

**UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES  
JONATAS SILVA ROMANO**

**SÍNTESE DE SILICATOS HÍBRIDOS OBTIDOS A PARTIR  
DA CASCA DE ARROZ**

Mogi das Cruzes, SP  
2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES  
JONATAS SILVA ROMANO**

**SÍNTESE DE SILICATOS HÍBRIDOS OBTIDOS A PARTIR  
DA CASCA DE ARROZ**

**Dissertação apresentada à comissão de pós-  
graduação da Universidade de Mogi das  
Cruzes, como requisito parcial para a  
obtenção do título de Mestre em  
Biotecnologia.**

Área de concentração: Ciências dos materiais

Orientador: Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues

Mogi das Cruzes, SP  
2007

## FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade de Mogi das Cruzes - Biblioteca Central

Romano, Jonatas Silva

Síntese de silicatos híbridos obtidos a partir da casca de arroz / Jonatas Silva Romano. -- 2008.

78 f.

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) -  
Universidade de Mogi das Cruzes, 2007

Área de concentração: Ciências Exatas

Orientador: Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues

1. Cimento 2. Casca de arroz 3. Biomassa I. Título  
II. Rodrigues, Flávio Aparecido

CDD 660.6

**ATAS**

ATA DA SESSÃO PÚBLICA DE APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE MOGI DAS CRUZES

Às treze horas do dia vinte e seis de setembro de dois mil e sete, na Universidade de Mogi das Cruzes, realizou-se a defesa de dissertação "Síntese de silicatos híbridos obtidos a partir da casca de arroz" para obtenção do grau de Mestre pelo(a) candidato(a) **Jonatas Silva Romano**. Tendo sido o número de créditos alcançados pelo(a) mesmo(a) no total de 48 (quarenta e oito), a saber: 24 unidades de crédito em disciplinas de pós-graduação e 24 unidades de crédito no preparo da dissertação, o(a) aluno(a) perfaz assim os requisitos para obtenção do grau de Mestre. A Comissão Examinadora estava constituída dos Senhores Professores Flávio Aparecido Rodrigues e Elisa Espósito da Universidade de Mogi das Cruzes e Inês Joeques da Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, como orientador da dissertação. A Sessão Pública da defesa de dissertação foi aberta pelo Senhor Presidente da Comissão que apresentou o(a) candidato(a). Em seguida o(a) candidato(a) realizou uma apresentação oral da dissertação. Ao final da apresentação da dissertação, seguiram-se as arguições pelos Membros da Comissão Examinadora. A seguir a Comissão, em Sessão Secreta, conforme julgamento discriminado por cada membro, considerou o(a) candidato(a)

aprovado por unanimidade.  
(aprovado(a)/reprovado(a)) (unanimidade/maioria)

Mogi das Cruzes, 26 de setembro de 2007.

Comissão Examinadora

Julgamento

Flávio Ap Rodrigues  
Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues

aprovado  
(aprovado(a)/reprovado(a))

[Assinatura]  
Prof.ª Dr.ª Elisa Espósito

Aprovado  
(aprovado(a)/reprovado(a))

[Assinatura]  
Prof.ª Dr.ª Inês Joeques

aprovado  
(aprovado(a)/reprovado(a))

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Sant Romano e Miguelina Ângela S. Romano pelo incentivo que me deram, pelas palavras doces e de encorajamento. Obrigado por nunca desistirem de mim.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Flávio Aparecido Rodrigues pela orientação, pela confiança, por ter tido a humildade e paciência em dividir sua sabedoria comigo, tenha certeza que foi de grande importância para meu crescimento profissional e pessoal.

Ao meu amigo Jean que me auxiliou com conversas que tivemos.

A Thalita uma pessoa muito especial pra mim e aos meus irmãos.

“Existem apenas duas maneiras de ver a vida. Uma é pensar que não existem milagres e a outra é que tudo é um milagre, pois aquele que considera sua vida e a dos outros sem qualquer sentido é fundamentalmente infeliz, pois não tem motivo algum para viver”.

(Albert Einstein)

## Resumo

A casca de arroz é formada por aproximadamente 10-30% de sílica (em massa). Quando a casca de arroz é aquecida a 600° C, obtém-se sílica na forma de cristobalita. A proposta deste trabalho é a utilização desta sílica em processos produtivos, que viabilizem seu uso. Em geral, a casca é queimada nos campos gerando partículas de sílica que podem causar danos ambientais e de saúde pública. Neste trabalho utilizou-se sílica derivada do aquecimento da casca de arroz, óxidos de zinco (Acros), de cádmio (Vetec) e de cobre (Acros), CaO (Nuclear). Os sólidos foram misturados em proporções estequiométricas e foi adicionada água, de forma a manter a relação água/sólidos na ordem de 20:1. A suspensão é submetida ao ultra-som (Thornton, 25 kHz) por 60 minutos. Após secagem em estufa o material resultante é moído e aquecido a temperaturas de até 1000°C. Observou-se que a adição de bário facilita a formação dos silicatos, preservando a fase cristalina  $\beta$  (monoclínica). Desta forma foi possível a obtenção de um silicato a uma temperatura de 800°C. Comparativamente, o cimento Portland é preparado a temperaturas da ordem de 1500°C.

**Palavras-chave: cimento, biomassa, silicato de cálcio.**

## Abstract

Rice hull is an agricultural residue, available in many parts of the world, at low cost. About 20-30% of rice hull is composed by silica. When this material is properly burned silica can be obtained as cristobalite. The purpose of this work is the use of this silica in productive processes. Usually rice hull is burned at the fields generating small silica particles that may cause environmental and health problems. In this work we have used silica from rice hull, CdO (Vetec), CuO (*Acros*) e ZnO (*Acrso*), CaO (Nuclear), e BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Mallinckrodt) as starting materials for the synthesis of silicates. The solids were mixed together in stoichiometric proportions. Water was added rendering a suspension having water: solid ratio of 20:1. This suspension was sonicated for 60 minutes. After drying, solids were grounded and heated at temperatures up to 1000°C. Solids were characterized by x-ray diffraction infrared spectroscopy, atomic force microscope, scanning electron microscopy, among other techniques. It was observed that  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> was obtained with several dopants at 800°C. Comparatively, the Portland cement is prepared the temperatures of the order of 1500°C.

**Keywords:** cement, biomass, calcium silicate.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Consumo “per capita” de cimento para alguns países .....	15
<b>Tabela 2</b>	Quantidade de cimento produzido em alguns países.....	15
<b>Tabela 3</b>	Faixas aproximadas dos componentes de uma amostra de cimento.....	18
<b>Tabela 4</b>	Propriedades dos principais componentes do cimento.....	19
<b>Tabela 5</b>	Cimentos produzidos no Brasil.....	22
<b>Tabela 6</b>	Situação de empreendimentos termelétricos no Brasil.....	24
<b>Tabela 7</b>	Quantidade de cinza gerada por resíduo agrícola.....	26
<b>Tabela 8</b>	Distribuição de tamanho de partículas utilizada na preparação de silicatos de cálcio e silicatos de cálcio dopados.....	39
<b>Tabela 9</b>	Variação de entalpia observada durante a síntese de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : desidratação/ desidroxilação dos sólidos. Processo na região de 500°C.....	42
<b>Tabela 10</b>	Variação de entalpia observada durante a síntese de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : síntese dos silicatos. Processo na região de 800°C.....	42
<b>Tabela 11</b>	Contagens da rede (2% de cádmio).....	59
<b>Tabela 12</b>	Porcentagem em Peso (2% de cádmio).....	59
<b>Tabela 13</b>	Porcentagem em relação a átomos (2% de cádmio).....	59
<b>Tabela 14</b>	Porcentagem de Composição (2% de cádmio).....	59
<b>Tabela 15</b>	Contagens da rede (2% de zinco).....	61
<b>Tabela 16</b>	Porcentagem em Peso (2% de zinco).....	61
<b>Tabela 17</b>	Porcentagem em relação a átomos (2% de zinco).....	61
<b>Tabela 18</b>	Porcentagem de Composição (2% de zinco).....	62
<b>Tabela 19</b>	Contagens da rede (2% de cobre).....	64
<b>Tabela 20</b>	Porcentagem em Peso (2% de cobre).....	64
<b>Tabela 21</b>	Porcentagem em relação a átomos (2% de cobre).....	64
<b>Tabela 22</b>	Porcentagem de Composição (2% de cobre).....	65
<b>Tabela 23</b>	Relação entre a quantidade dos óxidos utilizados na teoria e experimentalmente dos três óxidos.....	65

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	Estados brasileiros que mais consumiram cimento em 2003.....	16
<b>Figura 2</b>	Diferentes fases do silicato dicálcico em função da temperatura.....	18
<b>Figura 3</b>	Principais etapas na produção do cimento comercial.....	21
<b>Figura 4</b>	Produção de energia obtida por diversas fontes .....	25
<b>Figura 5</b>	Microscopia eletrônica de varredura mostrando detalhe da casca de arroz.....	27
<b>Figura 6</b>	Processo de obtenção da sílica.....	32
<b>Figura 7</b>	Aspectos da casca de arroz até a obtenção de sílica.....	33
<b>Figura 8</b>	Principais etapas na preparação das amostras.....	34
<b>Figura 9</b>	Micrografias eletrônicas de varredura da casca de arroz “ <i>in natura</i> ”.....	36
<b>Figura 10</b>	Difratogramas de raios-X para sílica obtida a partir da casca de arroz após aquecimento a 600, 700 e 1000°C.....	37
<b>Figura 11</b>	Micrografias eletrônicas de varredura da casca de arroz após aquecimento a diversas temperaturas.....	38
<b>Figura 12</b>	Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	40
<b>Figura 13</b>	Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (5% Cd).....	40
<b>Figura 14</b>	Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (5% Cu).....	41
<b>Figura 15</b>	Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (5% Zn).....	41
<b>Figura 16</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C, e (3) após aquecimento a 600°C	45
<b>Figura 17</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	45
<b>Figura 18</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C, e (3) após aquecimento a 600°C	45
<b>Figura 19</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	46
<b>Figura 20</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C, e (3) após aquecimento a 600°C	46
<b>Figura 21</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	46

<b>Figura 22</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	47
<b>Figura 23</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	47
<b>Figura 24</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	48
<b>Figura 25</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	48
<b>Figura 26</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	49
<b>Figura 27</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	49
<b>Figura 28</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	50
<b>Figura 29</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	50
<b>Figura 30</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	51
<b>Figura 31</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	51
<b>Figura 32</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	51

<b>Figura 33</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	52
<b>Figura 34</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	52
<b>Figura 35</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	53
<b>Figura 36</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	53
<b>Figura 37</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	54
<b>Figura 38</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.....	54
<b>Figura 39</b>	Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) após aquecimento a 700°C, (2) 800°C e (3) 1000°C.....	54
<b>Figura 40</b>	Micrografias eletrônicas de varredura para silicatos de cobre dopados com 2% de cádmio (a) aumento de 3.000x (b) aumento de 4.500x.....	56
<b>Figura 41</b>	Micrografias eletrônicas de varredura para silicatos de cobre dopados com 2% de zinco (a) aumento de 500x (b) aumento de 300x.....	56
<b>Figura 42</b>	Micrografias eletrônicas de varredura para silicatos de cobre dopados com 2% de cádmio (a) aumento de 600x (b) aumento de 3000x.....	57
<b>Figura 43</b>	Micrografia eletrônica de varredura e caracterização por EDS (cádmio).....	58
<b>Figura 44</b>	Micrografia eletrônica de varredura e caracterização por EDS (zinco).....	60
<b>Figura 45</b>	Micrografia eletrônica de varredura e caracterização por EDS (cobre).....	63

## SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO.....	13
2 INTRODUÇÃO.....	14
2.1 Histórico e Utilização de Cimento.....	14
2.2 Materiais a Base de Cimento.....	16
2.3 Composição Química do cimento: características dos principais componentes.....	17
2.4 Produção do cimento.....	19
2.4.1 Método comercial de preparação do cimento.....	20
2.5 Problemas associados à preparação do cimento.....	22
2.6 Biomassa.....	23
2.6.1 Casca de arroz.....	25
2.7 Cimentos a base de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	28
3 OBJETIVO.....	31
4 MÉTODOS.....	32
4.1 Materiais.....	32
4.2 Procedimentos.....	33
4.2.1 Síntese de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	33
4.2.2 Síntese de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dopados com cobre, cádmio e zinco.....	34
4.2.3 Caracterização dos materiais.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Aquecimento da casca de arroz para obtenção de sílica.....	36
5.2 Análise térmica diferencial (DTA).....	39
5.2.1 Cálculo de entalpia.....	42
5.3 Análises por FTIR.....	44
5.3.1 Amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	45
5.3.2 Amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> contendo cádmio.....	47
5.3.3 Amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> contendo cobre.....	50
5.3.4 Amostras de $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> contendo zinco.....	52
5.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectro de energia dispersiva.....	56
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	66
REFERÊNCIAS.....	67
ANEXOS.....	75

# 1 APRESENTAÇÃO

A casca de arroz é um material abundante e geralmente descartado como um resíduo agrícola. Uma das características mais interessantes deste material é seu alto teor de sílica,  $\text{SiO}_2$ , em torno de 20%, em massa. O aquecimento controlado deste material permite a obtenção de sílica com potencial uso na área de materiais. Este trabalho trata da síntese de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , utilizando-se a cinza da casca de arroz como material de partida. O  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  é um dos principais componentes do cimento Portland comercial e apresenta grande interesse do ponto de vista comercial e ambiental.

Este trabalho compreende os seguintes capítulos:

Capítulo 1-Apresentação

Capítulo 2-Objetivo

Capítulo 3-Introdução

Capítulo 4-Materiais e métodos

Capítulo 5-Resultados e discussões

Capítulo 6-Conclusão

Capítulo 7-Referências

## 2 INTRODUÇÃO

### 2.1 Histórico e Utilização de Cimento

A história das civilizações mostra que há íntima ligação entre os avanços alcançados pelo homem, a descoberta de minérios e a capacidade humana para manipulá-los. De maneira similar, a evolução da construção civil e o desenvolvimento de diversas estruturas como pontes, prédios ou barragens, é consequência do desenvolvimento dos materiais empregados nesse setor e, em particular, o cimento (GUIMARÃES, 1997).

John Smeaton, no ano de 1756, desenvolveu um material que tivesse a capacidade de endurecer como resultado da adição de água. Ele procurava desenvolver um produto que o auxiliasse na reconstrução do farol de Edystone, localizado na Inglaterra. Durante seu trabalho observou que a mistura entre calcário e argila, após seca, tornava-se muito resistente e então decidiu utilizá-lo. Mais tarde, Joseph Aspin, em 1824 patenteou esse produto, chamando-o de cimento Portland. Este nome foi dado, pois tal material possuía características semelhantes à de uma pedra que era encontrada em grande quantidade na ilha de Portland (TAYLOR, 1967).

Quando começou a ser fabricado em escala comercial o cimento era produzido a partir da necessidade do cliente; desta forma, não se definia uma composição química particular e constante (BASILIO, 1983). Com o desenvolvimento das construções e a busca por novas tecnologias, diversos países começaram a adotar composições fixas para o cimento, de acordo com o tipo de construção a ser realizado. A importância deste material, desde então, cresceu em escala geométrica. Atualmente o cimento é um dos produtos mais utilizados pelo homem. A Tabela 1 apresenta o consumo “*per capita*” de cimento para alguns países incluindo o cálculo total.

**Tabela 1:** Consumo “per capita” de cimento para alguns países

<b>País</b>	<b>kg/habitante</b>
Espanha	681
Japão	626
Itália	586
Alemanha	419
China	404
Estados Unidos	359
Brasil	267

*Fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) 2004*

O cimento é um material utilizado em praticamente todas as regiões do planeta. A Tabela 2 apresenta os principais países produtores de cimento.

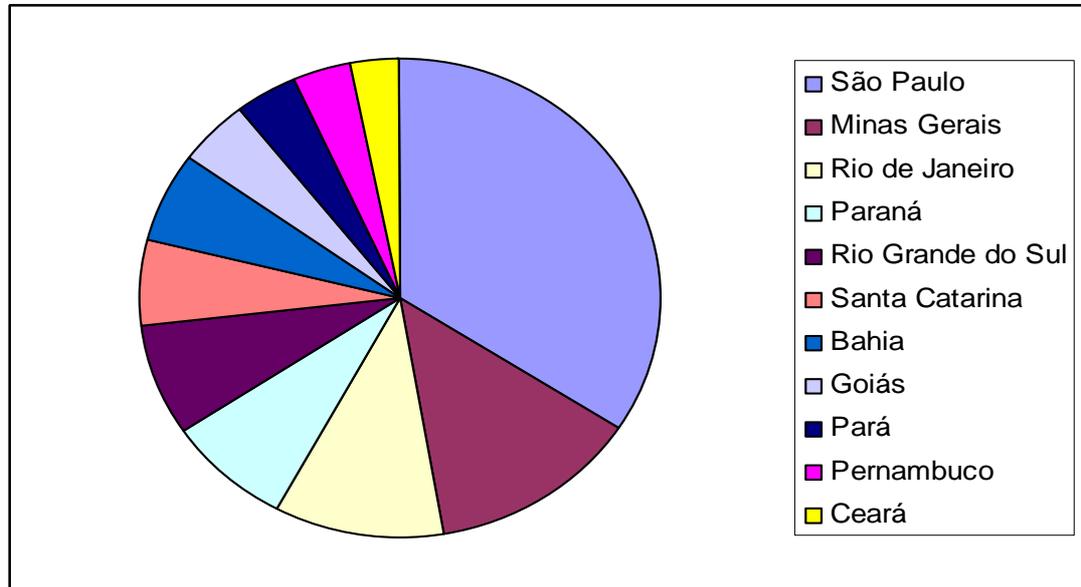
**Tabela 2:** Quantidade de cimento produzido em alguns países (milhões de toneladas)

<b>País</b>	<b>Produção (10<sup>6</sup> T)</b>	<b>País</b>	<b>Produção (10<sup>6</sup> T)</b>
China	813,6	Turquia	38,1
Índia	125,6	Tailândia	35,6
USA	92,8	Indonésia	34,9
Japão	73,8	Brasil	34
Coréia do Sul	60,3	México	33,6
Espanha	44,8	Alemanha	33,4
Itália	43,5	Irã	30,5
Rússia	42,6	Total	1960,4

*Fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) 2004*

A construção civil exerce papel relevante no contexto da economia brasileira, mobilizando significativas somas de recursos financeiros e materiais, além de ser responsável pelo emprego de grande quantidade de mão-de-obra. Essa indústria responde por uma fatia expressiva do PIB brasileiro, ao redor de 16%.

Em relação aos estados brasileiros, São Paulo é responsável pelo consumo da maior parte do cimento no mercado, como apresentado na figura 1. O consumo de cimento está diretamente ligado à taxa de investimentos realizados.



**Figura 1:** Estados brasileiros consumidores de cimento.

*Fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC) 2004*

## 2.2 Materiais a Base de Cimento

O cimento Portland é um dos mais importantes materiais de construção. Por definição, é um “aglomerante hidráulico, resultante da mistura homogênea de clínquer Portland (*calcinação de argila e calcário*), gesso e adições normalizadas finamente moídas” (MARTINS, 2004).

O termo hidráulico dado ao cimento é utilizado porque esse material reage com água (processo de hidratação) e depois de endurecido adquire as características de uma rocha artificial, mantendo suas propriedades mecânicas. A combinação do cimento com materiais de diferentes naturezas como areia, pedra, cal, aditivos dentre outros, originam a formação das pastas, argamassas e concretos.

As argamassas são misturas de cimento, areia e água, e dependendo da sua composição química são incluídas outras adições, tais como, cal, saibro, barro e caulim. Suas propriedades

mecânicas são semelhantes às dos concretos existentes, ou seja, são moldáveis nas primeiras horas e endurecem com o tempo, ganhando elevada resistência mecânica e durabilidade. As argamassas são classificadas segundo sua finalidade, em argamassas para assentamento (por exemplo, para a fixação de azulejos) e argamassas para revestimento (rejunte) (D'FONSECA, 1992).

Por outro lado, os concretos possuem diversas formas e composições, podendo se destacar:

1) *concreto simples*: preparado com os quatro componentes básicos (cimento, pedra, areia e água); apresenta grande resistência aos esforços de compressão, porém baixa resistência aos esforços de tração.

2) *concreto armado*: oferece elevada resistência tanto aos esforços de tração como aos de compressão, mas para isso é necessário um quinto componente que pode ser uma armadura de ferro (NBR 6118, 1980).

3) *concreto protendido*: a protensão pode ser definida como um artifício para introduzir, numa estrutura, um estado prévio de tensões, de modo a melhorar sua resistência ou seu comportamento sob ação de diversas solicitações (NBR 5733/91, 1991).

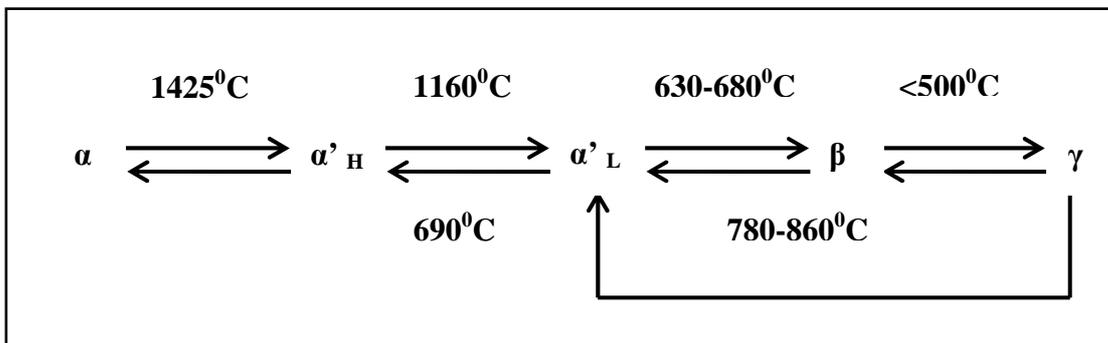
### **2.3 Composição Química do cimento: características dos principais componentes**

Os principais compostos do cimento Portland são:

1) O silicato tricálcio ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), conhecido também como alita, um mesossilicato artificial com estrutura cristalina definida pela presença de tetraedros independentes de  $\text{SiO}_4$  unidos por cátions intersticiais de cálcio; representa de 35 a 65% da composição do cimento Portland, sendo o principal responsável pela resistência mecânica.

2) Silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), também conhecido como belita, possui cinco diferentes formas cristalinas. A fase ortorrômbica  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  de baixa temperatura e estável a temperatura ambiente se transforma na fase  $\alpha'_L$  a aproximadamente  $870^\circ\text{C}$  e a modificação para  $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$  ocorre a aproximadamente  $1160^\circ\text{C}$ ; a elevação da temperatura para  $1450^\circ\text{C}$  leva à formação do  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ . O resfriamento a  $670^\circ\text{C}$  resulta na formação de uma fase monoclínica metaestável

denominada  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. A figura 2 apresenta as diversas fases do silicato dicálcico em função da temperatura (DOUGLAS, 2003; JONG, 1992).



**Figura 2:** Diferentes fases do silicato dicálcico em função da temperatura.

3) Aluminato cálcico (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), conhecido como aluminato, representa cerca de 3% a 8% do cimento Portland. É responsável pela perda de plasticidade inicial da pasta.

4) Ferroaluminato (4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), corresponde a um ponto da solução sólida contínua compreendida entre os extremos C<sub>2</sub>F e o C<sub>2</sub>A. Supõe-se que o C<sub>4</sub>AF seja a composição mais estável, sendo utilizada para representar a solução sólida como um todo.

5) Outros componentes podem ser citados como cal livre que é formada através da calcinação dos carbonatos de cálcio; periclásio é um composto normalmente produzido a partir de calcários magnesianos e os sulfatos alcalinos que são representados pelos sulfatos de sódio e potássio.

A Tabela 3 resume os principais componentes do cimento Portland comum, apresentando suas abreviações e percentagem média.

**Tabela 3:** Faixas aproximadas dos principais componentes de uma amostra de cimento, segundo METHA e Monteiro (1994).

Componente	Nomenclatura	Proporção (%)
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> ou (C <sub>3</sub> S)	Silicato tricálcio	35 a 65
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ou (C <sub>2</sub> S)	Silicato dicálcico	10 a 40
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ou (C <sub>3</sub> A)	Aluminato cálcico	0 a 15
4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou (C <sub>4</sub> AF)	Ferro aluminato	5 a 15

As propriedades do cimento Portland estão relacionadas diretamente com as proporções dos silicatos e aluminatos. O MgO corresponde a 0,5% a 4%, o SO<sub>3</sub> entre 2% a 3,5% e os álcalis entre 0,3% a 1,2%. Tais abreviaturas acima são válidas somente para as fases puras, o

que normalmente não ocorre em clínqueres industriais. A Tabela 4 apresenta de forma simplificada as principais características dos componentes do cimento Portland.

**Tabela 4:** Propriedades dos principais componentes do cimento, segundo METHA e Monteiro (1994).

<b>Propriedades</b>	<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>C<sub>4</sub>AF</b>
Resistência até 28 dias	Alta	Boa	Boa	Fraca
Resistência após 28 dias	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade de hidratação	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Liberação de calor durante a hidratação	Média	Pequena	Grande	Média

## 2.4 Produção comercial do cimento

As principais matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento são descritas a seguir.

### *Calcários*

Os calcários são constituídos basicamente de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e podem possuir diversas impurezas de acordo com sua localização e origem geológica. O carbonato de cálcio é conhecido há muito tempo, sob a forma de minerais tais como a greda, o calcário e o mármore (BASÍLIO, 1974). O calcário é uma rocha sedimentar que apresenta grande variabilidade. De acordo com o teor de magnésio, o calcário pode ser classificado em três diferentes tipos (NBR 11578/91, 1991).

1) Calcário calcítico ( $\text{CaCO}_3$ ) possuindo uma quantidade de MgO que varia de 0 a 4%. Devido à maior quantidade de cálcio a pedra quebra com maior facilidade e em superfícies mais uniformes e planas (ROCHA, 1984).

2) Calcário magnesiano ( $\text{MgCO}_3$ ) seu teor de MgO varia de 4 a 18%. A presença maior de carbonato de magnésio faz com que este calcário tenha características bem diferentes do calcítico, pois é uma pedra mais dura. O uso de calcário com alto teor de MgO causa desvantagens na produção do cimento, pois os mesmos provocam aumento de volume e produzem sais solúveis que enfraquecem o cimento.

3) Calcário dolomítico ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) possuindo um teor de MgO acima de 18% e por isso possui uma temperatura de descarbonatação ainda menor do que o calcário magnesiano.

### ***Argila***

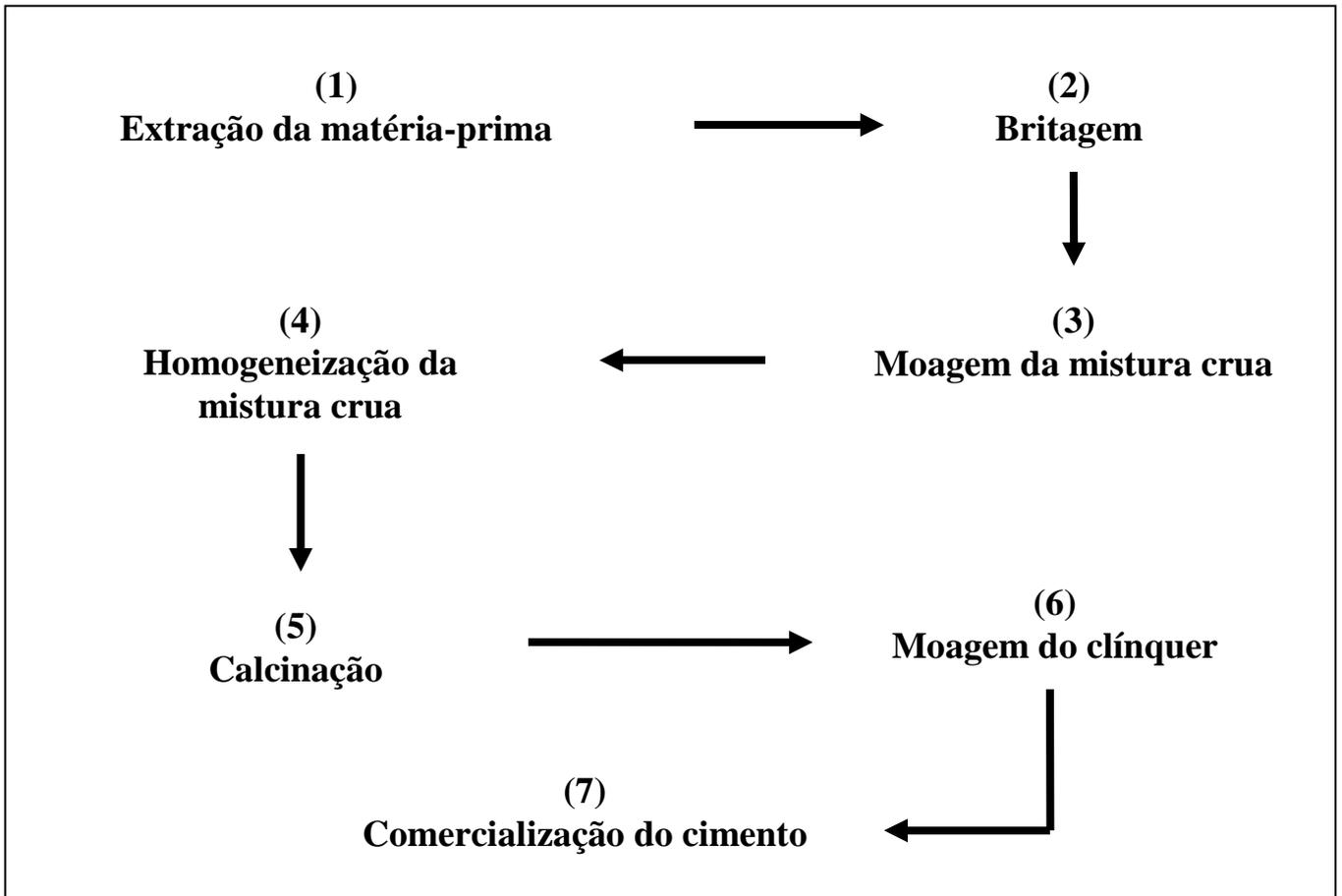
As argilas são materiais originados da decomposição das rochas feldspáticas; são silicatos formados por cátions principais como alumínio e ferro, dentre outros. A escolha destas argilas para a fabricação do cimento envolve desde a disponibilidade, distância, relação sílica/alumínio/ferro e elementos menores como álcalis (VENUAT, 1968).

### ***Gesso***

É o produto de adição final no processo de fabricação do cimento, com a finalidade de regular o tempo de pega (o começo do endurecimento. O “início de pega” corresponde a uma descontinuidade na viscosidade da pasta. O “término da pega” é considerado o instante em que a pasta praticamente perde a sua viscosidade não cedendo à pressão de esforços moderados) por ocasião das reações de hidratação. É encontrado sob as formas de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hemidratado. É um mineral pouco resistente quando aquecido, e desidrata-se em torno de  $160^\circ\text{C}$ , transformando-se em um semi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), conhecido como gesso (AMARAL, 1994)

## **2.4.1 Método comercial de preparação do cimento**

O método comercial de preparação do cimento esta esquematizado na figura 3, onde são apresentadas as principais etapas, desde a extração da matéria-prima até a preparação do produto final para que possa ser comercializado e utilizado.



**Figura 3:** Principais etapas na produção do cimento comercial

No Brasil são produzidos vários tipos de cimento Portland sendo que as principais diferenças entre estes materiais são as composições químicas, o uso de adições e o tamanho de partículas.

O cimento é produzido moendo-se o clínquer no forno, com o gesso. É permitida também a adição de calcário e escória de alto forno (derivada da fabricação de ferro gusa), em teores determinados de acordo com o tipo de cimento a ser produzido.

O cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) - NBR 5733, o cimento Portland branco, o cimento Portland de moderada resistência aos sulfatos e moderado calor de hidratação (MRS) e o cimento Portland de alta resistência a sulfatos (ARS), não recebem outros aditivos, a não ser o gesso (NBR 5737, 1992). O cimento Portland de alto forno, além de gesso, recebe 25 a 65% de escória (NBR 5735/91, 1991).

Cimento Portland pozolânico, recebe além de gesso, a adição de material pozolânico nos seguintes teores: de 10 a 40% para cimento tipo 25 MPa e de 10 a 30% para tipo 32 MPa (NBR 5736/91, 1991).

Para o cimento Portland comum, é permitida a adição de escória granulada de alto forno num teor de até 10%.

O clínquer com seus aditivos mencionados, passa ao moinho para a moagem final, onde é assegurado o tamanho de suas partículas convenientes para qualidade do cimento (NBR 5732/91, 1991).

Na tabela 5 são apresentados os principais tipos de cimento comercializados no Brasil e suas principais finalidades.

**Tabela 5:** Cimentos produzidos no Brasil, segundo Martins e Neves (2004).

<b>Tipo</b>	<b>Finalidade</b>
CP II - F – 32:	Concreto protendido pré-tensionado e meios fortemente agressivos.
CP II - Z – 32	Concreto protendido pré-tensionado.
CP IV – 32	Concreto armado, concreto para pavimentos e solo-cimento.
CP V – ARI	Produção industrial de artefatos.
CP V - ARI – RS	Estruturas em ambientes agressivos.

## 2.5 Problemas associados à preparação do cimento

O processo de fabricação da indústria de cimento é essencialmente a calcinação e a fusão das matérias-primas, constituídas de calcário e argila e quantidades menores de óxidos de ferro e alumínio, num forno rotativo operando em temperaturas de aproximadamente 1500°C, para se produzir o clínquer. O gasto de energia necessário para se manter esses fornos é muito elevado (SANTI, 1999).

Existem dois processos ainda utilizados na produção de cimento denominados processos seco e úmido; este último está praticamente extinto, pois foi observado que tal processo consome cerca de 1250kcal para a produção de 1 kg de cimento, enquanto o processo por via seca utiliza 750kcal por kg (SANTI, 1996).

Um dos grandes problemas na produção do cimento é o combustível utilizado; essa indústria já utilizou óleo combustível derivado de petróleo na década de 60 e 70 e depois se converteu em parte para carvão mineral e em parte para carvão vegetal. Na década de 90, acrescentou o uso de resíduos renováveis e o uso de resíduos industriais e sucatas, vários deles classificados como perigosos (SANTI, 1997).

Os principais problemas causados pelas indústrias que fabricam cimento são:

1) A grande quantidade de material particulado emitido na atmosfera, causando risco às pessoas e ao meio ambiente. Estes compostos gasosos podem servir de meio de transporte para outros gases nocivos, como por exemplo, o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos, chumbo (Pb), monóxido de nitrogênio (NO) e o gás ozônio (O<sub>3</sub>) classificados como os setes principais poluentes críticos da atualidade.

2) A degradação de grandes áreas, uma vez que a matéria-prima principal utilizada é retirada da natureza, ocasionando enormes crateras. Em geral, não há trabalho para seu reflorestamento.

3) O alto gasto de energia, assim sendo necessário a utilização de diferentes formas de combustíveis para se manter tal processo em funcionamento (SNIC, 1998).

## 2.6 Biomassa

São classificados como fontes de biomassa materiais que sejam renováveis, tais como madeira, resíduos agrícolas e plantas como a cana-de-açúcar que pode ser plantada com a finalidade de produzir energia.

Essas fontes nos últimos anos estão sendo estudadas e utilizadas significativamente, uma vez que causam baixo impacto ao meio ambiente, além de serem, em alguns casos, economicamente viáveis.

Os combustíveis fósseis respondem por uma grande quantidade da energia gerada. No entanto, fontes renováveis de energia têm recebido grande atenção recentemente. Além de contar com recursos sempre disponíveis no meio ambiente, a produção de energia a partir das fontes renováveis provoca menores danos ambientais.

As reservas naturais não renováveis devem durar, em média, mais 113 anos. A agência internacional de energia estima que em 20 anos 30% da energia consumida no mundo irá provir de fontes renováveis, ou seja, biomassa. (GRAUER, 2001)

No Brasil cerca de 30% das necessidades energéticas são supridas pela biomassa sob a forma de lenha para queima direta em padarias e cerâmicas; carvão vegetal para redução de ferro em fornos siderúrgicos e combustíveis alternativo nas fábricas de

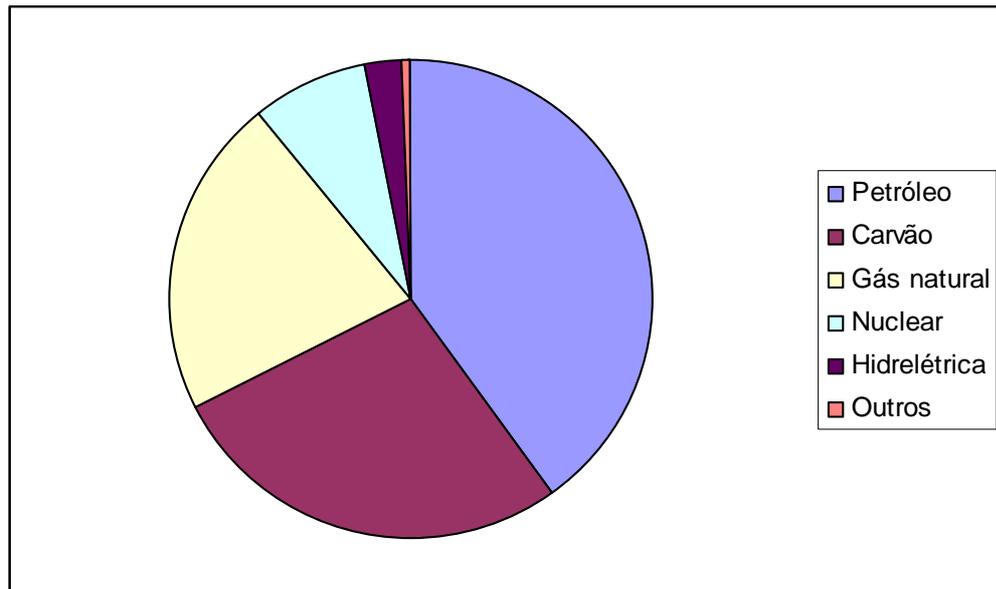
cimento do norte e do nordeste; no sul do país é queimado carvão mineral, álcool etílico ou álcool metílico para fins carburantes e para indústria química; o bagaço de cana e outros resíduos combustíveis são utilizados para geração de vapor para produzir eletricidade, como nas usinas de açúcar e álcool, que não necessitam de outro combustível; pelo contrário ainda sobra bagaço para indústria de celulose.

**Tabela 6:** Situação de empreendimentos termelétricos no Brasil.

<b>Combustível</b>	<b>Potência (MW)</b>
Bagaço de cana	391,15
Biomassa	82,75
Biomassa e bagaço de cana	4
Biomassa e óleo combustível	8,8
Lenha picada	5,31
Licor negro	310,18
Licor negro e biomassa	142,9
Lixo urbano	26,3
Lixo Urbano e gás natural	600
Óleo e biomassa	—
Óleo diesel e biomassa	70,2
<b>Total</b>	<b>1633,59</b>

*Fonte: Aneel 2002*

A figura 4 apresenta as principais fontes de energia utilizadas atualmente no mundo. Mesmo sendo a cada dia mais escasso, o petróleo é a principal fonte de energia utilizada.



**Figura 4:** Produção de energia obtida por diversas fontes

*Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2000.*

### 2.6.1 Casca de arroz

Em função da crise energética mundial e a falta de matéria-prima que supra esse mercado, a busca por novas fontes de energia vem aumentando a cada ano.

Uma dessas fontes estudadas é a de origem vegetal; nesse campo destaca-se a casca de arroz graças à sua produção mundial e por possuir uma grande quantidade de cinzas quando comparada a outros cereais (MEHTA, 1992), como mostra a Tabela 5.

A produção mundial de casca de arroz é relativamente grande, sendo que o Brasil ocupa o décimo lugar na produção desse resíduo. O estado do Rio Grande do Sul concentra os maiores produtores de casca de arroz, totalizando aproximadamente 52% da produção brasileira (IBGE, 2006).

O arroz vem da lavoura com 25-30% de umidade, índice que varia com as condições de plantio e com a época do ano. A umidade precisa ser reduzida para 12-15% para que o arroz seja beneficiado e, no máximo a 13%, para que seja armazenado. A secagem é feita com queima da casca e os gases de combustão são empregados como meio de aquecimento. O poder calorífico em base seca, da casca de arroz, é de 15,84 GJ/t. O poder calorífico com umidade de 11% é de 12,96 GJ/t, muito superior ao bagaço de cana e de outros cereais.

**Tabela 7:** Quantidade de cinza gerada por resíduo agrícola

<b>Cereal</b>	<b>Parte da planta</b>	<b>Cinza (% em peso)</b>
Milho	Folha	12
Arroz	Casca	20
Arroz	Palha	14
Cana-de-açúcar	Bagaço	15
Girassol	Folha e Talo	11
Trigo	Folha	10

*Fonte: Mehta, 1992*

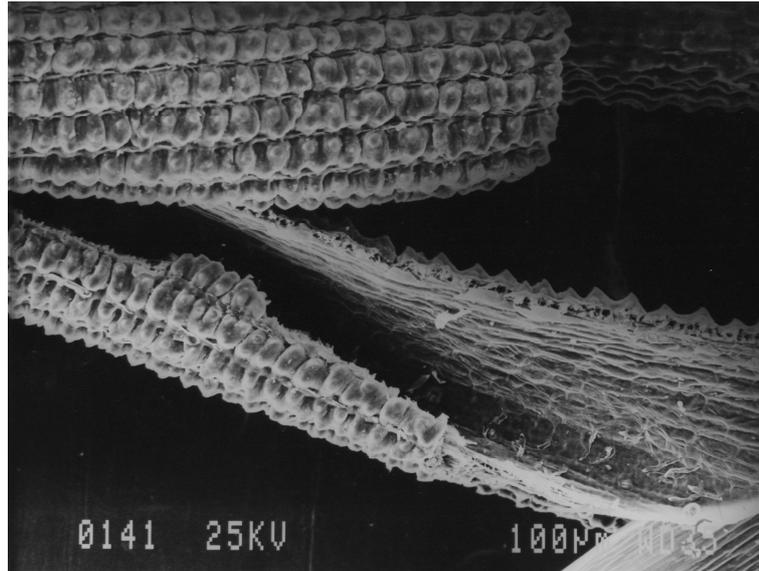
A Tabela 7 traz as quantidades de cinzas geradas após a queima de várias partes de diferentes cereais, tais resultados indicam que a casca de arroz produz uma grande quantidade de cinzas.

Como são as próprias empresas que fazem uso dessa casca para a secagem do arroz e por se tratar de empresas de pequeno porte, não possuindo qualquer tipo de controle ou planejamento para as cinzas geradas após a queima da casca, é comum o descarte dessas cinzas em terrenos baldios ou em cursos d'água poluindo e gerando vários problemas aos seres humanos e ao meio ambiente.

Se toda a cinza de casca de arroz gerada no Brasil fosse produzida na cor branca e com alta reatividade, poderia ser comercializada ao preço de sílica ativa deixando de constituir o problema ambiental que é hoje, passando a ser mais uma fonte de renda.

A utilização da cinza de arroz como material pozolânico (material que é utilizado com a função de aumentar a resistência mecânica) vem sendo intensamente investigada desde a década de 70, mas só a partir da década de 80, com o desenvolvimento da tecnologia do concreto de alto desempenho, a preocupação em se obter um máximo de pozolanicidade do material se tornou mais importante (GUEDERT, 1989).

A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura, com alto teor de sílica, composta de aproximadamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica base anidra (BOETENG, 1990). Quando queimada, a lignina e a celulose podem ser removidas resultando uma estrutura celular e porosa. A figura 5 apresenta uma microscopia eletrônica de varredura da casca de arroz.



