduo a 1000oC (amostra no fim do ensaio)
Cimento	102,86	99,37	102,21	101,90	100,46	100,00
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	124,33	113,80	109,02	105,06	104,46	100,00
Pasta com resíduo - 7%	137,92	125,92	119,94	118,13	116,34	100,00

Tabela 4 - Cálculo percentual em relação as respectivas massas bases calcinadas de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,96	3,49	1,28	3,26
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	32,16	19,27	10,54	16,26	1,36
Pasta com resíduo - 7%	31,65	19,78	12,00	7,42	4,07

Note : Total de água adicionada na massa de cimento e resíduo =
Relação a/c 50

51,43

Água para os óxidos do cimento

Tabela 5 - Cálculo percentual em relação massa base inicial de cimento.

Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0,00	0,93	3,39	1,25	3,17
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	31,26	18,74	10,24	15,80	1,32
Pasta com resíduo - 7%	30,77	19,23	11,66	7,21	3,96

Tabela 6 - Valores da reação de hidratação

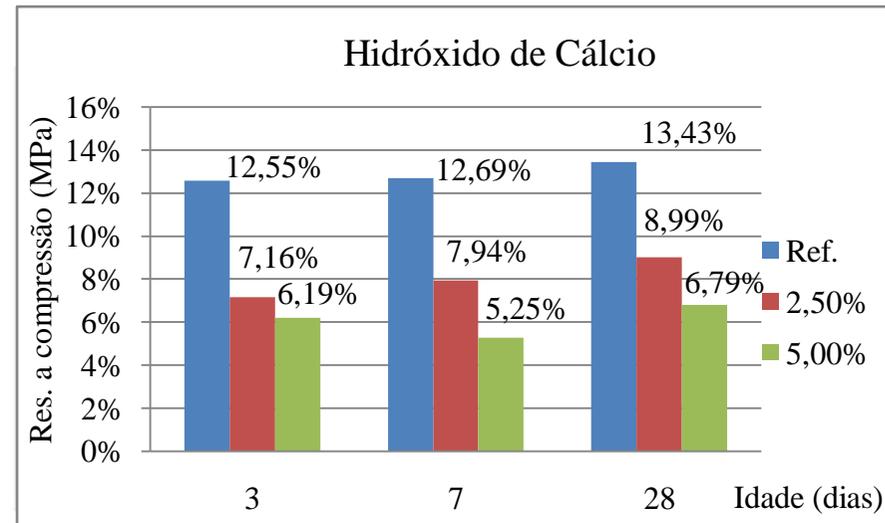
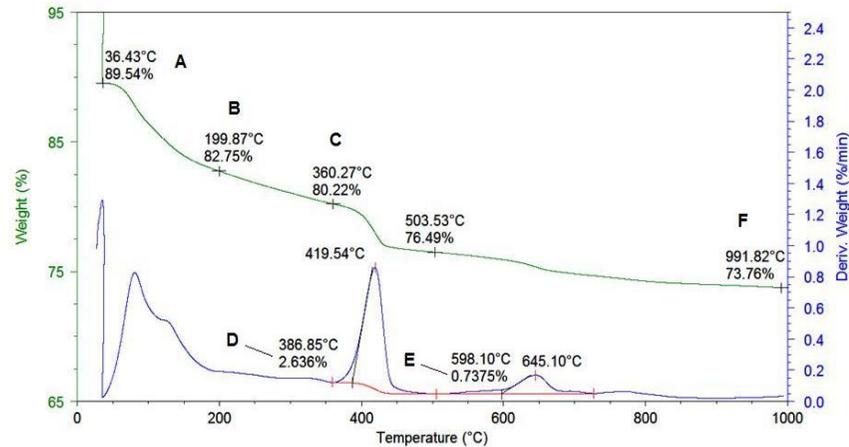
Amostra	Água livre	Total de água combinada	Água combinada com (Tob+Etr)H ₂ O	Água combinada com Ca(OH) ₂	Água combinada com CaCO ₃
Cimento	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pasta de Referência (P2) - 28 dias	32,20	17,80	6,85	14,56	-1,85
Pasta com resíduo - 7%	31,70	18,30	8,27	5,96	0,79

