

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA ATIVA OBTIDA
A PARTIR DE CINZA DE CASCA DE ARROZ

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

VIVIANA POSSAMAI DELLA

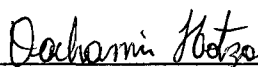
FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2001

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SÍLICA ATIVA OBTIDA A PARTIR
DE CINZA DE CASCA DE ARROZ**

VIVIANA POSSAMAI DELLA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



DACHAMIR HOTZA – ORIENTADOR

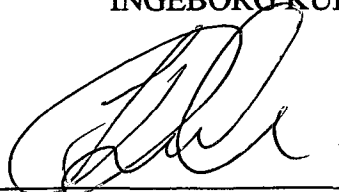


DACHAMIR HOTZA – COORDENADOR DO CURSO

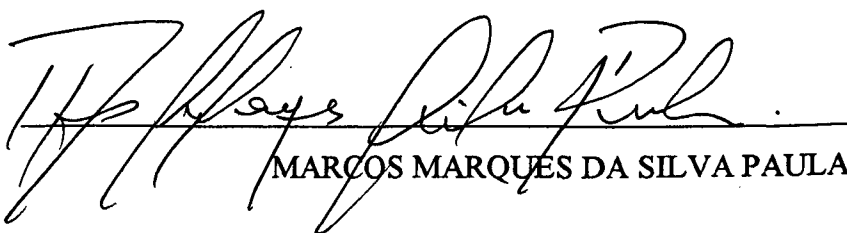
BANCA EXAMINADORA:



INGEBORG KÜHN - PRESIDENTE



HUMBERTO GRACHER RIELLA



MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA

“A alegria do triunfo jamais poderia ser experimentada se não existisse a luta, que é a que determina a oportunidade de vencer.”

(do livro Axiomas Y Principios de Logosofia)

**Com carinho e admiração à minha
mãe Olinda, ao meu pai Abramo
e aos meus irmãos e irmãs.**

Agradecimentos

A Deus, que em todos os momentos esteve presente guiando-me com sua luz divina.

Em lugar de honra, agradeço com toda admiração aos meus pais Abramo e Olinda, e aos meus irmãos pelo incentivo e coragem.

Ao professor e orientador Dachamir Hotza, pela dedicação e incentivo demonstrado durante a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Engenharia Mecânica pela oportunidade de ingressar no curso.

Ao Centro de Tecnologia em Cerâmica, ao Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, e ao Laboratório de Materiais e Corrosão do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pela utilização das instalações.

À Indústria e Comércio de Louças Cerâmicas – Oxford S/A, pelo fornecimento do material usado em parte deste estudo.

À Indústria e Comércio de Arroz Fumacense, pelo fornecimento da matéria-prima deste estudo.

A Microsilica Tecnologia Indústria e Comércio Ltda, por fornecer material para o embasamento teórico.

A CAPES, FAPES e FEESC, pelo indispensável apoio financeiro.

As amigas Ana Cristina Simon, Luciana Maccarini Schabbach, Lisiane Navarro de Lima Santana e Marilena Valadares Folgueiras pela paciência e companheirismo.

À Marley Anunciação Magella, que sempre se mostrou muito amiga e companheira, ajudando-me sempre a olhar os problemas com calma e coragem.

Ao amigo Eiji Harima pelas valiosas explicações.

À professora e amiga Ingeborg Kühn, pelas palavras amigas nas horas mais difíceis.

A todos aqueles que durante esta caminhada deixaram lembranças, incentivos e alegrias, os quais por mais que os anos passem jamais esquecerei.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo Geral	3
1.1.1	Objetivos Específicos	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1	Casca de Arroz	4
2.1.1	Usos da Casca de Arroz	5
2.2	Cinza de Casca de Arroz	6
2.2.1	Produção Sistemática	10
2.2.2	Usos da Cinza de Casca de Arroz	10
2.3	Sílica	12
2.3.1	Sílica Cristalina	13
2.3.2	Sílica Amorfa	18
2.4	Sílica Ativa	19
2.4.1	Obtenção	20
2.4.2	Propriedades	20
2.4.3	Usos	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	Cinza de Casca de Arroz	26
3.1.1	Origem	26
3.1.2	Esquema Sintetizado do Trabalho	28
3.1.3	Técnicas de Caracterização	29
3.2	Etapas de Processamento para Obtenção de Sílica Ativa	33
3.2.1	Tratamento Térmico	34
3.2.2	Moagem	35
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	36
4.1	Caracterização da CCA	36
4.1.1	Análise Química	36

4.1.2	Composição Mineralógica.....	37
4.1.3	Teor de Carbono.....	37
4.1.4	Umidade.....	38
4.1.5	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.....	38
4.1.6	Densidade Picnométrica.....	40
4.1.7	Caracterização Microestrutural.....	40
4.1.8	Distribuição de Tamanho de Partículas.....	43
4.1.9	Área de Superfície Específica.....	44
4.2	Tratamento Térmico.....	45
4.2.1	Análise Química.....	45
4.2.2	Composição Mineralógica.....	47
4.2.3	Teor de Carbono.....	49
4.2.4	Umidade.....	52
4.2.5	Densidade Picnométrica.....	52
4.2.6	Área de Superfície Específica.....	53
4.2.7	pH.....	53
4.3	Moagem.....	53
4.3.1	Distribuição de Tamanho de Partículas.....	54
4.4	Análise da Sílica Ativa Obtida a partir da Cinza de Casca de Arroz.....	56
5	CONCLUSÕES.....	59
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

Nomenclatura

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASE	Área de Superfície Específica
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
ATS	Análise Térmica Simultânea
B.E.T.	Brunauer, Emmett e Teller (método de determinação de área superficial)
CA	Casca de Arroz
CCA	Cinza de Casca de Arroz
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia
CTC	Centro de Tecnologia em Cerâmica
DTP	Distribuição de Tamanho de Partícula
DRX	Difração de Raios-X
EED	Espectometria de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios-X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LabMat	Laboratório de Materiais
LabMaC	Laboratório de Materiais e Corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Microsílica
NBR	Norma Brasileira
SA	Sílica Ativa
TT	Tratamento Térmico
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

Resumo

Através da evolução tecnológica do beneficiamento do arroz, a casca resultante, devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg) e custo praticamente nulo, está cada vez mais substituindo a lenha empregada na geração de calor para secagem dos grãos de arroz. Como resultado deste processo de combustão incompleta surge a cinza de casca de arroz. Esta cinza por ser rica em sílica (SiO_2) é uma potencial fonte alternativa de matéria-prima para aplicação em diversas áreas, principalmente na indústria cerâmica. Considerando tal fato, este trabalho buscou processar e caracterizar sílica ativa a partir da cinza de casca de arroz. Para tanto, o percentual de sílica foi aumentado através da eliminação da matéria orgânica, utilizando tratamento térmico a 400, 500, 600 e 700°C durante 1, 3 e 6 h respectivamente. Além disso, a área de superfície específica das partículas foi aumentada utilizando-se um processo de moagem a úmido, durante 80 min utilizando microesferas de alta alumina como material moedor. A sílica ativa obtida foi caracterizada utilizando técnicas de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, área de superfície específica determinada por B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), distribuição de tamanho de partículas dentre outras. Os resultados foram comparados com sílicas ativas já comercializadas. Com o tratamento térmico da cinza de casca de arroz a 700°C por 6 h, obteve-se um aumento de 22,85% no teor de SiO_2 e uma redução de aproximadamente 23,45% no teor de matéria orgânica. Com este tratamento térmico, a estrutura da sílica manteve-se predominantemente no estado amorfo. Com a moagem a úmido da cinza de casca de arroz após tratamento térmico durante 80 min, pode-se reduzir o tamanho médio das partículas de cinza de 33 para 0,68 μm , e com isso foi possível aumentar a área de superfície específica destas partículas de 54 para 81 m^2/g , valores esses superiores aos das sílicas ativas comerciais (15 a 28 m^2/g). A produção de sílica ativa a partir deste resíduo industrial é uma fonte alternativa para solucionar o problema da disposição das cinzas no meio ambiente, além de gerar um produto de maior valor agregado sem que haja um novo resíduo.

Abstract

With the technological evolution of the rice production, the resulting husk due its high calorific power (approximately 16720 kJ/kg) and practically null cost has been used more and more as a substitute of wood used in the heat generation for drying rice. As a result of this incomplete combustion process, the rice husk ash is produced. This ash, rich in silica (SiO_2), is a potential alternative source of raw material for application in several areas, mainly in the ceramic industry. Considering this, this work aims the processing and characterization of active silica starting from rice husk ash. The relative amount of silica was increased through the elimination of the organic matter, using thermal treatment at 400, 500, 600 e 700°C for one, three and six hours, respectively. The specific surface area of the particles was increased using wet milling process during 80 minutes with microspheres of high alumina as grinding material. Active silica obtained was characterized using X-ray fluorescence, X-ray diffraction, specific surface area determined by B.E.T. (Brunauer, Emmett and Teller), and particle size distribution analysis. The results were compared with commercial active silica. After thermal treatment of rice husk ash at 700°C for six hours, an increase of 22,85% in the content of SiO_2 and a decrease of approximating 23,45% in the content of organic material were obtained. With this thermal treatment, the structure of silica remained predominately in the amorphous state. After wet milling and thermal treatment during 80 minutes, the average particle size of rice husk ash was decreased from 33 to 0,68 μm and the specific surface area was increased from 54 to 81 m^2/g , which are for over specific surface area from commercial active silica (15 to 28 m^2/g). The silica active production starting from this residue is an alternative source to solve the problem of ashes disposition in the environment, besides generating a product of larger joined value without the formation of a new residue.

1 Introdução

A crescente demanda de alimentos e de bens de consumo está fazendo com que o homem transforme cada vez mais matérias-primas em produtos acabados, gerando maiores quantidades de resíduos, que dispostos inadequadamente comprometem o meio ambiente.

Uma das maiores dificuldades de se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos, além de problemas econômicos, políticos e administrativos, está na ausência de processamento e beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na solução destes problemas.

No contexto atual, é importante a definição dos termos: resíduo, rejeito e subproduto. O termo resíduo é normalmente utilizado para designar o que resta de um processo produtivo; quando para estes não se encontra aplicação tem-se o que se chama de rejeito; porém, quando estes resíduos são incorporados na produção de novos materiais, passam a ser classificados como subprodutos.

Objetivando reduzir a geração de resíduos nos processos industriais e agrícolas, principalmente os poluentes, bem como encontrar a melhor maneira de reaproveitá-los, seja no próprio processo produtivo ou como matéria-prima na elaboração de outros materiais, tem-se cada vez mais investido em pesquisas para a transformação destes, até então considerados apenas resíduos industriais, em subprodutos de interesse comercial.

Sob este ponto de vista a sociedade atual vem exigindo, não só um bom desempenho dos materiais sob o ponto de vista técnico e funcional, mas principalmente, um conhecimento de suas interações com o meio ambiente, em busca daqueles cuja obtenção ou utilização se faça com o mínimo consumo energético e menor impacto ecológico.

Assim a reciclagem destes resíduos é uma oportunidade de transformação de uma fonte importante de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo menos, de redução das despesas de deposição. A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades de negócios, além de reduzir o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados.

Atualmente, duas possibilidades de reciclagem de resíduos estão sendo exploradas: a reciclagem primária, pela qual o resíduo é incorporado dentro do mesmo processo que o originou; e a

reciclagem secundária, definida como a reciclagem de um resíduo em outro processo produtivo que não aquele que o originou. Dentre elas a mais comumente empregada é a reciclagem secundária (John, 2000).

A casca de arroz, um dos maiores resíduos agro-industriais, é um material fibroso composto principalmente por celulose, lignina e resíduo orgânico. Possui elevado volume e baixa densidade. Quando depositada, ocupa grandes áreas, onde pode ocorrer queima *in situ* com a decorrente dispersão das cinzas. Devido à sua lenta biodegradação, as cascas de arroz permanecem inalteradas por longos períodos de tempo, gerando enorme dano ao meio ambiente.

Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, a casca de arroz é normalmente usada devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg), como fonte alternativa de calor na geração de gases quentes para a secagem do próprio cereal nas usinas de beneficiamento do grão. Este valor corresponde a 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade (Gutierrez, 1995) e cerca de 33% da capacidade térmica do petróleo (Kapur, 1985). Porém, o resultado desta utilização no Brasil consome somente cerca de 30% do montante de casca produzido.

Após a queima da casca de arroz, sobra a cinza de difícil degradação e com pouquíssimos nutrientes para o solo. O resíduo obtido pela decomposição da matéria orgânica contém aproximadamente de 95 a 98% de sílica no estado amorfo (Houston, 1972, Govindarao, 1980, e Fonseca, 1999). Esta cinza contém, além de matéria orgânica remanescente, pó de sílica, com partículas de forma acicular, que quando inaladas causam doença ao sistema respiratório, a silicose, e em contato com a pele causam irritação.

A estimativa para produção nacional de arroz em casca para a safra 99/2000, segundo dados do IBGE (2000) é de aproximadamente 10.318.272 toneladas. No Brasil a região Sul apresenta a maior produção com cerca de 5.824.498 toneladas, onde o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional, com estimativa de safra em torno de 4.874.051 toneladas, o que representa cerca de 47,2% da produção nacional. Santa Catarina ocupa o 3º lugar com 776.647 toneladas representando 7,5% da produção nacional.

Considerando que do total de arroz colhido 23% correspondem à casca e 4% correspondem à cinza (Santos, 1997; Fonseca, 1999; Gava, 1999), conclui-se que 412.730 toneladas de resíduo são geradas no país. Deste total o estado do Rio Grande do Sul contribui com 194.962 toneladas e Santa Catarina com 31.065 toneladas de cinza somente no ano de 1999.

Os mais importantes centros de produção e beneficiamento de arroz existentes no Estado de Santa Catarina encontram-se localizados nos municípios de Tubarão, Criciúma, Nova Veneza, Forquilha (sul do Estado) e Morro da Fumaça.

1.1 Objetivo Geral

Com base nos argumentos mencionados acima, este trabalho tem como objetivo apresentar uma alternativa de utilização para a cinza de casca de arroz, que é atualmente um dos maiores resíduos agro-industriais. Desta forma, este trabalho consiste no processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz.

1.1.1 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo principal proposto, é necessário que os seguintes itens sejam analisados e discutidos:

- caracterização da cinza de casca de arroz, verificando a possibilidade da sua utilização como matéria-prima na produção de sílica ativa;

- aumento do percentual de óxido de silício existente, através da eliminação das impurezas e da matéria orgânica;

- redução do tamanho das partículas da cinza de casca de arroz, para o aumento da área de superfície específica.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Casca de Arroz

A casca de arroz (CA) é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Removidas durante o refino do arroz, estas cascas possuem baixo valor comercial, pois o SiO_2 e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usados na alimentação humana ou animal (Amick, 1982; Real et al., 1996).

Basicamente, a CA é constituída por 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduo inorgânico. O resíduo inorgânico contém, em média, 95 a 98% em peso de sílica, na forma amorfa hidratada, dependendo da espécie e local de plantio (Houston, 1972; Govindarao, 1980; Fonseca, 1999).

A CA é composta basicamente de quatro camadas estruturais: 1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa e 4) epiderme interna (Houston, 1972), Figura 1. Sharma et al. (1984) e Nakata et al. (1989) fizeram um mapeamento da distribuição da sílica na CA e concluíram que a sílica está mais concentrada na epiderme externa.

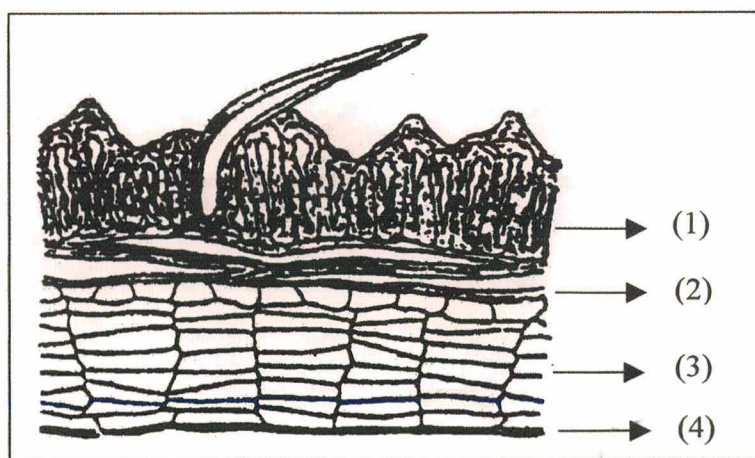


Figura 1 - Seção longitudinal da casca de arroz mostrando: (1) epiderme externa, (2) fibra esclerênquima, (3) célula parênquima e (4) epiderme interna. (Houston, 1972)

2.1.1 Usos da Casca de Arroz

A escolha do uso apropriado da CA depende de vários fatores. Os problemas específicos associados com estes fatores evidentemente diferem de país para país, de estado para estado dentro de um país, e de local para local dentro de um estado. As principais considerações feitas incluem: problemas sócio-econômicos, quantidade, tipo e tamanho das fábricas; capacidade destas fábricas para determinar e avaliar o fornecimento de casca, presentes usos da casca na área específica e a quantidade envolvida em tais usos; regularidade do fornecimento; transporte e estocagem necessários para a casca e os produtos; potencial de mercado para os produtos; relação econômica com a competição de novos materiais e produtos; possibilidades tecnológicas, função da tecnologia no desenvolvimento econômico e problema potencial de poluição. (Govindarao, 1980)

O desenvolvimento de novas formas de utilização da CA, segundo Houston (1972), tem gerado certas dificuldades por causa da sua natureza abrasiva, baixo valor nutritivo, difícil degradabilidade, grande volume e alto teor residual.

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre a utilização da CA. Govindarao (1980) e Houston (1972), fizeram uma catalogação completa sobre a sua utilização. Maiores detalhes sobre as diversas aplicações da CA encontram-se nos trabalhos citados. Na seqüência, estão relacionados alguns dos usos mais comuns da CA:

- na agricultura, freqüentemente a CA é usada como fertilizante e corretivo de solos. Apesar de sua baixa fertilidade, Le Hallem apud Govindarao (1980) analisou o valor fertilizante da casca em termos de K_2O , P_2O_5 , CaO e nitrogênio presente.
- na construção civil, associada à argila, a CA vem sendo empregada na fabricação de tijolos e telhas com bom isolamento de calor e concreto de baixo peso (Govindarao, 1980). A CA com certa dosagem de fonte precursora de cálcio pode ser utilizada na fabricação de cimento, que pode substituir o cimento convencional em muitos casos (Mehta, 1992; Gutierrez, 1993 de Harima, 1997).
- na obtenção de sílica de alto grau de pureza. Após passar a CA pelo processo de purificação (Amick, 1982 e Hunt et al., 1984) conseguiram sílica de alto grau de pureza que pode ser usada na fabricação de fotocélula de baixo custo.
- na geração de calor. A evolução tecnológica do beneficiamento do arroz levou as usinas a gerarem calor para a secagem dos grãos; com o tempo substituíram a lenha até então utilizada

pela própria casca devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg) e custo praticamente nulo. Esta utilização ainda que pequena (somente 30% do montante no Brasil) apresenta-se como fonte alternativa adequada para o aproveitamento da CA. A partir da queima da casca surge a cinza de casca de arroz.

Além dos usos mais comuns citados anteriormente, muita atenção tem sido dispensada para o uso da CA como material de partida para a produção de carbetos de silício. A CA calcinada em atmosfera inerte pode ser usada na fabricação de fibras de carbetos de silício e nitreto de silício (Sharma et al., 1984 e Mansour, 1979 apud Harima, 1997). Conforme Hanna et al. (1984), a presença de ferro na CA acelera a reação de formação de SiC a 1500°C.

A lavagem da CA com solução de ácido mostrou-se muito eficiente na purificação do SiO₂ (Amick, 1982; Hunt et al., 1984; James, 1986; Misha, 1985). Real et al. (1996) conseguiram SiO₂ com 99% de pureza, lavando a CA com solução de HCl em ebulição antes de calciná-la a 600°C. Esses autores conseguiram obter sílica com área de superfície específica (ASE) de 260 m²/g. Segundo os mesmos, o baixo valor da ASE (<1 m²/g) obtida pela calcinação direta da casca é devido à presença de impurezas como K⁺. No ano de 1989, Nakata et al. observaram que a presença do íon K⁺ na CA faz acelerar a fusão das partículas e a cristalização da sílica amorfa em cristalina.

Kapur (1985) propôs a produção de biossílica reativa a partir da combustão da CA em um queimador do tipo TiB (tube-in-basket), o qual promove a queima da CA de uma maneira controlada para produção de sílica com alta ASE.

De acordo com Souza et al. (2000), a sílica derivada da CA é uma importante matéria-prima usada no desenvolvimento de concreto resistente às intempéries, pavimentos resistentes à abrasão, estruturas de concreto armado, etc.