**Figura 5:** Microscopia eletrônica de varredura mostrando detalhe da casca de arroz.

A casca de arroz é constituída de quatro camadas fibrosas, esponjosas ou celulares, que apresentam alto conteúdo de sílica. Acredita-se que a sílica da casca de arroz exista na forma opalina (a opala é uma fase hidro-amorfa da sílica). Aparentemente, a sílica é transportada a partir do solo pela planta como ácido monossílico, o qual se concentra na casca e no caule da planta por evaporação da água e, finalmente, se polimeriza para formar a membrana sílico-celulósica (HOUSTON, 1972).

Queimada parcialmente, a casca de arroz gera uma cinza com certo teor de carbono e, por isso possui cor preta. Após queima completa, o produto formado adquire uma cor acinzentada, branca ou púrpura, isso depende das impurezas contidas na casca e nas condições de queima.

Há várias maneiras possíveis de obtenção da sílica a partir da casca de arroz. A sílica pode ser obtida por um processo que consiste basicamente em submetê-la a um tratamento químico (DELLA, 2001; SOUZA, 1999); geralmente é utilizado ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, seguido de aquecimento que varia de 600 a 800°C. POSSAMAI (2006) e colaboradores utilizaram ácido sulfúrico, ácido clorídrico e em seguida aquecimento a 700°C durante 6 horas. Por outro lado, (SOUZA 2002) pesquisou vários processos para a obtenção de sílica. A temperatura de aquecimento variou de 500 a 900°C. Vários outros trabalhos visando a obtenção de sílica por diferentes processos são encontradas na literatura (SILVA, 2005).

## 2.7 Cimentos a base de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

O silicato dicálcio (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) é um dos componentes do cimento Portland sendo estudado há muito tempo. O método de síntese do  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> mais empregado é a síntese no estado sólido. O grande problema relacionado ao uso desse método é o grande consumo de energia. A temperatura necessária para que a síntese ocorra é muito elevada, aproximadamente 1300°C. Por outro lado, a utilização de cimentos a base de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> apresenta grande interesse; por exemplo, a entalpia de formação de Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> é da ordem de 1810kJ/kg, enquanto para o  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> é de e 1350kJ/kg (KURDOWSKI, 1997). A diferença, da ordem de 450kJ/kg estimula a produção de cimentos com maiores teores de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Os principais motivos que tornam  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> mais atrativo na produção de cimento são, portanto, o menor consumo de energia, além do uso reduzido de matéria-prima.

Há diversos métodos que podem ser empregados para a preparação de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> sendo que os mais importantes são a síntese no estado sólido e a síntese hidrotérmica, que são descritos a seguir.

### *Síntese no Estado Sólido*

A síntese no estado sólido é o método mais comum, sendo empregado para preparação dos cimentos comerciais. Neste método, em geral, os reagentes são misturados em proporções variadas de forma a garantir a estequiometria do produto final, com a composição química desejada. Neste caso, temperaturas muito altas são utilizadas, quase sempre acima de 1400°C. Essas temperaturas são necessárias para que a difusão dos reagentes seja suficiente para completar a síntese. No caso da produção comercial de cimento ocorre a fusão parcial dos reagentes. Diversos trabalhos utilizam a síntese no estado sólido para a produção de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (BURGER, 1989). FUKUDA (1992) e colaboradores estudaram a síntese de soluções sólidas de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> preparadas com a adição de bário (é sabido que a adição de bário, durante a síntese de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ajuda a estabilizar a fase  $\beta$ , embora os mecanismos responsáveis não sejam bem conhecidos). Neste caso, os reagentes foram aquecidos a 1500°C por 10 dias, de forma a garantir que a reação fosse completa. FUKUDA desenvolveu diversos trabalhos estudando a inserção de hetero-átomos, tais como estrôncio (FUKUDA, 1996) e fósforo, (FUKUDA, 1994) bem como (FUKUDA, 1993; 2001; MAKI, 1995) outros estudos nos quais

a estrutura cristalina de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  foi determinada em função dos parâmetros da síntese e da presença de diversos aditivos e dopantes.

KRIVEN e colaboradores (1992) (NETTLESHIP, 1993), também desenvolveram estudos detalhados a respeito das transformações e equilíbrio entre as diversas fases de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Os trabalhos envolveram estudos por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. Na maioria dos casos, a síntese de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  foi realizada utilizando-se temperaturas de 800 a 1600°C e tempos de aquecimento de 1 a 12 horas. É importante notar que nestes trabalhos, sóis de sílica de alto valor agregado (Ludox SM, Du Pont) foram utilizados como material de partida, o que facilita a preparação do produto final. De modo geral, de acordo com o método utilizado, reagentes e temperatura de síntese, diversas fases cristalinas, bem como soluções sólidas foram obtidas.

#### *Síntese Hidrotérmica*

O processo de síntese hidrotérmica é conduzido em geral, em autoclaves, nas quais é possível controlar a temperatura e pressão de sistemas aquosos, contendo os reagentes de partida. A maioria das autoclaves utilizadas para a síntese de sólidos, é composta de um recipiente de aço inox ou teflon, onde os materiais de partida são introduzidos. Geralmente o processo de aquecimento é realizado sob agitação contínua de forma a homogeneizar o sistema. Por outro lado, o preparo de materiais através de síntese hidrotermal tem sido amplamente utilizado em diversas áreas da Ciência dos Materiais (ECKERT, 1996; LIU, 2003; FENG, 2001). Basicamente pode-se destacar a obtenção de pós extremamente finos e a diminuição na temperatura de sinterização no caso de cerâmicas, o que reduz significativamente os custos globais do processamento. A seguir são discutidos alguns trabalhos que utilizaram a síntese hidrotérmica para a preparação de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ .

A síntese hidrotérmica para preparação de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  baseia-se no fato de que a solubilidade de sílica é muito maior sob condições alcalinas e sob alta pressão e temperatura (ILER, 1979). Desta forma, há vários anos, têm-se estudado o comportamento de sistemas sílica/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nestas condições (KALOUSEK, 1954).

Uma estratégia utilizada para preparação destes cimentos em meio aquoso baseia-se na obtenção de um silicato hidratado, com relação  $\text{Ca}/\text{Si} = 2$ , designado hilebrandita,  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)\cdot(\text{OH})_2$ ; a decomposição térmica deste material, leva à formação do  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Além da hilebrandita, existem dois outros silicatos de cálcio hidratados, com relação  $\text{Ca}/\text{Si} = 2$ :  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4\text{H})\cdot(\text{OH})$  e  $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)\cdot(\text{SiO}_4)\cdot(\text{OH})_2$ . No entanto não se verifica a formação destes compostos, devido à baixa estabilidade que apresentam à temperatura ambiente.

ISHIDA (1994) e colaboradores submeteram uma dispersão aquosa de quartzo e hidróxido de cálcio a tratamento hidrotérmico a diferentes temperaturas, observando que é possível a preparação do silicato hidratado (hilebrandita) após 10 horas de reação a 200°C. Os cristais da hilebrandita apresentam a forma de fibras, cujo comprimento varia de 20 a 30 μm e área superficial é de 7,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. É provável que a temperatura de decomposição térmica esteja associada à área superficial, uma vez que o mesmo autor demonstra que a decomposição ocorre topoquimicamente.

A síntese do β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> via tratamento hidrotérmico apresenta ainda algumas outras vantagens quando comparada aos métodos tradicionais através de reação no estado sólido a altas temperaturas (OKADA, 1994).

GUERRERO (2000) e colaboradores utilizaram a síntese hidrotérmica para a preparação de β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, utilizando cinzas volantes como material de partida. Neste caso, os reagentes foram tratados hidrotérmicamente por 4 horas a temperaturas entre 100 e 200°C. O tratamento foi realizado em dois sistemas diferentes: utilizando água deionizada e utilizando soluções aquosas de NaOH de concentração igual a 1 mol.L<sup>-1</sup>. Observou-se que o tratamento em água deionizada a 200°C por 4 horas, seguido do aquecimento a 800°C, apresentou os melhores resultados.

GEORGESCU (2000) e colaboradores utilizaram a síntese hidrotérmica para a preparação de β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> a partir de CaO e SiO<sub>2</sub> comercial (ROMSIL), que apresenta alta área superficial. Neste caso, os reagentes foram tratados sob duas condições: (a) 95°C, 1 atm de pressão por 10 horas, e (b) 195°C, 16 atm de pressão e 10h. Em ambos os casos, foi possível a obtenção de β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> após aquecimento a 800°C.

O trabalho aqui apresentado utiliza a cinza da casca de arroz como matéria-prima para a produção de β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Rodrigues, 2003; 2006).

### 3 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho podem ser resumidos nos seguintes pontos:

- 1) Estudo da viabilidade do uso da casca de arroz como material de partida para a síntese de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ;
- 2) O estudo das condições de síntese de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  dopado com cádmio, cobre e zinco.

## 4 MÉTODO

### 4.1 Materiais

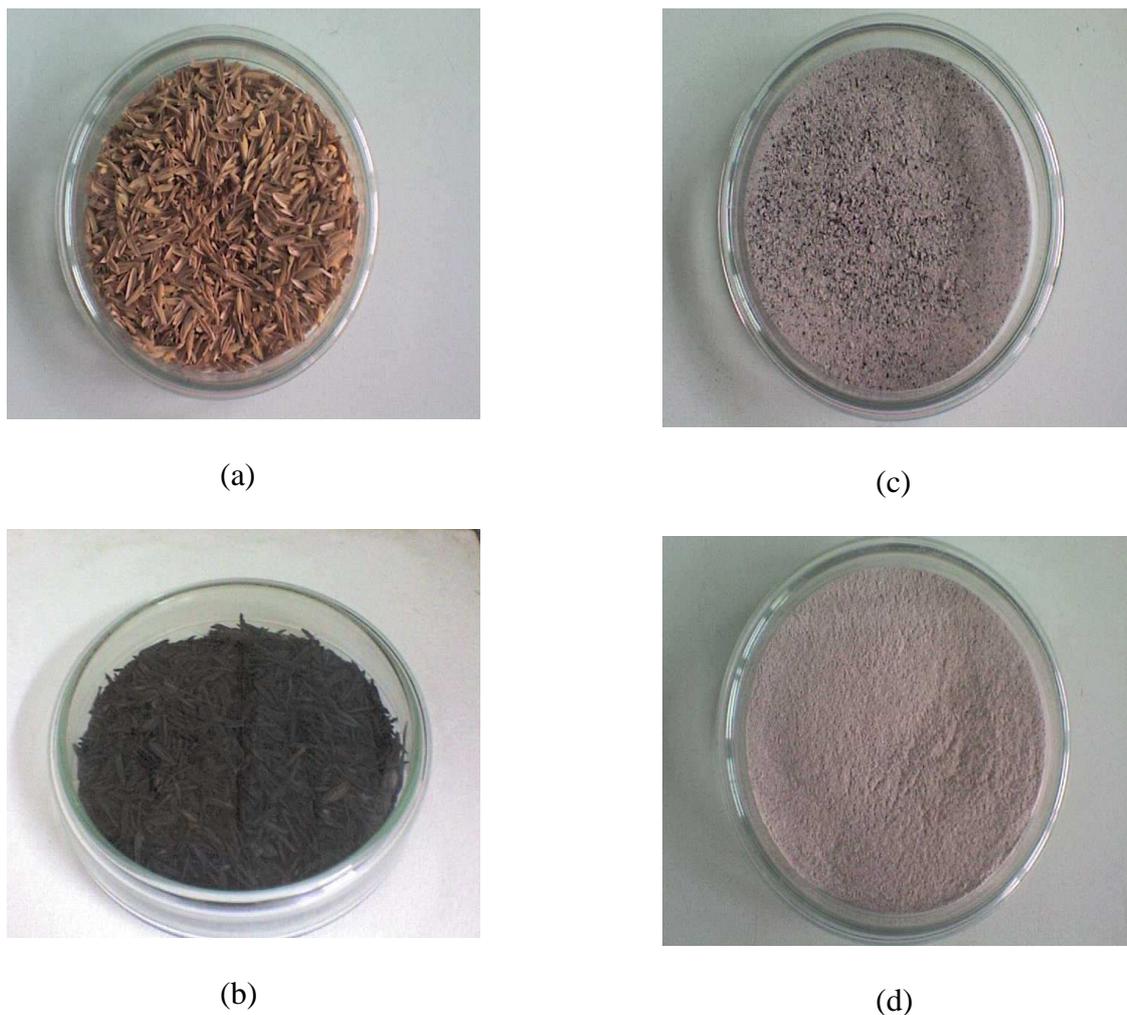
Foram utilizados os seguintes óxidos de grau analítico: óxido de cálcio (Nuclear), óxido de zinco (Acrós Organics), óxido de cádmio (Vetec), óxido de cobre (Acrós Organics), cloreto de bário (Mallinckrodt).

A sílica foi obtida por meio do aquecimento gradativo da casca de arroz a 600° C para remoção do material orgânico. Após moagem foi obtido um pó branco, com área superficial de 21 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, identificado como cristobalita. Antes da preparação dos diversos materiais, a sílica obtida da casca de arroz foi lavada com água deionizada para retirar possíveis contaminantes.



**Figura 6:** Processo de obtenção da sílica

A Figura 7 traz imagens da casca de arroz no seu estado natural até a obtenção de sílica livre de impurezas.



**Figura 7:** Aspectos da casca de arroz até a obtenção de sílica: (a) imagem apresentando a casca de arroz em seu estado fundamental; (b) casca de arroz após aquecimento de 200°C; (c) após aquecimento de 600°C; (d) após lavagem com água deionizada.

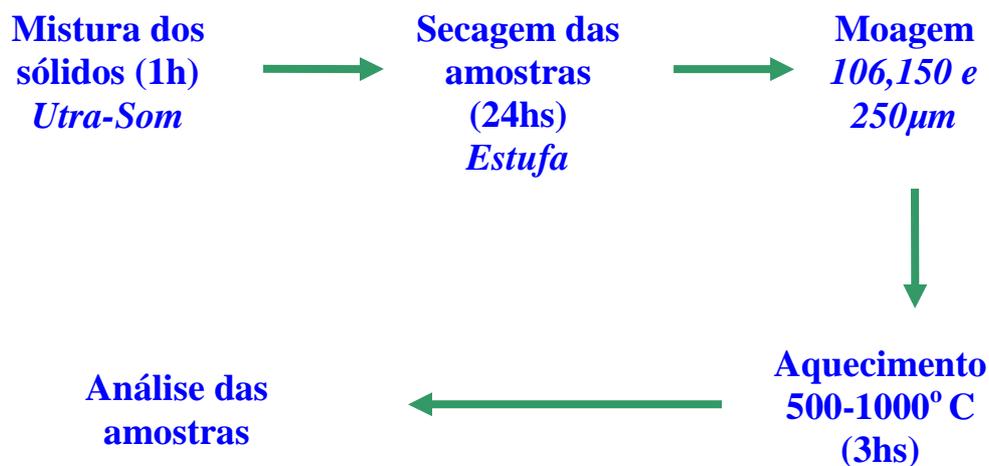
## 4.2 Procedimentos

### 4.2.1 Síntese de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Os materiais de partida (sílica, obtida a partir da casca de arroz, óxido de cálcio e cloreto de bário) foram pesados estequiometricamente de forma a manter a relação  $(Ca+Ba)/Si = 2$ , que corresponde à proporção encontrada no  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Após a pesagem e mistura manual dos sólidos, adicionou-se água às misturas, mantendo-se a relação sólido: líquido de aproximadamente 1:40 (m/m); as suspensões aquosas resultantes, foram submetidas a tratamento em banho de ultra-som (Thornton, 25 KHz),

durante 1 hora. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por 24 horas e as misturas resultantes (silicato de cálcio intermediário e hidróxido de cálcio) moídas e selecionadas quanto ao tamanho das partículas. Para tanto foram utilizadas peneiras com aberturas de 250, 150 e 106 $\mu$ m. O objetivo deste procedimento foi selecionar partículas de tamanhos diferentes e avaliar esse efeito sobre o processo de síntese de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Os sólidos obtidos foram aquecidos a temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 1000°C. Todas as preparações foram realizadas em triplicata, pelo menos. A Figura 8 resume as etapas para a preparação das amostras.



**Figura 8:** Principais etapas na preparação das amostras

#### 4.2.2 Síntese de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dopados com cobre, cádmio e zinco.

A introdução dos diferentes metais na estrutura dos silicatos foi realizada por meio da substituição de 5% da massa total de óxido de cálcio pelos respectivos óxidos. O procedimento de síntese e análise dos resultados foi o mesmo descrito para o  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (RODRIGUES, 2007).

#### 4.2.3 Caracterização dos materiais

As análises dos materiais resultantes foram feitas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por FTIR (Spectrum One, Perkin Elmer) as amostras foram processadas na forma de pastilhas de KBr e 16 acumulações, essas acumulações

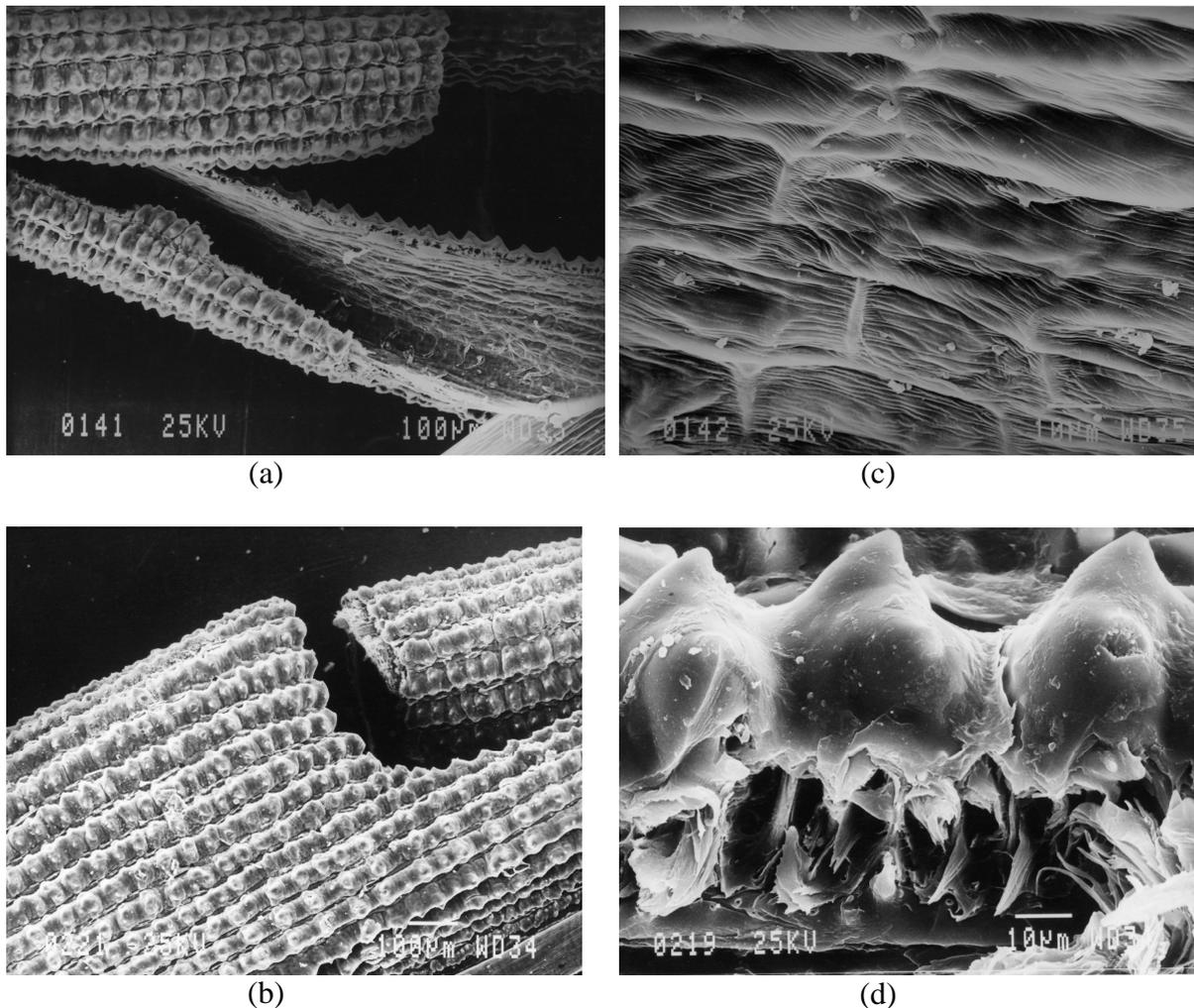
indicam a quantidade de picos analisados. As diversas sínteses foram feitas utilizando-se análise térmica diferencial (DTA, Perkin-Elmer, Pyris 7) (RODRIGUES, 2007). As análises foram realizadas utilizando-se amostras de aproximadamente 20mg; sempre realizada em triplicada uma taxa de aquecimento de 40°C/min, os valores de entalpia calculados foram realizados medindo-se o tamanho do pico referente a cada transformação, para que em seguida fosse tirada a média em relação as três amostras. As amostras foram caracterizadas através da micrografia de varredura (SEM) e da espectrometria por dispersão de energia (EDS) (Jeol - JSM-6360LV) realizadas por Priscyla D. Marcato na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Os dados de difração de raios-X foram obtidos usando um equipamento da Shimadzu (utilizando-se o método do pó, radiação monocromática Cu  $K_{\alpha}$ , 50kV e 40 mA de corrente.).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Aquecimento da casca de arroz para obtenção de sílica

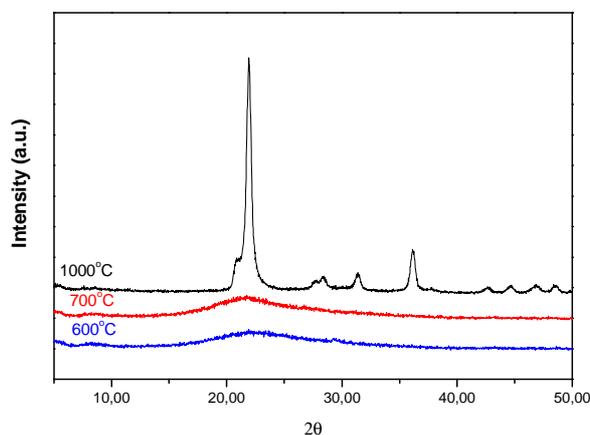
A obtenção de sílica a partir da casca de arroz pode ser realizada de diversas maneiras, seja pelo aquecimento do material para remoção da parte orgânica quanto por métodos baseados em extração (PROCTOR, 1995; KALAPATHY, 2000). Neste trabalho optou-se pelo aquecimento da casca de arroz devido à simplicidade e reprodutibilidade do método. A Figura 9 apresenta micrografias eletrônicas de varredura da casca de arroz. Pode-se observar a casca de arroz “in natura” (9a), detalhes da fração inorgânica (9b), a parte orgânica (9c) e a interface (9d).