Resumo dos valores de perda de massa das curvas TG/DTG - Patas com a/ag 0,45

% no início do ensaio
 % em 200 graus
 % no início da curva do hidróxido de cálcio
 Area do hidróxido de cálcio
 Area do Carbonato de cálcio
 % no fim do ensaio

Cimento	P1			2,50%			5%			
	3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias	
A	100	89,54	88,54	88,97	85	86	86,48	84,62	85,77	86,15
B	96,61	82,75	81,56	80,56	78,83	78,8	78,91	78,39	79,03	79,06
C	99,37	80,21	78,74	77,18	76,1	75,57	75,56	75,55	76,01	75,86
D	0,3037	2,529	2,541	2,614	1,433	1,562	1,736	1,222	1,059	1,309
E	1,395	0,7462	0,5438	0,4147	0,9466	0,6145	0,3532	0,8494	1,144	0,8677
F	97,22	73,26	72,85	71,21	69,81	69,63	69,51	69,06	68,46	68,43

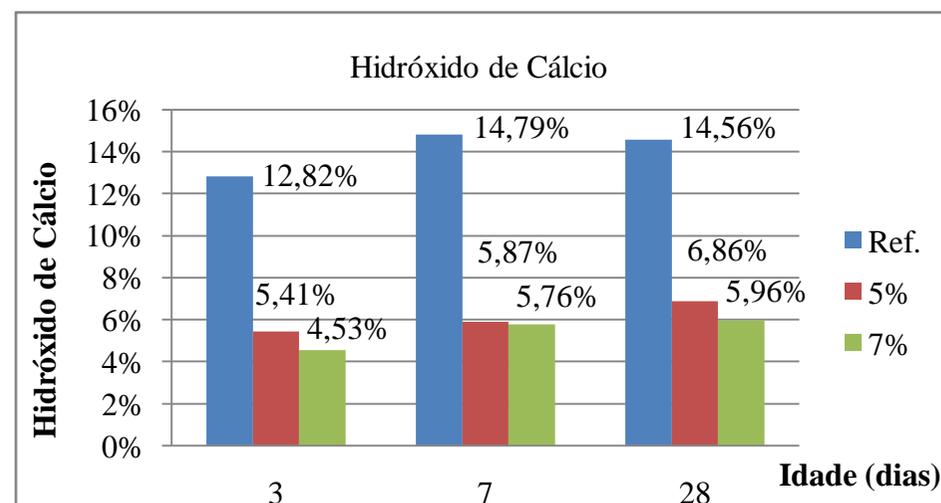
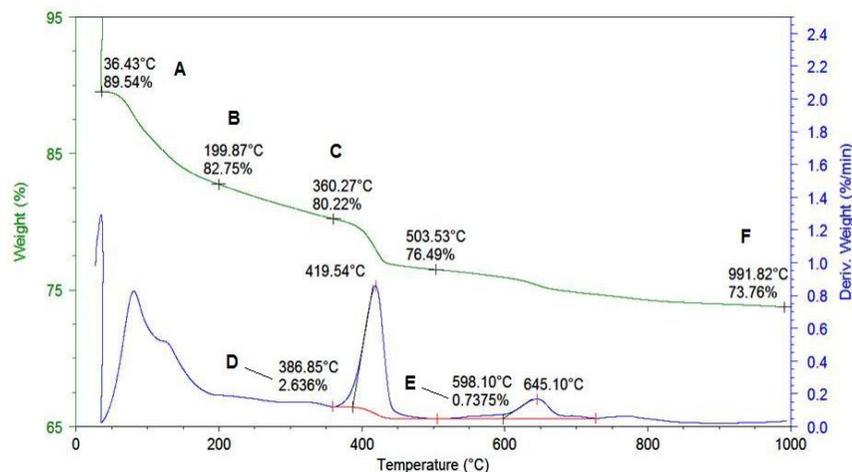
Quantidade de Hidróxido de Cálcio		12,55%	12,69%	13,43%	7,16%	7,94%	8,99%	6,19%	5,25%	6,79%
-----------------------------------	--	--------	--------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