Mulita pode ser obtida a partir da sílica existente na CA em combinação com o hidróxido de alumínio (Souza, 1999).

2.2 Cinza de Casca de Arroz

Através da combustão incompleta da CA utilizada pela indústria como fonte de energia calorífica (geração de calor) para o processo de beneficiamento (parboilização) do cereal, surge como resíduo a cinza de casca de arroz (CCA).

Comparativamente ao percentual de cinza gerado a partir da CA, a Tabela 1 mostra o percentual de cinza produzido pela combustão de outros resíduos agrícolas. Nota-se, portanto, que nenhum outro resíduo produz tanto cinza quanto a CA queimada.

Tabela 1 - Quantidade de cinza gerada por resíduo agrícola (Mehta, 1992).

Cereal	Parte da Planta	Cinza (% em massa)
Arroz	casca	20
Cana de açúcar	bagaço	15
Arroz	palha	14
Milho	folha	12
Girassol	folhas e talo	11
Trigo	folhas	10

Arroz, trigo e milho representam as maiores colheitas em se tratando de cereais. As partes não aproveitáveis destes cereais como folhas, caule, e casca, são em geral consideradas lixo, e por seu volume, contribuem para um dos maiores problemas deste final de milênio: a eliminação dos resíduos gerados pela indústria e pela agricultura.

A combustão da CA gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado (processo artesanal a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado com ou sem controle da temperatura), como do tempo e da temperatura de queima.

A Tabela 2 sumariza o efeito das condições de queima nas propriedades de algumas CCA (Mehta, 1977).

Hamad em 1981 mostrou através de suas pesquisas, que a temperaturas abaixo de 600°C, a sílica da CA ainda existe no estado amorfo (cristobalita desorganizada), e que para as temperaturas acima de 800°C, há início de cristalização da cristobalita.

No ano de 1986, Sallas observou em seu trabalho que a CA, queimada em condições controladas (temperatura máxima de 1000°C), ao atingir 800°C com um patamar de queima de duas horas, gera cinza residual constituída de sílica em forma cristalina de quartzo. Para temperaturas no intervalo de 450 a 700°C, com patamar de três a quatro horas, obteve-se sílica no estado amorfo.

Tabela 2 - Efeito das condições de queima nas propriedades da CCA (Mehta, 1977).

Condições de queima (°C/patamar)	Ambiente de Combustão	Propriedades da CCA	
		Sílica	Área de Superfície Específica (m ² /g)
500 – 600/ 1 min	Moderada Oxidação	Amorfa	122
500 – 600/ 30 min	Moderada Oxidação	Amorfa	97
500 – 600/ 2 h	Moderada Oxidação	Amorfa	76
700 – 800/ 15 min	Moderada Oxidação	Amorfa	42
700 – 800/ 15 min	Alta Oxidação	Cristalina Parcial	10 a 6
>800/ >1 h	Alta Oxidação	Cristalina	<5

Quando a cinza está sob a forma amorfa, a mesma não apresenta riscos à saúde; porém, quando a cinza contém sílica sob a forma cristalina, esta se torna menos reativa e assim é considerada prejudicial à saúde humana (Mehta, 1992).

De acordo com Santos (1997), estudos experimentais realizados na Universidade da Califórnia mostram que, quando a temperatura de queima da CA é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa. Nestas condições, a cinza apresenta alta porosidade interna e área de superfície específica de 50 a 110 m²/g (Mehta, 1992).

Os elementos inorgânicos presentes na CCA têm sido determinados geralmente a partir da sua cinza (resíduo da casca após queima). Segundo Houston (1972), esses elementos são sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, cobre, manganês e zinco.

A composição química do resíduo da CA, proveniente de diversas origens, é muito similar, aparecendo o íon K⁺ como o principal íon metálico (Houston, 1972; Govindarao, 1980; Hunt et al., 1984; James, 1986; Nakata et al., 1989; Real et al., 1996).

Govindarao (1980) e Houston (1972) determinaram que diferenças na composição podem ser resultado de condições culturais, fatores geográficos, ano da colheita, preparação da amostra e métodos de análise.

A Tabela 3 compara a composição química da CCA com a areia e alguns tipos de resíduos (Virkar, 1986 apud Fonseca, 1999). Comparando a composição química da CCA com a areia e

outros tipos de resíduos nota-se que a areia possui 98% em peso de sílica, seguida pela CCA com 89,7%, cinza de carvão com 59,5% e resíduo de alto forno com 27% em peso de sílica.

Tabela 3 - Composições químicas típicas de alguns tipos de resíduos (Virkar, 1986 apud Fonseca, 1999).

Composição Química (% em peso)				
	Areia	Cinza de Carvão	Resíduo de Alto Forno	CCA
SiO ₂	98,0	59,5	27,0	89,7
Fe ₂ O ₃	0,03	3,4	-	0,5
CaO	0,1	0,9	31,5	1,1
MgO	-	0,3	8,0	2,0
K ₂ O	0,1	3,2	-	1,5
Na ₂ O	-	1,2	-	1,6
P ₂ O ₅	-	-	-	1,9
S	-	-	1,5	0,9
Al ₂ O ₃	0,5	30,0	30,5	-
TiO ₂	0,05	1,5	-	-

Para caracterizar a sílica presente na CCA em termos de área superficial, James (1986) submeteu várias amostras de cinza a um processo de queima, no qual variou a temperatura entre 300 e 900°C e os patamares de queima entre 1 a 18 h. Os resultados obtidos por ele mostraram que a área de superfície específica da CCA depende tanto da temperatura quanto do tempo de queima. Na temperatura de 500°C com um patamar de queima de 1 e 6 h obteve o maior valor para a área de superfície específica (>180 m²/g), caracterizada pelo desenvolvimento da estrutura porosa. Porém para temperaturas abaixo de 400°C e acima de 600°C, ocorreu um decréscimo bem acentuado no valor da área superficial, devido ao adensamento das partículas e variação da estrutura porosa.

As cinzas oriundas de cascas queimadas a 400°C possuem área de superfície específica em torno de 147 m²/g, quando queimadas a 800°C possuem área de superfície específica de 5 m²/g e acima de 900°C o valor oscila entre 0,8 e 0,4 m²/g. A tendência ao decréscimo da área de superfi-

cie específica com o aumento da temperatura está relacionada com o fato da superfície das partículas sofrerem fusão e agregarem-se umas às outras. (Nakata et. al., 1989)

2.2.1 Produção Sistemática

Os processos de queima empregados atualmente para a geração de vapor e conseqüente obtenção das cinzas, classificam-se como sistema artesanal, semi-industrializado e industrializado.

No processo artesanal, a cinza é gerada pelo sistema de grelhas. A casca é queimada sem controle da temperatura em grelhas dispostas paralelamente, a cinza resultante é coletada no final da grelha e posteriormente transportada por canais de água até um depósito intermediário.

Na forma semi-industrializada, o ar é injetado através de dutos metálicos para o interior de um cilindro onde a casca cai e é incinerada. A cinza resultante é recolhida através de canais de água, ou por via seca, através de pás à medida que é produzida.

Já na forma automatizada, não existe o controle da temperatura de queima, mas da pressão de vapor gerada em função da queima. Quando as caldeiras do processo de beneficiamento necessitam de mais pressão, a quantidade de casca liberada é maior e vice-versa. Neste processo, a cinza pode ser recolhida por via úmida, através de canais de água corrente, onde ela cai e é transportada, ou por via seca, recolhida através de ciclones e depositada em silos de armazenamento.

Uma vez que o objetivo primordial destas indústrias é somente o uso da CA como combustível almejando a economia advinda do seu uso, a qualidade da cinza obtida não é motivo de preocupação, tornando por este motivo, inviável e irrelevante o controle dos parâmetros de queima da casca.

Assim, grande parte da cinza produzida possui características que não atendem àquelas necessárias para usos onde a qualidade da cinza é de grande importância.

2.2.2 Usos da Cinza de Casca de Arroz

A utilização de resíduos industriais, especialmente a CCA é justificada por razões de três ordens: tecnológica, econômica e ecológica. Embora as razões de ordem tecnológica sejam primordiais, elas se impuseram posteriormente às econômicas e ecológicas. No âmbito tecnológico está o fato deste resíduo apresentar um elevado teor de SiO_2 que pode ser usado na manufatura

de vários materiais. A razão econômica baseia-se no fato de que normalmente, para redução dos custos de fabricação, há necessidade de investimentos vultosos na otimização dos processos e equipamentos de industrialização, e o uso do próprio resíduo produzido reduz custos sem a necessidade de novos investimentos. O problema de disposição dos resíduos industriais vem se agravando em todo o mundo. No caso da CCA, esta vem sendo depositada em estradas vicinais e lançada clandestinamente nos mananciais de água. As alterações na composição do fundo dos rios, associadas ao aumento da turbidez dificultam a penetração da luz, e acabam por afetar a microfauna que participa do ciclo da vida aquática, alterando todo o equilíbrio do sistema e diminuindo a oxigenação da água (Guedert, 1989). Por esta razão, a utilização deste resíduo torna-se motivo de grande interesse.

Diante dos percentuais de cinzas gerados, o não aproveitamento deste material não pode mais ser aceito pela sociedade atual. Desta maneira, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de utilizar este resíduo em diversos setores industriais.

De acordo com a literatura, até a década de 70, o uso da CCA limitava-se apenas à confecção de blocos (Silveira, 1996 e Santos, 1997). Porém, com o desenvolvimento de novas pesquisas, comprova-se a viabilidade de aplicação da CCA em diversas áreas da indústria e da engenharia, como por exemplo, na obtenção de vidros (translúcidos e térmicos) para garrafas e janelas, no processo de obtenção de cimento, na produção de borracha e compostos químicos (carbetto e nitreto de silício) e na indústria cerâmica, especificamente nos processos de obtenção de refratários, porcelanas e isolantes térmicos.

Uma das maiores potencialidades de uso da CCA é a manufatura de refratários e materiais isolantes (Fonseca, 1999). Baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, baixa densidade, alta porosidade, entre outras, são excelentes características para este propósito (Bartha, 1974; Govindarao, 1980; Houston, 1972). Este tipo de refratário à base de sílica possui ótimas propriedades, tais como a resistência mecânica quando submetido a aquecimento, maior que a dos tijolos feitos à base de argila e, por isso, convenientes para uso nas abóbadas de fornos de grande porte (Shreve, 1980, p.132).

Pesquisadores como Mehta (1992), Guedert (1989) e Santos (1997) entre outros, estudaram e comprovaram o uso de CCA como material pozolânico em adição a argamassas e a concretos, e como componente na produção de cimento portland. Contudo um dos fatores limitantes do uso da CCA para este fim é o controle da temperatura de queima que governa o teor de sílica

amorfa e, conseqüentemente, sua atividade pozolânica. Porém, cada pesquisa indica um tempo e uma temperatura de queima ideal para as condições de trabalho impostas.

De acordo com trabalhos publicados por Bartha (1995) e Martinelli (1989), a CCA vem sendo estudada na síntese de carbetos de silício. Rigopoulos (1991) e Kumar-Godkhindi (1996) apud Fonseca (1999), produziram sílica amorfa durante o processo de queima da CA para obtenção de carbetos e nitreto de silício.

Fonseca et al. (1997) verificaram que a CCA pode ser utilizada como matéria-prima para indústria de porcelana em substituição ao quartzo, a qual proporciona redução na temperatura de queima, na absorção de água e na porosidade aparente (maior densificação com menor porosidade aberta), além de obter índices de resistência mecânica superior às porcelanas a base de quartzo, para temperatura de queima de até 1100°C.

Conforme o exposto por Hussain et al. (1999) de Bose (1982), pode-se obter silício reduzindo a sílica da CCA com carbono, cálcio, bário, alumínio ou magnésio, seguido de tratamento químico para eliminar as impurezas e extrair o silício.

2.3 Sílica

O silício constitui um quinto, em peso, da composição da face terrestre, sendo o segundo elemento mais abundante, excedido apenas pelo oxigênio. Os minerais, cuja composição química contém unicamente silício como cátion, SiO_2 , denominam-se genericamente por sílica, (Barba, 1997).

A sílica, composto formado por oxigênio e silício, pode ser encontrado na natureza pura, hidratada ou na forma de minerais. A sílica pura é encontrada em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos. Na forma hidratada, a sílica é encontrada na opala (Ohlweiler, 1971). Como mineral, apresenta-se em associações que dão origem a feldspatos, silicatos dentre outros.

A sílica pura ou na forma mineral é um composto amplamente utilizado na indústria inorgânica, com grande ênfase na indústria cerâmica. Na forma de areia, a sílica é usada como matéria-prima de vários materiais empregados na construção civil, dentre eles concreto, cimento e argamassas, onde é responsável pela resistência mecânica, viscosidade e tempo de endurecimento dos produtos, bem como na confecção de vidros.

Alta refratariedade, resistência a ataques químicos (cinzas e escórias ácidas) e choque térmico (variações bruscas de temperatura acima de 900°C), baixa condutividade térmica, resistência

mecânica e, quando cristalina, polimorfismo acentuado, são, segundo Fonseca (1999), características típicas da sílica.

A sílica, mesmo apresentando um polimorfismo acentuado, tem como uma de suas aplicações principais o uso como matéria-prima para obtenção de refratários de coqueria, devido à capacidade de suportar cargas de 0,3 a 0,5 MPa até 1700°C, mantendo boa estabilidade volumétrica acima de 600°C e resistência às cinzas ácidas resultantes do processo de coqueificação. Quando na forma de álcalis silicatados, isto é, sódio e potássio silicatados, a sílica é amplamente utilizada na produção de detergentes, sílica gel, adesivos, catalisadores, zeólitas, adubos e na confecção de fibras têxteis (fiber glass), que se caracterizam por elevada resistência e estabilidade química. Por esta vasta e importante utilização, o conhecimento de suas características tem sido até hoje interesse de muitos pesquisadores (Fonseca, 1999).

2.3.1 Sílica Cristalina

A sílica ocorre na natureza em três diferentes formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita.

A forma mais freqüente é o quartzo, o qual apresenta-se como cristal transparente quando puro, mas que mostra uma grande variedade de cores quando possui impurezas presentes. São conhecidas numerosas variedades de quartzo, tais como cristal de rocha, quartzo enfumaçado, ametista, citrino, quartzo rosa, entre outros (Ohlweiler, 1971).

A tridimita e a cristobalita são espécies minerais mais raras que o quartzo, são porém associadas ao último estágio de cristalização das rochas vulcânicas (Grimshaw, 1971).

A Figura 2 mostra a diferença entre um sólido cristalino e um material vítreo, comparando um esquema da rede cristalina de SiO_2 (a) com a de um retículo aleatório da sílica vítrea (b). Os cátions de Si^{+4} encontram-se ligados aos íons de O^{-2} , através de seus vértices formando grupos tetraédricos. Conforme a teoria de Zachariasen citado por Neves (1997), a diferença entre o caso (a) e o (b), não está nas unidades poliédricas (tetraedros silício - oxigênio), mas na sua orientação relativa.

A sílica cristalina, estrutura formada por átomos orientados a longa distância, Figura 2a, apresenta-se sob diversas formas polimórficas correspondentes a diferentes modos de agrupamento da sílica tetraedral.

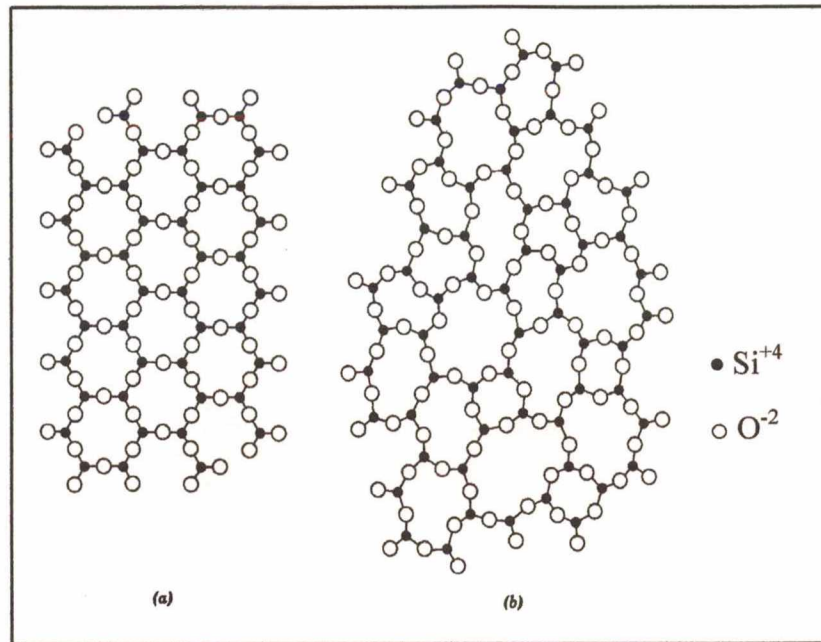
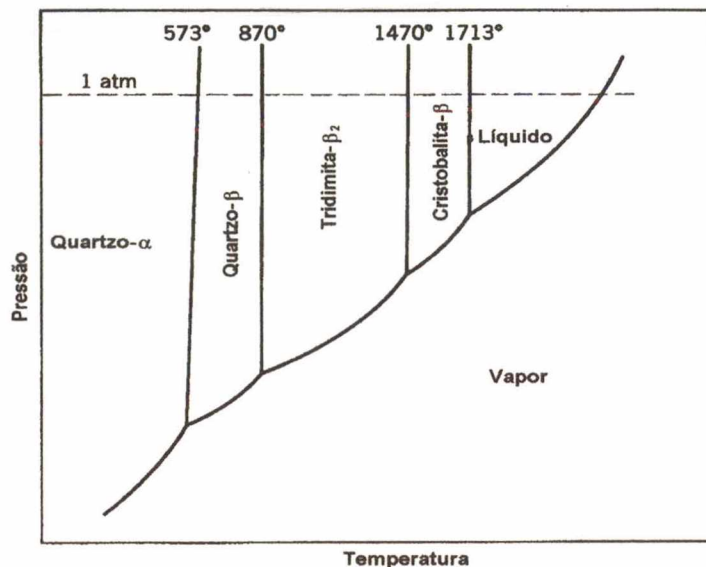


Figura 2 - Estruturas da sílica, (a) cristalina, (b) amorfa (Kingery et al., 1976).

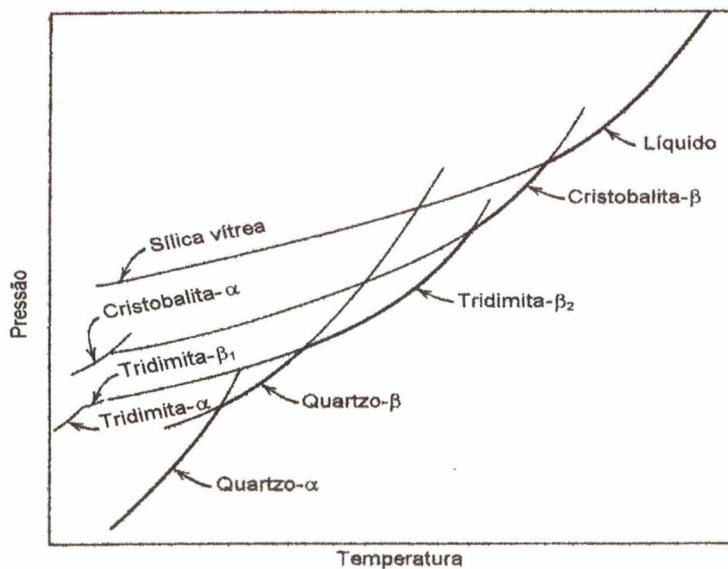
Cada uma dessas formas pode ter duas ou mais configurações. Cada configuração tem seu intervalo térmico de estabilidade. No diagrama de equilíbrio de pressão versus temperatura, há três tipos de estruturas básicas: quartzo, tridimita e cristobalita, Figura 3a.

Muitas vezes outras fases cristalinas estão presentes no sistema SiO_2 , porém fora do equilíbrio de fases. Elas permanecem no estado metaestável porque necessitam de alta energia de ativação para convertê-las nas fases mais estáveis (Kingery et al., 1976). Isso é comum acontecer com a tridimita e a cristobalita, Figura 3b.

Na sílica, a formação da fase metaestável é favorecida, mesmo possuindo energia livre intermediária entre a fase mãe e a fase mais estável no equilíbrio, porque oferece uma barreira de energia de ativação menor nessa transição (Kingery et al, 1976).



(a)



(b)

Figura 3 - Diagrama de fase da sílica: (a) diagrama de equilíbrio para SiO_2 , (b) diagrama incluindo as fases metaestáveis do sistema SiO_2 (Kingery et al., 1976).

Cada uma das três referidas formas cristalina apresenta duas modificações polimórficas, uma de baixa temperatura (α) e outra de alta temperatura (β), como representa esquematicamente a Figura 4 (Barba, et al., 1997).