**Figura 9:** Micrografias eletrônicas de varredura da casca de arroz “in natura”: (a) visão geral da casca de arroz; (b) fração inorgânica (externa); (c) região orgânica e (d), e (d): interface matriz orgânica - inorgânica.

A sílica é distribuída principalmente na epiderme externa da casca de arroz, porém outras partes da planta possuem sílica, devido à elevada perda de água.

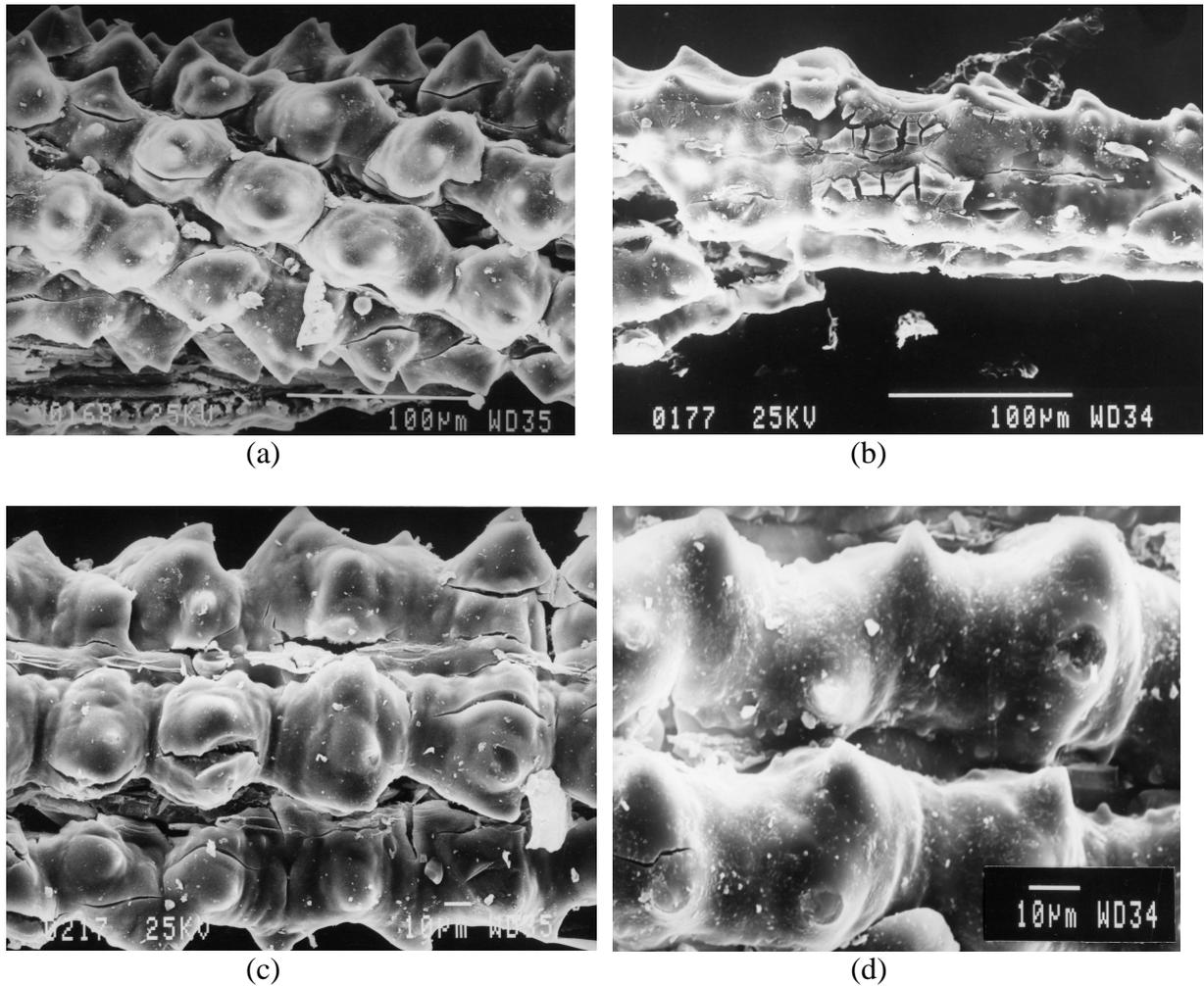
A Figura 10 seguir apresenta os difratogramas de raios-X obtidos após o aquecimento da casca de arroz a temperaturas de 600, 700 e 1000°C.



**Figura 10:** Difratogramas de raios-X para sílica obtida a partir da casca de arroz após aquecimento a 600, 700 e 1000°C.

Os difratogramas de raios-X apresentam o efeito do aquecimento sobre a estrutura cristalina da sílica obtida a partir da casca de arroz. Após aquecimento a 600 e 700°C, observa-se que a forma cristobalita é obtida. De acordo com ERNST (1971) após aquecimento a 1000°C, observa-se a formação de quartzo. Em todos os casos, optou-se por utilizar o aquecimento a 600°C, porque a esta temperatura ocorre a remoção de todo o material orgânico. A presença de “cinzas” pode prejudicar as etapas subsequentes das sínteses, uma vez que pode ocorrer adesão entre este material e os demais reagentes, dificultando a síntese.

Queimada parcialmente, a casca de arroz gera uma cinza com certo teor de carbono e, por isso, possui cor preta. Quando inteiramente queimada, resulta numa cinza de cor acinzentada ou branca dependendo das impurezas presentes e das condições de queima. A Figura 11 apresenta micrografias eletrônicas de varredura da casca de arroz após aquecimento diversas temperaturas.



**Figura 11:** Micrografias eletrônicas de varredura da casca de arroz após aquecimento a diversas temperaturas: (a) aquecimento a 400°C; (b): aquecimento a 500°C; (c) após aquecimento de 600°C com ampliação de 600x; (d) após aquecimento de 600°C com ampliação de 1200x.

A Figura 11 traz as micrografias da casca de arroz após aquecimento a diversas temperaturas, através dessas imagens é possível verificar que a medida que a casca vai sendo aquecida a parte orgânica vai sendo consumida dando lugar as cinzas, que em tal trabalho é o principal componente do  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ .

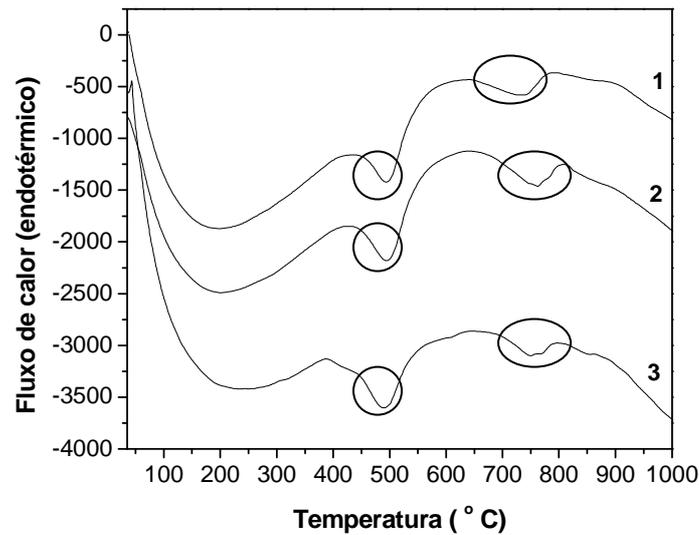
## 5.2 Análise térmica diferencial (DTA)

Inicialmente são apresentados os resultados para a síntese de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  e em seguida os resultados obtidos após a inserção de 5% dos três diferentes óxidos (óxido de cádmio, cobre e zinco). Em todos os casos, as amostras foram selecionadas em três tipos, de acordo com o tamanho das partículas dos materiais: 1) partículas com tamanhos entre 250-150  $\mu\text{m}$ ; 2) partículas com tamanho entre 150 e 106  $\mu\text{m}$ ; e 3) partículas menores que 106  $\mu\text{m}$ . A Tabela 8 resume as características das amostras empregadas. Todos os resultados foram obtidos em triplicata, pelo menos.

**Tabela 8:** Distribuição de tamanho de partículas utilizada na preparação de silicatos de cálcio e silicatos de cálcio dopados

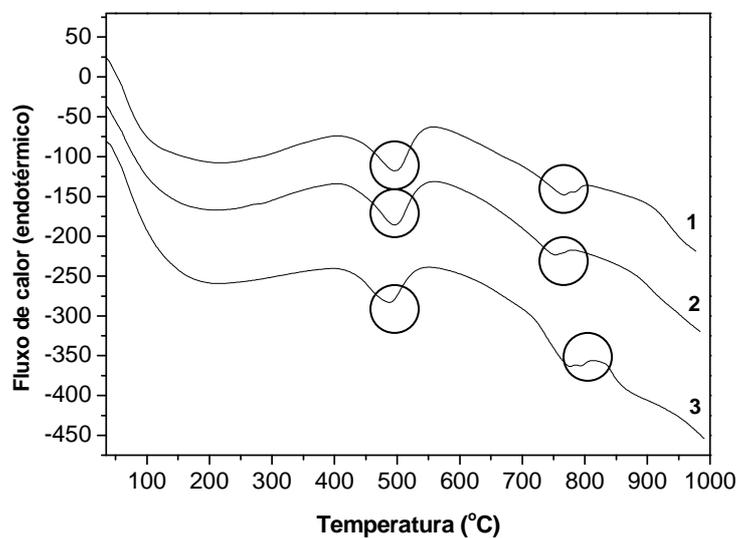
Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	
Amostra 1	250-150
Amostra 2	150-106
Amostra 3	< 106

A figura 12 apresenta os termogramas referentes à amostra “controle”, composta pelo  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Pode-se observar duas bandas referentes a eventos térmicos. A primeira, na região ao redor de 500°C, foi atribuída a processos de desidratação e desidroxilação dos sólidos. Esta atribuição está em concordância com os resultados obtidos por ADAMS (1998) e colaboradores. Podem ser encontrados diversos resultados similares na literatura (MERCURI, 2002; XIE, 2001). O segundo processo, localizado na região ao redor de 750°C, é atribuído à síntese do composto, ou seja, à formação de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . O efeito do tamanho de partícula sobre o processo não é discriminado através desses termogramas. No entanto, como será apresentado a seguir, é possível calcular os valores de entalpia associados a cada processo.

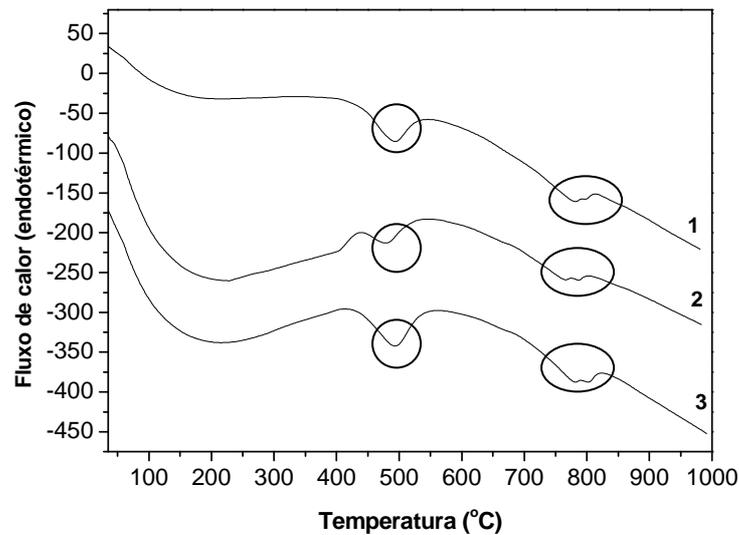


**Figura 12:** Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ : (1) partículas com tamanho entre 250-150  $\mu\text{m}$ ; (2) partículas com tamanho entre 150-106  $\mu\text{m}$ , e (3) partículas com tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$ .

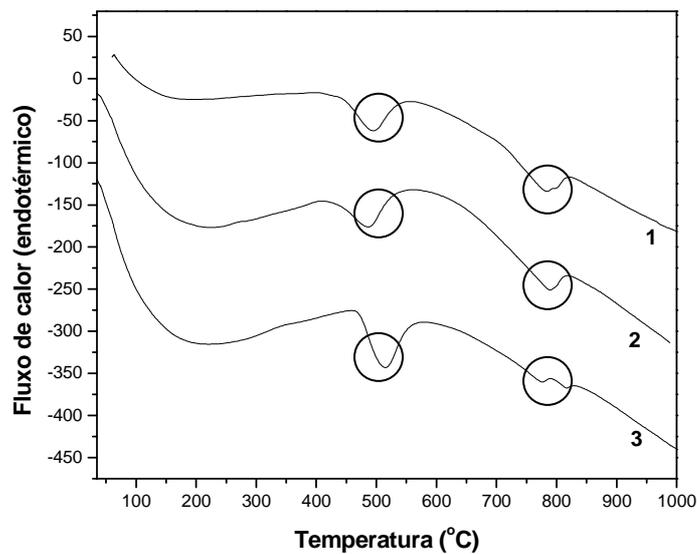
As Figuras 13 a 15 apresentam os termogramas para amostras de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  dopado com 5% de cádmio, 5% de cobre e 5% de zinco.



**Figura 13:** Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  dopadas com 5% cádmio: (1) partículas com tamanho entre 250-150  $\mu\text{m}$ ; (2) partículas com tamanho entre 150-106  $\mu\text{m}$ ; (3) partículas com tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$ .



**Figura 14:** Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  dopadas com 5% cobre: (1) partículas com tamanho entre 250-150  $\mu\text{m}$ ; (2) partículas com tamanho entre 150-106  $\mu\text{m}$ ; (3) partículas com tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$ .



**Figura 15:** Análise térmica diferencial (DTA) para amostras de  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  dopadas com 5% zinco: (1) partículas com tamanho entre 250-150  $\mu\text{m}$ ; (2) partículas com tamanho entre 150-106  $\mu\text{m}$ ; (3) partículas com tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$ .

De modo geral pode-se afirmar que a faixa de temperatura em que os processos descritos ocorrem (desidratação/ desidroxilação e síntese) não foi afetada de maneira significativa. Essa observação é válida tanto no que se refere à inserção dos átomos dopantes, quanto ao tamanho das partículas empregadas.

### 5.2.1 Cálculo de entalpia

A partir dos termogramas apresentados anteriormente foram calculados os valores de entalpia associado aos processos descritos: 1) desidratação/ desidroxilação dos sólidos e 2) síntese dos silicatos. As Tabelas 9 e 10 agrupam os valores de entalpia calculados em função da composição química do material e tamanho das partículas.

**Tabela 9:** Variação de entalpia observada durante a síntese de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: desidratação/ desidroxilação dos sólidos. Processo na região de 500°C.

Amostra	Tamanho de partículas (µm)		
	250-150	150-106	< 106
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	127 ± 9	131 ± 9	144 ± 9
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dopado com 5% cádmio	134 ± 5	138 ± 2	149 ± 4
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dopado com 5% cobre	41 ± 2	105 ± 3	130 ± 2
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dopado com 5% zinco	108 ± 8	124 ± 11	138 ± 10

Pode-se observar que para a maioria dos materiais estudados não se observa diferença significativa entre os valores de variação de entalpia para este processo, quando se considera o erro experimental. A única exceção ocorre para o caso do silicato dopado com 5% de cobre. Neste caso, para partículas maiores (250-150 µm), observou-se um valor muito inferior quando comparado aos demais sistemas.

**Tabela 10:** Variação de entalpia observada durante a síntese de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: processo na região de 800°C

Amostra	Tamanho de partículas (µm)		
	250-150	150-106	< 106
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	89 ± 12	79 ± 9	60 ± 7
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dopado com 5% cádmio	162 ± 7,5	115 ± 6	86 ± 4
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dopado com 5% cobre	46 ± 0,1	41 ± 3,5	30 ± 2
$\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> dopado com 5% zinco	61 ± 8	60 ± 7	22 ± 10

A Tabela 10 indica que para todos os casos, quanto menor o tamanho de partícula utilizado, menor a variação da entalpia envolvida no processo de síntese dos compostos. Estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que processos deste tipo estão diretamente associados à área superficial dos sólidos. Por outro lado, quando se considera o raio iônico dos elementos utilizados, observa-se que existe uma correlação com a variação de entalpia observada durante a síntese. Os raios iônicos dos íons  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$  são respectivamente 0,73, 0,74 e 0,97 Å ( $\text{Zn}^{+2} < \text{Cu}^{+2} < \text{Cd}^{+2}$ ). Quando se considera, por exemplo, os valores de entalpia para partículas com tamanho menor que 106 µm, a mesma tendência é observada. Estes resultados sugerem que quanto menor o raio iônico mais fácil a “acomodação” do elemento no interior da estrutura cristalina do silicato.

### 5.3 Análises por FTIR

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para acompanhar a extensão das reações químicas envolvidas neste trabalho. As amostras foram tratadas com diversas temperaturas e analisadas por FTIR.

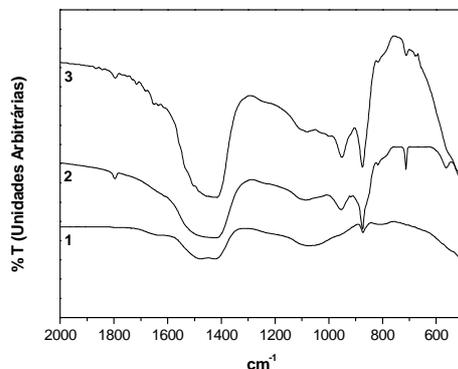
Qualquer ligação entre dois átomos vibra movendo os átomos na direção de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de estiramento, a frequência com que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações. Neste trabalho foi realizado o monitoramento de duas regiões específicas: 1) a banda localizada a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento Ca-O; 2) os picos localizados nas regiões de  $900$  e  $100\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento Si-O, indicando a formação dos picos relativos ao silicato de cálcio.

Após o tratamento no banho de ultra-som é obtido um silicato intermediário cuja relação Ca/Si é aproximadamente 1,6, indicando que ainda não foi obtido o silicato esperado. Nestas condições, juntamente com o silicato intermediário, obtém-se o excesso de hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente.

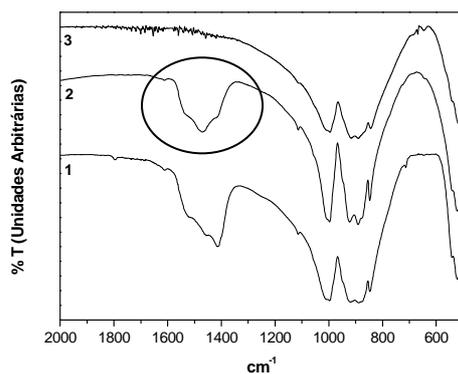
A síntese destes silicatos é obtida pelo aquecimento da mistura reacional dos sólidos. Em primeiro lugar ocorre a transformação do hidróxido de cálcio em óxido de cálcio. Para que a síntese seja completa (ou seja, obtenha-se um silicato com relação Ca/Si =2), o óxido de cálcio deve “entrar” na estrutura do silicato. Desta forma, a presença do óxido de cálcio (observado pela banda localizada a  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), pode ser utilizada para medir a extensão da reação. Considera-se que a área desta banda é proporcional à quantidade de óxido de cálcio, ou seja, quanto maior a área, menor a extensão da reação. Essa análise permite avaliar o processo de forma semi-quantitativa. A seguir são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para os silicatos e silicatos dopados desenvolvidos neste trabalho.

### 5.3.1 Amostras de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

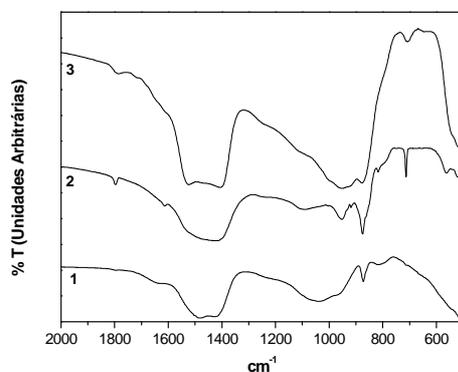
*Partículas com tamanho entre 250-150  $\mu$ m*



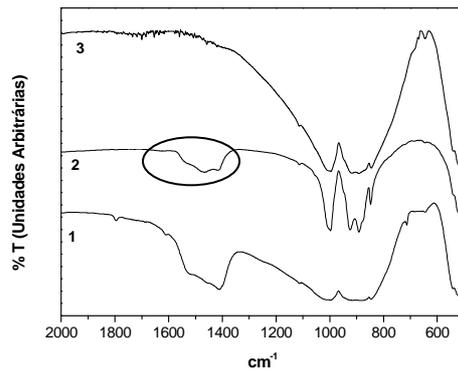
**Figura 16:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C, e (3) após aquecimento a 600°C.