Resumo dos valores de perda de massa das curvas TG/DTG - Patas com a/ag 0,50

	Cimento	P2			5,00%			7%			
		3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias	
% no inicio do ensaio	A	100	83,41	82,28	86,61	82,48	84,49	84,24	84,01	82,09	83
% em 200 graus	B	96,61	77,52	75,96	79,27	76,38	75,95	77,23	77,81	75,26	75,78
% no inicio da curva do hidróxido de cálcio	C	99,37	75,02	73,18	75,94	73,48	72,65	73,89	74,71	72,05	72,18
Area do hidróxido de cálcio	D	0,3037	2,452	2,715	2,754	1,047	1,1	1,277	0,9003	1,058	1,086
Area do Carbonato de cálcio	E	1,395	0,6149	0,4198	0,416	1,176	1,339	0,9825	1,458	1,05	1,079
% no fim do ensaio	F	97,22	69,68	67,66	69,66	66,13	64,99	66,2	66,91	64,82	64,61

Quantidade de Hidróxido de Cálcio		12,82%	14,79%	14,56%	5,41%	5,87%	6,86%	4,53%	5,76%	5,96%



APÊNDICE C

ANÁLISE ESTATÍSTICA DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS DE
CIMENTO PORTLAND – ANOVA

PROGRAMA UTILIZADO: ORIGIN 7.0

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,45
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DOS TEORES DE SUBSTITUIÇÃO
3 DIAS DE IDADE**

[1/26/2009 19:58 "/Pum" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
Pum_Padrao1	4	37.795	2.7448	1.3724
Pum_25Gel	4	53.715	1.86302	0.93151
Pum_50Gel	4	56.9825	4.70843	2.35422

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	843.044150	421.522075	38.11909	4.03866E-5
Error	9	99.5222750	11.0580306		

At the 0.05 level, the population means are significantly different

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
Pum_Padrao1	37.795				
Pum_25Gel	53.715	-15.92	-22.48508	-9.35492	Yes
Pum_50Gel	56.9825	-19.1875	-25.75258	-12.62242	Yes
Pum_25Gel	53.715				
Pum_50Gel	56.9825	-3.2675	-9.83258	3.29758	No

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,45
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DOS TEORES DE SUBSTITUIÇÃO
7 DIAS DE IDADE**

[1/26/2009 20:01 "/PumSETEDIAS" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
PumSETEDIAS_Padiao1	4	41.8475	2.12038	1.06019
PumSETEDIAS_25Gel	4	61.05	1.64258	0.82129
PumSETEDIAS_50Gel	4	65.07	1.52002	0.76001

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	1232.24122	616.120608	194.47109	3.93461E-8
Error	9	28.5136750	3.16818611		

At the 0.05 level, the population means are significantly different

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
P1_7DIAS	41.8475				
P1_7DIAS_2,5Gel	61.05	-19.2025	-22.71654	-15.68846	Yes
PumSETEDIAS_50Gel	65.07	-23.2225	-26.73654	-19.70846	Yes
PumSETEDIAS_25Gel	61.05				
PumSETEDIAS_50Gel	65.07	-4.02	-7.53404	-0.50596	Yes

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,45
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DOS TEORES DE SUBSTITUIÇÃO
28 DIAS DE IDADE**

[1/26/2009 20:03 "/PumVINTEeOITO" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
PumVINTEeOITO_Padrao1	4	49.76	1.09411	0.54705
PumVINTEeOITO_25Gel	4	62.835	1.33173	0.66586
PumVINTEeOITO_50Gel	4	66.79	1.24266	0.62133

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal
Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	635.491400	317.745700	211.13762	2.73966E-8
Error	9	13.5443000	1.50492222		

At the 0.05 level, the population means are significantly different

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
PumVINTEeOITO_Padrao1	49.76				
PumVINTEeOITO_25Gel	62.835	-13.075	-15.49691	-10.65309	Yes
PumVINTEeOITO_50Gel	66.79	-17.03	-19.45191	-14.60809	Yes
PumVINTEeOITO_25Gel	62.835				
PumVINTEeOITO_50Gel	66.79	-3.955	-6.37691	-1.53309	Yes

