

Utilização de cinza de casca de arroz em substituição parcial ao cimento Portland em argamassas

(Use of rice husk ash in partial replacement to Portland cement in mortars)

P. O. Trentin¹; M. Perardt¹, C. Angulski da Luz¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco

Via do Conhecimento, s/n - KM 01 - Fraron, Pato Branco - PR, 85503-390
priscila-trentin@hotmail.com; perardtmariana@gmail.com; angulski@hotmail.com

Resumo

A cinza de casca de arroz (CCA), devido ao alto teor de sílica e elevada superfície específica, pode ser usada em diversas aplicações na construção civil. Este trabalho avaliou a viabilidade de utilização da CCA em substituição ao cimento em argamassas. Foram realizados ensaios de índice de consistência, resistência à compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Nas primeiras idades, a utilização de CCA provoca grande perda de resistência. Porém, aos 56 dias, o traço com 50% de CCA tem resistência equivalente ao traço referência. A reação pozolânica da CCA é comprovada nas análises de DRX e TG/DTG, onde a menor quantidade de hidróxido de cálcio é encontrada no traço com 50% de CCA. Nas análises de MEV verificou-se que a CCA reduz a porosidade da matriz.

Palavras chave: cinza de casca de arroz, reação pozolânica, argamassa, cimento Portland

Abstract

Rice husk ash (RHA), due to the high silica content and high specific surface area, can be used in many civil construction applications. This study evaluated the feasibility of using RHA instead of cement in mortars. Tests of consistency index, compressive strength, scanning electron microscopy (SEM), X - ray diffractometry (XRD) and thermogravimetric analysis (TG / DTG) were performed. In the early ages, the use of CCA causes great loss of resistance. However, at 56 days, the trait with 50% CCA has resistance equivalent to the reference trait. The pozzolanic reaction of RHA is proven in XRD and TG/DTG analysis, where the lowest amount of calcium hydroxide is found in the trace with 50% RHA. In the analyzes of SEM it was verified that the RHA reduces the porosity of the matrix.

Keywords: rice husk ash, pozzolanic reaction, mortar, Portland cement

INTRODUÇÃO

A incorporação de finos pozolânicos no concreto oferece estabilidade à mistura, resistência à segregação, durabilidade, redução da porosidade e do calor de hidratação. Além disso, contribuem com a formação de compostos que aumentam a resistência mecânica [1].

O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo. Sua importância é destacada em países em desenvolvimento, como o Brasil, que é responsável pela produção de 13.140.900t (2,17% da produção mundial) [2]. Cerca de 20% do peso do arroz é representado pela casca, um resíduo de elevado poder calorífico. Por isso, vem substituindo a lenha empregada na geração de calor nos secadores de grãos. O processo de queima da casca do arroz resulta um novo resíduo, gerado em grandes quantidades, a cinza de casca de arroz (CCA), que contém, além de matéria orgânica remanescente, pó de sílica, que provoca doenças no sistema respiratório e irritação quando em contato com a pele [3].

A CCA tem como principal componente químico o dióxido de silício, também chamado de sílica (SiO_2), variando entre 74 a 97%, independentemente do processo de queima [4]. A valorização da CCA é alcançada devido não só ao alto teor de sílica, mas também pela elevada superfície específica, tamanho e pureza das partículas, podendo ser usada em diversas aplicações assim como em substituição parcial do cimento, em produtos da construção civil [5]. Além disso, a CCA proporciona efeito físico de preenchimento (efeito fíler), favorecendo as reações de hidratação do cimento por meio da criação de pontos de nucleação [6].

Várias pesquisas mostram que cimentos podem ser produzidos com sucesso a partir de CCA. Ajiwe *et al.* [7] produziram cimento com CCA variando sua porcentagem na formulação do cimento entre 23-26%, concluindo que o melhor percentual é 24,5%. Singh *et al.* [8] compararam as propriedades de cimento comum com cimento feito com 10% de CCA na hidratação com álcool polivinil e concluíram que as propriedades testadas tiveram o mesmo comportamento. Ismail *et al.* [9] analisaram os efeitos da CCA no concreto de alta resistência e, através de experimentos com diferentes composições de CCA, constataram que é possível produzir um cimento com alta resistência à compressão utilizando CCA. Kiliñkale *et al.* [10] estudaram a durabilidade do cimento pozolânico produzido por adição de agentes pozolânicos como CCA e cinza volante, comprovando a melhora na resistência mecânica com a utilização de CCA. Cisse *et al.* [11] avaliaram as características mecânicas do preenchimento da porosidade em concretos com CCA e concluíram que sua adição melhora as propriedades físico-mecânicas do cimento.