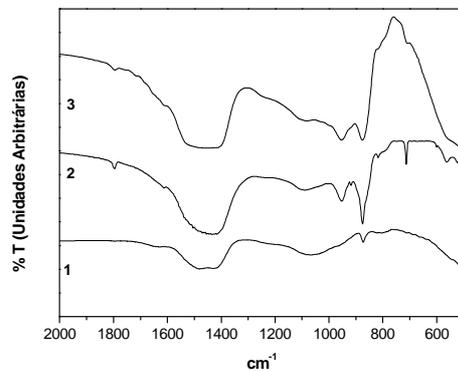
**Figura 17:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.  
*Partículas com tamanho entre 150-106  $\mu$ m*



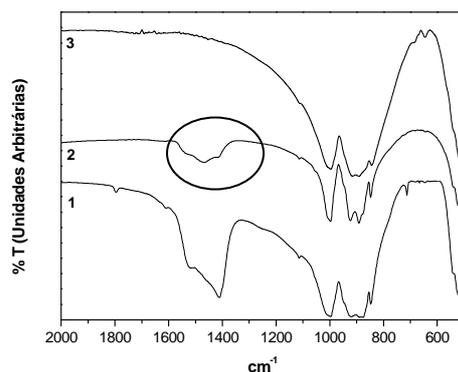
**Figura 18:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.



**Figura 19:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.  
*Partículas com tamanho inferior a 106 μm*



**Figura 20:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.



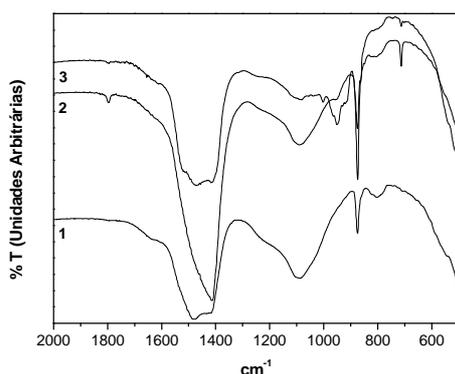
**Figura 21:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

Pode-se observar que após o aquecimento das amostras a 800°C, independentemente do tamanho das partículas, existe a presença de óxido de cálcio

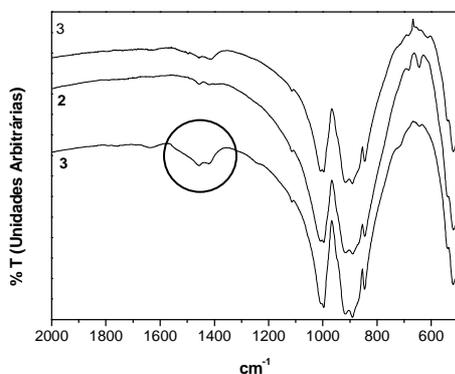
residual, indicando que a síntese não foi completa a esta temperatura. Por outro lado, em todos os casos, o aquecimento a 1000°C origina os silicatos de cálcio com estequiometria Ca/Si = 2.

### 5.3.2 Amostras de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> contendo cádmio

*Partículas com tamanho entre 250-150  $\mu$ m*



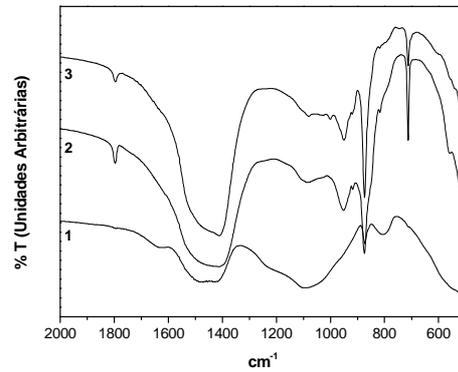
**Figura 22:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.



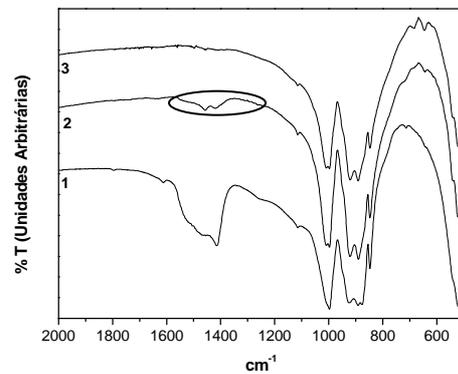
**Figura 23:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

Observa-se que após aquecimento a 800°C resta apenas uma quantidade residual de óxido de cálcio.

*Partículas com tamanho entre 150-106  $\mu\text{m}$*



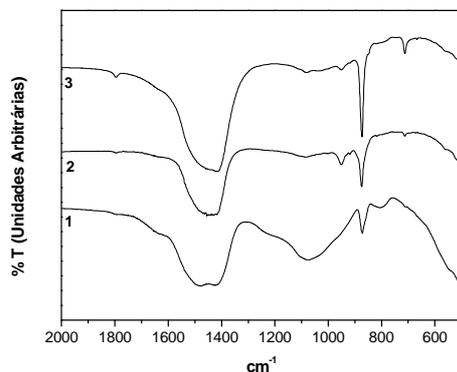
**Figura 24:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.



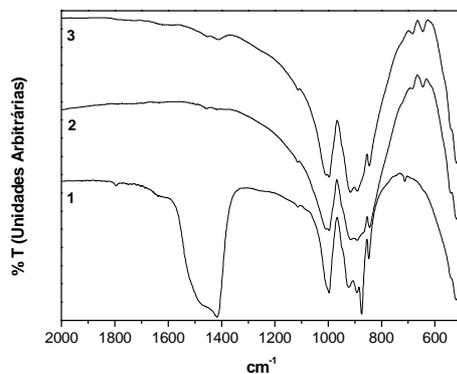
**Figura 25:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

Novamente as amostras tiveram um comportamento semelhante ao anteriormente descrito, independentemente do tamanho de suas partículas.

**Partículas com tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$**



**Figura 26:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.

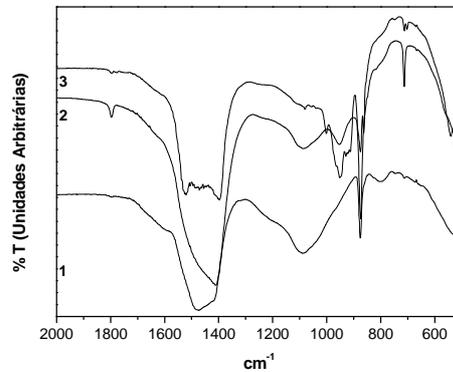


**Figura 27:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cádmio: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

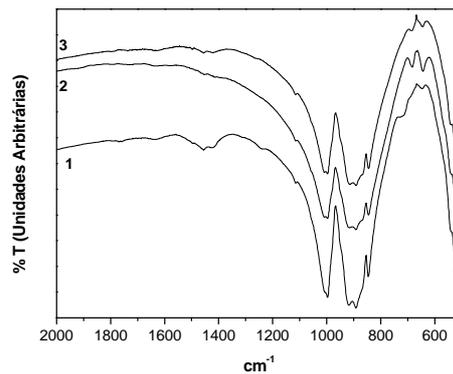
Para os silicatos dopados com cádmio, observou-se mais claramente o efeito do tamanho das partículas sobre a extensão da síntese. Quando o tamanho das partículas encontra-se entre 250 a 150  $\mu\text{m}$  ou entre 150 a 105  $\mu\text{m}$ , o processo não é completo após aquecimento a 800°C. Observa-se a presença de óxido de cálcio residual. Por outro lado, para partículas menores que 106  $\mu\text{m}$ , tratadas sob as mesmas condições, os silicatos são formados quantitativamente.

### 5.3.3 Amostras de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> contendo cobre

*Partículas com tamanho entre 250-150  $\mu$ m*



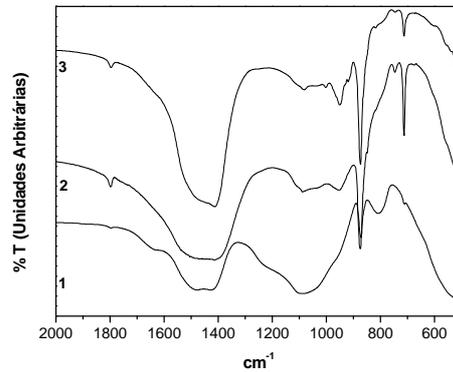
**Figura 28:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.



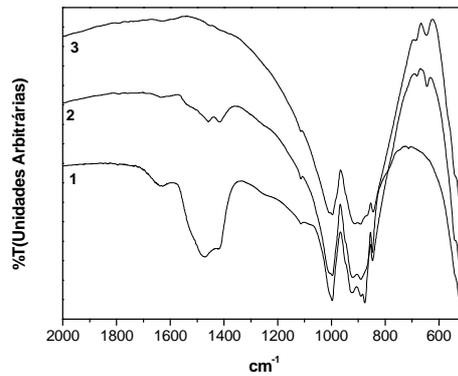
**Figura 29:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento a 1000°C.

As Figuras 28 e 29 indicam que a síntese do silicato dopado com 5% de cobre ocorre completamente após aquecimento de 800°C.

**Partículas com tamanho entre 150-106  $\mu\text{m}$**

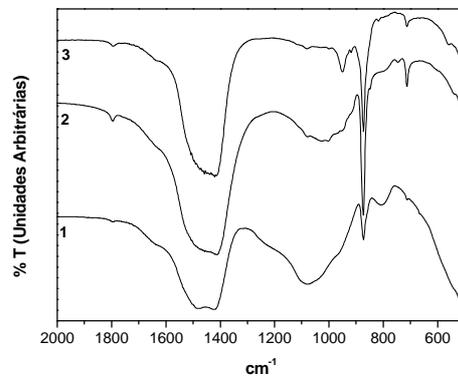


**Figura 30:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.

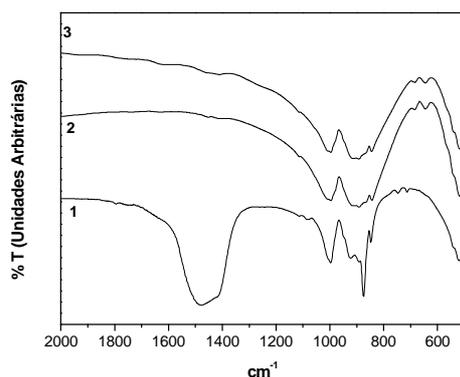


**Figura 31:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

**Partículas com tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$**



**Figura 32:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.

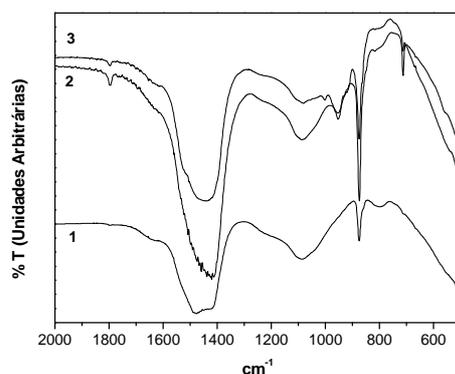


**Figura 33:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de cobre: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

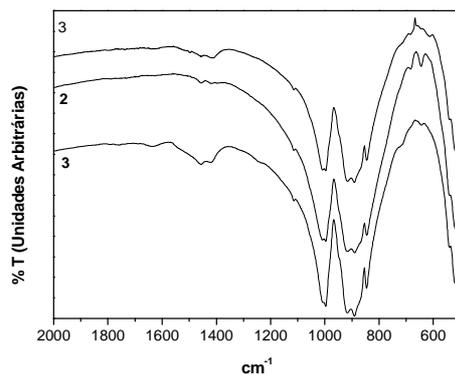
Os resultados obtidos para os silicatos dopados com 5% de cobre demonstram que após aquecimento a 800°C partículas com tamanho entre 250 a 150  $\mu\text{m}$  e menores que 106  $\mu\text{m}$  formam o silicato, fato que não ocorre para partículas entre 150 a 106  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.4 Amostra de $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ contendo zinco

*Partículas com tamanho entre 250-150  $\mu\text{m}$*



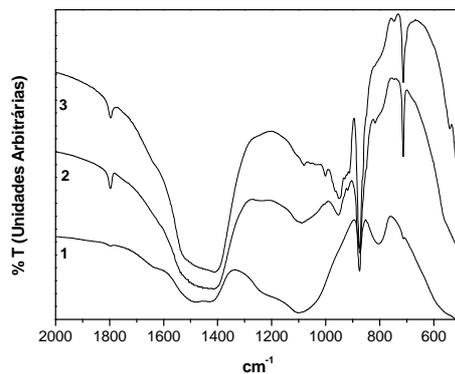
**Figura 34:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.



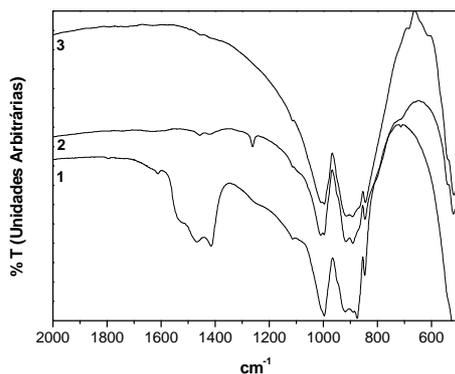
**Figura 35:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

As amostras preparadas com adição de zinco, utilizando-se tamanho de partículas entre 250-150  $\mu\text{m}$  (figuras 34 e 35) foram sintetizadas após aquecimento a 800°C.

***Partículas com tamanho entre 150-106  $\mu\text{m}$***



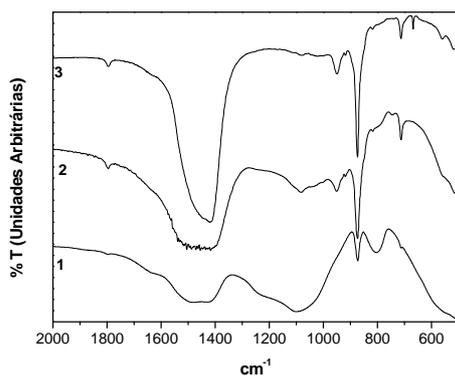
**Figura 36:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.



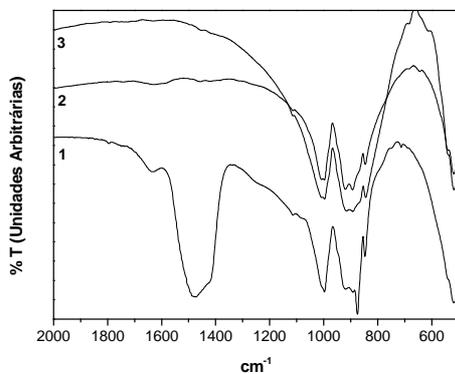
**Figura 37:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

As Figuras 36 e 37 indicam que após 800°C, os silicatos são obtidos quando a faixa de tamanho de partículas situa-se entre 106-150  $\mu\text{m}$ .

***Partículas com tamanho inferior a 106  $\mu\text{m}$***



**Figura 38:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) sem aquecimento, (2) após aquecimento a 500°C e (3) após aquecimento a 600°C.

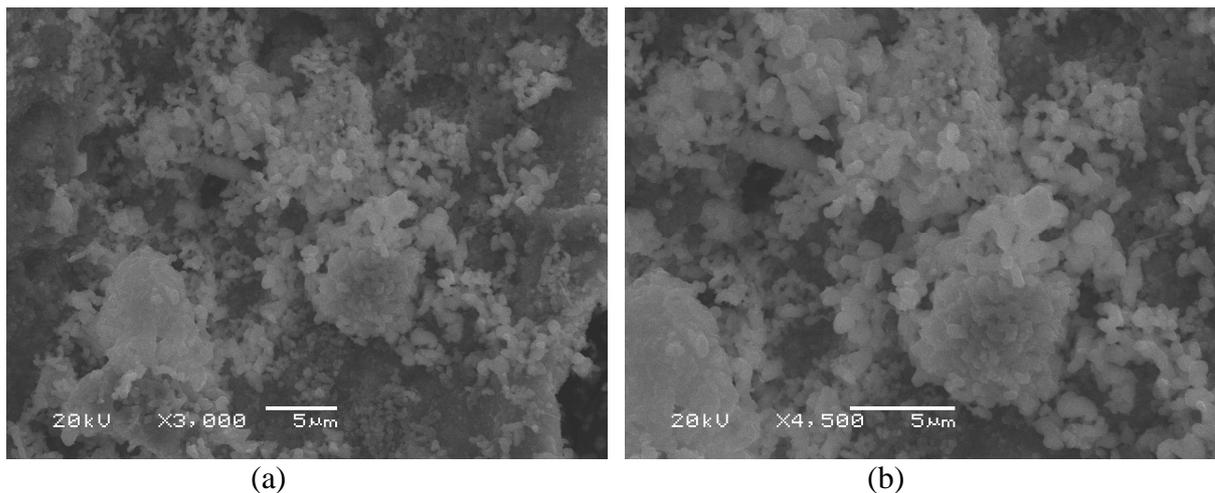


**Figura 39:** Espectros de infravermelho para amostras de silicato intermediário com adição de 5% de zinco: (1) após aquecimento a 700°C, (2) após aquecimento a 800°C e (3) após aquecimento 1000°C.

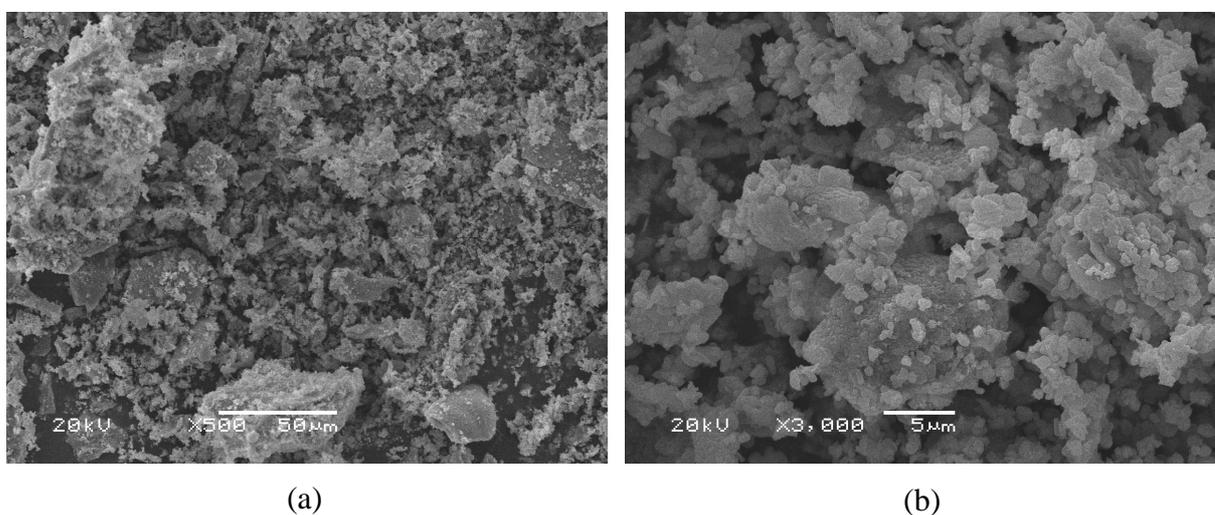
Quando zinco é utilizado como dopante observou-se que após aquecimento a 800°C, que o processo sintético é praticamente completo, independentemente do tamanho das partículas. Pode-se observar em alguns casos, um pequeno resíduo de óxido de cálcio.

## 5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectro de energia dispersiva (EDS)

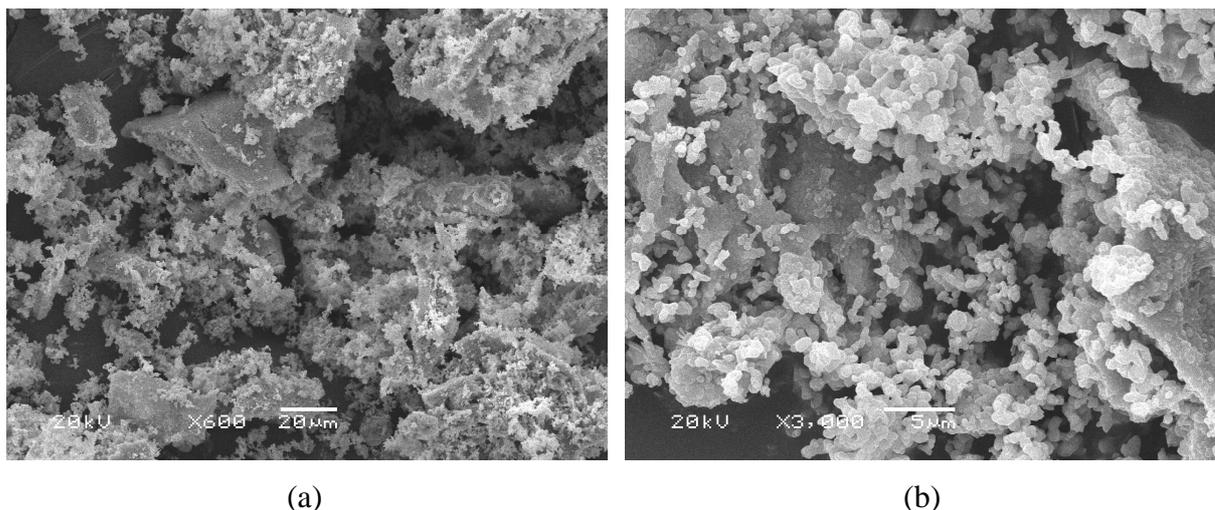
Inicialmente foram obtidas micrografias com o objetivo de caracterizar morfológicamente os materiais obtidos. As micrografias eletrônicas para cobre, zinco e cádmio são apresentadas nas Figuras 40-42.



**Figura 40:** Micrografias eletrônicas de varredura para silicatos de cobre dopados com 2% de cádmio (a) aumento de 3.000x (b) aumento de 4.500x



**Figura 41:** Micrografias eletrônicas de varredura para silicatos de cobre dopados com 2% de zinco (a) aumento de 500x (b) aumento de 300x.