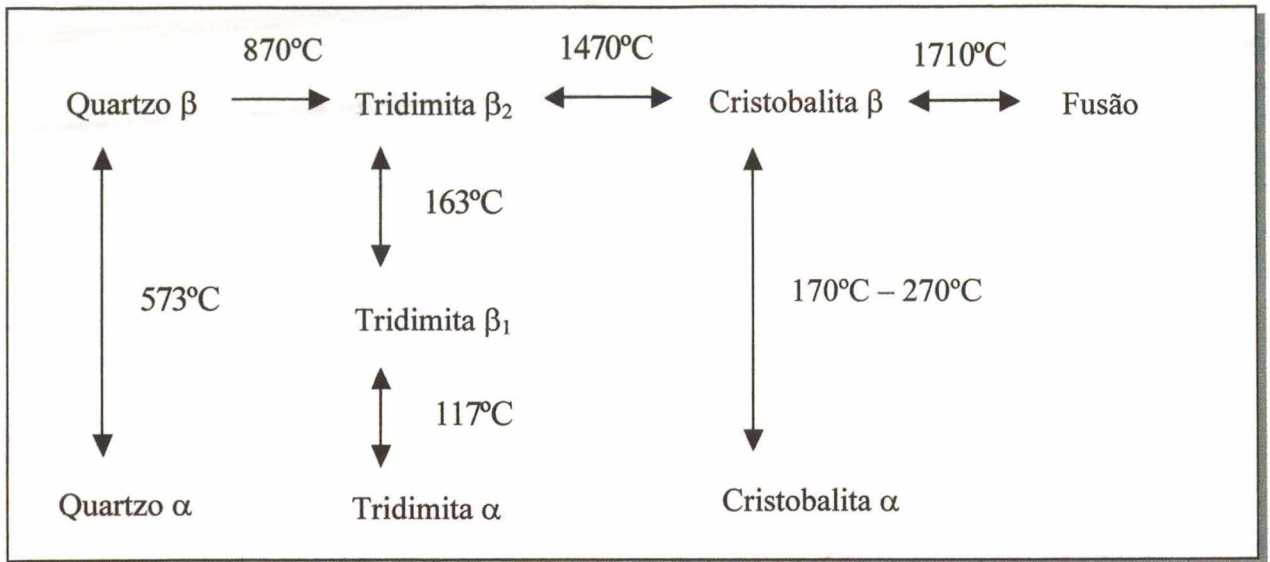


Figura 4 - Representação esquemática dos principais tipos de transformações alotrópicas que ocorrem na sílica cristalina (Barba, et al., 1997).

A forma mais estável de sílica à temperatura ambiente é o quartzo α , que tem baixo nível de atividade química. Este se transforma em quartzo β a 573°C , e permanece estável até 870°C , por resfriamento verifica-se a inversão para a forma original; entre 870°C e 1470°C permanece estável a forma tridimita β_2 ; de 1470°C até 1710°C ela se modifica para a cristobalita β ; acima de 1710°C ocorre a fusão da sílica.

Sob resfriamento normal, a tridimita β_2 sofre inversão para tridimita β_1 , em torno de 163°C , permanecendo metaestável até 117°C ; abaixo dessa temperatura ocorre outra inversão para tridimita α . A fase β da cristobalita mantém-se metaestável entre 270°C e 170°C , abaixo dessa temperatura ocorre uma inversão para cristobalita α .

As três formas fundamentais não são facilmente interconvertíveis; entretanto as transformações α - β são fáceis e reversíveis. Isso se deve ao caráter das relações estruturais entre as formas cristalinas da sílica. O quartzo, a tridimita e a cristobalita são constituídas de tetraedros SiO_4 ligados entre si de tal maneira que cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. Por outro lado, as modificações α e β de cada uma das formas fundamentais diferem quanto a detalhes, por exemplo, uma leve rotação dos tetraedros uns em relação aos outros sem alteração do arranjo geral. Uma transformação como a do quartzo em tridimita envolve, portanto, a ruptura

de ligações Si - O - Si e a ligação dos tetraedros de uma maneira diferente, ao passo que uma transformação α - β implica apenas em uma leve distorção da estrutura. (Ohlweiler, 1971)

Todas as estruturas de baixa temperatura (α) são formadas pela distorção das estruturas básicas mais simétricas de alta temperatura (β) (Kingery et al., 1976).

As transformações estruturais resultantes do polimorfismo das formas fundamentais da sílica modificam as células cristalinas e geram formas cúbicas diferenciadas que se alteram em função da temperatura, provocando variações dimensionais, Tabela 4.

Tabela 4 - Expansão cúbica durante a transição de fase da sílica (Singer, 1963).

Fases	Densidade (g/cm ³)	Transição	Expansão cúbica (%)
Quartzo α	2,65	Quartzo $\alpha \rightarrow \beta$	2,4
Quartzo β	2,60	Tridimita $\alpha \rightarrow \beta_1$	0
Tridimita α	2,32	Tridimita $\beta_1 \rightarrow \beta_2$	0
Tridimita β_1	2,32	Cristobalita $\alpha \rightarrow \beta$	5,6
Tridimita β_2	2,32	Quartzo $\beta \rightarrow$ Tridimita β_2	12,6
Cristobalita α	2,32	Tridimita $\beta_2 \rightarrow$ Cristobalita β	5,0
Cristobalita β	2,21	Quartzo $\alpha \rightarrow$ Cristobalita α	14,2

As transições de fase de alto (β) - baixo (α) ocorrem rapidamente e são acompanhadas de uma súbita variação de volume. A variação de volume que ocorre pela rápida inversão de fase é o maior desafio na indústria cerâmica, particularmente a transição α - β do quartzo a 573°C, que apresenta uma expansão de 2,4% (Singer, 1963), geralmente causa trincas nos tijolos de sílica. As transições do quartzo para a tridimita ou da tridimita para a cristobalita necessitam de longo tempo para atingir o equilíbrio. Por isso, a mudança de volume, mesmo sendo grande, como no caso da transição quartzo \rightarrow tridimita, que é de 12,6%, não ocorre subitamente, e, portanto não gera trincas nas peças cerâmicas.

Todas as três formas da sílica apresentam uma descontinuidade no coeficiente de expansão térmica, causada pela transição de fase de primeira ordem. Essa transição ocorre em uma temperatura bem definida, Figura 5.

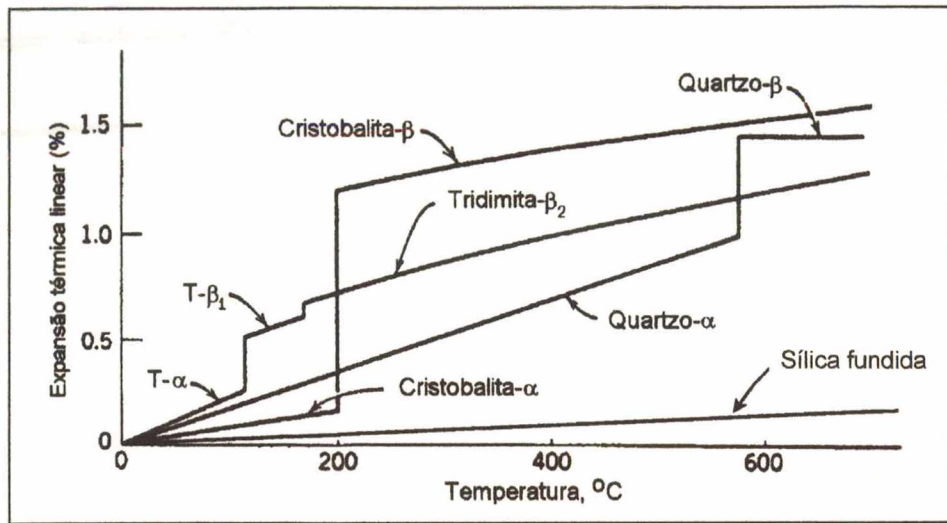


Figura 5 - Expansão térmica linear das fases polimórficas da sílica e da sílica fundida (Van Vlack, 1973).

2.3.2 Sílica Amorfa

A sílica amorfa, estrutura formada de átomos com orientação somente à curta distância, Figura 2b, é um material de fácil moagem e, quando moído, altamente reagente. Suas propriedades principais são a baixa condutividade térmica e a elevada resistência ao choque térmico. Desta forma é um componente desejável na composição de produtos cerâmicos como refratários e isolantes térmicos, que sofrerão intensa ação do calor e variação brusca de temperatura.

A estrutura da sílica vítrea é metaestável e, portanto tem a tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina mais estável, de menor energia livre. Se ela for mantida na temperatura acima de 870°C, por um longo período, recristaliza-se em cristobalita e eventualmente em tridimita, se as condições forem favoráveis, ou seja, através da presença de agentes catalisadores principalmente íons alcalinos, que promovem a formação da tridimita (Grimshaw, 1971). Tal processo é conhecido como devitrificação (Worral, 1975). Na temperatura ambiente, a taxa em que a devitrificação ocorre para o estado cristalino é infinitamente pequena, de modo que os objetos de vidro fabricados já a milhares de anos não são, mais cristalinos do que os atuais (Anderson apud Harima 1997).

Vidros não fornecem um padrão regular de difração de raios-X. Geralmente exibem uma larga banda centrada numa faixa em que os picos fortes seriam vistos no padrão de difração do

correspondente cristal (Kingery et al., 1976), Figura 6. Uma forma típica e bastante utilizada deste tipo de sílica é a fundida, que é produzida com um rápido resfriamento da sílica após fusão. A sílica fundida, devido à sua baixa cristalinidade, 10% no máximo (Fonseca, 1999), apresenta reduzida expansão térmica.

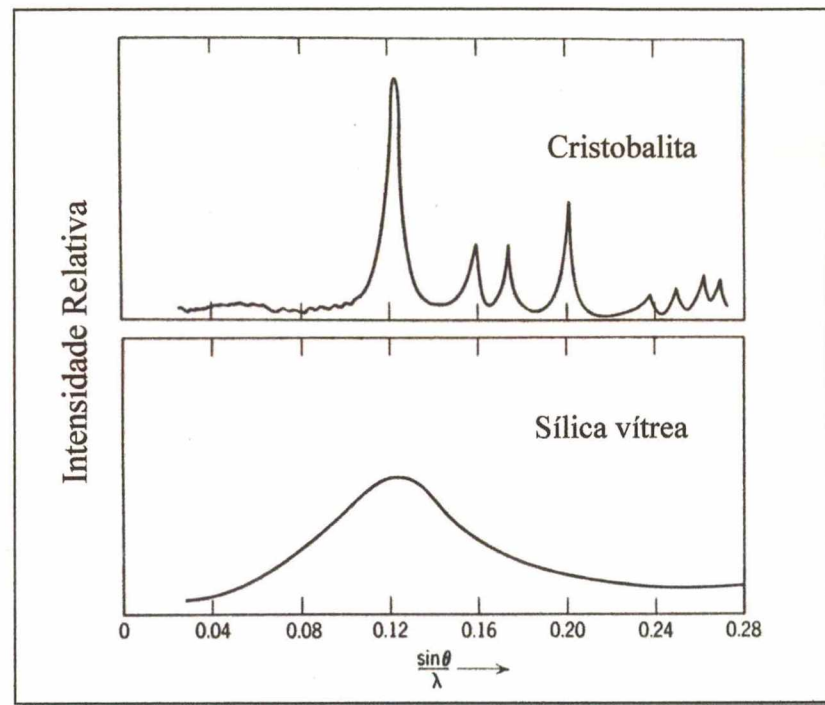


Figura 6 - Padrão de difração da cristobalita e da sílica vítrea, (adaptado de Kingery et al., 1976).

A Figura 5 mostra, comparativamente, a dilatação térmica (expansão volumétrica) da sílica fundida em relação às fases de primeira ordem da sílica. Pode-se observar que a sílica fundida elimina os problemas oriundos das variações volumétricas durante a sinterização.

Segundo Ohlweiler (1971), a sílica amorfa dissolve-se bem em soluções ferventes de hidróxidos ou carbonatos alcalinos originando silicatos alcalinos.

2.4 Sílica Ativa

Sílica ativa (SA), Microsílica (MS), sílica volatilizada, vapor de sílica condensada (Amaral, 1987), ou fumos de sílica são sinônimos dados ao produto à base de SiO_2 com alta ASE

(20000 m²/kg), geralmente obtida como subproduto do processo de fabricação de silício metálico e ligas de ferro-silício.

Por problemas ambientais originados nestas fábricas, a SA começou a ser capturada e comercializada nos países escandinavos no final da década de 30. O desenvolvimento tecnológico deste material teve início especialmente na Noruega e na Dinamarca, porém sua utilização como material nobre é muito mais recente, tendo também sido iniciada na Escandinávia (Amaral, 1987).

2.4.1 Obtenção

Silício, ferro-silício e outras ligas de silício são produzidas em fornos elétricos do tipo arco voltaico onde o quartzo puro (fonte de silício) é reduzido por carvão mineral, natural ou lascas de madeira (fonte de carbono) a elevadas temperaturas (aproximadamente 2000°C). Pela parte inferior do forno, é recolhida a liga produzida em estado líquido e, na parte superior há desprendimento de gases que posteriormente são coletados dando origem a SA. A reação desejada dentro do forno é $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$, mas, durante o processo ocorrem outras reações com a formação de monóxido de silício (SiO) extremamente instável que se oxida e condensa, em zonas de baixas temperaturas (região superior do forno), na forma de partículas esféricas extremamente pequenas de sílica não cristalina (SiO₂). O resíduo removido por filtração destes gases em filtros de manga é a matéria-prima da SA. (Amaral, 1987; Sílica, 2000; Mehta, 1994; Neville, 1997; Wolf, 1991)

2.4.2 Propriedades

A SA contém basicamente de 85 a 98% de dióxido de silício (SiO₂) no estado amorfo (não sendo, portanto prejudicial à saúde), de 0,2 a 2,5% de carbono e pequena quantidade de impurezas metálicas como óxidos de ferro, alumínio, sódio, potássio e magnésio. Todavia esta composição química depende diretamente do principal produto que está sendo processado no forno, bem como do tipo de forno e das impurezas presentes nas matérias-primas. (Amaral, 1987).

O teor de SiO₂ da SA produzida a partir da formação do silício ou ferro-silício é normalmente bastante elevado (>90%). No entanto, os resíduos de FeSi, CaSi, FeSiMn contém teor de SiO₂ inferior a 50%, desta forma não são considerados como SA. (Amaral, 1987)

As partículas de SA possuem forma esférica (ou aglomerados de esferas), de cor acinzentada variando do cinza claro ao cinza escuro (variação do teor de carbono presente) de acordo com o tipo de forno utilizado. Em fornos com temperaturas mais baixas, a SA apresenta ainda

certa quantidade de carbono não queimado, o que lhe atribui a cor cinza escura. Os fornos normalmente utilizados para a fabricação de ligas de ferro-silício e silício metálico possuem temperaturas elevadas, o que possibilita a retirada de quase todo carbono, produzindo uma sílica de cor cinza claro. (ACI (1987) apud Gava (1999))

Segundo Neville (1997), quando o forno tem um sistema eficiente de recuperação de calor, a maior parte do carvão é queimada de modo que a SA fica isenta de carvão e tem cor clara. Fornos sem recuperação completa de calor deixam parte do carvão nos gases, dando coloração escura a SA recuperada por filtração do gás.

A ASE, medida pelo processo de adsorção por nitrogênio, é da ordem de 20000 m²/kg. Para efeito de comparação, a ASE (Blaine) do cimento portland comum é de 260 m²/kg, ou seja, quase 100 vezes menor (Amaral, 1987; Elken, s.d.). A SA não possui odor, é insolúvel e não reagem com a água (Microsilica, s.d.).

O diâmetro médio destas partículas é da ordem de 0,10 a 0,15 µm, equivalente às partículas sólidas da fumaça de um cigarro (Elken, s.d.). O tamanho médio das partículas está diretamente relacionado com o material manufaturado. Gava (1999) menciona o estudo feito por Mehta (1986), o qual aponta que a SA proveniente da manufatura do silício metálico é normalmente mais fina que a proveniente do ferro-silício. Isto ocorre devido à temperatura alcançada no forno, que diminui à medida que aumenta o teor de ferro na liga metálica e por isso torna as partículas de sílica menos fina.

Segundo dados de fabricante (Microsilica, s.d.), a SA é um material não combustível, estável, e que não apresenta grande toxicidade quando em contato com a pele ou ingerido em pequena quantidade, contudo o contato direto e a ingestão devem ser evitados sempre que possível. Quando em contato com ácido fluorídrico, a SA reage formando uma substância tóxica chamada tetrafluoreto de silício. Por ser constituída basicamente de sílica no estado amorfo, deve-se evitar aquecimento prolongado a mais de 500°C, para impedir a conversão da sílica amorfa em cristalina.

Atualmente, existem diversos fabricantes de SA que utilizam denominações próprias para seu produto, bem como diversas formas de comercialização, conforme os métodos de produção e as necessidades de uso. A SA densificada (com ou sem aditivo químico), em pó (tal como produzida ou com adição de aditivo superplastificante), ou dentro de formulações formando pastas compostas por 50% de SA e H₂O, usadas em concretos, são as mais difundidas atualmente. No

Brasil, onde a SA começou a ser produzida para fins comerciais e de pesquisa a partir de 1988, o produto é disponível na forma de pó, densificada e dentro de formulações de aditivos para concretos, porém algumas empresas apenas comercializam o produto importado de outros países.

Entretanto, Holland apud Wolf (1991), afirma que em certos casos onde a fonte produtora encontra-se muito distante dos centros consumidores o uso da SA na forma de pó, isto é, em estado solto pode apresentar dificuldades no transporte, excessiva geração de pó durante a utilização, além de aderir (dependendo do processo) às correias transportadoras, silos e outros equipamentos.

As Tabelas 5 e 6 apresentam as composições típicas de cinco SA comerciais de acordo com dados fornecidos pelo fabricante (Microsilica, s.d.).

Na Tabela 5, encontram-se as especificações da sílica ativa MS 500 e 940U. A MS 500 é um material de alta reatividade composta de sílica amorfa de alta pureza com atividade pozolânica, produzida em fábricas de ferro-silício 75% ou de silício metálico. Esta SA é usada em argamassas e concretos de alta resistência mecânica e durabilidade. Já a MS 940U é um material de alta pureza com baixos teores de álcalis, produzida em fábricas de silício metálico, e empregada em argamassas e concretos refratários de baixo e ultrabaixo cimento.

Tabela 5 - Composição típica das SA comerciais MS 500 e MS 940U (Microsilica, s.d.).

Parâmetros	MS 500	MS 940U
Teor de SiO ₂ (mínimo)	85%	90%
Diâmetro médio das partículas primárias	0,15 µm	0,1 a 0,15 µm
Perda ao fogo (máxima)	6%	3%
Teor de umidade (máxima)	3%	1%
Retido na peneira 325# (máximo)	10%	1,5%
Densidade aparente	150 a 300 kg/m ³	150 a 350 kg/m ³
Área de superfície específica B.E.T.	15 a 20 m ² /g	-
Ponto de fusão	1750°C	-
Densidade picnométrica	2,2 g/cm ³	-

(-) valor não especificado

A Tabela 6 apresenta as especificações de três SA comerciais. As MS 938U e 971D são materiais de altíssima pureza compostas de sílica amorfa com baixos teores de álcalis, produzidas

em fábricas de silício metálico e utilizadas em argamassas e concretos refratários de baixo cimento, ultrabaixo cimento e alto adensável (cimento que confere ao concreto densidade tal que faz com que o mesmo não necessite de vibração para seu assentamento). A MS 965DA é considerada um material de alta pureza com baixos teores de álcalis obtida pelo mesmo processo e usada em argamassas e concretos refratários de baixo e ultrabaixo cimento.

Tabela 6 - Composição típica das SA comerciais MS 983U, MS 965DA e 971D (Microsilica, s.d.).

Parâmetros	983U	965 DA	971D
Teor de SiO ₂ (mínimo)	98%	93%	96%
Perda ao fogo (máxima)	0,6%	6%	1,5%
Teor de umidade (máxima)	0,3%	1,5%	0,8%
Carbono	0,5%	-	1,3%
Fe ₂ O ₃	0,05%	0,4%	0,3%
Al ₂ O ₃	0,3%	0,6%	0,7%
CaO	0,3%	0,6%	0,3%
MgO	0,1%	0,7%	0,5%
K ₂ O	0,25%	-	0,6%
Na ₂ O	0,05%	0,4%	0,3%
P ₂ O ₅	0,1%	0,7%	0,2%
S	0,01%	-	0,4%
Cl ⁻	0,01%	-	0,1%
pH	5 a 6	5,5 a 8	4,5 a 6,5
Retido na peneira 325# (máximo)	0,2%	1,5%	0,6%

(-) valor não especificado

Pela excepcional resistência mecânica e durabilidade que confere ao concreto, a SA poderia ser utilizada na maioria dos casos correntes de utilização deste material, porém por se tratar de um produto importado, embora facilmente disponível, é de custo elevado (Amaral, 1987). De acordo com índices de preços divulgados pela Associação Brasileira de Cerâmica no Informativo ABC (2000), o valor da SA de alta pureza (grau refratário) varia entre R\$ 1300 a R\$

2790/tonelada. Por este motivo, o uso de concretos e argamassas com SA tem se restringido a aplicações especiais onde a mesma substitui algum material mais oneroso ou mesmo quando viabiliza tecnicamente algo que não seria possível com materiais convencionais.