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,50
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DOS TEORES DE SUBSTITUIÇÃO
3 DIAS DE IDADE**

[1/26/2009 20:05 "/Pdoistresdias" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
Pdoistresdias_Padiao2	4	30.2375	0.54212	0.27106
Pdoistresdias_50Gel	4	51.0975	1.33455	0.66728
Pdoistresdias_70Gel	4	49.0425	1.06215	0.53107

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal
Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	1057.32087	528.660433	495.14335	6.24433E-10
Error	9	9.60922500	1.06769167		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0.05 Level
Pdoistresdias_Padrao2	30.2375				
Pdoistresdias_50Gel	51.0975	-20.86	-22.89997	-18.82003	Yes
Pdoistresdias_70Gel	49.0425	-18.805	-20.84497	-16.76503	Yes
Pdoistresdias_50Gel	51.0975				
Pdoistresdias_70Gel	49.0425	2.055	0.01503	4.09497	Yes

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,50
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DOS TEORES DE SUBSTITUIÇÃO
7 DIAS DE IDADE**

[1/26/2009 20:07 "/PdoisSETEdias" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
PdoisSETEdias_Padiao2	4	34.83	0.41045	0.20522
PdoisSETEdias_50Gel	4	59.855	1.44546	0.72273
PdoisSETEdias_70Gel	4	65.02	1.27329	0.63664

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal
Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	2085.81860	1042.90930	806.56026	7.05858E-11
Error	9	11.6373000	1.29303333		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0.05 Level
PdoisSETEdias_Padrao2	34.83				
PdoisSETEdias_50Gel	59.855	-25.025	-27.26995	-22.78005	Yes
PdoisSETEdias_70Gel	65.02	-30.19	-32.43495	-27.94505	Yes
PdoisSETEdias_50Gel	59.855				
PdoisSETEdias_70Gel	65.02	-5.165	-7.40995	-2.92005	Yes

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,50
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DOS TEORES DE SUBSTITUIÇÃO
28 DIAS DE IDADE**

[1/26/2009 20:08 "/PdoisVINTEEOI" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
PdoisVINTEEOI_Padiao2	4	42.1025	1.38805	0.69403
PdoisVINTEEOI_50Gel	4	61.4925	1.09777	0.54888
PdoisVINTEEOI_70Gel	4	61.7525	2.0789	1.03945

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	1016.21627	508.108133	204.50825	3.15298E-8
Error	9	22.3608250	2.48453611		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0.05 Level
PdoisVINTEEOI_Padrao2	42.1025				
PdoisVINTEEOI_50Gel	61.4925	-19.39	-22.50189	-16.27811	Yes
PdoisVINTEEOI_70Gel	61.7525	-19.65	-22.76189	-16.53811	Yes
PdoisVINTEEOI_50Gel	61.4925				
PdoisVINTEEOI_70Gel	61.7525	-0.26	-3.37189	2.85189	No

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,45
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DS IDADES DE ROMPIMENTO
SEM SUBSTITUIÇÃO(P1)**

[1/26/2009 20:11 "/padraoum" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
padraoum_3dias	4	37.795	2.7448	1.3724
padraoum_7dias	4	41.8475	2.12038	1.06019
padraoum_28dias	4	49.76	1.09411	0.54705

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal
Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	296.255517	148.127758	33.59670	6.69057E-5
Error	9	39.6809750	4.40899722		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
padraoum_3dias	37.795				
padraoum_7dias	41.8475	-4.0525	-8.19794	0.09294	No
padraoum_28dias	49.76	-11.965	-16.11044	-7.81956	Yes
padraoum_7dias	41.8475				
padraoum_28dias	49.76	-7.9125	-12.05794	-3.76706	Yes

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,45
 AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DS IDADES DE ROMPIMENTO
 2,5 % DE SUBSTITUIÇÃO**

[1/26/2009 20:13 "/Pum" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
Pum_3dias	4	53.715	1.86302	0.93151
Pum_7dias	4	61.05	1.64258	0.82129
Pum_28dias	4	62.835	1.33173	0.66586