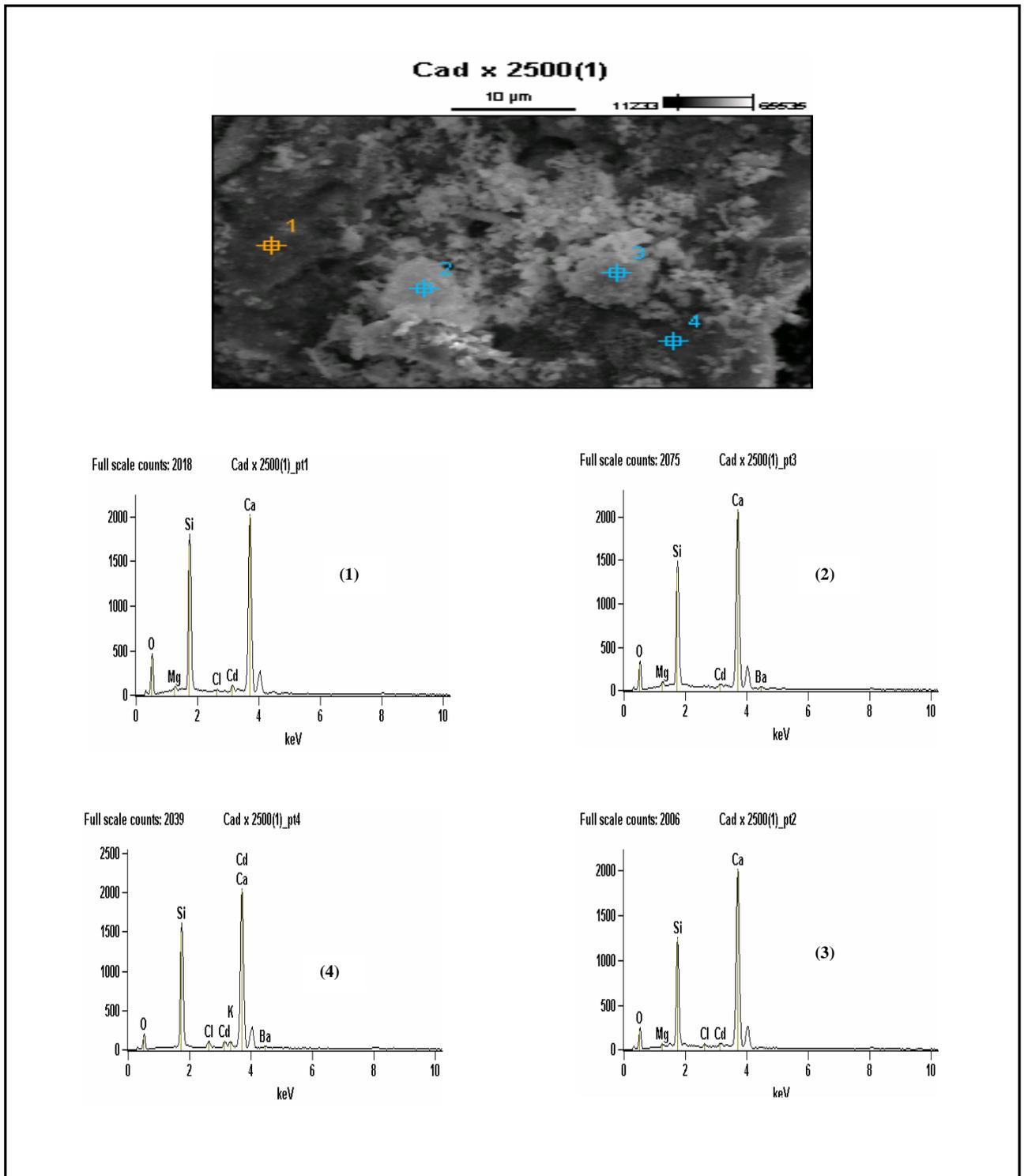
**Figura 42:** Micrografias eletrônicas de varredura para silicatos de cobre dopados com 2% de cádmio (a) aumento de 600x (b) aumento de 3000x.

Em todos os casos observa-se a presença de estruturas menores depositadas sobre partículas do silicato de cálcio. Estruturas similares podem ser encontradas na literatura (KIM, 2004). Os silicatos dopados com cádmio, zinco e cobre, foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada à microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram preparadas com a inserção de 2% dos respectivos óxidos. Na maioria dos estudos anteriores realizados neste trabalho, foram preparadas amostras contendo 5% de cada óxido. Neste caso optou-se por preparar silicatos dopados com concentração inferior com o objetivo de avaliar a sensibilidade e reprodutibilidade das preparações em laboratório.

Em todos os casos, foram analisadas pelo menos quatro regiões distintas de cada amostra. A seguir são apresentados os resultados das análises para cada material. Em todos os casos, as análises foram realizadas após síntese dos silicatos a 800°C durante 3 horas.

#### ***Amostras de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dopadas com 2% de cádmio***

A Figura 43 apresenta a micrografia eletrônica de varredura para uma amostra sintetizada a 800°C e dopada com cádmio, juntamente com os espectros de EDS individuais de cada região analisada.



**Figura 43:** Micrografia eletrônica de varredura e caracterização por EDS para a amostra dopada com cádmio.

Na Figura 43 é possível verificar que óxido de cádmio após aquecimento acaba sendo introduzido na estrutura do silicato, as tabelas 11 a 14 apresentam os valores obtidos dos espectros de EDS para cada região específica.

**Tabela 11:** Contagens da rede.

	O	Mg	Si	Cl	K	Ca	Cd	Ba
<b>Cad x 2500(1)_pt1</b>	2577	412	15569	304	—	25199	1243	—
<b>Cad x 2500(1)_pt2</b>	1402	252	10332	368	—	25413	751	—
<b>Cad x 2500(1)_pt3</b>	1945	525	12853	—	—	26008	968	589
<b>Cad x 2500(1)_pt4</b>	1069	—	13865	765	587	25599	1339	776

**Tabela 12:** Porcentagem em Peso.

	O	Mg	Si	Cl	K	Ca	Cd	Ba
<b>Cad x 2500(1)_pt1</b>	46.31	0.60	15.12	0.38	—	35.13	2.46	—
<b>Cad x 2500(1)_pt2</b>	38.87	0.48	12.93	0.57	—	45.27	1.88	—
<b>Cad x 2500(1)_pt3</b>	41.39	0.86	14.01	—	—	39.60	2.09	2.06
<b>Cad x 2500(1)_pt4</b>	29.93	—	16.90	1.18	0.87	44.67	3.30	3.14

**Tabela 13:** Porcentagem em relação a átomos.

	O	Mg	Si	Cl	K	Ca	Cd	Ba
<b>Cad x 2500(1)_pt1</b>	66.29	0.57	12.33	0.24	—	20.07	0.50	—
<b>Cad x 2500(1)_pt2</b>	59.67	0.48	11.31	0.40	—	27.73	0.41	—
<b>Cad x 2500(1)_pt3</b>	62.45	0.85	12.04	—	—	23.85	0.45	0.36
<b>Cad x 2500(1)_pt4</b>	50.62	—	16.29	0.90	0.60	30.17	0.80	0.62

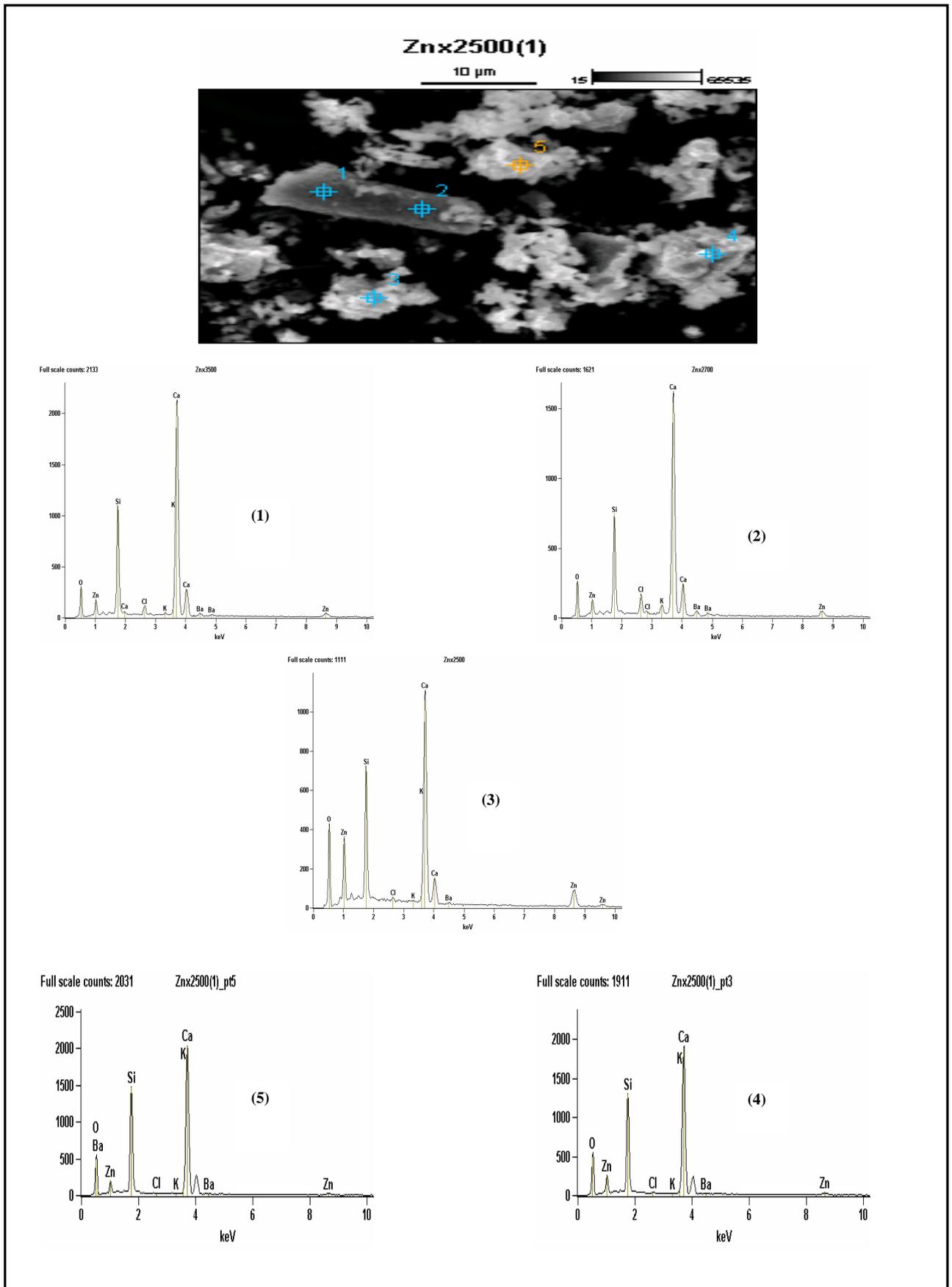
**Tabela 14:** Porcentagem de Composição.

	O	Mg	Si	Cl	K	Ca	Cd	Ba
<b>Cad x 2500(1)_pt1</b>	46.31	0.60	15.12	0.38	—	35.13	2.46	—
<b>Cad x 2500(1)_pt2</b>	38.87	0.48	12.93	0.57	—	45.27	1.88	—
<b>Cad x 2500(1)_pt3</b>	41.39	0.86	14.01	—	—	39.60	2.09	2.06
<b>Cad x 2500(1)_pt4</b>	29.93	—	16.90	1.18	0.87	44.67	3.30	3.14

Como a análise foi realizada em pequenas regiões constatou-se a presença de elementos como, magnésio, cloro e potássio em quantidades inferiores a 1,2%. Em todas as regiões analisadas a quantidade de cádmio foi mantida mesmo após aquecimento.

#### *Amostras de $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dopadas com 2% de zinco*

A Figura 44 apresenta a micrografia eletrônica de varredura para uma amostra sintetizada a 800°C e dopada com zinco juntamente com alguns espectros de EDS.



**Figura 44:** Micrografia eletrônica de varredura e caracterização por EDS para a amostra dopada com zinco.

As tabelas 15 a 18 demonstram os valores obtidos nas cinco regiões analisadas representadas na figura 44.

**Tabela 15:** Contagens da rede.

	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Zn</b>	<b>Ba</b>
<b>Znx2500(1)_pt1</b>	2811	13985	246	99	28490	134	160
<b>Znx2500(1)_pt2</b>	268	7998	367	56	29149	188	331
<b>Znx2500(1)_pt3</b>	3433	11207	223	76	23552	690	364
<b>Znx2500(1)_pt4</b>	2740	12862	481	462	25685	129	73
<b>Znx2500(1)_pt5</b>	3358	12233	39	17	25593	404	28

**Tabela 16:** Porcentagem em peso.

	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Zn</b>	<b>Ba</b>
<b>Znx2500(1)_pt1</b>	47.66	13.06	0.29	0.10	37.64	0.76	0.48
<b>Znx2500(1)_pt2</b>	13.48	13.44	0.75	0.11	68.39	1.89	1.94
<b>Znx2500(1)_pt3</b>	51.58	11.19	0.27	0.09	31.80	3.96	1.11
<b>Znx2500(1)_pt4</b>	48.70	12.80	0.60	0.56	36.33	0.78	0.24
<b>Znx2500(1)_pt5</b>	51.93	11.70	0.05	0.02	33.93	2.29	0.09

**Tabela 17:** Porcentagem em relação a átomos.

	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Zn</b>	<b>Ba</b>
<b>Znx2500(1)_pt1</b>	67.57	10.55	0.18	0.06	21.30	0.26	0.08
<b>Znx2500(1)_pt2</b>	27.23	15.46	0.69	0.09	55.14	0.93	0.46
<b>Znx2500(1)_pt3</b>	71.73	8.87	0.17	0.05	17.66	1.35	0.18
<b>Znx2500(1)_pt4</b>	68.39	10.24	0.38	0.32	20.36	0.27	0.04
<b>Znx2500(1)_pt5</b>	71.39	9.16	0.03	0.01	18.62	0.77	0.01

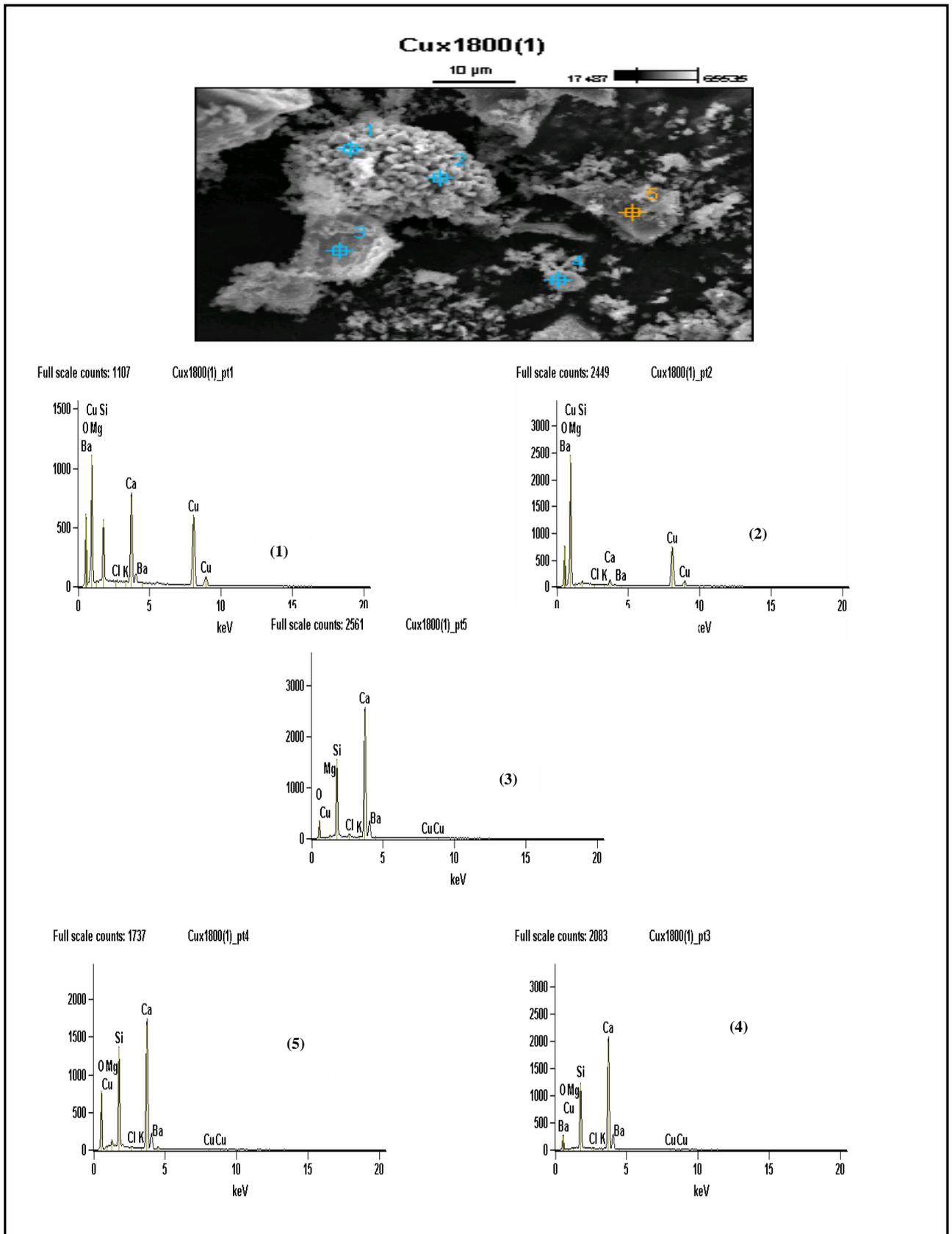
**Tabela 18:** Porcentagem de Composição.

	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Zn</b>	<b>Ba</b>
<b>Znx2500(1)_pt1</b>	47.66	13.06	0.29	0.10	37.64	0.76	0.48
<b>Znx2500(1)_pt2</b>	13.48	13.44	0.75	0.11	68.39	1.89	1.94
<b>Znx2500(1)_pt3</b>	51.58	11.19	0.27	0.09	31.80	3.96	1.11
<b>Znx2500(1)_pt4</b>	48.70	12.80	0.60	0.56	36.33	0.78	0.24
<b>Znx2500(1)_pt5</b>	51.93	11.70	0.05	0.02	33.93	2.29	0.09

Novamente a quantidade de oxigênio (teor entre 13,48% a 51,93%) e de cálcio (teor entre 31,80% a 68,39%) foi mantida, devido a quantidade de oxido de cálcio utilizado na síntese.

***Amostras de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dopadas com 2% de cobre***

A Figura 45 apresenta a micrografia eletrônica de varredura para uma amostra sintetizada a 800°C e dopada com cobre juntamente com seus espectros de EDS individualmente analisados.



**Figura 45:** Micrografia eletrônica de varredura e caracterização por EDS para a amostra dopada com cobre.

As tabelas 19 a 22 demonstram os valores obtidos nas cinco regiões analisadas representadas na figura 45.

**Tabela 19: Contagens da rede.**

	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>
<b>Cux1800(1)_pt1</b>	3757	153	4364	101	70	9450	10150	0
<b>Cux1800(1)_pt2</b>	4665	7	447	0	0	1428	12747	145
<b>Cux1800(1)_pt3</b>	1652	130	10494	113	57	26341	120	123
<b>Cux1800(1)_pt4</b>	4700	501	11358	170	92	21602	84	519
<b>Cux1800(1)_pt5</b>	2132	119	13188	781	176	32072	82	491

**Tabela 20: Porcentagem em peso.**

	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>
<b>Cux1800(1)_pt1</b>	36.83	0.37	5.92	0.13	0.09	13.05	43.60	0.00
<b>Cux1800(1)_pt2</b>	35.43	0.02	0.78	0.00	0.00	2.24	61.08	0.44
<b>Cux1800(1)_pt3</b>	41.12	0.23	12.58	0.17	0.08	44.65	0.67	0.49
<b>Cux1800(1)_pt4</b>	58.82	0.70	10.56	0.19	0.10	27.77	0.36	1.49
<b>Cux1800(1)_pt5</b>	41.13	0.17	12.55	0.92	0.20	43.12	0.36	1.54

**Tabela 21: Porcentagem em relação a átomos.**

	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>
<b>Cux1800(1)_pt1</b>	64.92	0.43	5.94	0.11	0.06	9.18	19.35	0.00
<b>Cux1800(1)_pt2</b>	67.85	0.03	0.85	0.00	0.00	1.71	29.45	0.10
<b>Cux1800(1)_pt3</b>	61.74	0.23	10.76	0.11	0.05	26.76	0.25	0.09
<b>Cux1800(1)_pt4</b>	76.61	0.60	7.83	0.11	0.05	14.44	0.12	0.23
<b>Cux1800(1)_pt5</b>	61.96	0.17	10.77	0.63	0.12	25.94	0.14	0.27

**Tabela 22:** Porcentagem de Composição.

	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Cu</b>	<b>Ba</b>
<b>Cux1800(1)_pt1</b>	36.83	0.37	5.92	0.13	0.09	13.05	43.60	0.00
<b>Cux1800(1)_pt2</b>	35.43	0.02	0.78	0.00	0.00	2.24	61.08	0.44
<b>Cux1800(1)_pt3</b>	41.12	0.23	12.58	0.17	0.08	44.65	0.67	0.49
<b>Cux1800(1)_pt4</b>	58.82	0.70	10.56	0.19	0.10	27.77	0.36	1.49
<b>Cux1800(1)_pt5</b>	41.13	0.17	12.55	0.92	0.20	43.12	0.36	1.54

Os valores obtidos por espectros de EDS indicam que a quantidade de cobre na estrutura após aquecimento é mantida, evidenciando que é possível a inserção desse tal óxido na estrutura do silicato.

**Tabela 23:** Comparação entre as concentrações teóricas e experimentais dos silicatos de cálcio dopados com cádmio, cobre e zinco, em concentrações de 2%.