A carência no mercado de um aglomerante hidráulico alternativo, aplicável na execução de alvenarias, pisos e revestimentos, e de custo menor que o cimento portland, está mobilizando os pesquisadores a buscarem uma alternativa adequada de substituição deste material, sem no entanto prejudicar as qualidades do produto em si. Materiais alternativos como a cinza volante e a CCA, entre outros, mostram-se bastante propensos para este fim.

A Tabela 7 apresenta para fins de comparação, a composição típica de uma SA comercial produzida por um segundo fabricante (Norchem, 2000), obtida também a partir do processo de fabricação de silício metálico e ligas de ferro-silício.

Tabela 7 - Composição típica da SA proveniente de um segundo fabricante (Norchem, 2000).

Parâmetros (% em peso)	Produção de silício metálico	Produção de ferro-silício
SiO ₂	93 a 98%	78 a 85%
Cloro	0,09 a 0,2%	0,09 a 0,2%
Álcalis disponíveis	0,5 a 1,0%	0,5 a 1,5%
Perda ao fogo	1,5 a 3,5%	
Diâmetro médio das partículas primárias	0,03 a 0,1µm	
Retido na peneira 325# (máximo)	0,4 a 2,5%	
Área de superfície específica B.E.T.	15 a 28 m ² /g	
Densidade aparente	160 a 256 kg/m ³	

Nota-se que esta SA apresenta grandes variações nas proporções dos parâmetros avaliados, confirmando o fato já exposto de que a composição da SA varia muito de forno para forno e de dia para dia de acordo com a variação das impurezas nas matérias-primas.

2.4.3 Usos

Atualmente a SA está sendo utilizada em três grandes áreas:

- Refratários: a mais antiga e desenvolvida das áreas. É utilizada em tijolos refratários, etc.
- Polímeros: a área mais recente e ainda em desenvolvimento.
- Concretos e argamassas: uma das áreas de maior potencial da SA é como aditivo na manufatura de concretos de alta resistência (melhorando suas propriedades tanto no estado fresco como endurecido), por suas características físicas e químicas serem de uma pozolana altamente reativa (Sílica, 2000).

Para Boddy et al. (2000), as características das partículas de elevada finura, de forma esférica, com elevada quantidade de SiO_2 na forma amorfa faz com que a SA desempenhe excelente atividade pozolânica e conseqüentemente excelente desempenho na confecção de concretos.

Pozolanas são de acordo com Santos (1997) materiais silicosos ou silico-aluminosos que isoladamente possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas que, quando finamente divididos e em presença de água, são capazes de reagir com hidróxido de cálcio formando compostos cimentantes.

Conforme Amaral (1987), a SA altera as propriedades reológicas além de aumentar de forma significativa a durabilidade e a resistência mecânica do concreto. Em 1992 o mesmo autor relatou que as argamassas com SA em sua composição mostram-se menos deterioradas do que as argamassas convencionais após o ataque de determinados ácidos orgânicos.

3 Materiais e Métodos

Os procedimentos experimentais pertinentes a este trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia de Mecânica, no Laboratório de Materiais e Corrosão (LabMaC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, ambos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar); no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC) do Senai-Criciúma/SC e na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC) de Porto Alegre.

Nos itens subseqüentes deste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais realizados para o processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz.

3.1 Cinza de Casca de Arroz

3.1.1 Origem

O subproduto – cinza de casca de arroz (CCA), oriundo da queima da casca durante o processo de beneficiamento do arroz, foi cedido pela Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda, que está localizada no município de Morro da Fumaça, região sul do Estado de Santa Catarina. A casca de arroz (CA) é usada como combustível queimado numa câmara de combustão do tipo leito fluidizado, para produção de vapor em um gerador Flamotubular horizontal HBFS-4 da empresa H. Bremer & Filhos Ltda.

A Figura 7 apresenta o esquema típico de um gerador de vapor empregado no queima da casca de arroz. Os geradores deste tipo carregam uma grande quantidade de água no interior de um invólucro ou casco, dentro do qual encontram-se também as câmaras de combustão e tubos vaporizadores. Nestes geradores, as câmaras de combustão e os tubos estão submersos na água contida no interior do casco. Os gases de combustão circulam por dentro de tubos, em duas ou mais passagens, em direção da chaminé, por onde são lançados ao meio ambiente. Nestes geradores, a primeira passagem dos gases de combustão ocorre na própria câmara de combustão, onde é

predominante a troca de calor por radiação. A segunda passagem ocorre por dentro dos tubos, onde a troca de calor se desenvolve por ação combinada de convecção e radiação gasosa.

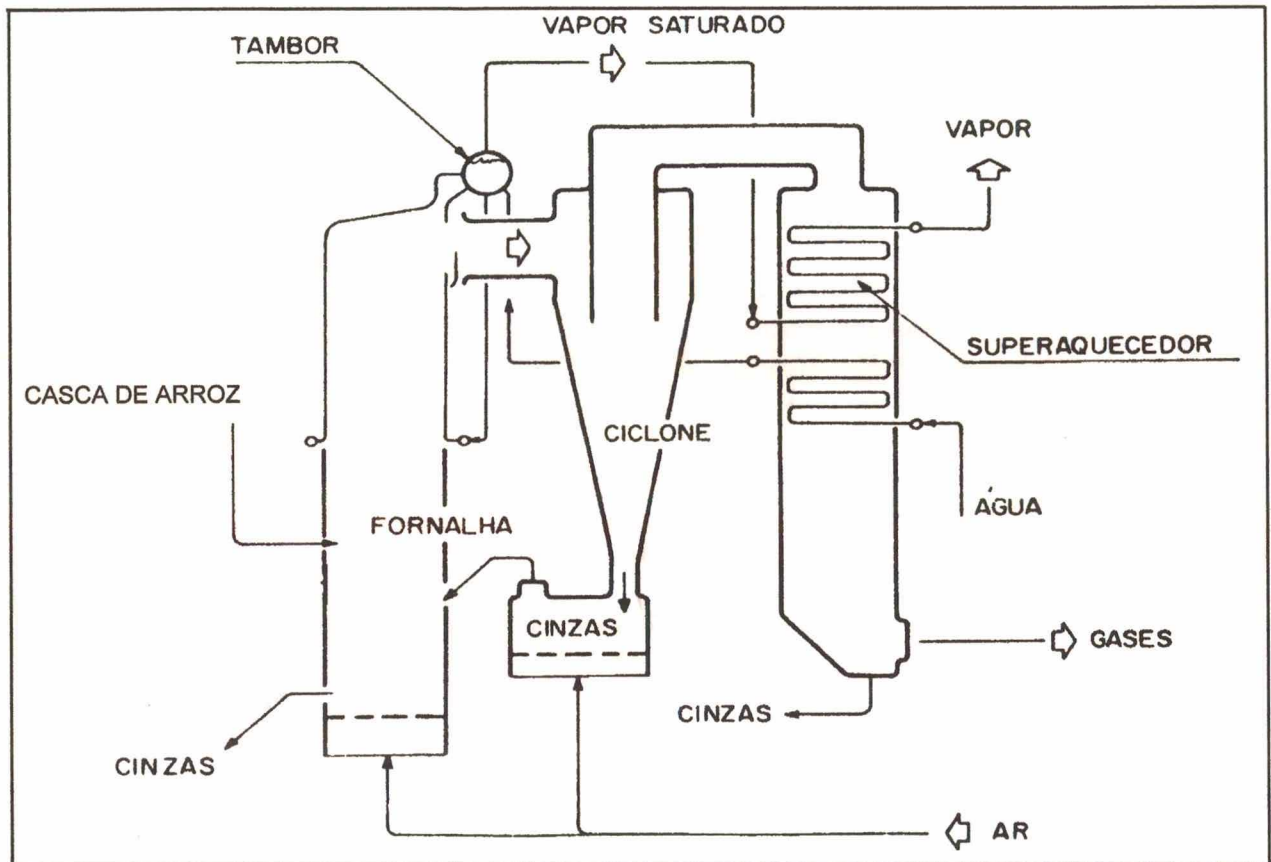


Figura 7 - Esquema típico de um gerador de vapor empregado na queima da casca de arroz (adaptado de Bazzo, 1992).

O sistema de produção nesta indústria não ocorre de forma regular e constante. A maior quantidade de arroz beneficiado, e a conseqüente produção de cinzas, ocorre nos períodos de safra do arroz, que acontece entre os meses de março e abril, e também de acordo com a maior ou menor demanda deste cereal no mercado consumidor. Atualmente, a produção desta indústria é relativamente baixa, cerca de 150.000 kg de arroz (3.000 sacos de 50 kg) beneficiados diariamente. Deste total, 23% corresponde às cascas, Figura 8a, que totalizam 34.500 kg. Do total de casca gerado 10% é comercializado para os aviários locais e usado como forração para o crescimento das aves, e 90% é queimado gerando as cinzas. Estas correspondem a 4% do total de arroz em casca, Figura 8b, e são responsáveis pela produção de aproximadamente 6.000 kg de resíduo diariamente. As cinzas geradas são então doadas aos agricultores que as utilizam como aterro.

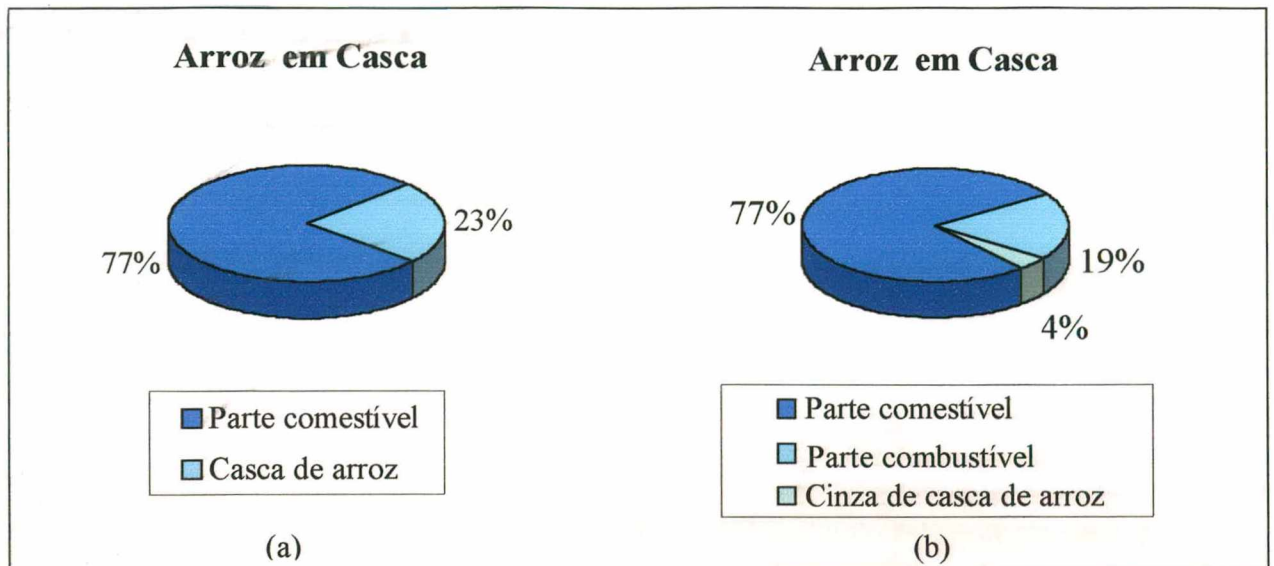


Figura 8 - (a) constituição do arroz em casca; (b) constituição da cinza de casca de arroz.

3.1.2 Esquema Sintetizado do Trabalho

O fluxograma apresentado na Figura 9 ilustra de forma sucinta os procedimentos experimentais realizados, os quais representam os objetivos propostos. No decorrer deste capítulo, cada item será abordado detalhadamente.

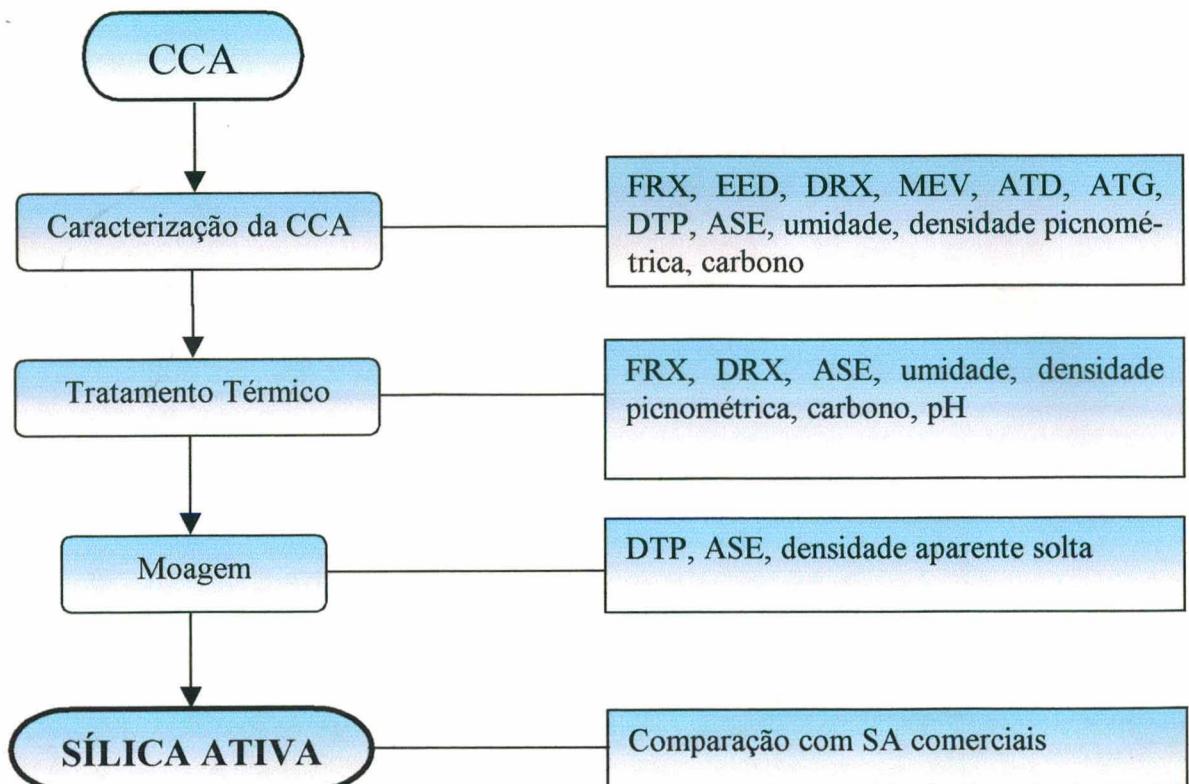


Figura 9 - Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido neste trabalho.

3.1.3 Técnicas de Caracterização

As análises empregadas permitem avaliar a possibilidade de emprego da CCA para obtenção de sílica de alta reatividade, bem como as dificuldades que podem ser encontradas no decorrer de sua utilização.

Essas técnicas de caracterização têm o objetivo de determinar a quantidade de sílica, perda ao fogo e outras impurezas existentes na CCA, bem como determinar o caráter cristalino ou amorfo com que esta sílica apresenta-se, além de fornecer uma série de informações que servirão de subsídio para o planejamento do trabalho subsequente.

3.1.3.1 *Análise Química*

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é o método usual para determinar a composição química dos materiais cerâmicos em geral.

A FRX baseia-se no princípio de que a absorção de raios-X por parte do material provoca a excitação dos átomos que permite uma radiação secundária chamada “fluorescência”. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem o material em exame, sendo possível através da comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos presentes. É uma análise qualitativa e quantitativa (Chiara et al., 2000). Esta técnica analisa amostras sólidas, líquidas e gasosas detectando elementos em concentração de até 10 ppm e com número atômico maior que 11 ($Z > 11$) (Reed, 1994).

Desta forma, as análises químicas quantitativas da CCA foram realizadas por FRX, em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio. Foram usados o próprio procedimento de operação do equipamento e as NBR 12860 (1993) e NBR 9644 (1986).

Para que fosse possível efetuar a leitura da composição química no equipamento, as amostras de CCA foram previamente moídas em moinho de ágata durante 20 a 30 min até se obter tamanho de partículas inferior a 20 μm . Em seguida, foram homogeneizadas com tetraborato de lítio, que atua como fundente, e com nitrato de lítio que serve para reduzir possíveis metais que provocariam oxidação no cadinho de platina. Então, as amostras foram fundidas a 1000°C na forma de pérolas com 40 mm de diâmetro, e ao final deste procedimento de preparo foram levadas ao equipamento para que fossem feitas as varreduras.

Para as análises químicas qualitativas dos elementos presentes na cinza, foi utilizada uma microsonda EED (Espectrômetro de Energia Dispersiva) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A análise de FRX foi realizada no CTC e a análise de EED no LabMat.

3.1.3.2 Análise Mineralógica

A identificação das fases e do grau de cristalinidade da CCA foi realizada através da técnica de difratometria de raios-X (DRX), no LabMat. A identificação das fases presentes é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo Xpert, com radiação cobre $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kW e corrente de 30 mA. Para a caracterização do material, as amostras foram previamente pulverizadas em almofariz de ágata para redução do tamanho de partículas ($<44 \mu\text{m}$). Em seguida, foram compactadas em um porta-amostras, para que a leitura fosse feita na superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar os efeitos de orientação preferencial. Para determinar as fases presentes nas amostras, foram feitas varreduras com velocidade de $0,02^\circ$ por segundo, com tempo de passo de 1 segundo e intervalo de medida na faixa de 5 a 70° em 2θ .

3.1.3.3 Análise Microestrutural

A caracterização microestrutural da CCA foi feita através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no LabMat, utilizando um microscópio Philips, modelo XL-30 com filamento de tungstênio. Este tipo de equipamento com funcionamento termoiônico possui resolução de 3,5 nm.

Esta técnica apresenta grande profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies irregulares e ricas em detalhes, fornecendo, dentre outras, importantes informações sobre a forma e distribuição do material.

Para esta análise, as amostras de CCA na forma natural foram dispostas sobre fita de carbono, e por não possuírem caráter condutor foram recobertas com uma fina camada de ouro.

3.1.3.4 *Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica*

O termo análise térmica envolve uma série de técnicas que analisam os fenômenos de transformação que ocorrem nas matérias-primas isoladas e nas composições a serem estudadas, em função do tratamento térmico a ser empregado. Essas transformações podem ser desidratações, decomposições, transformações de fase, reações químicas acompanhadas de efeitos endotérmicos e exotérmicos.

A CCA foi caracterizada através da análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) com o objetivo de verificar características como o comportamento durante a queima, possíveis transformações de fase e perdas de massa.

O estudo do comportamento da CCA foi feito em um equipamento de análise térmica simultânea (ATS) Netzsch, modelo 409°C. Ambos os cadinhos utilizados, para amostra e de referência foram de alumina, sendo a análise realizada ao ar, com razão de aquecimento de 10°C/min até 1400°C. Essa análise foi realizada no LabMat.

3.1.3.5 *Distribuição de Tamanho de Partículas*

A maioria das partículas sólidas constituintes das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica possui uma grande variedade de formas, tamanhos e distintos estados de agregação (Barba et al., 1997).

No desenvolvimento deste trabalho, o conhecimento da distribuição de tamanho das partículas (DTP) é de grande importância para o controle e otimização dos procedimentos subsequentes. Assim, duas técnicas foram empregadas: a determinação da DTP via peneiramento a seco e via difração a laser. Estas análises foram realizadas no CTC.

A determinação da DTP via peneiramento a seco segue metodologia que utiliza um jogo de peneiras com malhas de 12, 32, 60, 115 e 270 mesh, acopladas a um vibrador mecânico, ambos da marca Bertel. Este procedimento foi elaborado pelo CTC, com base na literatura (Ravaglioli et al., 1989 e Enrique et al., 1989). Para este ensaio as amostras de cinza não receberam nenhum tipo de tratamento prévio.

Para a técnica via difração a laser foi utilizado um difratômetro a laser Cilas, modelo 1064L. As amostras foram preparadas na forma de suspensão (amostra + água), com 10% em massa do teor de sólidos e submetida à agitação para completa desaglomeração das partículas. A suspensão é então inserida no equipamento e realizada a leitura da DTP.