Com base no exposto, esse trabalho teve como objetivo buscar o proporcionamento ideal entre os materiais para desenvolver uma argamassa utilizando CCA em substituição parcial ao cimento Portland, considerando a melhora nas propriedades mecânicas da matriz cimentícia proporcionada pela pozzolanicidade da CCA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Como aglomerantes, foram utilizados o cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI) da marca Itambé e CCA. Para a produção de argamassa, foi utilizada areia natural de origem quartzosa como agregado miúdo. A caracterização física dos materiais encontra-se na Tab. I.

Tabela I – Caracterização física dos materiais

Material	Massa específica (g/cm ³)	Dimensão máxima característica (mm)	Módulo de finura	Superfície específica (cm ² /g)	Teor de material pulverulento (%)
Areia natural	2,65	1,18	1,57	-	1,53
CP V - ARI	3,12	-	-	5063	-
CCA	2,47	-	-	9228	-

Foi realizada a Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) para caracterização química da CCA, que é proveniente da cidade de Alegrete-RS. A CCA é composta por um alto teor de SiO₂ (93,7%) e outros óxidos que podem ser considerados impurezas. A composição química do CP V-ARI foi fornecida pelo fabricante do mesmo.

Tabela II – Composição química dos materiais utilizados

Com	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Cl (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Rb ₂ O (%)	P.F. (%)
CCA	93,7	1,5	0,5	-	0,4	0,4	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,93
CP V-ARI	18,91	-	60,59	4,74	-	-	4,35	-	2,69	2,86	-	2,89

No difratograma de raios X (DRX) (Fig. 1), a CCA apresenta-se em sua maior parte como um material amorfo, relativo a SiO₂ obtida após o processo de calcinação. Observam-se picos de quartzo em 2 θ = 20,72° e 2 θ = 36,04° atribuídos à formação de fases cristalinas de SiO₂, ocasionado pelo processo de queima não controlada do material.

Na Figura 2, encontram-se as imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Pode-se observar que a CCA apresenta partículas de tamanho irregular, com predominância de partículas menores, como também verificado por Della, Kühn e Hotza [12].

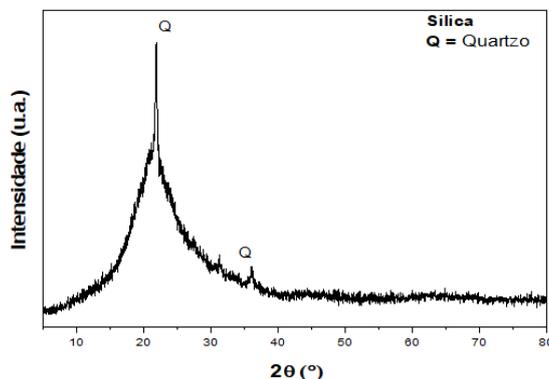


Fig. 1 – Difratograma de raios X da CCA

Além disso, foi realizado o ensaio de atividade pozolânica segundo a NBR 5752 [13], obtendo-se o valor de 94,13%. Segundo a NBR 12653 [14], este índice para material com cimento deve ser igual ou superior a 75%. Assim, a CCA classifica-se como uma pozolana.

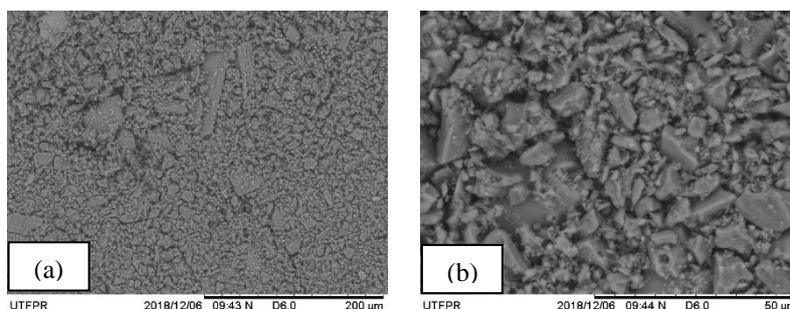


Fig. 2 – Imagens de MEV da CCA com aproximação de (a) 400 vezes e (b) 1800 vezes

Métodos

Neste trabalho, os teores de substituição de cimento Portland por CCA foram de 25 e 50%.