<b>Elemento</b>	<b>Cádmio 2%</b>		<b>Cobre 2%</b>		<b>Zinco 2%</b>	
	<b>Teórico</b>	<b>Experimental</b>	<b>Teórico</b>	<b>Experimental</b>	<b>Teórico</b>	<b>Experimental</b>
<i>Cd</i>	2.5	2.4±0.54	—	—	—	—
<i>Cu</i>	—	—	1.4	0.9 ± 0.4	—	—
<i>Zn</i>	—	—	—	—	1.2	0.84 ± 0.2
<b>Si</b>	15.6	14.7 ± 1.47	15.9	12.3 ± 1.77	15.9	10.7 ± 4.84
<b>O</b>	35.6	3.91 ± 5.94	36.1	47.5 ± 2.05	36.2	34.9 ± 5.1
<b>Ca</b>	42.8	41.2 ± 4.12	43.5	36.4 ± 2.97	43.5	41.7 ± 10.1
<b>Outros</b>	3.5	4.2 ± 0.39	3.1	2.5 ± 0.36	3.2	2.9 ± 2.5

Os resultados obtidos por EDS mostram que é possível a inserção dos diversos óxidos estudados na estrutura do silicato de cálcio. Em especial, os valores obtidos experimentalmente (Tabela 23) apresentam muito boa concordância com os valores teóricos. A maior discrepância observada ocorreu para a amostra contendo 2% de cádmio, para os valores de oxigênio e cálcio. Esta discrepância pode ser explicada por um processo de carbonatação do material.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos estudos realizados pode-se concluir que:

1. Foi possível a obtenção de sílica a partir da queima da casca de arroz a 600°C livre de impurezas após lavagem para a produção de silicatos de cálcio.

2. A introdução dos óxidos de cobre, cádmio e zinco na estrutura do  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> é viável, após aquecimento de 800°C.

3. A temperatura para que a síntese ocorra pode ser considerada baixa quando comparada ao processo comercial atual, que é de aproximadamente 1500°C, a viabilidade de tal processo vem a colaborar com o meio ambiente já que nele é utilizada uma quantidade pequena de energia, além da possível utilização de diversos materiais, minimizando o impacto que os mesmos possam a vir causar.

4. A introdução de tais materiais é inovadora uma vez que esses metais são introduzidos no cimento apenas fisicamente, ou seja, com o passar do tempo em função da corrosão de tal material ocorre o desprendimento desses metais pesados, fato que também irá ocorrer com os cimentos utilizando a introdução desses metais a partir de processos químicos porém o tempo para que isso ocorra será bem mais demorado uma vez que esses metais acabam fazendo parte da estrutura química do material, minimizando o descartes desses compostos diretamente ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, J.; DOLLIMORE, D. and GRIFFITHS, D. L. Thermal analytical investigation of unaltered  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in dated mortars and plasters. **Thermochemica Acta**, n. 324, p. 67-76, 1998.

AMARAL, A. J. R. Foto-interpretação e mapeamento geológico do Projeto Gipsita do Araripe. **Relatório Técnico**, n.7946, p.18, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 5733/91**. Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 6118**. Projeto e execução de obras de concreto armado. Rio de Janeiro, 1980.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Guia básico de utilização do cimento Portland, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 11578/91**. Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 5732/91**. Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 5735/91**. Cimento Portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 5736/91**. Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 5737/92**. Cimentos resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.

BASÍLIO, F. A. Cimento Portland para barragens. **Colóquio Paraguai Brasileiro sobre tecnologia do concreto – massa**. Assunción Paraguay, 1974.

BASILIO, F. A. **Cimento Portland**. Estudo Técnico, V. 5, 1983.

BOETENG, A. A.; SKEET, D. A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana experience. **Cement and Concret Research**, V. 20, p. 795-802, 1990.

BURGER, D. and LUDWIG, U. Synthesis of Calcium Silicates at Low Temperature and Influences on Their Reactivity. **8th International Congress on Cement Chemistry**, p. 372-378, 1989.

**Centro de ensino e pesquisa aplicada –CEPA**. Disponível em <[www.cepa.if.usp.br](http://www.cepa.if.usp.br)> Acesso em: 5 de junho de 2006.

CHATTERJEE, A. K. Future technological options: Part II. **Cement concrete research**, V. 26, p.1227-1237, 1996.

CHATTERJEE, A. K. High belite cements-present status and future technological options: Part I. **Cement concrete research**, V. 26, p. 1213-1225, 1996.

D'AFONSSÊCA, S. P. Um estudo sobre a constituição de antigas argamassas de cal. **Dissertação de mestrado Faculdade de Arquitetura**, Universidade Federal da Bahia, p. 227 1992.

DELLA, M. and ROY, S. O. Preparation of very reactive  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  powder. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 66, p. 178-180, 1977.

DELLA, V. P.; KUHN, I. and HOTZA, D. Caracterização de Cinza de Casca de Arroz Para Uso Como Matéria-prima na Fabricação de Refratários de Sílica. **Química Nova**, V. 24, n. 6, p. 778-782, 2001.

DOLLIMORE, D.; LEREDKANCHANAPORN, S.; GUPTA, J. D. and NIPPANI, S. An examination of recycled Portland cement concrete rich in dolomite and low in calcite obtained from various locations in Ohio. **Thermochemica Acta**, n. 367, p. 311-319, 2001.

DOUGLAS, C. and MACLAREN, M. A. W. Cement: Its chemistry and properties. **Journal of Chemical Education**, V.80, 2003.

ECKERT, J. O.; HOUSTON, C. C. H.; GERSTEN, B. L.; LENCKA, M. M. and RIMAN, R. E., Recent Advances in Phosphate Chemically Bonded Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 79, n. 11, p. 2929 1996.

ERNST, W.G. *Minerais e rochas*. Ed. **Edgard Blücher**, p. 162, 1971.

FENG, S. and XU, R., New materials in Hydrothermal Synthesis, **Acc. Chem. Res.**, V. 34, p. 239-247 2001.

FUKUDA, K.; MAKI, I. and ADACHI, K., Structure Change of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  Solid Solution with Ba Concentration, **Journal of the American Ceramic Society**, V.75, n. 4, p. 884-888, 1992.

FUKUDA, K.; MAKI, I.; ITO, S.; YOSHIDA, H. and AOKI, K. Structure and microtexture changes in phosphorous-bearing  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, V.77, n. 10, p. 2615-19, 1994.

FUKUDA, K.; MAKI, I. and ITO, S., Thermal Hysteresis for the  $\alpha'_L \leftrightarrow \beta$  Transformation in Strontium Oxide-Doped Dicalcium Silicates, **Journal of the American Ceramic Society**, V.79, n. 11, p.2969-2970, 1996.

FUKUDA, K.; MAKI, I.; TOYOTA, K. and ITO, S. Kinetics of the  $\beta$ -to-  $\beta'$  Polymorphic Phase Transition of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  Solid Solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 76, n. 7, p. 1821-18249, 1993.

FUKUDA, K.; TAKEDA, A. and YOSHIDA, H., Remelting Reaction of  $\alpha$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  Solid Solution Confirmed in  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  Pseudobinary System, **Cement and concrete research**, V. 31, p. 1185-1189, 2001.

GEORGESCU, M.; TIPAN, J.; BANDANOIU, A.; CRISAN, D. and DRAGAN, I. Highly reactive dicalcium silicate synthesised by hydrothermal processing. **Cement S Concrete Composites**. V. 22, p. 315-319, 2000.

GRAUER, A. e KAWANO, M. Disponível em: <[www.bolsafiep.com.br](http://www.bolsafiep.com.br)> **Boletim Informativo da Bolsa de Reciclagem**, n. 5, 2001.

GUEDERT, L. O. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da cinza de casca do arroz como material pozolânico**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1989.

GUERRERO, A.; GOÑI, S. and MACIAS, A. Durability of new ash-belite cement mortars in sulfated and chloride medium. **Cement and concrete research**, V. 30, p. 1231-1238, 2000.

GUIMARÃES, J. E. P. A Cal Fundamentos e aplicações na engenharia civil. Editora. Pini, V.1, 1997.

HOUSTON, D. F. Rice Hulls, Rice Chemistry and Technology. **American Association of Several Chemistry**, p. 301-352, 1972.

ILER, R. K. The Chemistry of Silica and Silicates. **Plenum Press**, 1979.

**INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE.**  
Disponível em: <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>. Acesso em: 12 de novembro de 2006.

ISHIDA, H.; MABUSHI, K.; SASAKI, K. and MITSUDA, T. Low-Temperature Synthesis of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> from Hillebrandite. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 75, n. 9, p.2427-2432, 1994.

JONG, C. C.; WALTRAUD, M.; KRIVEN and FRANCIS J.Y. Physical Stabilization of the  $\beta$   $\gamma$ , Transformation in Dicalcium Silicate. **Journal of the American Society**, V. 75, p. 1621-1626, 1992.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A. and SHULTZ, J. A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash. **Bioresource Technology**, V. 73, p. 257-262, 2000.

KALOUSEK, G. L.; LOGIUDICE, J. S. and DODSON, V. H. Studies on the Lime-Rich Solid Phases in the System Lime-Silica-Water. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 37, n 1, p. 7-13, 1954.

KATYAT, N. K.; AHLUWALIA, S. C. and PARKASH, R. Effect of TiO<sub>2</sub> on the hydration of tricalcium silicate. **Cement and concrete research**, V. 29, p. 1851-1855, 1999.

KIM, Y. J.; NETTLESHIP, I. and KRIVEN, W. M. Phase Transformation in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 75, n. 9, p. 2407-2419, 1992.

KIM, Y.; NETTLESHIP, I. and KRIVEN, W. M. Phase Transformation in Dicalcium Silicate: III, TEM Studies of Cristallography, Microstructure and Mechanisms. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 75, n. 9, p. 2407-2419, 1994.

KIM, Y and HONG, H. S. Influence of minor Ions on the Stability and Hydration rates of Dicalcium Silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 87, n. 5, p. 900-905, 2004.

KURDOWSKI, W.; DUSZAK, S. and TRYBALSKA, B. Belite produced by means of low-temperature synthesis. **Cement and Concrete Research**, V. 27, n 1, p. 51-62, 1997.

KURDOWSKI, W.; GEORGE, C. M. and SORRENTINO, F. P. Special Cements. **8th International Congress on Cement Chemistry**, p. 292-318, 1989.

KURTIS, K. E. and RODRIGUES, F. A. Early age hydration of rice hull ash cement examined by transmission soft X-ray microscopy. **Cement and concrete research**, p. 509-515, 2003.

LIU, B. and ZENG, H. C., Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm, **Journal of the American Ceramic Society**, V.125, n. 15, p. 4430-4431, 2003.

LOCHER, F. W. Low Energy Clinquer Formation. **8th International Congress on Cement Chemistry**, p. 3-14, 1989.

MAKI, I.; FUKUDA, T.; YOSHIDA, H. and ITO, S., Formation of Belite Cluster from Quartz Grains in Portland Cement Clinker, **Cement and concrete research**, V.25, n.4, 835-840, 1995.

MARTINS, A.; RAMOS, S.; JORGE, M.; MADI, F. e GUSTAVO, C. M. **Cimento Potland, fabricação e características**. 2004.

MATKOVIC, B.; POPOVIC, S. and GRZETA, B. Phases in the  $Ba_2SiO_4 - Ca_2SiO_4$ . **Journal of the American Ceramic Society**, V. 69, p. 132-134, 1986.

MEHTA, P. K. Rice Husk Ash: Advances in Concrete Technology. **A Unique Supplementary Cementing Material**. p. 407-431, 1992.

MERCURI, L. P.; MATOS, J. R. and JARONIEC, M. Thermogravimetric estimation of adsorptions properties of europium-incorporated MCM-41 materials. **Thermochimica Acta**, n. 383, p. 79-85, 2002.

NETTLESHIP, I.; SLAVICK, K. G.; JOONG Y. K. and KRIVENriver, W., M. Phase transformation in dicalcium silicate: I, fabrication and phase stability of fine-grained  $\beta$  phase. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 75, p. 2400-2406, 1992.

NETTLESHIP, I.; SLAVICK, K. G.; JOONG Y. K. and KRIVER, W. M. Phase transformation in dicalcium silicate: II, TEM studies of crystallography, microstructure, and mechanisms. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 76, p. 2628-2634, 1993.

NETTLESHIP, I.; SLAVICK, K. G.; JOONG Y. K. and Kriver, W., M. Phase transformation in dicalcium silicate: III, Effects of barium on the stability of fine-grained  $\alpha$  and  $\beta$  phases. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 76, p. 2628-2634, 1993.

OKADA, Y.; ISHIDA, H. and MITSUDA, T. "Thermal decomposition of Tricalcium Silicate Hydrate". **Journal of the American Ceramic Society**, V. 77, n. 9, p. 2277-2282, 1994.

OKADA, Y.; SASAKI, K.; ZHONG, B.; ISHIDA, H. and MITSUDA, T. Formation Processes of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S by decomposition of Hydrothermally Prepared C-S-H with Ca(OH)<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 77, p. 1319-1323, 1994.

PAGE, C. H.; THOMBARE, C. H.; Kamat, R. B. and CHATTERJE, A. K. Development of Sol-Gel Technology for Cement Manufacture. **Advances in Cementitious Materials**, p.643-660, 1991.

POLLMAN, H. and NEUBAUER, J. Alinite Chemical Composition, Solid Solution and Hydration Behavior. **Cement and concrete research**, V. 24, n 8, p.1423-1427, 1994.

POSSAMAI, V. D.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A. e OLIVEIRA, A. P. N. Estudo Comparativo entre Sílica Obtida por Lixívia Ácida da Casca de Arroz e Sílica Obrida por Tratamento Térmico da Cinza de Casca de arroz. **Química Nova**, V. 29, n. 6, p. 1175-1179, 2006.

PROCTOR, A.; ADHIKARI, C. and BLYHOLDER, G. D. Mode of Oleic Acid Adsorption on Rice Hull Ash Cristobalite. **Journal American Oil Chemical Society**, V. 72, n. 3, p. 331-335, 1995.

ROCHA, A. M. Curso prático de concreto. V. 1, 1984.

RODRIGUES, F. A. and MONTEIRO, P. J. M. Hydrothermal Synthesis of Cement from Rice Hull Ash. **J. Mat. Sci. Letters**, V. 18, n. 19, p. 1551-1552, 1999.

RODRIGUES, F. A. Low-Temperature Synthesis of Cements From Rice Hull Ash. **Cement and concrete research**, V. 33, p. 1525-1529, 2003.

ROMANO, J. S. and RODRIGUES, F. A. Titanium Bearing-Dicalcium Silicates From Rice Hull Ash: Synthesis and Properties. **Journal of Materials Science**, V. 90, n. 7, p. 1-11, 2007.

ROMANO, J. S.; RODRIGUES, F. A.; BERNARDI, L. T.; RODRIGUES, J. A. and SEGRE, N. Calcium silicate cements obtained from rice hull ash: a comparative study. **Journal of Materials Science**, V. 41, p. 1775-1779, 2006.

ROMANO, J. S.; MARCATO, P. D. and RODRIGUES, J. A. Synthesis and Characterization of Manganese Oxide-Doped Dicalcium Silicates Obtained from Rice Hull Ash. **Powder Technology**, V. 178, p. 5-9, 2007.

ROSSI, L. A.; CARDOSO, P.E.R. e BERBALDO, A. L. Avaliação térmica de placas de argamassas de cimento e casca de arroz aquecidas por resistência elétrica. **Engenharia Agrícola**, V. 25, n.1, p. 37-45, 2005.

ROY, D. M. Recent Advances in Phosphate Chemically Bonded Ceramics. **Cement Research Progress**, p. 233-264, 1989.

SAMTANI, M.; DOLLIMORE, D. and ALEXANDER, K. S. Comparison of dolomite decomposition kinetics with related carbonates and the effect of procedural variables on its kinetic parameters. **Thermochimica Acta**, n. 392, p. 135-145, 2002.

SANTI, A. M. M. e FILHO, A. O. S. Resíduos renováveis e perigosos como combustíveis industriais. Estudo sobre a difícil sustentação ambiental da fabricação de cimento no Brasil nos anos 1990. **VIII Congresso Brasileiro de Energia**, 1999.

SANTI, A. M. M. e NEBRA, S. A. Fornos de cimento: incineração de resíduos ou queima de combustíveis alternativos. **VII Congresso Brasileiro de Energia**, p. 645-57, 1996.

SANTI, A. M. M. O Emprego de Resíduos como Combustíveis Complementares na Produção de Cimento na Perspectiva da Energia, da Sociedade e do Meio Ambiente. Estudo de caso: Minas Gerais no período 1980–1997. **Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica**. p. 157, 1997.

SHUI, M.; YUE, L.; HUA, Y. and XU, Z. The decomposition kinetics of the SiO<sub>2</sub> coated nano-scale calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, n. 386, p. 43-49, 2002.

SILVA, V. S.; LIBORIO, J. B. L. e MARTINEZ, M. E. Chapiscos de Baixa Relação Água/Cimento com e sem Adição da Sílica da Casca de Arroz: Estudo da Aderência em Concretos Estruturais. **Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil**, V. 2, n. 2, p.142-156, 2005.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO [SNIC]. **Revista do SNIC. Relatórios Anuais**, 1998.

SOUZA, M. F.; LIBÓRIO, J. B. L. and BATISTA, P. S. **INPI patente PI9903208-2**, 1999.

SOUZA, M. F.; MAGALHÃES, W. L. E. and PERSEGIL, M. C. Sílica Derived from Burned Rice Hulls. **Materials Research**, V. 5, n. 4, p. 467-474, 2002.

TAYLOR, H. F. W. Enciclopedia de La Química Industrial. La Química de Los Cementos. Editora. URMO, V. 1, 1967.

THOMPSON, J. G.; WITHERS, R. L. and HYDE, B. G. Further consideration of phases in the system  $Ba_2SiO_4$ - $Ca_2SiO_4$ . **Journal of the American Ceramic Society**, V. 70, p.383-386, 1987.

TOMASHEVITCH, K. V.; KALININ, S. V.; VERTEGEL, A. A.; OLEINIKOV, N. N. KETSKO, V. A. and TRETAYAKOV, Y. D. Application of non-linear heating regime for the determination of activation energy and kinetic parameters of solid-state reactions. **Thermochimica Acta**, n. 323, p. 101-107, 1998.

ULRICH, D. R. Sol Gel Processing. **Chem. Tec.**, V.4, p.242-249, 1988.

VENUAT, M. e PAPADAKIS, M. Fabricación, características y aplicaciones de los diversos tipos de cemento. **Editores técnicos asociados. S.A. Barcelona**, 1968.

XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W.; VAIA, R.; HUNTER, D. and SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, n. 367, p. 339-350, 2001.

## ANEXO A – Calcium silicate cements obtained from rice hull ash: A comparative study

J MATER SCI 41 (2006) 1775–1779

### Calcium silicate cements obtained from rice hull ash: A comparative study

JONATAS S. ROMANO, FLÁVIO A. RODRIGUES\*

Universidade de Mogi das Cruzes, Av. Dr. Cândido Xavier de Almeida Souza, 200 Mogi das Cruzes - SP, CEP 08780-911, Brazil  
E-mail: flavioar@umc.br

LAURO T. BERNARDI, JOSÉ A. RODRIGUES

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Via Washington Luis, km 236, São Carlos - SP, CEP 13665-905, Brazil

NÁDIA SEGRE

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa postal 6154, Campinas - SP, CEP 13083-970, Brazil

Published online: 17 February 2006

This work describes the utilization of rice hull as raw-material for the preparation of two calcium silicates namely,  $\beta$ -Ca<sub>1.91</sub>Ba<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub> and  $\beta$ -Ca<sub>1.96</sub>Ba<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub>. The synthesis was completed at 800 °C. Hydration rate and compressive strength of mortars prepared with the two calcium silicates were studied and compared to mortars prepared with commercial Portland cement. Hydration rates for both silicates, studied by thermogravimetric and FTIR analysis are very similar; after 60 days the hydration rates are around 42–43% and reaches 75% after 270 days. Compressive strength experiments were performed using test specimen prepared with commercial Portland cement as reference, and blends of Portland cement and the two calcium silicates, at replacement levels of 10 and 20%. Results have shown that after a 90 days curing period, the compressive strength of the reference and the blends containing 10% of each of the calcium silicates show the same behavior. Using a replacement level of 20% there is a small decrease in compressive strength. This behavior is attributed to the lower hydration rate of these calcium silicates. © 2006 Springer Science + Business Media, Inc.

#### 1. Introduction

Dicalcium silicate,  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> is the second major component of Portland cement, accounting for approximately 25% of its total mass. "Belite-rich" cements, which contain higher amounts of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, show great potential to be used in large-scale applications since it has many comparative advantages over conventional Portland cement, such as energy and raw-material savings [1, 2].  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> or blended cements may also present higher durability and superior mechanical performance since the hydration of this silicate generates less calcium hydroxide than Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, the major component of Portland cement. Under "ideal" conditions, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> releases one third of calcium hydroxide molecules when compared to Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, after complete hydration. Calcium hydroxide is a fragile material and does not contribute

to mechanical resistance of cement-based materials. It is also easily leached under mild acid conditions, leaving pores and voids inside the structure, contributing to further penetration of aggressive agents. Also it is important to note the deleterious effect of high alkalinity on alkali-silica reaction, sulfate and acidic attack [3, 4].

Dicalcium silicate, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, has 5 distinct polymorphic phases, namely  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ . The identification of each individual phase may be a complex matter. Many studies have been carried out about this subject [5, 6]; the  $\beta$  phase is usually found, although it is possible the formation of solid solutions. It is known however that the  $\gamma$  phase does not show hydraulic activity and that the  $\beta \rightarrow \gamma$  transition involves a 12% volume expansion. This process is undesirable in cement industry.

\* Author to whom all correspondence should be addressed.  
0022-2461 © 2006 Springer Science + Business Media, Inc.  
DOI: 10.1007/s10853-006-2922-2

An important issue related to  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  is the hydration kinetics.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3$ , the major component of Portland cement, hydrates faster than  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . According to Young and Mindess [7] the hydration degree of  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3$  after 30 days is about 45 and 85%, respectively, although this difference diminishes as time proceeds. Therefore in the initial stages of Portland cement hydration,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3$  plays the prominent role while  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  becomes important to development of mechanical resistance only in latter stages.

There are many papers [8–12] addressing the synthesis of  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  either by hydrothermal [8, 9] and sol-gel [10] processing and solid-state chemical reactions [11, 12]. Each method has its own characteristics and advantages. However, under controlled conditions it is possible the preparation of stoichiometric materials, in contrast to Portland cement, where its individual components incorporate many impurities and foreign ions [13]. At least, from scientific viewpoint, synthesis performed in laboratory conditions would facilitate, for instance, the understanding of the relationship between chemical composition and observed physical-chemical properties, such as hydration rate, durability and mechanical properties, for example.