3.1.3.6 Umidade

A umidade natural da CCA foi determinada através da diferença percentual de peso da cinza *in natura* e após secagem em estufa, Soc. Fabbe Ltda, a 60°C durante 48 horas, segundo a norma brasileira (MB-15/NBR-8293/1983). Esta análise foi realizada no LabMaC.

3.1.3.7 Densidade Picnométrica

A densidade de uma partícula é a razão existente entre a massa e o volume destas partículas. A medida da densidade picnométrica das partículas de CCA foi realizada em um picnômetro Quantachrome, modelo Nova 1000, usando água como líquido picnométrico. Esta análise foi realizada no CTC e segue procedimento estabelecido pela ABNT-MB-3119 (1989) e pela ASTM-C188 (1995).

3.1.3.8 Densidade Aparente Solta

A determinação da densidade aparente solta foi feita segundo a ASTM C110 – 96a, em picnômetro Quantachrome, modelo Nova 1000. Esta técnica aqui denominada por densidade aparente solta é conhecida pelos profissionais da construção civil como massa unitária aparente, a qual geralmente segue a norma NBR 7251 (1987). Como o princípio do método é o mesmo, neste trabalho, consideraremos a massa unitária aparente como sinônimo de densidade aparente. Esta técnica foi realizada no CTC.

Deve ser lembrado que a densidade picnométrica se refere ao volume ocupado pelas partículas isoladamente e, naturalmente, não é possível arrumar estas partículas de modo que não existam vazios entre elas. Quando o material dever ser quantificado em volume, é necessário conhecer a quantidade de material que preenche um recipiente com capacidade igual à unidade de volume. Esta grandeza é conhecida como densidade aparente solta do material, e esta é usada para transformar quantidades em massa para quantidades em volume. (Neville, 1997)

3.1.3.9 Teor de Carbono

A determinação do teor de carbono foi feita conforme especificações da ASTM 5373 (1997), através da combustão da amostra a 950°C com detecção por infra-vermelho, no CIENTEC.

3.1.3.10 pH

A determinação do pH foi feita segundo procedimento contido em Gomes (s.d.), em pHmetro Micronal, modelo B474, no CTC.

3.1.3.11 Área de Superfície Específica

A área de superfície específica (ASE) de um pó é a área superficial das partículas por unidade de massa ou volume de material (Reed, 1994). É, pois, a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do pó, medida geralmente em cm^2 ou m^2 por grama de pó.

A ASE de um pó depende do seu tamanho (quanto menor o tamanho do pó maior a sua superfície específica livre), da rugosidade da superfície e do formato das partículas, quanto mais irregular o pó maior a sua ASE para um dado tamanho.

O valor da ASE da CCA foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de nitrogênio, em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000, no CCDM.

O método B.E.T. é baseado na determinação da quantidade de nitrogênio gasoso necessário para cobrir uma substância sólida com uma camada monomolecular. A quantidade de gás adsorvido pode ser obtida através de uma curva, denominada isoterma de adsorção. Esta isoterma de adsorção é obtida à temperatura constante, relacionando a quantidade de gás homogeneamente adsorvida em função da pressão.

Deve-se ressaltar que, para este método, faz-se necessário um tratamento na amostra antes da análise, a fim de se eliminar a umidade e/ou possíveis gases estranhos adsorvidos em sua superfície, no entanto, a temperatura e o tempo para este tratamento devem ser determinados de acordo com o tipo de material a ser analisado.

3.2 Etapas de Processamento para Obtenção de Sílica Ativa

3.2.1 Tratamento Térmico

A primeira etapa envolvida na obtenção de sílica ativa (SA) consiste em aplicar um ciclo de tratamento térmico (TT) em várias amostras de CCA.

O objetivo principal desta etapa é aumentar o percentual de óxido de silício existente através da redução do percentual de matéria orgânica (carbono), bem como de outras impurezas presentes (K_2O , Na_2O dentre outros), os quais foram detectados pela análise química através da técnica de FRX.

As amostras de cinza, sem nenhum tipo de tratamento prévio, foram submetidas ao TT dentro de tigelas cerâmicas de 24,5 cm de diâmetro, cedidas pela Oxford S/A Indústria e Comércio de Louças Cerâmicas situada em São Bento do Sul/SC. A razão do uso de recipientes desta natureza foi devido ao fato da CCA ser pouco densa e bastante volumosa, o que implica no uso de um recipiente com dimensões que permitam a queima de uma boa quantidade do material. Estes recipientes são constituídos basicamente por caulim e argilas, sinterizados a 1210°C.

Os ciclo de TT foram realizados em forno elétrico Shaly modelo Lab 18-1300CR, com taxa de aquecimento de 10°C/min, no LabMat. Cada amostra permaneceu na temperatura máxima proposta (400, 500, 600 e 700°C) por períodos de 1, 3 e 6 h, sendo o resfriamento feito dentro do forno. A Tabela 8 mostra a classificação das amostras submetidas ao TT com relação aos tempos e temperaturas de queima.

Tabela 8 - Classificação das amostras de CCA.

Tempo de Queima (h)	Temperatura de Queima (°C)			
	400	500	600	700
1	CCA 4 - 1	CCA 5 - 1	CCA 6 - 1	CCA 7 - 1
3	CCA 4 - 3	CCA 5 - 3	CCA 6 - 3	CCA 7 - 3
6	CCA 4 - 6	CCA 5 - 6	CCA 6 - 6	CCA 7 - 6

Para cada amostra submetida ao TT, foram realizadas análises de FRX e DRX para se determinar a composição química e mineralógica da cinza. A análise do teor de carbono nas amostras foi feita com base no percentual de perda ao fogo e na coloração pós-queima desenvolvida pela cinza. Com base nestes parâmetros, a amostra que apresentou a maior perda ao fogo foi submetida à análise de carbono conforme procedimento descrito anteriormente.

3.2.2 Moagem

A segunda etapa deste estudo envolve o aumento da ASE das partículas de cinza, empregando um processo de moagem, no qual haverá redução do tamanho das partículas e conseqüente aumento da ASE.

A moagem foi efetuada nas amostras que apresentaram, após TT, a maior perda ao fogo, e conseqüentemente o menor teor de carbono. Estas amostras, depois de moídas, foram submetidas a ensaios de DTP e ASE conforme procedimento descrito anteriormente.

Esta etapa de moagem foi feita no CTC com um moinho de alta rotação Gabbrielli SRL, modelo MILL2, com jarro de porcelana e microesferas de alta alumina de ~ 2 mm de diâmetro.

A moagem foi realizada a úmido com tempos pré-estabelecidos em 10, 40, e 80 minutos.

4 Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das análises realizadas no programa experimental, descritos no capítulo 3. A apresentação dos resultados será feita sob a forma de gráficos e tabelas.

4.1 Caracterização da CCA

4.1.1 Análise Química

A Tabela 9 apresenta o resultado da análise química por fluorescência de raios-X (FRX) de três amostras representativas de cinza de casca de arroz (CCA), que revela um percentual de 72,1 % de SiO_2 , tendo como principais impurezas os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos.

Tabela 9 - Composição química típica por FRX, em óxidos, da cinza de casca de arroz.

Óxidos	Composição Média* \pm Desvio Padrão
SiO_2	72,1 \pm 1,4
Al_2O_3	0,3 \pm 0,2
Fe_2O_3	0,15 \pm 0,07
CaO	0,43 \pm 0,04
MgO	0,7 \pm 0,2
K_2O	0,72 \pm 0,05
Na_2O	0,5 \pm 0,4
MnO	0,15 \pm 0,04
TiO_2	0,05 \pm 0,03
P_2O_5	0,6 \pm 0,1
Perda ao fogo	24,3 \pm 0,4

* percentual em massa

O K_2O e o P_2O_5 presentes na cinza são oriundos do tipo de fertilizante usado na plantação do arroz, já o CaO , MgO , Na_2O e Al_2O_3 são provenientes dos nutrientes do solo. Assim, conforme exposto por Gava (1999), a composição química da cinza varia em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, bem como do tipo de arroz propriamente dito.

4.1.2 Composição Mineralógica

Conforme mostra o difratograma de raios-X (DRX) Figura 10, a cinza apresenta sílica na forma amorfa. A presença de sílica amorfa (reativa) ou cristalina (praticamente inerte) está diretamente ligada à temperatura e ao método de obtenção da cinza. De acordo com Santos (1997), quando a temperatura de queima da CCA é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa.

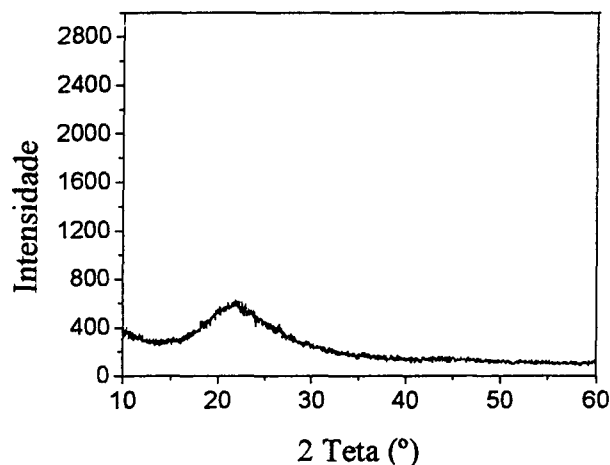


Figura 10 - Difratograma de raios-X da CCA.

4.1.3 Teor de Carbono

O percentual médio de carbono detectado pela técnica de análise utilizada foi de 18,60% superior aos 15% encontrados por Harima (1997). O aumento ou o decréscimo da quantidade de carbono na CCA é resultante da quantidade de oxigênio livre na combustão da casca de arroz (Fonseca, 1999).

O teor de carbono remanescente é devido à combustão incompleta da CA, provavelmente devido à baixa temperatura e tempo de queima que não foram suficientes para oxidar todo carbo-

no. Este carbono presente na cinza provém da decomposição térmica da celulose contida na casca (Hanna et al., 1984).

Quando a CCA for utilizada como componente na formulação de concreto, o teor de carbono é um ponto que deve ser analisado, pois conforme Ismael (1979) apud Yamamoto (1982), quando o teor de carbono exceder 10% há redução na reatividade da cinza. Já para Cook (1986) a presença de carbono em torno de 20% não causa influência significativa na resistência do concreto, porém, quando este conteúdo for maior que 30%, ocorre redução na resistência e no tempo de endurecimento do concreto, principalmente por reduzir o conteúdo de sílica na cinza.

4.1.4 Umidade

O percentual de umidade da CCA foi de 0,7%, valor este próximo ao percentual de 0,55% encontrado por Ferreira (1999). Este baixo valor encontrado é devido provavelmente ao fato da CCA ser armazenada em silos fechados o que impede sua umidificação com o ar atmosférico.

A grande diferença no percentual de umidade adsorvida superficialmente aqui encontrada, em comparação com o teor de 2% encontrados pela análise térmica apresentada no item 4.1.5 se deve provavelmente a umidificação da cinza durante o armazenamento.

4.1.5 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Nota-se através da Figura 11 que entre 50°C e 600°C na curva da análise termogravimétrica (TG), tem-se uma perda de massa de 22,5% decorrente da eliminação da água adsorvida sobre as partículas de cinza, água de constituição, combustão de carbono e liberação de substâncias voláteis presentes.

Entre 50°C e 200°C ocorreu uma perda de massa em torno de 2% devido basicamente à eliminação de água adsorvida superficialmente. Nesta mesma faixa de temperatura, observa-se um pico endotérmico aproximadamente por volta de 100°C na curva de análise térmica diferencial (ATD), também devido à perda de água adsorvida, etapa que se completa por volta dos 200°C. Entre 300°C e 600°C, observa-se a maior perda de massa, em torno de 20,5% devido à eliminação de água de constituição, materiais voláteis e combustão de carbono. Em 480°C evidencia-se um pico exotérmico na curva de ATD característico da combustão do carbono, o qual permanece na cinza após a queima da casca, a eliminação da água de constituição e materiais voláteis, que coincide com a curva de TG nesta faixa de temperatura. Não foi evidenciada a presença de nenhum

pico característico de formação de fase antes de 1000°C. A 1100°C, observou-se um pequeno pico exotérmico referente a máxima cristalização da fase cristobalita. Este pico também foi evidenciado por Nakata et al., (1989), porém para estes autores, o pico apresentou-se por volta de 990°C.

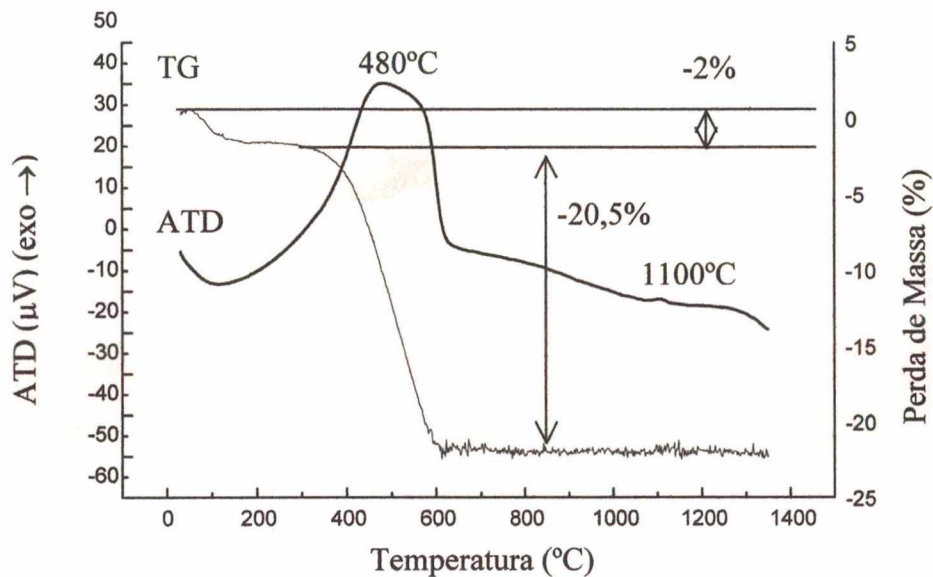


Figura 11 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica da CCA.

Foram feitos ensaios de ATD e TG com razão de aquecimento de 5°C/min onde foram observados os mesmos valores para a perda de massa na curva de TG, porém, estas perdas de massa ocorreram em temperaturas cerca de 40°C menores que as encontradas na análise térmica feita com razão de 10°C/min. Para a menor razão de aquecimento foi observado um pico endotérmico por volta de 60°C na curva de ATD e por volta de 480°C, um pico exotérmico. Este fato também foi identificado para a temperatura de máxima cristalização da fase cristobalita, que ocorreu na temperatura de 1060°C. A finalidade de submeter amostras de CCA a ensaios de ATD e TG com baixa razão de aquecimento foi verificar se ocorria deslocamento do pico de cristalização para uma temperatura mais baixa, conforme mostra a literatura pesquisada e, também verificar a intensidade deste pico. Com relação a intensidade do pico não foi evidenciada nenhuma alteração, porém a temperatura de cristalização foi reduzida conforme mencionado acima. A variação nas temperaturas ocorre devido a velocidade de aquecimento, pois quanto mais rápido é o incremento térmico mais alta é a temperatura em que ocorrem as reações e vice-versa (Chiara et al., 2000).

4.1.6 Densidade Picnométrica

O valor médio determinado para a densidade picnométrica foi em torno de $1,28 \text{ g/cm}^3$, cerca de 58% do valor encontrado para a sílica vítrea, $2,20 \text{ g/cm}^3$ (Reed, 1994, p.64).

4.1.7 Caracterização Microestrutural

A Figura 12 apresenta as micrografias tiradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da CCA usada como matéria-prima para obtenção da SA. A Figura 12a, mostra a presença de partículas grandes ($\sim 1 \text{ mm}$) e pequenas ($< 0,5 \text{ mm}$). O formato alongado e contorcido, com aparência de espiga de milho (Amick, 1982, p.866) provocado pelo processo de queima é apresentado na Figura 12b. Nesta micrografia, é visível o detalhe da ondulação da epiderme externa, região que concentra o maior percentual de sílica. A Figura 13a apresenta as epidermes internas e externas das CCA. A Figura 13b mostra, com maior detalhamento, a epiderme interna de uma das partículas de casca de arroz presente na cinza e vista na Figura 13a. Nota-se que a mesma apresenta uma estrutura celular e porosa, resultante da remoção de lignina e celulose presentes na casca durante a queima, uma vez que a celulose é o maior constituinte orgânico da cinza.

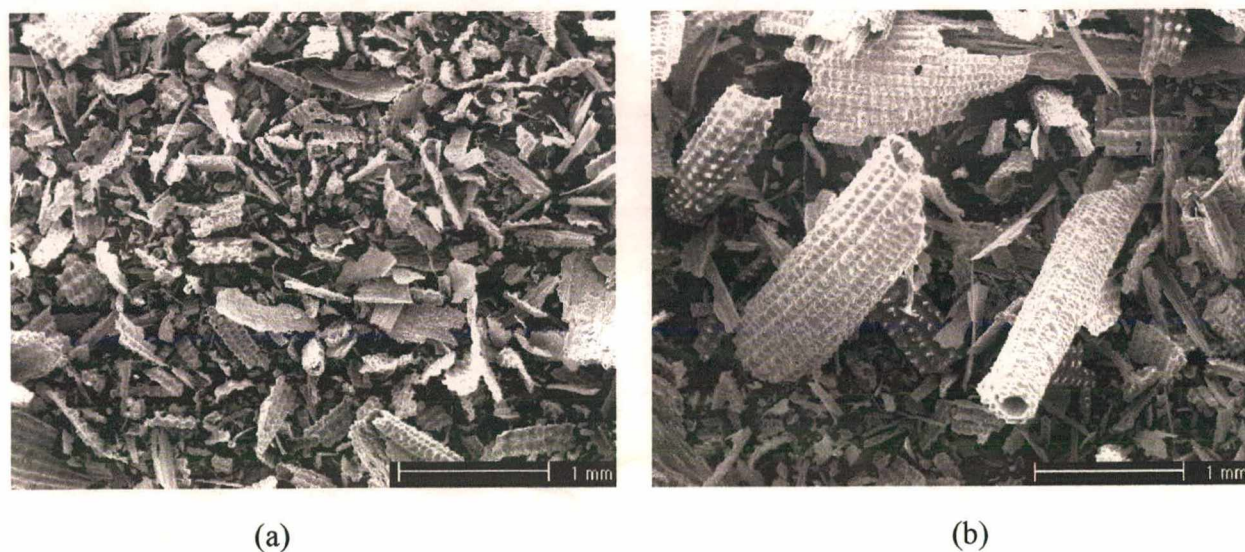


Figura 12 - Características típicas da cinza de casca de arroz: (a) ampla distribuição de tamanho de partículas; (b) morfologia típica.

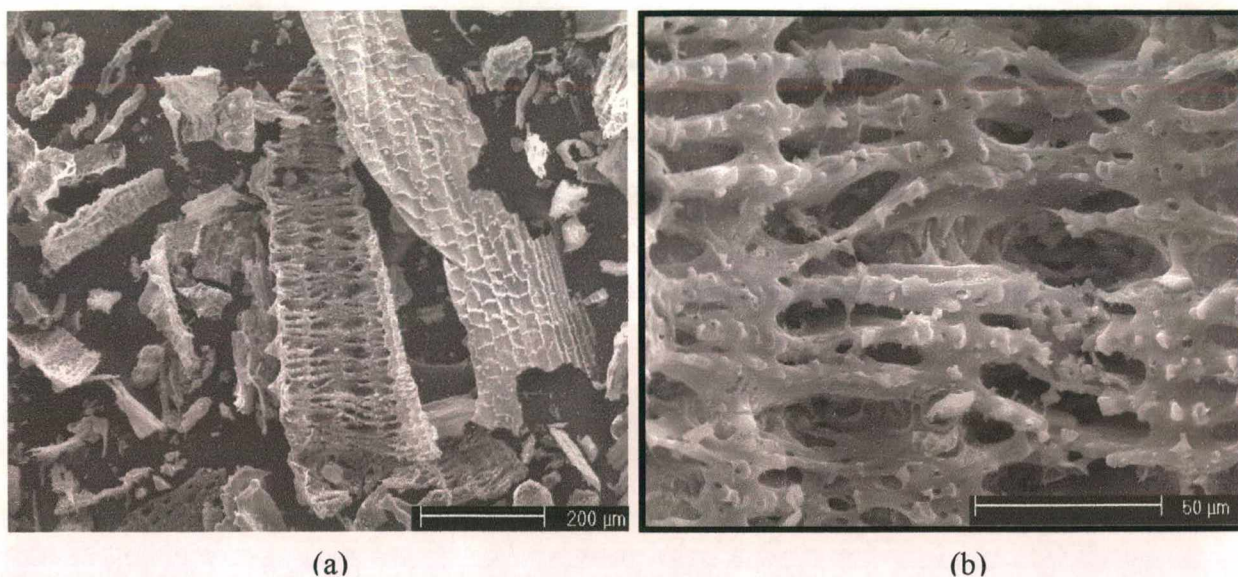


Figura 13 - Características típicas da cinza de casca de arroz: (a) representação das epidermes internas e externas da cinza; (b) estrutura da epiderme interna da cinza vista na Figura a.