As análises de difratometria de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura foram feitas em pastas com relação a/c 0,4. Para tanto, após 24 horas da moldagem, as pastas foram desmoldadas e permaneceram em cura saturada em água com cal até atingirem 28 dias de idade. Na sequência, as amostras foram fragmentadas e passaram pelo processo de interrupção de hidratação (2 h imersas em acetona), sendo moídas até granulometria passante na peneira 150 µm para as análises de DRX e TG/DTG. Para análise de TG/DTG utilizou-se faixa de aquecimento de 0 a 1000°C, fluxo de aquecimento de 10°C min⁻¹, atmosfera inerte de

ar sintético, fluxo de 100 ml min^{-1} e porta amostras de alumina. Para análise de DRX os parâmetros foram: comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$; intervalo de leitura de 5° a 70° (2θ); passo de $0,02^\circ$ com tempo de 1,0 segundo para cada passo; radiação de Cu-K α e voltagem da corrente de 40 kV.

Para a produção das argamassas foi utilizado o traço base indicado pela NBR 7215 [15], de 1:3:0,48, como pode ser observado na Tab. III. Como a CCA altera as propriedades da argamassa no estado fresco, foi utilizado aditivo superplastificante para manter a mesma consistência nos diferentes traços ($260 \pm 5 \text{ mm}$). Foram utilizados corpos de prova de $5 \times 10 \text{ cm}$ que, após 24 horas da moldagem, foram desmoldados e permaneceram imersos em água com cal até as datas dos ensaios.

Para avaliar a influência da CCA nas propriedades do estado fresco, realizou-se o ensaio de índice de consistência de acordo com a NBR 13276 [16]. Para a resistência à compressão, foram ensaiados 3 corpos de prova para cada idade, sendo realizados testes aos 7, 28 e 56 dias, na prensa tipo EMIC DL 30000, conforme a norma NBR 5739 [17]. Os dados de resistência à compressão passaram por análise de variância (ANOVA) e pelo teste Tukey, com nível de significância de 5%.

Tab. III – Traços de argamassa

Traço	Cimento (kg)	CCA (kg)	Areia Natural (kg)	Relação a/aglom.	Aditivo
Referência	1	-	3	0,48	-
25% de CCA	0,75	0,25	3	0,48	1%
50% de CCA	0,50	0,50	3	0,48	1%

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resistência à compressão

O gráfico da Fig. 3 apresenta a resistência à compressão dos diferentes traços. Para a idade de cura de 7 dias, o traço com 25% de CCA apresentou queda de resistência de 27,65% em relação ao traço de referência; o traço com 50% de CCA apresentou 50,95% de queda.

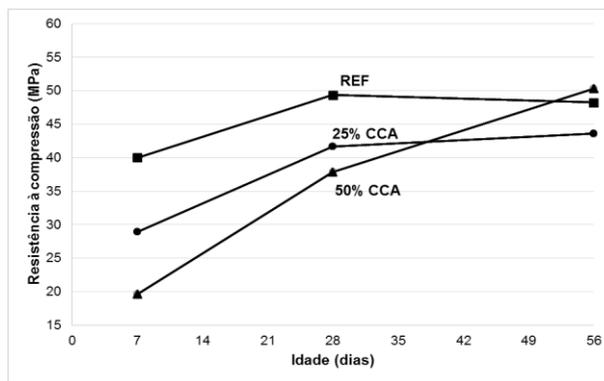


Fig. 3 – Resistência à compressão

Para o tempo de cura de 28 dias, a queda na resistência à compressão foi menos significativa. O traço com 25% de CCA foi 15,60% inferior ao traço de referência e, o traço com 50% de CCA, 23,30%. No entanto, não há diferença estatística entre os dois traços. Nessa idade a resistência dos dois traços se equivalem à resistência do traço referência aos 7 dias.