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal
 Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	186.883800	93.4419000	35.29484	5.4984E-5
Error	9	23.8272000	2.64746667		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0.05 Level
Pum_3dias	53.715				
Pum_7dias	61.05	-7.335	-10.5473	-4.1227	Yes
Pum_28dias	62.835	-9.12	-12.3323	-5.9077	Yes
Pum_7dias	61.05				
Pum_28dias	62.835	-1.785	-4.9973	1.4273	No

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,45
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DS IDADES DE ROMPIMENTO
5,0 % DE SUBSTITUIÇÃO**

[1/26/2009 20:14 "/Pum" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
Pum_3dias	4	56.9825	4.70843	2.35422
Pum_7dias	4	65.07	1.52002	0.76001
Pum_28dias	4	66.79	1.24266	0.62133

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	219.404150	109.702075	12.64625	0.00243
Error	9	78.0720750	8.67467500		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
Pum_3dias	56.9825				
Pum_7dias	65.07	-8.0875	-13.90221	-2.27279	Yes
Pum_28dias	66.79	-9.8075	-15.62221	-3.99279	Yes
Pum_7dias	65.07				
Pum_28dias	66.79	-1.72	-7.53471	4.09471	No

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,50
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DS IDADES DE ROMPIMENTO
SEM SUBSTITUIÇÃO**

[1/26/2009 20:16 "/Pdois" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
Pdois_3dias	4	30.2375	0.54212	0.27106
Pdois_7dias	4	34.83	0.41045	0.20522
Pdois_28dias	4	42.1025	1.38805	0.69403

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	286.344717	143.172358	179.78572	5.55576E-8
Error	9	7.16715000	0.796350000		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
Pdois_3dias	30.2375				
Pdois_7dias	34.83	-4.5925	-6.35429	-2.83071	Yes
Pdois_28dias	42.1025	-11.865	-13.62679	-10.10321	Yes
Pdois_7dias	34.83				
Pdois_28dias	42.1025	-7.2725	-9.03429	-5.51071	Yes

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,50
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DS IDADES DE ROMPIMENTO
5,0 % DE SUBSTITUIÇÃO**

[1/26/2009 20:20 "/Pdois" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
Pdois_3dias	4	51.0975	1.33455	0.66728
Pdois_7dias	4	59.855	1.44546	0.72273
Pdois_28dias	4	61.4925	1.09777	0.54888

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	b Mean Square	F Value	P Value
Model	2	249.908317	124.954158	73.85749	2.60672E-6
Error	9	15.2264500	1.69182778		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
Pdois_3dias	51.0975				
Pdois_7dias	59.855	-8.7575	-11.32541	-6.18959	Yes
Pdois_28dias	61.4925	-10.395	-12.96291	-7.82709	Yes
Pdois_7dias	59.855				
Pdois_28dias	61.4925	-1.6375	-4.20541	0.93041	No

**PASTAS COM RELAÇÃO ÁGUA-AGLOMERANTE IGUAL A 0,45
AVALIAÇÃO COM VARIAÇÃO DS IDADES DE ROMPIMENTO
7,0 % DE SUBSTITUIÇÃO**

[1/26/2009 20:22 "/Pdois" (2454857)]

One-Way ANOVA

Summary Statistics

Dataset	N	Mean	SD	SE
Pdois_3dias	4	49.0425	1.06215	0.53107
Pdois_7dias	4	65.02	1.27329	0.63664
Pdois_28dias	4	61.7525	2.0789	1.03945

Null Hypothesis: The means of all selected datasets are equal

Alternative Hypothesis: The means of one or more selected datasets are different

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	2	570.001550	285.000775	120.91247	3.13995E-7
Error	9	21.2137500	2.35708333		

At the 0.05 level, the population means are significantly different.

MEANS COMPARISON USING TUKEY TEST

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals		Significant at 0.05 Level
			Lower Limit	Upper Limit	
Pdois_3dias	49.0425				
Pdois_7dias	65.02	-15.9775	-19.00852	-12.94648	Yes
Pdois_28dias	61.7525	-12.71	-15.74102	-9.67898	Yes
Pdois_7dias	65.02				
Pdois_28dias	61.7525	3.2675	0.23648	6.29852	Yes