Quando analisada macroscopicamente, Figura 14, a CCA empregada nesta caracterização apresenta coloração preta, com algumas partículas de cor cinza claro resultantes da maior oxidação do carbono durante a queima. Conforme exposto por Santos (1997), a casca de arroz queimada parcialmente gera uma cinza com teor de carbono mais elevado e, em consequência, de coloração preta; quando inteiramente queimada, resulta em uma cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura, cuja cor é fortemente dependente das impurezas presentes e das condições de queima.



Figura 14 - Amostra natural de CCA.

Com base no exposto por James (1985), a sílica presente na cinza está concentrada principalmente dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca, porém, uma pequena, mas significativa quantidade de sílica reside dentro da epiderme interna, adjacente ao grão de arroz.

Para confirmar o exposto acima, analisou-se a composição química elementar das epidermes externa, Figura 15, e interna Figura 16 por microsonda EED (Espectrômetro de Energia Dispersiva).

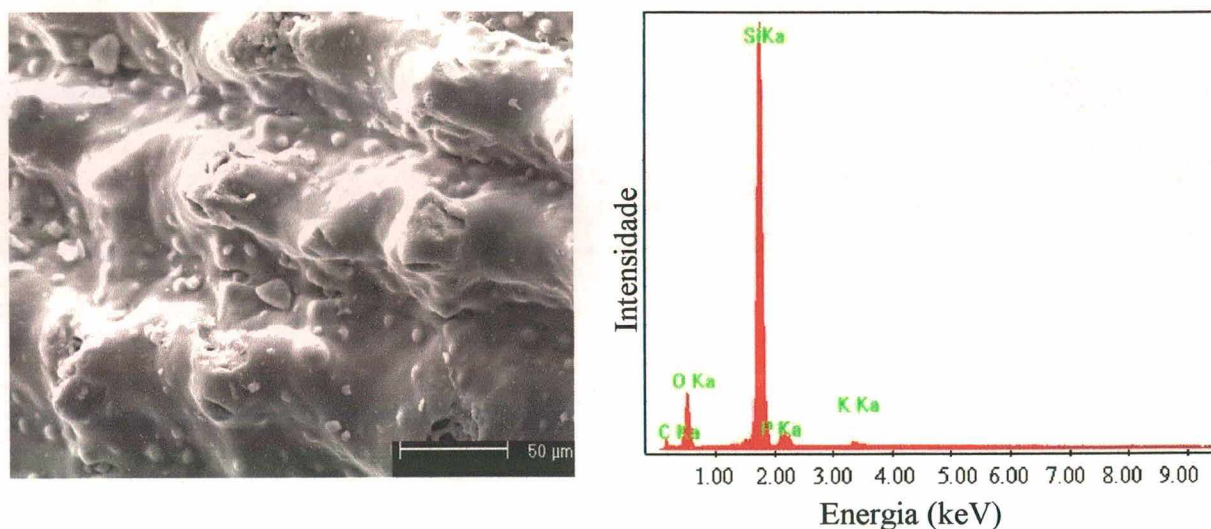


Figura 15- Morfologia típica da epiderme externa por MEV e sua respectiva análise química por EED apresentando os principais constituintes da CCA.

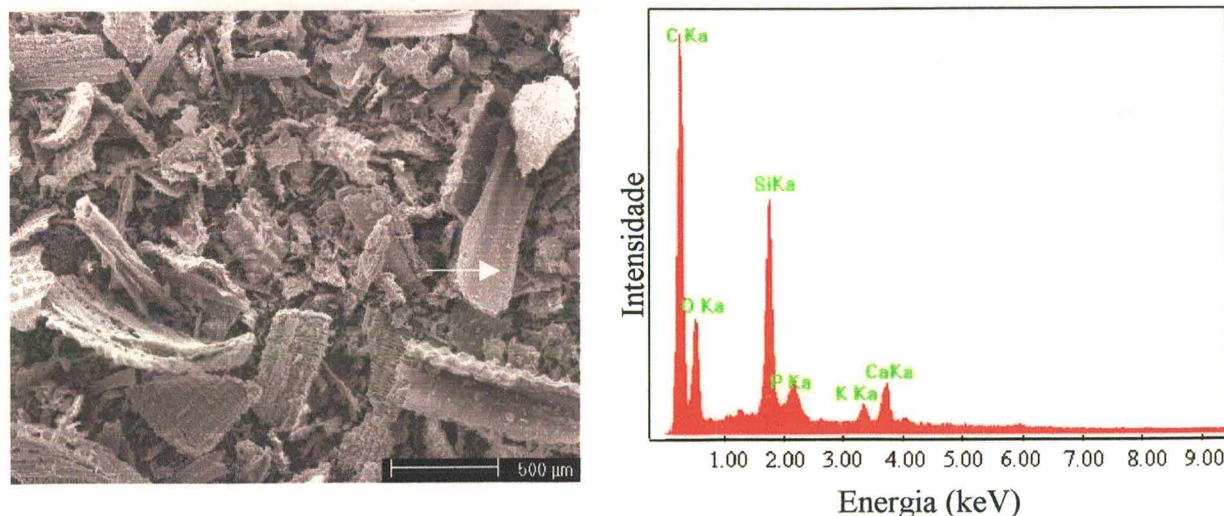


Figura 16 - Morfologia típica da epiderme interna por MEV e sua respectiva análise química por EED apresentando os principais constituintes da CCA.

Com isso, verificou-se que a sílica encontra-se realmente em maior quantidade na epiderme externa, que contém cerca de 50% de silício e 20% de oxigênio, apresentando ainda teores de potássio e fósforo inferiores a 1%. Na epiderme interna, foi encontrado em torno de 3% de silício, 15% de oxigênio e 80% de carbono apresentando ainda teores de cálcio, potássio e fósforo inferiores a 1%. Uma vez que esta análise foi feita por EED, seus resultados não podem ser tidos como absolutos. Ressalta-se que, em particular, o percentual de carbono detectado é questionável devido ao fato deste elemento ser bastante “leve”, ou seja, possui baixo número atômico o que significa um fator de interferência sobre sua quantificação por esta técnica.

4.1.8 Distribuição de Tamanho de Partículas

Com o resultado da distribuição de tamanho de partículas (DTP) via laser, Figura 17, verifica-se que o tamanho médio de partícula está em torno de 33 μm (0,033 mm), tendo todas as partículas um tamanho inferior a 112 μm (0,112 mm).

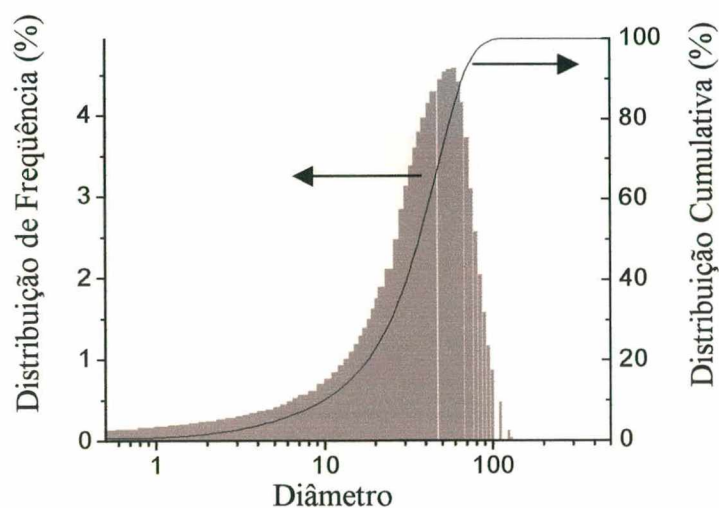


Figura 17 - Distribuição de tamanho de partículas das cinzas de casca de arroz moídas obtidas por difração a laser.

Apenas de 6% tem tamanho inferior a 5 μm , o que poderia ser problemático do ponto de vista de segurança dos trabalhadores envolvidos em um processo que tenha a CCA como matéria-prima. Conforme Rey (1999), a exposição a partículas de sílica com tamanho inferior a 5 μm , por

um período de 5 a 10 anos (dependendo da concentração das poeiras na atmosfera), ocasiona uma doença denominada silicose que compromete as vias respiratórias, podendo inclusive causar câncer.

A Tabela 10 apresenta o resultado da distribuição de tamanho de partículas via peneiramento a seco.

A diferença observada entre as duas técnicas utilizadas para a determinação da distribuição de tamanho de partículas pode ser atribuída à forma de realização do ensaio. Como o peneiramento é realizado a seco, avalia-se neste método o tamanho das partículas e dos aglomerados simultaneamente. Já na difração a laser, verifica-se a dispersão dos aglomerados, uma vez, que para o ensaio, o pó é suspenso em água destilada e submetido à agitação, resultando em menores valores.

Tabela 10 - Distribuição de tamanho de partículas via peneiramento a seco.

Peneira		% Retido em Massa
#16 mesh	>1000 μm	0,9
#32 mesh	500 – 1000 μm	20,4
#60 mesh	250 – 500 μm	34,8
#115 mesh	125 – 250 μm	24,3
#270 mesh	53 – 125 μm	14,2
Passante #270 mesh	<53 μm	5,4

4.1.9 Área de Superfície Específica

O valor encontrado para a área de superfície específica (ASE) das cinzas recebidas foi 177 m^2/g . Este valor encontrado para a ASE é maior do que os valores de 50 a 110 m^2/g encontrados por Mehta (1992), e também maior que o valor máximo de 150 m^2/g encontrado por Souza (2000) para a sílica com carbono livre. Na combustão, a lignina e a celulose podem ser removidas, permanecendo uma estrutura porosa, o que confere a CCA, alta ASE.

Conforme mencionado por Mehta apud Zang (1996) a alta ASE da CCA é devida a sua microestrututa alveolar.

4.2 Tratamento Térmico

Estipulou-se a temperatura de no máximo 700°C para o tratamento térmico (TT) porque vários estudos já publicados (Krishnarao, 2000; Nakata et al., 1989 dentre outros), evidenciaram que a partir de 800°C (dependendo do tempo de exposição), devido à presença de impurezas como sódio e potássio, ocorre a cristalização da sílica amorfa em cristobalita e posteriormente em tridimita.

4.2.1 Análise Química

As análises químicas por FRX referente as amostras de CCA são apresentadas da Tabela 11. Pode-se ver que o nível de impurezas varia de forma discreta com o aumento da temperatura e do tempo de queima.

Comparando os valores obtidos para a CCA submetida ao TT com os valores obtidos para a amostra sem tratamento (amostra de referência, Tabela 9), pode-se verificar que o percentual de SiO₂ aumentou 22,85% em relação a esta, chegando a 94,95%. Inversamente proporcional a este aumento está a diminuição da perda ao fogo.

Analogamente ao aumento do teor de SiO₂, também os teores dos demais óxidos em geral aumentam. Pequenas divergências desta regra devem-se provavelmente às incertezas de medição inerentes ao processo.

A Figura 18 apresenta de uma maneira mais clara o efeito do TT sobre os percentuais de sílica, impurezas e perda ao fogo, em relação a amostra de referência.

O percentual relativo à perda ao fogo decresceu com o TT estipulado conforme mostra a Figura 19. Este valor que para a cinza sem tratamento era de 24,3%, foi reduzido para 0,85%, uma redução de 23,45%.

Em suas pesquisas Fuad et al. (1995) relacionaram o percentual de perda ao fogo diretamente com o percentual de carbono, ou seja, o percentual de perda ao fogo corresponde ao percentual de carbono presente na cinza. Isto porque após o TT, tanto a umidade quanto os materiais voláteis já foram eliminados, restando apenas matéria orgânica na forma de carbono livre.

Tabela 11 - Composição química, em óxidos, das amostras de CCA após a etapa de TT em comparação com a amostra natural (sem TT).

Amostras	Composição típica em óxidos*										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	PF [■]
CCA**	72,1	0,3	0,15	0,43	0,5	0,72	0,15	0,05	0,7	0,06	24,3
CCA 4 - 1	89,75	0,68	0,21	0,50	0,16	0,92	0,15	0,01	0,86	0,71	6,05
CCA 4 - 3	93,19	0,41	0,24	0,53	0,19	0,95	0,16	0,01	0,90	0,74	2,67
CCA 4 - 6	93,21	0,42	0,25	0,53	0,19	0,96	0,16	0,01	0,87	0,77	2,63
CCA 5 - 1	93,83	0,39	0,26	0,52	0,21	0,94	0,15	0,01	0,88	0,75	2,06
CCA 5 - 3	93,97	0,39	0,25	0,52	0,14	0,95	0,16	0,01	0,86	0,73	2,03
CCA 5 - 6	93,95	0,45	0,26	0,51	0,20	0,94	0,15	0,01	0,89	0,72	1,92
CCA 6 - 1	94,09	0,38	0,26	0,53	0,17	0,94	0,16	0,01	0,88	0,77	1,82
CCA 6 - 3	94,47	0,37	0,26	0,52	0,17	0,95	0,16	0,01	0,85	0,75	1,50
CCA 6 - 6	94,54	0,42	0,25	0,53	0,21	0,94	0,16	0,01	0,84	0,73	1,38
CCA 7 - 1	94,58	0,55	0,28	0,54	0,24	0,96	0,17	0,02	0,88	0,73	1,05
CCA 7 - 3	94,67	0,41	0,26	0,58	0,25	0,95	0,17	0,02	0,91	0,81	0,97
CCA 7 - 6	94,95	0,39	0,26	0,54	0,25	0,94	0,16	0,02	0,90	0,74	0,85

■ perda ao fogo

* percentual em massa

** amostra de referência, valores médios de três amostras

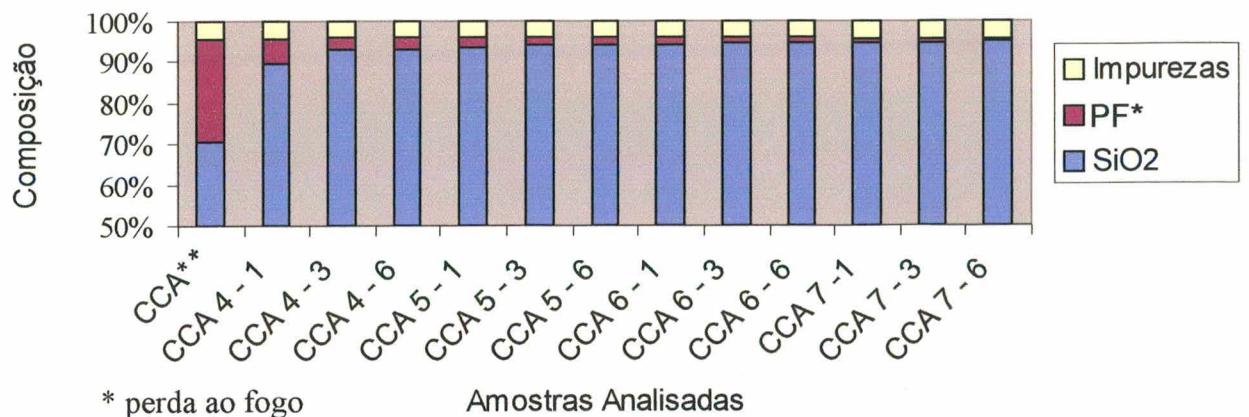


Figura 18 - Percentual de sílica, impurezas e perda ao fogo presente nas amostras de CCA após TT.

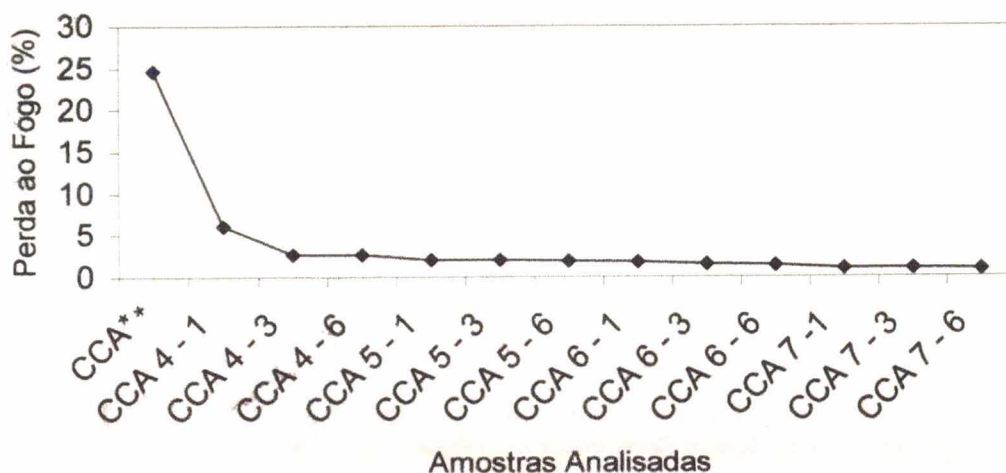


Figura 19 - Percentual de perda ao fogo restante para as amostras de CCA após TT em comparação com a amostra de referência.

4.2.2 Composição Mineralógica

A sílica presente na CCA, Figuras 20 e 21, manteve-se predominantemente no estado amorfo. Um pico difuso por volta de 22° começa a se evidenciar a partir do TT a 400°C por 6 h, não se diferenciando a partir de então com o aumento do tempo e temperatura aqui empregados.

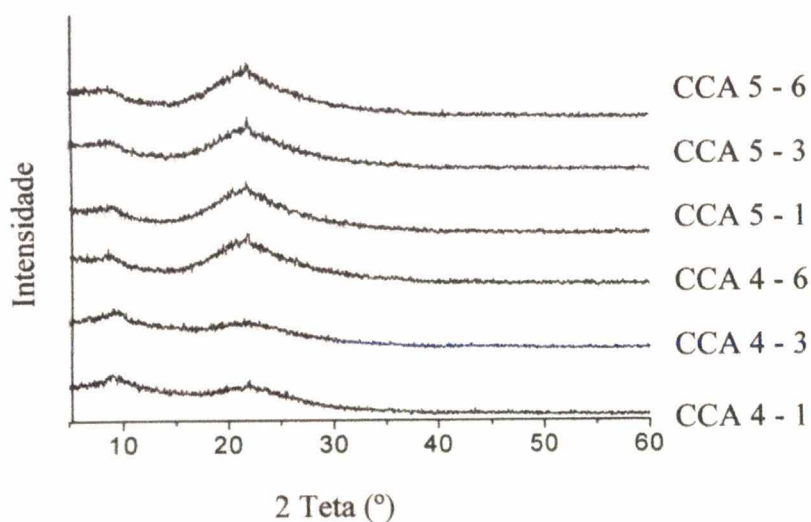


Figura 20 - Difratogramas de raios-X das amostras CCA 4 - 1 a CCA 5 - 6 após TT.

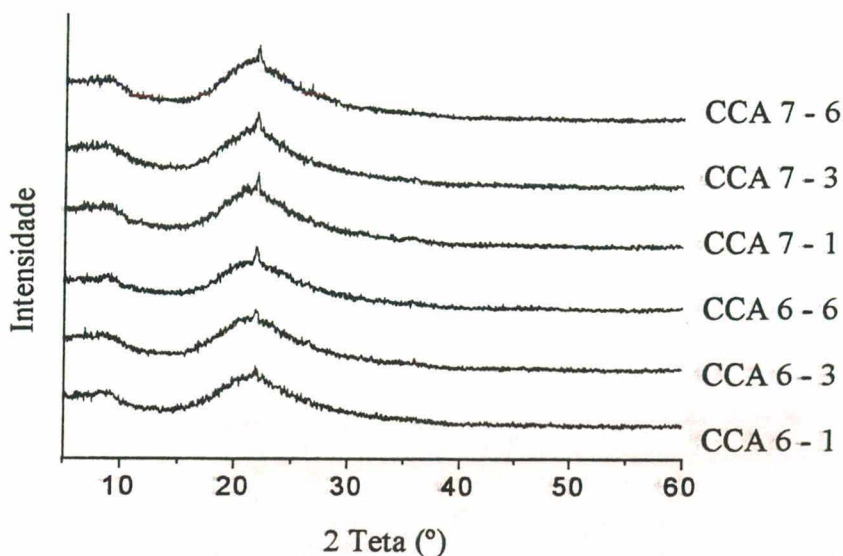


Figura 21 - Difratomogramas de raios-X das amostras CCA 6 - 1 a CCA 7 - 6 após TT.

O fato da sílica aqui desenvolvida manter-se no estado amorfo quando submetida a altas temperaturas e por longos períodos de tempo é um ponto de grande importância, já que as SA existentes iniciam a conversão da sílica amorfa para cristalina acima de 500°C por períodos prolongados segundo Microsilica (s.d.).

Segundo Cook (1986), o reaquecimento da cinza para remoção do carbono a temperaturas acima de 700°C, provoca a cristalização da sílica amorfa. Este comportamento não foi evidenciado com os ciclos de queima aqui aplicados.