Aos 56 dias, a maior resistência foi fornecida pelo traço com 50% de CCA, com um valor de aproximadamente 50 MPa, se equivalendo estatisticamente ao traço referência. Esse ganho significativo de resistência (31,58%) da idade anterior para os 56 dias se deve ao acontecimento das reações pozolânicas em idades mais avançadas.

Análises de microestrutura

A Fig. 4 apresenta os difratogramas de raios X. Observa-se que o traço que apresenta picos mais intensos de hidróxido de cálcio (CH) é o traço referência, sem adição de CCA. A menor quantidade desse composto é fornecida pelo traço com 50% de CCA e o traço com 25% de CCA apresenta valores intermediários. Este resultado se deve à ação pozolânica da CCA, que consome CH para formar silicato de cálcio hidratado (C-S-H), conforme já encontrado por outros autores [6,18,19]. Assim, quanto maior o teor de CCA, menos intensos são os picos de CH, uma vez que ele é mais consumido pela sílica amorfa presente na CCA.

O C-S-H, produto formado nessa reação da SiO_2 amorfa da CCA com o CH, ao contrário do esperado, se mostrou menos intenso quanto maior o teor de CCA. Isso pode ser explicado pela formação de fases menos cristalinas de C-S-H, as quais não são detectáveis nas análises de DRX.

A presença de fases anidras do cimento, como C_3S (silicato tricálcico) e C_2S (silicato bicálcico), diminuiu quanto maior foi o teor de CCA. Isso pode ser explicado pelo efeito filler ocasionado pela finura desse mineral. A CCA propicia pontos de nucleação para formação dos

compostos hidratados, favorecendo a hidratação dos grãos de cimento. Esse efeito já foi discutido em outros estudos [20-22].

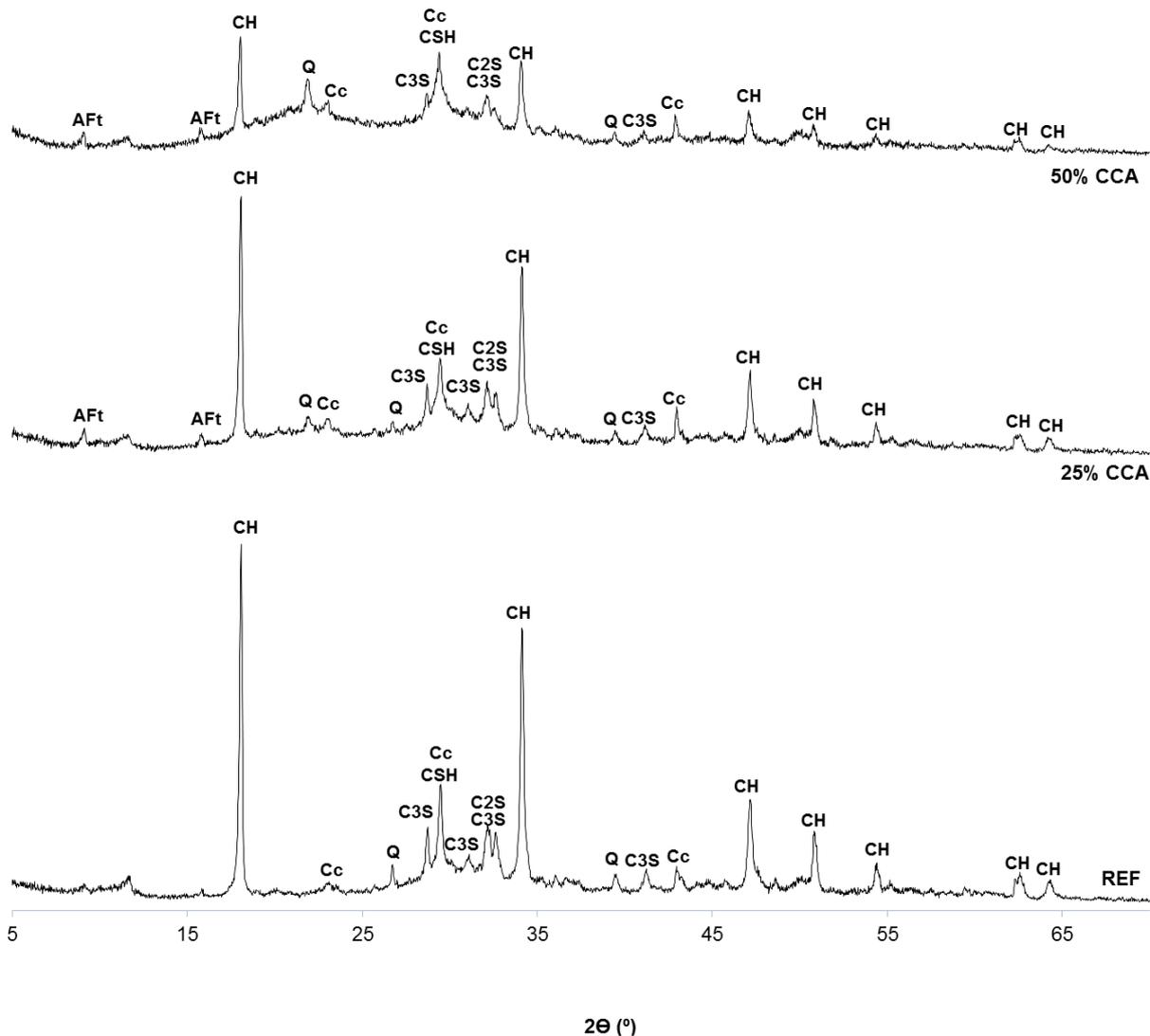


Fig. 4 – Análises de DRX dos traços referência, 25% e 50% de cinza de casca de arroz, aos 28 dias (AFt: etringita; CH: portlandita; Q: quartzo; Cc: calcita)

Nas análises de TG/DTG, da mesma forma como foi observado nas análises de DRX, o traço referência apresenta maior quantidade de hidróxido de cálcio aos 28 dias. Como a reação pozolânica consome CH para formação de C-S-H e a cinza de casca de arroz é responsável pelo desenvolvimento da reação pozolânica, justifica-se a menor quantidade de CH verificada no traço com 50% de CCA. Quando a presença de C-S-H, não houve diferença significativa entre os traços de pasta.

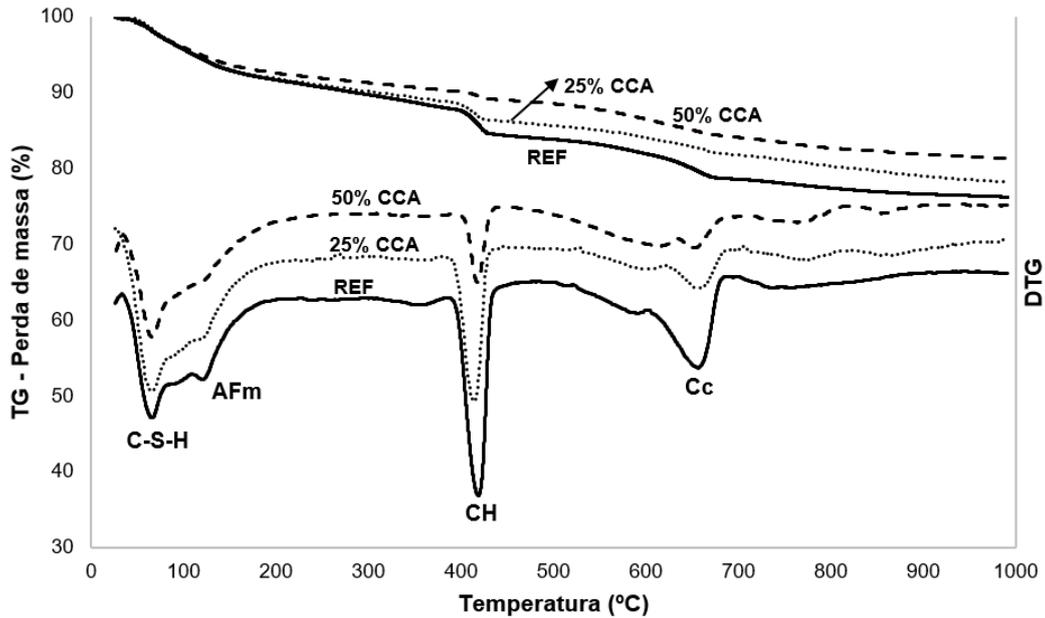


Fig. 5 – Análises de TG/DTG dos traços referência, 25% e 50% de cinza de casca de arroz, aos 28 dias