A temperatura e o tempo de queima tornam-se, portanto, fatores importantes na obtenção de SA, uma vez que determinam o teor de sílica amorfa e, portanto, sua reatividade.

Segundo Nakata et al. (1989), o potássio e o sódio contido na CCA aceleram tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da cristobalita a partir da sílica amorfa por abaixar o ponto de fusão do material. Porém a tendência destes elementos em acelerar a cristalização da CCA não foi evidenciada neste trabalho devido às temperaturas aqui aplicadas serem inferiores a 800°C, que é segundo vários pesquisadores (Kapur, 1985; Nakata et al., 1989) a temperatura mais provável para início da cristalização da sílica da CCA, além do teor destes elementos serem relativamente baixos.

Caso as condições impostas pelo do TT fossem adequadas para promover a cristalização de alguma fase, a fase que cristalizaria seria a cristobalita (Cook, 1986; Hamad, 1981; hanafi, 1980).

4.2.3 Teor de Carbono

A etapa de TT foi estabelecida para que grande parte do carbono seja removida por combustão. As amostras de CCA submetidas a este procedimento desenvolveram modificações na coloração influenciada pelas diferentes temperaturas e tempos de queima.

Houston (1972) em seus estudos classificou a coloração da CCA em função do teor de carbono presente. Assim, as cinzas de coloração preta possuem alto conteúdo de carbono, as de coloração acinzentada possuem baixo conteúdo de carbono, e as de coloração branca ou levemente rosadas são isentas de carbono.

Nas Figuras 22 a 25 pode se evidenciar o efeito do TT na redução do teor de carbono presente na CCA, através da mudança de coloração apresentada.

Na Figura 22, verifica-se que para a amostra CCA 4 - 1, o tempo de queima não foi suficiente para reduzir o carbono em relação às amostras CCA 4 - 3 e CCA 4 - 6, apresentando assim coloração preta predominante. Para as amostras CCA 4 - 3 e CCA 4 - 6 a coloração resultante variou de cinza escuro a marrom claro com grande proporção de partículas de cor preta.

A partir das amostras CCA 4 - 3 até a CCA 5 - 6 houve uma queda gradual na perda ao fogo, como mostrou a análise química, resultando em uma variação também gradual na coloração e em consequência no teor de carbono.

A partir da amostra CCA 5 - 6 até CCA 7 - 6, a coloração predominante variou entre cinza escuro e cinza claro, com grande parte das partículas de cor branca evidenciando a quase total eliminação do carbono presente na sílica. Nota-se, porém que ainda existem partículas de cor preta, marrom claro e cinza escuro, confirmando ainda presença de carbono.

Pode-se perceber por estas imagens que a seqüência de coloração desenvolvida pelas partículas de cinza após o TT variou na seguinte ordem: preta → marrom claro → branca.

Verificando que a coloração da amostra CCA 7 - 6 foi a mais clara, o que caracteriza o menor conteúdo de carbono, a mesma foi submetida ao ensaio de determinação de carbono segundo procedimento descrito anteriormente, a qual apresentou um valor em torno 0,14% confirmando o fato de que, quanto maior a perda ao fogo, menor será o conteúdo de carbono. A diferença entre a perda ao fogo e o percentual de carbono é devido a umidade adquirida pela cinza.

O TT empregado para as amostras de cinza tem para o presente trabalho a função principal de aumentar o percentual de SiO₂, pela eliminação da matéria orgânica (carbono) e das impurezas presentes. Isso justifica a queima a 700°C, cujo produto apresentou a menor perda ao fogo

residual sem que houvesse cristalização da sílica, uma vez que acima desta temperatura conforme mencionado anteriormente possivelmente ocorra a cristalização da sílica amorfa.

Conforme descrito por Larrard et al. (1992), o conteúdo de carbono na SA, representado pela coloração escura, é estatisticamente um bom indicador da sua qualidade, pois um baixo conteúdo de carbono reflete em uma maior resistência ao concreto formulado com SA.

Devido à presença de óxidos fundentes, a taxa de aquecimento pode influenciar no teor de carbono restante na cinza. Por exemplo, se a taxa de aquecimento for alta, ou seja, se as amostras de cinza forem rapidamente introduzidas no forno já na temperatura máxima desejada para a queima, e por certos tempos de exposição, haverá tendência à fixação de carbono na cinza, fato este estudado por Krishnarao (2000). Esse fato pode se devido ao aprisionamento do carbono dentro da fase líquida formada na superfície das partículas da cinza pela dissociação e posterior fusão dos óxidos fundentes. Segundo esse autor, se a taxa de aquecimento for lenta, ou seja, se o aquecimento da amostra for feito desde a temperatura ambiente, até a temperatura desejada, o carbono é oxidado antes da dissociação e posterior fusão dos óxidos fundentes, não tendo, portanto, tempo suficiente para formar fase líquida.

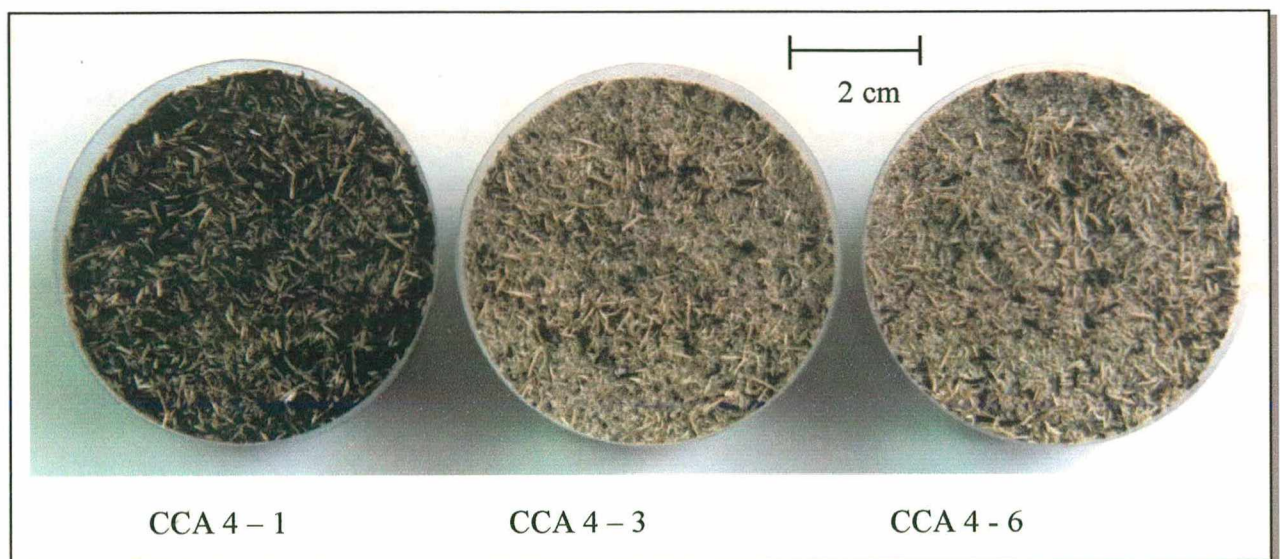


Figura 22 - Coloração das amostras CCA 4 - 1 a CCA 4 - 6 após TT.

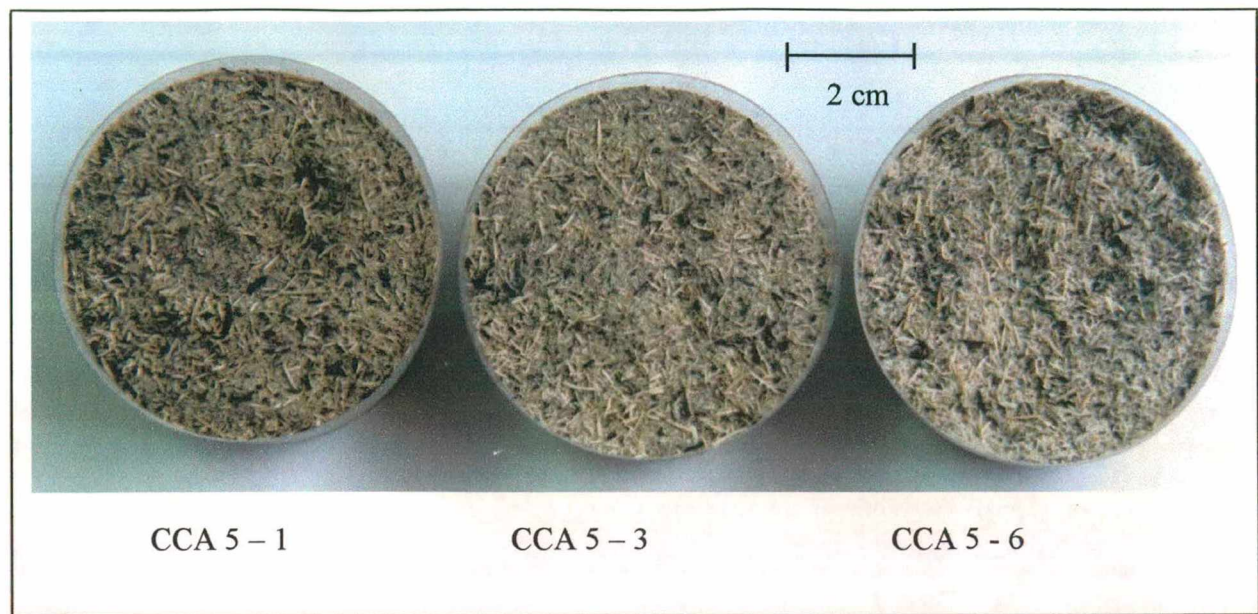


Figura 23 – Coloração das amostras CCA 5 - 1 a CCA 5 - 6 após TT.

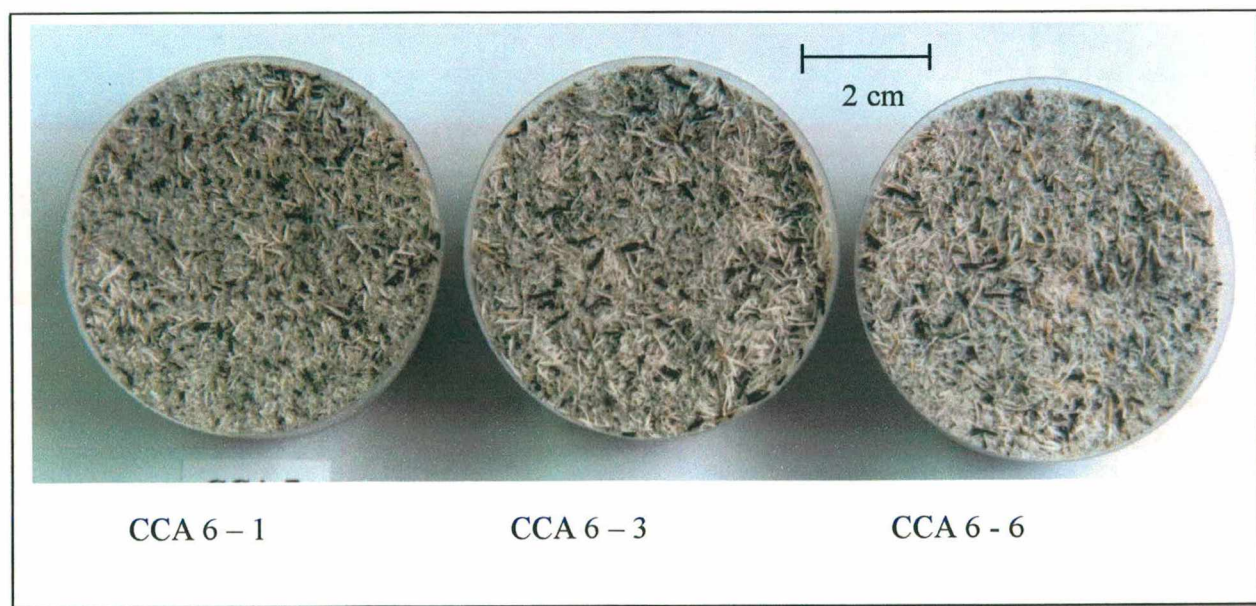


Figura 24 - Coloração das amostras CCA 6 - 1 a CCA 6 - 6 após TT.

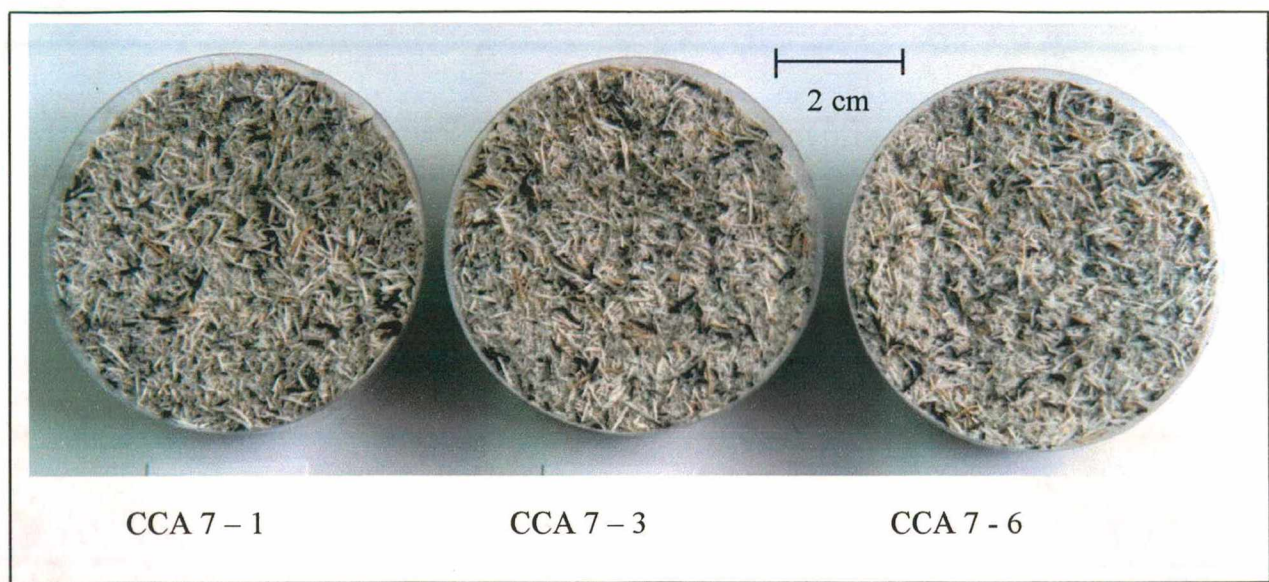


Figura 25 - Coloração das amostras CCA 7 - 1 a CCA 7 - 6 após TT.

4.2.4 Umidade

O percentual de umidade encontrada para a cinza foi de 1,5%, devido sua alta umidificação pelo ar atmosférico.

4.2.5 Densidade Picnométrica

A densidade picnométrica determinada para a CCA após TT foi $1,99 \text{ g/cm}^3$, valor este superior ao encontrado para CCA antes do TT. Como a CCA é composta basicamente por sílica e carbono, e sendo a sílica o composto mais denso em relação ao carbono, e havendo após o TT a eliminação de grande quantidade deste carbono, tem-se conseqüentemente, o aumento da densidade do material devido ao aumento do percentual de sílica, que possui uma maior densidade.

A densidade da cinza é um fator que depende das condições do tratamento térmico (Santos, 1997). O aumento da temperatura de queima leva à redução da quantidade de matéria orgânica e em conseqüência, ao aumento da densidade da cinza.

4.2.6 Área de Superfície Específica

A ASE é influenciada principalmente pelo TT imposto. Conforme o resultado da análise feita por B.E.T., a ASE da cinza reduziu para $54 \text{ m}^2/\text{g}$ quando tratada termicamente a 700°C por 6 h, se comparada com a ASE da CCA antes do TT que é de $177 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esse resultado está de acordo com os resultados apresentados por James (1986) e Nakata et al. (1989) que observaram redução na ASE da CCA com o aumento do tempo e temperatura de queima.

Esta redução na ASE é devido ao ciclo térmico empregado no qual o aumento da temperatura e do tempo de exposição das cinzas tende a causar um efeito de sinterização, efeito este que reduz a porosidade presente e causa a aglomeração das partículas.

Como uma das principais características da SA é a sua alta reatividade advinda da alta ASE, e por constatar que após o TT este valor foi reduzido, vê-se a necessidade da etapa de moagem aqui aplicada, que reduzirá o tamanho de partículas e, por consequência, aumentará a ASE das partículas.

4.2.7 pH

O valor médio determinado para o pH foi de 8,35, mostrando o caráter básico da CCA devido à presença de óxidos básicos (CaO , MgO , K_2O e Na_2O).

4.3 Moagem

Para a etapa de moagem, foi escolhida a amostra de CCA que após o TT apresentou a menor perda ao fogo e em consequência, o maior percentual de SiO_2 .

Embora todas as amostras tenham apresentado variações regulares para o percentual de perda ao fogo e SiO_2 , optou-se por submeter à moagem a amostra CCA 7 - 6 por apresentar o maior percentual de SiO_2 (94,95%), que é uma das principais características para a obtenção de SA de alta pureza. Porém, antes da moagem foi determinada a ASE desta amostra como medida de comparação com a SA após moagem.

4.3.1 Distribuição de Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas por difração a laser referente a cada tempo de moagem está apresentado nas Figuras 26 a 28.

Estas distribuições podem ser acumuladas ou de frequência, nas distribuições acumuladas se expressa o percentual total de partículas com tamanho superior ou inferior a um diâmetro equivalente determinado; por outro lado, nas distribuições de frequência se representa o percentual de partículas presentes em um certo intervalo de tamanhos.

Para a CCA moída por 10 min, Figura 26, o tamanho médio das partículas foi 2,05 μm , estando todas as partículas abaixo de 20 μm .

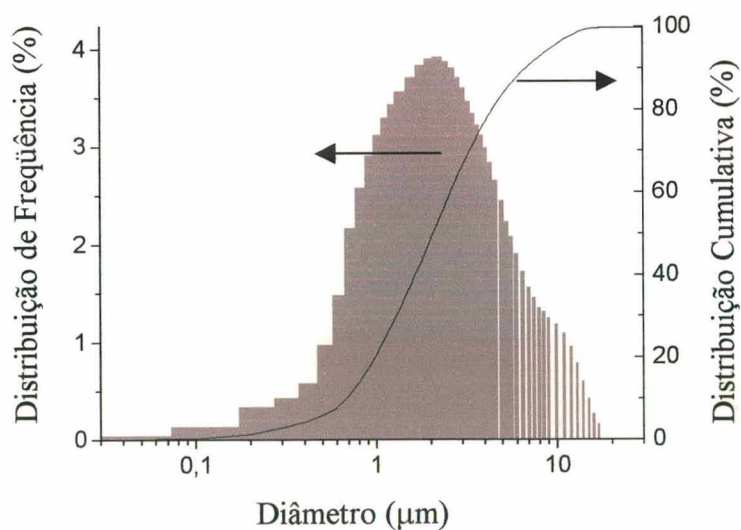


Figura 26 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra CCA 7 - 6 moída por 10 minutos.

Para a cinza moída por 40 min Figura 27, o tamanho médio das partículas foi 0,77 μm , com todas as partículas abaixo de 12 μm .

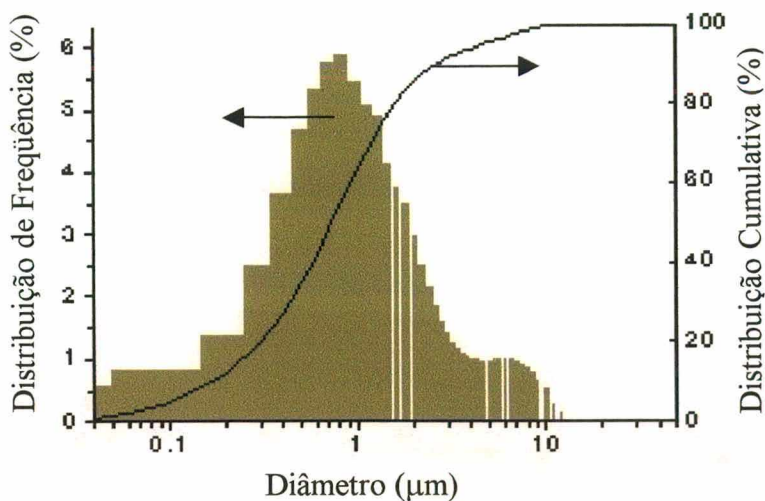


Figura 27 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra CCA 7 - 6 moída por 40 minutos.

Para a cinza moída por 80 min Figura 28, o tamanho médio encontrado foi 0,68 μm com 100% das partículas abaixo de 6 μm .