Nas imagens de MEV com aumento de 180 vezes das pastas (Fig. 6), nota-se que a estrutura menos porosa é a da pasta com 50% de CCA. Nas pastas referência e 25% de CCA, são observados poros mais numerosos e em grandes dimensões, além de uma maior presença de fissuras. Essa densificação observada na matriz cimentícia das pastas com maior teor de CCA é devida à ação pozolânica e ao efeito fíler, que propicia o preenchimento da matriz pela formação de C-S-H secundário [6,18]. O C-S-H apresenta-se com uma microestrutura bastante amorfa.

Ainda na pasta com 50% de CCA, nota-se, apesar do alto teor do mineral, que este não apresenta aglomeração dos grãos, mas sim uma distribuição bastante homogênea na matriz cimentícia. Nos poros, a portlandita se mostra abundante na pasta referência. Na pasta com 25% de CCA, é observada em quantidade bastante reduzida e, na pasta com 50% de CCA, é praticamente não visível (Fig. 7).

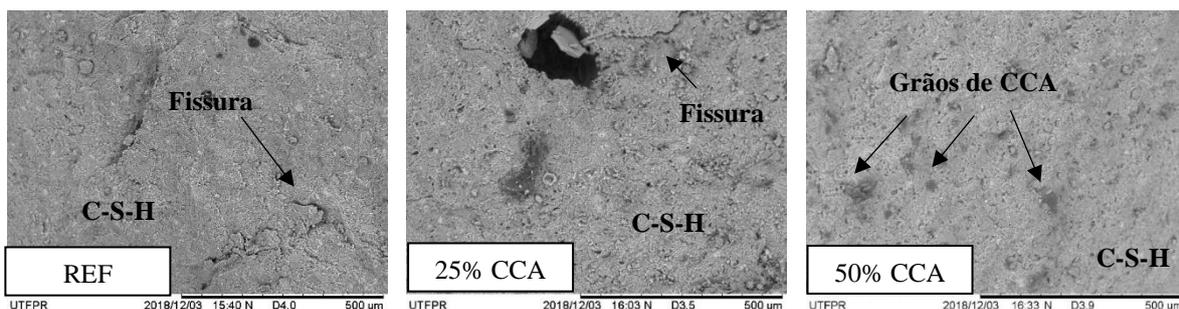


Fig. 6 – Imagens de MEV com aproximação de 180 x das pastas referência, 25% e 50% de CCA

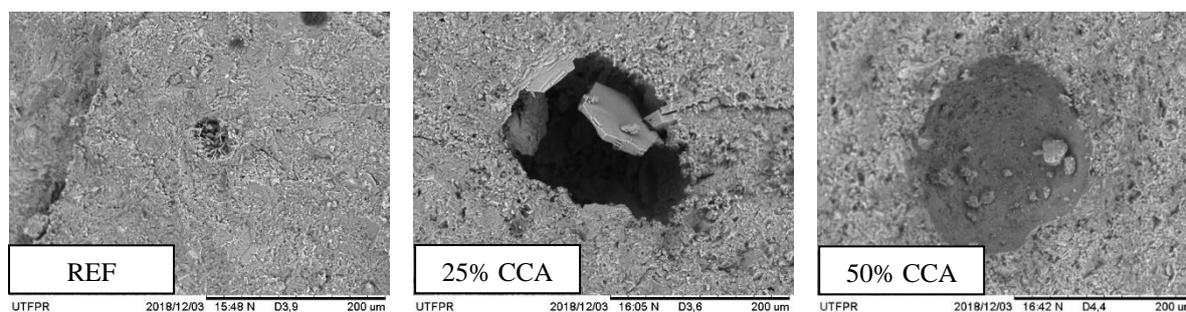


Fig. 7 – Disponibilidade de portlandita nas pastas referência, 25% e 50% de CCA

CONCLUSÕES

Com este trabalho pode-se chegar as seguintes conclusões:

- A resistência à compressão nas primeiras idades é prejudicada com a adição de CCA, mas aos 56 dias atinge-se resistências equivalentes ao traço sem CCA.

- Aos 56 dias, o traço com 25% de CCA apresenta índice de vazios cerca de 30% inferior ao traço referência e o traço com 50% apresenta índice de vazios semelhante ao traço referência.

- Nas análises de DRX, pode-se verificar a reação pozolânica pelo aumento no consumo de CH quanto maior o teor de CCA, e a consequente formação de mais C-S-H. Ainda, pelo efeito de nucleação proporcionado pela CCA, observa-se melhor hidratação dos grãos de cimentos pela diminuição dos picos fases anidras C_3S e C_2S .

- Nas análises de MEV, verificou-se maior porosidade e presença de fissuras nos traços referência e com 25% de CCA. A densificação da matriz cimentícia das pastas com 50% de CCA deveu-se à ação pozolânica e ao efeito filler proporcionado pela CCA.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsas de estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] TUTIKIAN, B. F.; DAL MOLIN, D. C. *Concreto Auto-Adensável*. 1. ed. São Paulo: Pini, 2008.
- [2] WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; ÁVILA, L. A. **Arroz: composição e características nutricionais**. *Ciência Rural* Santa Maria, v.38, n.4, p.1184, 2008.
- [3] HOTZA, D.; DELLA, V. P.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N. **Estudo comparativo entre a sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e a sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz**. *Química Nova*, v. 29, p. 1175-1179, 2006.
- [4] TASHIMA, M. M.; SILVA, C. A. R. L.; AKASAKI, J. L. **Concreto com adição de cinza de casca de arroz (CCA) obtida através de um processo de combustão não controlada**. *Jornadas Sud-Americanas de Ingeniería Estructural*, Mendonza, Argentina, 2004.

- [5] FOLLETO, E. L.; HOFFMAN, R. ; HOFFMAN, R. S.; PORTUGAL Jr., U. L.; JAHN, S. L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Química Nova, v. 28, 2005.
- [6] JAMIL, M. et al. **Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar**. Construction and Building Materials, v. 128, p. 185-198, 2016.
- [7] AJIWE, V. I. E., et al. **A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash**. Bioresource Technology, v. 73, p. 37-39, 2000.
- [8] SINGH, N. B., et al. **Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash**. Cement and Concrete research, v. 31, p. 239-243, 2001.
- [9] ISMAIL, H., et al. **The effect of multifunctional additive in white rice husk ash filled natural rubber compounds**. European Polyme Journal, v. 35, p. 1429-1437, 1999.
- [10] KILINÇKALE, F. M. **The effect of MgSO₄ and HCl Solutions on the strength and durability of pozzolan cement mortars**. Cement and Concrete Research, v. 27, p. 1911-1918, 1997.
- [11] CISSE, I. K., et al. **Mechanical characterisation of foller sandcretes with rice husk ash additions Study applied to Senegal**. Cement and Concrete Research, v. 30, p. 13-18, 2000.
- [12] DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. Química Nova, v. 24, p.778-782, 2001.
- [13] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. NBR 5752**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Requisitos. NBR 12653**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.
- [15] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. NBR 7215**. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.
- [16] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. NBR 13276**. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. NBR 5739**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- [18] QUDOOS, Abdul et al. **Effect of mechanical processing on the pozzolanic efficiency and the microstructure development of wheat straw ash blended cement composites**. Construction and Building Materials, v. 193, p. 481-490, 2018.
- [19] MEDINA, C. et al. **Design and characterisation of ternary cements containing rice husk ash and fly ash**. Construction and Building Materials, v. 187, p. 65-76, 2018.
- [20] CHOUDHARY, Antara; SHAH, Vineet; BISHNOI, Shashank. **Effect of low cost fillers on cement hydration**. Construction and Building Materials, v. 124, p. 533-543, 2016.
- [21] TALERO, R. et al. **Role of the filler on Portland cement hydration at very early ages: rheological behaviour of their fresh cement pastes**. Construction and Building Materials, v. 151, p. 939-949, 2017.
- [22] YE, G. et al. **Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes**. Cement and Concrete Composites, v. 29, n. 2, p. 94-102, 2007.