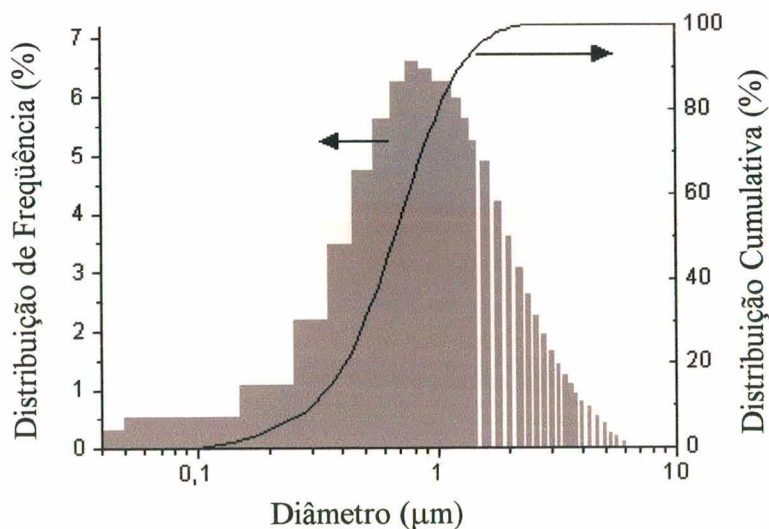


Figura 28 - Distribuição do tamanho de partículas da amostra CCA 7 - 6 moída por 80 minutos.

A partir dos dados mencionados anteriormente pode-se verificar a eficiência desta etapa de moagem, com a qual pode-se reduzir o tamanho médio das partículas da cinza de 33 μm (Figura 17), para 0,68 μm , além de concentrar 100% das partículas numa faixa inferior a 6 μm , faixa esta que antes da moagem dispersava-se até 112 μm .

Após a moagem foi medida novamente a ASE das partículas da cinza moída por 80 min, verificando que este valor aumentou para $81\text{m}^2/\text{g}$.

4.4 Análise da Sílica Ativa Obtida a partir da Cinza de Casca de Arroz

Submetendo a CCA ao processamento descrito neste trabalho, obteve-se um produto com características físicas e químicas muito semelhantes, e até em certos pontos melhores que aquelas apresentadas pelas SA já comercializadas, expostas nas Tabelas 5, 6 e 7. Desta forma, com estas características obtidas depois do tratamento térmico, pode-se considerar este produto como uma sílica ativa de alta pureza. Apesar desta SA ter sido obtida a partir de um resíduo industrial, no qual o processamento de obtenção da matéria-prima (CCA) não é tão controlado como as SA obtidas a partir das ligas de ferro-silício e silício metálico, suas propriedades não são inferiores em relação a estas.

Desta forma, a Tabela 12 compara as características físicas e químicas referentes à SA obtida a partir da CCA com as propriedades das SA comerciais já mencionadas anteriormente.

Tabela 12 - Composição típica da SA obtida a partir da CCA em comparação com algumas SA já comercializadas.

Parâmetros	SA obtida a partir da CCA*	SA comerciais**
Teor de SiO_2 (mínimo)	94,95%	78 a 98%
Álcalis presentes	2,63%	0,5 a 1,5%
Perda ao fogo (máxima)	0,85%	0,6 a 6%
Carbono	0,14%	0,5 a 1,3%
Teor de umidade (máxima)	1,5%	0,3 a 3%
Diâmetro médio das partículas primárias	0,68 μm	0,03 a 0,15 μm
Retido na peneira 325# (máximo)	0	0,2 a 10%
Densidade picnométrica	1,99 g/cm^3	2,2 g/cm^3
Densidade aparente solta	110 kg/m^3	150 a 350 kg/m^3
pH	8,35	4,5 a 8
Área de superfície específica B.E.T.	81 m^2/g	15 a 28 m^2/g

* valor determinado experimentalmente

** faixa de valores especificados pelo fabricante

Com relação ao percentual de SiO_2 vê-se que a SA aqui produzida possui um alto valor em relação à faixa comercializada.

Quanto ao grau de cristalinidade, ambas apresentaram-se sob a forma amorfa. Porém, conforme especifica o fabricante de uma delas (Microsilica, s.d.), o aquecimento prolongado a temperaturas acima de 500°C inicia a conversão da sílica amorfa em cristalina, fato este não evidenciado neste trabalho até 700°C por 6 h.

O percentual de álcalis é relativamente alto. Este fato é devido aos álcalis presentes na CA, os quais não são eliminados durante seu processo de combustão, e nem tão pouco podem ser eliminados com o tratamento térmico aqui empregado, já que são óxidos que não podem ser eliminados com a queima. Estes álcalis só poderiam ser eliminados se a CA ou a CCA fossem submetidas a algum tipo de tratamento químico, principalmente com ácido clorídrico ou sulfúrico, porém este processo inviabilizaria economicamente o procedimento.

O percentual de perda ao fogo está muito próximo ao limite inferior apresentado pelos outros produtos. Pelo procedimento aqui empregado, o teor de carbono encontrado foi inferior ao das especificações. O percentual médio de umidade está dentro dos limites, porém estes valores são relativos, variando certamente com as condições climáticas.

Apesar do diâmetro médio das partículas obtidas ser maior, isto não reduz a qualidade do produto, já que estas SA comercializadas possuem de 0,2 a 10% de partículas retidas na malha #325, o que corresponde a $44\ \mu\text{m}$. Apesar do tamanho médio ter sido maior, nenhuma partícula ficou retida nesta malha, o que concentra as partículas em uma faixa inferior a $6\ \mu\text{m}$, conforme determinado experimentalmente.

Para garantir a veracidade desta faixa de diâmetro médio de partículas tão baixo apresentados pelas SA comerciais, submeteu-se uma amostra de SA comercial a um ensaio de DTP via difração a laser. Com este ensaio, constatou-se que na realidade a maior parte das partículas possui diâmetro em torno de 1 a $5\ \mu\text{m}$, com apenas 10% das partículas abaixo de $0,2\ \mu\text{m}$. Este ensaio indica que apesar das especificações do fabricante, o diâmetro médio real das partículas é maior que o especificado. Descarta-se ainda a possibilidade de aglomeração das partículas durante o ensaio, já que esta técnica é feita com ultra-som, o qual possui a finalidade de desaglomerar as partículas para uma melhor medição.

O valor correspondente ao pH é um pouco superior devido à presença dos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos que são na maioria compostos básicos.

Observou-se que após a etapa de moagem, a ASE das partículas aumentou de 54 para 81 m²/g. Isso se deve à maior área de contato das partículas resultantes da cominuição ocorrida durante o processo de moagem. Considerando que a ASE das SA obtidas a partir do processo de fabricação de ligas de ferro-silício e silício metálico encontram-se na faixa de 15 a 28 m²/g, a SA obtida a partir da CCA deve apresentar maior reatividade em relação a estas. Este valor de ASE encontrado é, portanto, um ponto favorável e de grande interesse para posteriores aplicações, seja como aditivo em argamassas ou concretos, ou como componente na formulação de produtos mais nobres.

Com relação ao elevado percentual de SiO₂, baixo diâmetro médio de partículas e caráter amorfo, que representam as três principais características pertinentes a uma SA considerada de alta reatividade, a SA aqui desenvolvida e obtida a partir de CCA pode ser considerada adequada para o uso na construção civil.

5 Conclusões

Após a revisão bibliográfica realizada para o desenvolvimento deste trabalho e a partir dos resultados obtidos e analisados durante o procedimento experimental, pode-se tecer algumas considerações finais sobre os resultados obtidos.

As conclusões apresentadas neste capítulo não devem ser tomadas de forma absoluta, pois se referem somente aos dados obtidos a partir da cinza de casca de arroz originada da queima da casca de arroz sem controle de tempo e temperatura de queima. Bem como os resultados da sílica ativa aqui processada referem-se somente à sílica ativa originada segundo o procedimento experimental aqui apresentado.

A partir da caracterização a qual foi submetida a cinza de casca de arroz, pode-se verificar que o percentual de SiO_2 contido era insatisfatório para a aplicação na indústria civil, devendo ser acrescido através da redução da matéria orgânica.

Com o tratamento térmico da cinza de casca de arroz a 700°C por 6 h, obteve-se um aumento de 22,85% no teor de SiO_2 , e uma redução de aproximadamente 23,45% no teor de matéria orgânica. Com este tratamento térmico, a estrutura da sílica manteve-se predominantemente no estado amorfo.

Com a moagem a úmido da cinza de casca de arroz após tratamento térmico durante 80 min, pode-se reduzir o tamanho médio das partículas de cinza de 33 para $0,68\ \mu\text{m}$, e com isso foi possível aumentar a área de superfície específica destas partículas de 54 para $81\ \text{m}^2/\text{g}$, valores esses superiores aos das sílicas ativas comerciais (15 a $28\ \text{m}^2/\text{g}$).

Portanto, pode-se concluir que é possível obter industrialmente sílica ativa a partir de cinza de casca de arroz, pois os equipamentos básicos utilizados para o processamento são forno e moinho. Desta forma através de procedimentos simples, é possível transformar rejeitos industriais em produtos úteis e evitar danos ao meio ambiente.

Além de ser um recurso renovável, a extração de sílica ativa da cinza de casca de arroz aproveita um resíduo industrial nocivo normalmente desprezado. É também uma alternativa à produção de sílica ativa a partir de ligas de ferro-silício e silício metálico, considerando a vantagem de que a fonte é farta o suficiente para suprir o mercado consumidor.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Utilizar a sílica ativa proveniente da cinza de casca de arroz com elevada área de superfície específica aqui obtida, como aditivo na formulação de concretos e argamassas, verificando o desenvolvimento de suas propriedades.
- Empregar esta sílica ativa em usos mais nobres, como por exemplo, na fabricação de materiais refratários.

Referências Bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informativo**. ano 6, n.27, mar. 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS : MB-15/NBR - 8293 – **Análise imediata do carvão** - determinação da umidade. 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS : NBR 7251 – **Ensaio de cimento portland** – determinação da massa unitária. Fev. 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS : NBR 12860 – **Materiais refratários magnesianos** – análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X. Jul. 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS : NBR 9644 - **Preparação de amostras para análises química de materiais refratários**. Out.1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS : MB-3119– **Vidraria volumétrica de laboratório de aferição da capacidade de utilização** – massa específica da água). 1989
- AMARAL; C. K. Microsílica : Aplicações no Brasil. **In: Reunião do IBRACON**. São Paulo, Jul. 1987, p. 1-7, 18, 32, 35 p.
- AMARAL; C. K. O comportamento das argamassas com e sem microsílica imersas em ácidos orgânicos. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP** – Departamento de Engenharia de Construção Civil III. São Paulo : EPUSP. 1992. 30p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS : ASTM C188 – **Standard test method for density of hydraulic cement**. 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS : ASTM C110 – 96a - **Standard test methods for physical testing of quicklime, hydrated lime, and limestone**, section 17, apparent loose density of hydrated lime, pulverized quicklime, and Limestone. 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS : ASTM 5373 – **Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio pelo método instrumental**. 1997.

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

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; et al. **Matérias-primas para la fabricacion de soportes de baldosas ceramicas**. 1 ed, Castellón : Instituto de Tecnologia Cerámica – AICE, 1997, Cap. III e IV, 291p.

BARTHA, P. Biogenous silicic acid : agrawing raw material. **Keramische Zeitschrift**, v.47, n.10, 1995, p. 780-85.

BARTHA, P.; HUPPERTZ, E. A. **Structure and crystallization of silica and rice husk**. Product utilization, v.1, Sep. 30 – Oct. 2, 1974, p. 60-65.

BAZZO, E. **Geração de vapor**. Florianópolis : Ed. da UFSC, 1992, p. 50, 216 p.

BOATENG, A. A.; SKEETE, D.A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material : the Guyana experience. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n.5, 1990, p. 795-802.

BODDY, A.M.; HOOTON, R.D.; M.D.A. The effect of product form of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 30, 2000, p. 1139 – 50.

- CHIARA, G. D.; BORRONI, M.; CHIARA, A. D. **A tecnologia do processo de produção da indústria de cerâmica vermelha** – Curso de formação para profissionais da indústria de cerâmica vermelha. Florianópolis, SC, Set. 2000, p. 32-39, 206 p.
- COOK, D. J. Rice husk ash. **Concret Technology and Design**, v. 3, 1986, p. 171-96.
- ENRIQUE, J.; NEGRE, F.; BLASCO, A.; BELTRÁN, V. **Controles de fabricación: pavimentos y revestimientos cerámicos**. Castellón : AICE, 1989.
- ELKEN ALS MATERIALS. **Microsílica Elken para concretos de alto desempenho**. Catálogo Técnico, São Paulo, [s.d.], 7 p.
- FERREIRA, A. A. **Concreto de alto desempenho com adição de cinza de casca de arroz : avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade**. Porto Alegre, RS, 1999. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999. 154p.
- FONSECA, M. R. G.; SILVEIRA, M. D. M.; BERGMANN, C. P. Potencialidade da cinza de casca de arroz como matéria-prima para indústria de porcelana. **41º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo, v.2, 1997, p. 745-48.
- FONSECA, M. R. G. **Isolantes térmicos a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**. Porto Alegre, RS, 1999. Tese [Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999. Cap. I, III, IV, 112 p.
- FUAD, M. Y. A.; ISMAIL, Z.; MANSOUR, M. S.; ISHAK, Z. A. M.; OMAR, A. K. M. **Mechanical properties of rice husk ash/Polypropylene composites**. *Polymer Journal*, v. 27, n. 10, 1995, p. 1002-15.

- GAVA, P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade po-zolânica**. Florianópolis, SC, 1999. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal de Santa Catarina. 1999. Cap. II- IV, 118 p.
- GOVINDARAO, V. M. H. Utilization of rice husk - a preliminary analysis. **J. Sci. Ind. Res.**, v. 39, Sep. 1980, p. 495-515.
- GOMES, C. F. **Argilas : O que são e para que servem?** Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian., s.d.
- GRIMSHAW, R. W. **The chemistry and physics of clays**. 4. ed, London : Ernest Benn Limited, 1971, Cap. VI, 1024 p.
- GUEDERT, L. O. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento de cinza de casca de arroz como material pozolânico**. Florianópolis, SC, Out. 1989. Dissertação [Mestrado em Engenharia de Produção e Sistemas]. Universidade Federal de Santa Catarina. 1989. Cap.III, 147 p.
- GUTIERREZ, R. M.; DELVASTO, S. Impiego della lolla di riso nei laterizi. **Materiali Processi**, anno XXV, n.1, 1995, p. 1-3.
- HAMAD, M. A.; KHATTAB, I. A. Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica. **Thermochimica Acta**, v. 48, 1981, p. 343-49.
- HANNA, S. B.; FARAG, L. M.; MANSOUR, N. A. L. Pyrolysis and combustion of treated and untreated rice hulls. **Thermochimica Acta**, v. 81, 1984, p. 77-86.

HARIMA, E. **Estabilização da fase α e obtenção da fase β da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada.** São Carlos, SP, Mar. 1997. Dissertação [Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade de São Paulo. 1997. Cap. I, III, IV, 84 p.

HOUSTON, D. F. **Rice: chemistry and technology.** American Association of Cereal Chemists. St. Paul : MN, 1972, p. 301-52.

HUNT, L. P.; DISMUKES, J.P.; AMICK, J.A. Rice hull as a raw material for producing silicon. **Journal Electrochemistry Society**, v. 131, n.7, 1984, p. 1683-86.

HUSSAIN, K.; AKHTER, M.; MALIK, N.A.; IKRAM, N. Extraction of silicon from rice husk ash. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 15, n.3, 1990, p. 479-86.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE . Divisão de Pesquisas – DIPEQ/SC, Gabinete – SDDI. **Levantamento sistemático da produção agrícola**, Florianópolis, Mai., 2000.

JAMES, J.; RAO, M. S. Characterization of silica in rice husk ash. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, n. 8, 1986, p. 1177-80.

JAMES, J.; RAO, M. S.. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochemica Acta**, v. 97, 1985, p. 329-36.

JOHN, V. M. **Reciclagem e desenvolvimento sustentável.** (Documento Eletrônico). Captura Jul. 2000.

http://www.recycle.pcc.usp.br/des_sustentavel.html

KAPUR, P. C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (tib) burner. **Powder Technology**, v. 44, 1985, p. 63-67.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHIMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed, New York : John Wiley & Sons, 1976, Cap. II, III, VII, 1032 p.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies On the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the Ceramic Society**. V. 21. 2000, p. 99-104.

LARRARD, F.; GORSE, J.F.; PUCH, C. Comparative study of various silica fumes as additives in high – performance cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 25, 1992, p. 265-72.

MARTINELLI, J. R.; BRESSIANI, A. H. A. Influência do processamento da palha de arroz na síntese de whiskers de carbetto de silício. **Revista Cerâmica**, São Paulo, 1989, p. 162-164.

MEHTA, P. K. Properties of blended cements made from rice husk ash. **ACI Journal**, v. 74, n. 40, Sep. 1977, p. 440-42.

MEHTA, P. K. Rice husk ash : a unique supplementary cementing material. **Advances in Concrete Technology**. Ottawa : CANMET, 1992, p. 407-432.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto : estrutura, propriedades e materiais**. 1. ed. São Paulo : Pini, 1994. p. 299-301, 573 p.

MICROSILICA TECNOLOGIA INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA. **Catálogos de descrição de produtos**, São Paulo. [s.d.]

MISHRA, P.; CHAKRAVERT, A.; BANERJEE, H. D. Production of purification of silicon by calcium reduction of rice-husk white ash. **Journal of Materials Science**, v. 20, 1985, p. 4387-91.

NAKATA, Y.; SUZUKI, M.; et al. Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls. **Journal Ceramic Society of Japan International Edition**. v. 97, 1989, p. 830-36.

NEVES, E. **Obtenção de materiais vitrocerâmicos a partir de cinzas volantes de carvão mineral**. Florianópolis, SC, Fev. 1997. Dissertação [Mestrado em Engenharia Mecânica]. Universidade Federal de Santa Catarina. 1997. p.6, 73 p.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**; traduzido por Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo : Pini, 1997. p. 101, 104, 105, 142, 143, 828 p.

NORCHEM CONCRETE PRODUCTS. **Specifications** : silica fume typical chemical composition. (Documento Eletrônico). Captura Jul. 2000.

<http://www.norchem.com/tech-specs.html>

OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. São Paulo : Edgard Blücher, 1971, p.272-75, 428 p.

REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M. Preparation of silica from rice husks. **Journal American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, 1996, p. 2012-16.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York : John Wiley, 1994, p. 82, 640, 658 p.

REY, L. **Dicionário de Termos Técnicos de Medicina e Saúde**. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1999, p. 699, 825 p.

SALLAS, J. et al. Empleo de cenizas de cascaras de arroz como adiciones em morteros. **Materiales de Construcción**, v. 36, n. 203, 1986.

SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos.** Florianópolis, SC, Ago. 1997. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal de Santa Catarina. 1997. Cap. II, III, IV, 105 p.

SHARMA, N. K.; WILLIAMS, W. S.; ZANG Vil. A. Formation and structure of silicon carbide whiskers from rice hulls. **Journal American Ceramic Society**, v. 67, n.11, 1984, p. 715-20.

SHREVE, R. N. **Indústria de Processos Químicos.** 4. ed. Rio de Janeiro : Guanabara Dois, 1980, Cap. IX, 717 p.

SILICA FUME ASSOCIATION (SFA). **General information : what is silica fume?** (Documento Eletrônico). Captura Jul. 2000

<http://www.silicafume.org/general-about.html>

<http://www.silicafume.org/general-silicafume.html>

SILVEIRA, A.A. **A utilização da cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos : estudo do ataque por sulfatos.** Porto Alegre, RS, 1996. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1996. 139 p.

SINGER, F.; SINGER, S. S. **Industrial Ceramics.** 1. ed. London : Chapman & Hall, 1963, p. 1213-25, 1455 p.

SOUZA, M.F.; YAMAMOTO, J. Mullita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz. **Cerâmica**, v. 45, n.291, 1999, p. 34-37.

SOUZA, M.F.; BATISTA, P.S.; REGIANI, I.; et al. Rice hull – derived silica : applications in portland cement and mullite whiskers. **Materials Research**, v. 3, n.2, 2000, p. 25-30.

- VAN VLACK L. H. Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo : Edgard Blücher Ltda, 1973.
- WOLF, J. **Estudo sobre a durabilidade de concretos de alta resistência com adição de microsilica**. Porto Alegre, RS, Jun. 1991. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1991. p. 46-52. 145 p.
- WORRAL, W. E. **Clays and ceramic raw materials**. New York – Toronto: John Wiley & Sons, 1975, Cap. II, 203 p.
- YAMAMOTO, Y.; LAKHO, S.M. Production and utilization of active rice husk ash as a substitute for cement. **Proc. of JSCE**, n. 322, 1982, p. 157-66.
- ZHANG, M. H.; MALHOTRA, V. M. High – performance concrete incorporating reice husk ash as a supplementary cementing material. **ACI Materials Journal**, v. 93, n. 6, Nov-Dec. 1996, p.629-36.