It is also worth to mention the growing use of alternative materials to prepare cement and specially  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  [14, 15]. In recent papers, Rodrigues has presented the synthesis of two related calcium silicates whose simplified formula may be described by  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{SiO}_4$  and  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.91}\text{Ba}_{0.09}\text{SiO}_4$  [16, 17]. Both calcium silicates were stabilized by addition of barium. The utilization of barium during the preparation of dicalcium silicates is a common procedure, although there is not a definitive explanation about the stabilization phenomena induced by this other atoms [18, 19]. Furthermore, the calcium silicate having ratio  $(\text{Ca}+\text{Ba})/\text{Si} = 1.95$  can proportionate further savings in raw-materials if it behaves in a similar way to the conventional  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Here we present the synthesis of these two calcium silicates ( $\beta$ - $\text{Ca}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{SiO}_4$  and  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.91}\text{Ba}_{0.09}\text{SiO}_4$ ) obtained using silica derived from the heating of rice hull as raw-material and compare their hydration degrees and compressive strength when used in partial replacement of commercial Portland cement.

## 2. Experimental

Two calcium silicates were prepared, namely  $\beta$ - $(\text{Ca}_{1.95}\text{Ba}_{0.05})\text{SiO}_4$  and  $\beta$ - $(\text{Ca}_{1.91}\text{Ba}_{0.09})\text{SiO}_4$ . The basic difference between these silicates is the ratio  $(\text{Ca}+\text{Ba})/\text{Si}$ . In the first silicate this ratio is 2, the same for conventional material. In the second one, this ratio is 1.95. The use of a cement having  $(\text{Ca}+\text{Ba})/\text{Si}$  ratio = 1.95 would save raw-materials and it may also influence the hydration rate since this silicate presents vacancies in the structure. Rice hull, an agricultural residue contains about 20–25% of silica as inorganic component. Silica (crystobalite) was obtained by burning rice hull at 600°C in an open furnace.

The resulting material was a white powder and after grinding it presented surface area of  $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . FTIR spectra showed that SiC was not formed under these conditions. Calcium oxide (Nuclear) and barium chloride (Mallinckrodt), analytical grade reagent were used. The solids were mixed in stoichiometric proportions in order to render the expected calcium silicates. Suspensions of each material were prepared by addition of water in the proportion of about 20:1 (water/solids). The suspensions were sonicated for 60 min (Thornton, 25 kHz). After this period the suspensions were dried overnight at 100–120°C. The resulting materials (an intermediate silicate, having a ratio  $\text{Ca}/\text{Si} \approx 1.6$  and remaining hydroxides) were grounded and heated at 800°C, (heating rate of 30°C/min) and the solids were kept at this temperature for 180 min. FTIR (Spectrum One, Perkin Elmer) and X-ray diffraction (Shimadzu) were used to characterize the products. Further details are presented elsewhere [16, 17].

Hydration studies were carried out using FTIR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA, Pyris 7, Perkin-Elmer). FTIR spectra were recorded using KBr discs and 16 accumulations. In TGA studies, about 8–10 mg were used in each analysis (heating rate of 40°C/min under nitrogen atmosphere) and the results are average of at least 3 different samples. For both methods, test specimen were prepared having a water/cement ratio = 0.50. Calcium silicates were sieved in order to have a particle size under 150  $\mu\text{m}$ . Typically 1.00 g of each silicate and 0.50 g of water (distilled, fresh boiled) were used. After water addition the pastes were homogenized in polyethylene flasks and quickly transferred to closed recipients to avoid carbonation. The materials were kept at room temperature and relative humidity of 100% prior to analysis. After the desired period of time, the materials were broken and grounded to render powders suitable for each analysis. It is important to note that in earlier periods, i.e. less than one week, calcium hydroxide measurements were not fully reliable since there was observed a significant difference between individual measurements.

In mechanical analysis, sand-cement mortar specimens were prepared using washed natural sand with 2.57 fineness modulus (450  $\mu\text{m}$  average particle size), water/cement ratio = 0.6 and sand/cement ratio = 3. The control specimens contain only commercial Brazilian slag-modified cement, type CPII-E32, which contains approximately 30% of granulated slag. Blast-furnace slag, a by-product of the iron-making process, is a non-metallic product, consisting essentially of silicates and aluminosilicates of calcium. In Brazil about 70% of commercial available cement is slag-modified type. Granulated blast-furnace, largely glassy, is produced by the rapid quenching of molten blast-furnace slag as it passes through water sprays, followed by water granulation over a spinning drum. The granules are added to the clinker before grinding. The two calcium silicates were used as partial replacement of commercial cement at two levels, 10 and 20% (mass relation). These silicates were sieved in order to have maximum particle size of 150  $\mu\text{m}$ . Cylindrical

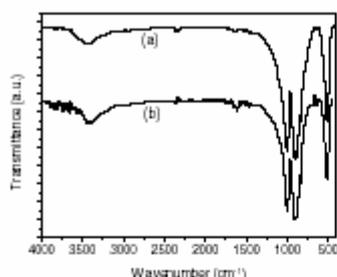


Figure 1 FTIR spectra of  $\beta$ -(Ca<sub>1.05</sub>)Ba<sub>0.01</sub>SiO<sub>4</sub> (a) and  $\beta$ -(Ca<sub>1.80</sub>)Ba<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub> (b).

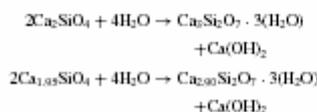
specimens measuring 3 cm in diameter and 4.5 cm in height (cured for 28 days at room temperature and relative humidity 100%) were used in accordance to ASTM C39-86, "Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens." Compressive strength results were obtained using a MTS 810 testing machine (Material Test System, Test Star II). A loading rate of 170 N/s, under load control, was used. Quintuplicate specimens were tested.

### 3. Results and discussion

The synthesis of both calcium silicates were completed at 800°C as evidenced by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction. Fig. 1 shows the FTIR spectra obtained after heating the material at 800°C for 180 min.

In both cases the major peaks signaled are located at 1000 and 900 cm<sup>-1</sup> (Si-O stretching modes) and 510 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si bending mode). These peaks are characteristics of dicalcium silicate. Fig. 2 displays X-ray diffraction data confirming that the  $\beta$  phase was predominately obtained in both cases.

For the sake of simplicity the hydration of both silicates will be described as:



Based on these equations, the hydration degree for each silicate was determined by the amount of Ca(OH)<sub>2</sub> formed after 60 and 270 days. Although the mechanism involved and the resulting materials are probably much more complex than presented by the above equations, it seems to be a very reasonable indicative for the calculations and they are in good agreement with experimental results [7]. Fig. 3 shows typical TGA analysis for these samples after

TABLE 1 Hydration degree (%) for samples  $\beta$ -(Ca<sub>1.05</sub>)Ba<sub>0.01</sub>SiO<sub>4</sub> and  $\beta$ -(Ca<sub>1.80</sub>)Ba<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub> after 60 and 270 days determined by TGA analysis

Sample	Time (days)	
	60	270
$\beta$ -(Ca <sub>1.05</sub> )Ba <sub>0.01</sub> SiO <sub>4</sub>	42 ± 5	72 ± 2
$\beta$ -(Ca <sub>1.80</sub> )Ba <sub>0.04</sub> SiO <sub>4</sub>	43 ± 4	72 ± 2

hydration period of 270 days. Table 1 presents the average hydration values obtained from TGA analysis. These results were obtained from the average of at least three analyses.

As it can be seen there is no significant difference in the hydration rates for both calcium silicates. Fig. 4 displays FTIR spectra for both samples after a hydration period of 270 days. In both cases, hydration degree increases as a function of time; also there is a broadening effect on the peak located at around 1000 cm<sup>-1</sup> (silicate) and the increase of the peak located at 1500 cm<sup>-1</sup> (due to the presence of calcium hydroxide) when compared to Fig. 1, for instance.

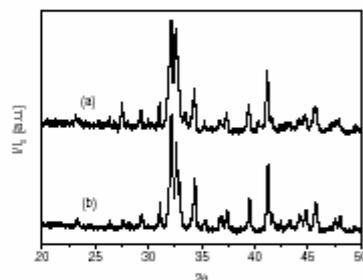


Figure 2 XRD for  $\beta$ -(Ca<sub>1.05</sub>)Ba<sub>0.01</sub>SiO<sub>4</sub> (a) and  $\beta$ -(Ca<sub>1.80</sub>)Ba<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub> (b).

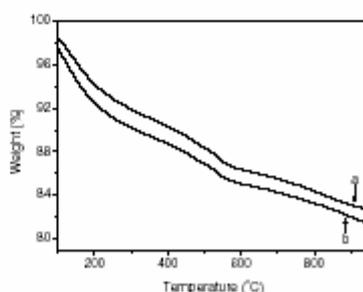


Figure 3 TGA curves for samples and  $\beta$ -(Ca<sub>1.05</sub>)Ba<sub>0.01</sub>SiO<sub>4</sub> (a) and  $\beta$ -(Ca<sub>1.80</sub>)Ba<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub> (b) after 270 days of hydration.

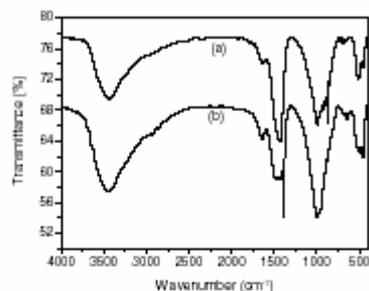


Figure 4 FTIR spectra for samples after 270 days hydration: (a)  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  and (b)  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$ .

Although FTIR analysis were conducted in a qualitative way it shows that calcium hydroxide is always present as result of hydration during the whole period studied. For instance El-Dilamory [20] has found that  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  releases calcium hydroxide but it is consumed later, probably due to formation of calcium carbonate and/or the formation of hydrates having higher Ca/Si ratio. It was also found that the presence of admixtures may have an important effect on the overall presence of calcium hydroxide. The experiments presented here were designed to avoid carbonation of samples which, as pointed by Taylor [13], may produce important distortions in the results. This is especially important in laboratory-scale experiments. Also, Ishida [21] studied the hydration of  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  obtained from the thermal decomposition of hillebrandite and in this case calcium hydroxide was almost absent during the process. The results presented here show that the calcium silicates obtained from rice hull ash hydrates rendering calcium hydroxide as product; furthermore it is present at all periods of time.

Compressive strength,  $\sigma_c$ , measurements are presented in Fig. 5. A box plot is an effective visual representation of both central tendency and dispersion. Box shows 50% of the data, the small square indicates the average, the median is shown as a line across the box (or on its horizontal bounds) and the vertical line contains the other 50% of the data and the minimum and maximum data values on its edges. The length of the vertical line indicates visually how far from the middle of the distribution the extreme values are. Also, inside the figure there is an insert displaying the respective values for average compressive strengths and standard deviation for each sample.

Compressive strength results show that at 10% of substitution level both silicates present a behavior quite similar to control specimen, although the silicates having ratio  $(\text{Ca}+\text{Ba})/\text{Si} = 2$ , presents a higher degree of dispersion. For instance, the standard deviation for this sample is

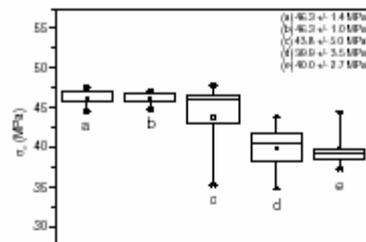


Figure 5 Box plots of compressive strength for mortar test specimens prepared with blends of commercial Portland cement and the two calcium silicates, at replacement levels of 10 and 20%. (a) control - prepared only with Portland cement; (b)  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  - 10%; (c)  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  - 20%; (d)  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  - 10%; (e)  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  - 20%. Quintuplicate specimens. Legend indicates the average and standard deviations on the compressive strength results.

5 MPa, while for reference is just 1.4 MPa (insert, Fig. 5). On the other hand, when substitution level reaches 20% there is a decrease in the compressive strength of about 10%, in average, in relation to control specimens. This behavior can be attributed to the intrinsic lower hydration rate of dicalcium silicates. At relatively low-replacement levels, it does not interfere with mechanical properties of test specimens; on the other hand, increasing amounts of these calcium silicates cause a small reduction. Since these experiments were carried out after 90 days the hydration rate of both silicates can be estimated to be around 50%. At this point, an important issue should be stressed. The maximum particle size of both silicates used in these experiments was  $150 \mu\text{m}$ . The average and particle size distribution have an important effect on hydration rate and typically cement particle size is less than  $100 \mu\text{m}$  [22]. It has a deleterious effect both on hydration and mechanical resistance. Higher hydration degrees could be attained by reducing the silicates particle size. Since we were primarily concerned with the comparative behavior among these samples, the particle size parameter was not fully exploited in this work.

#### 4. Conclusions

The synthesis of the two calcium silicates was completed at  $800^\circ\text{C}$ . The hydration degree for each silicate, determined by the amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formed, was followed by TGA and FTIR analysis. After 60 days, a hydration degree of  $43 \pm 4\%$  and  $42 \pm 5\%$  was obtained for the  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  and  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  silicates, respectively. The hydration degree reaches  $72 \pm 2\%$  for both silicates after 270 days.

At relative low-replacement level, 10%, the compressive strength of the specimens containing  $\beta$ - $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiO}_4$  remained similar to the control. The

reduction of 10% in compressive strength for the specimens with substitution level of 20% indicates a nonlinear decrease in mechanical strength with the increase of synthetic silicate amount replacement.

#### Acknowledgments

N. Segre and F.A. Rodrigues wish to thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (grants 01/04929-7, 98/09644-6) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (grant 473088/2003-7). J. A. Rodrigues is grateful to CNPq (Grant 304980/2003-0).

#### References

1. A. K. CHATTERJEE, *Cem. Concr. Res.* **26**(1996) 1213.
2. *Ibid.*, **26**(1996) 1227.
3. F. A. RODRIGUES, F. J. M. MONTEIRO and G. SPOSITO, *ibid.* **31**(2001) 1549.
4. V. ŽIVICA and A. BAJZA, *Constr. Building Mater.* **15**(2001) 331.
5. I. NETTLESHIP, K. G. SLAVICK, Y. J. KIM and W. M. KRIVEN, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(1992) 2400.
6. Y. J. KIM, I. NETTLESHIP and W. M. KRIVEN, *ibid.* **75**(1992) 2407.
7. J. F. YOUNG and S. MINDESS, in "Concrete" (Prentice-Hall, New Jersey, 1981).
8. H. ISHIDA, K. MABUCHI, K. SASAKI and T. MITSUDA, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(1992) 2427.
9. M. GEORGESCU, J. TIPAN, A. BADANDIU, D. CRISAN and I. DRAGAN, *Cem. Concr. Compos.* **22**(2000) 315.
10. D. M. ROY and S. O. OYEPESOBI, *J. Am. Ceram. Soc.* **60**(1977) 178.
11. Y.-M. KIM and S.-H. HONG, *ibid.* **87**(2004) 900.
12. C. REMY, R. REYNARD and M. MADON, *ibid.* **80**(1997) 413.
13. H. F. W. TAYLOR, in 2nd ed. "Cement Chemistry" (Thomas/Telford, London, 1997).
14. V. ŽIVICA, *Constr. Build. Mater.* **14**(2000) 433.
15. F. ARJUNAN, M. E. SILSBERG and D. M. ROY, *Cem. Concr. Res.* **29**(1999) 1325.
16. F. A. RODRIGUES, *ibid.* **33**(2003) 1525.
17. F. A. RODRIGUES, *ibid.* **33**(2003) 823.
18. I. NETTLESHIP, K. G. SLAVICK, Y. J. KIM and W. M. KRIVEN, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**(1993) 2628.
19. K. FUKUDA, I. MAKI, S. ITO and K. AOKI, *ibid.* **77**(1994) 2615.
20. H. EL-DIDAMONY, A. M. SHARARA, I. M. HELMY and S. A. EL-ALEEM, *Cem. Concr. Res.* **26**(1996) 1179.
21. H. ISHIDA, K. SASAKI and T. MITSUDA, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(1992) 333.
22. D. P. BENTZ, B. J. GARBOCZI, C. J. HAECKER and O. M. JENSEN, *Cem. Concr. Res.* **29**(1999) 1661.

Received 31 January  
and accepted 9 June 2005

# ANEXO B – Titanium-Bearing Dicalcium Silicates from Rice Hull Ash: Synthesis and Properties



Journal

*J. Am. Ceram. Soc.*, 90(1) 2259–2261 (2007)  
 DOI: 10.1111/j.1541-2016.2007.01613.x  
 © 2007 The American Ceramic Society

## Titanium-Bearing Dicalcium Silicates from Rice Hull Ash: Synthesis and Properties

Jenatas Silva Romano and Flávio Aparecido Rodrigues<sup>†</sup>

Centro Intermunicipal de Investigação Científica (CIB), Universidade de Mogi das Cruzes, Mogi das Cruzes, SP, Brazil

**This work describes the synthesis of dicalcium silicates doped with titanium. Rice hull ash was used as the source of silica. Starting reagents (SiO<sub>2</sub>, CaO, and TiO<sub>2</sub>) were used in stoichiometric proportion in order to maintain a (Ca+Ti)/Si ratio = 2. Aqueous dispersions were prepared and submitted to an ultrasonic bath for 60 min. After drying, the solids were calcined at 800 °C. Chemical analyses were performed by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Dicalcium silicates doped with 5% of titanium were obtained. Overall, the performance of mortars containing 20% of dicalcium silicate doped with titanium was similar to mortars prepared from portland cement.**

600 °C, yielding a white powder identified as silica, which was used in the subsequent steps of the work. Other chemicals, calcium oxide (Nuclear, São Paulo, Brazil), boron chloride (Mallinckrodt, São Paulo, Brazil), and titanium oxide (Aldrich, São Paulo, Brazil) were analytical-grade reagents. Barium chloride was added to facilitate the stabilization of the β phase.<sup>7,8</sup>

Chemicals were mixed together in stoichiometric amounts to yield products with molar ratio (Ca+Ti)/Si = 2. Aqueous suspensions were prepared maintaining a solid-water proportion of 1:20. These suspensions were treated in an ultrasonic bath for 60 min (Thomson, São Paulo, Brazil, 25 kHz). After this, an intermediate silicate, with a Ca/Si ratio of ≈1.6, was obtained along with the remaining hydroxides.<sup>8</sup> Solids were dried, ground, and sieved, in order to select particles smaller than 100 μm. Finally, these materials were calcined at 800 °C for 3 h (heating rate of 30 °C/min). Samples were characterized using X-ray diffraction (Shimadzu, São Paulo, Brazil, CuKα radiation, 50 kV, and 40 mA) and infrared spectroscopy (Perkin-Elmer, São Paulo, Brazil, Spectrum One).

In the second step of this work, the objective was to compare the performance of two kinds of mortars: (1) “control mortars,” prepared using commercial cement (Brazintec slag-modified cement, type CEMI-E32), and (2) “blended mortars,” prepared using a mixture of commercial cement (80%, the same kind used in control), and 20% of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> doped with titanium. Physicochemical and mechanical properties were studied by measuring total water absorption, water absorption by capillary rise, resistance to acidic attack, and flexural strength.

Mortars were cast into cylindrical polyethylene blocks (*d* = 2.5 cm; *h* = 5.0 cm, water/cement (w/c) of 0.5 and cement/sand proportion of 1:3). Mortars were cured for 28 days at room temperature and at a relative humidity of 100%. The results are average of at least five individual measurements. Mortars were dried at 105 °C for 48 h. Total water absorption was determined by immersion of dried mortars in water for 48 h. In the water absorption by capillary rise test, dried mortars were placed in contact with water through its lower surface. Weight increase was measured periodically. In the acidic attack test, mortars were immersed in HCl 0.01 mol/L aqueous solution and the mass variation was monitored.

Flexural strength measurements were performed using prismatic test specimens (150 mm × 25 mm × 25 mm) cured at a relative humidity of 100% for 60 days. The test specimens were prepared with a w/c = 0.60 and a cement/sand proportion of 1:3. (MTS 810 TestStar-10 machine).

### I. Introduction

DICALCIUM silicate is the second most important constituent of portland cement. The growing interest in β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> is due to economic and environmental reasons because it can be prepared at relatively low temperature and save natural resources.<sup>1,2</sup> Comparatively, tricalcium silicate, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, the major component of portland cement, requires an additional CaO molecule. Cements containing higher amounts of dicalcium silicate are usually referred to as “high-behite” cements. They have been studied in many different aspects, but special attention has been devoted to synthesis, mechanical properties, and durability.<sup>3,4</sup>

Fukuda *et al.*<sup>5,6</sup> have published papers dealing with the insertion of different atoms, such as iron and aluminum, into the structure of dicalcium silicates. The syntheses were carried out through solid-state chemical reactions. They have shown that the insertion of several elements at different levels is possible.

Rodrigues<sup>7,8</sup> synthesized dicalcium silicates using rice hull ash as a precursor. Rice hull contains about 20% silica. The method combines both sol-gel chemistry and solid-state chemical reaction and it allows, in a simple description, the preparation of β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> at 800 °C.

Here, we present the synthesis of dicalcium silicates from rice hull ash, using titanium oxide as dopant (chemical modifier). Titanium oxide was chosen because it can influence the hydration rate of tricalcium and dicalcium silicates.<sup>9</sup> In addition, some properties of mortars prepared with these modified-dicalcium silicates were studied and compared with mortars made from commercial portland cement.

### II. Experimental Procedure

Rice hull, an abundant agricultural residue, contains about 20% of silica as an inorganic component. This material was heated at

### III. Results and Discussion

The insertion of dopant atoms into the crystalline structure of calcium silicates can be accomplished in several ways and proportions. The chemistry underlying this process is not well established in the cement literature.<sup>10</sup> Figure 1 shows that samples doped with 1% and 5% titanium oxide retain a similar structure

<sup>†</sup> To whom all correspondence should be addressed; e-mail: flavio@uol.com.br

Manuscript No. 2259, Received June 26, 2006; accepted February 14, 2007.  
 The work was financially supported by FAPESP (05/0144-9).  
 © 2007 The American Ceramic Society

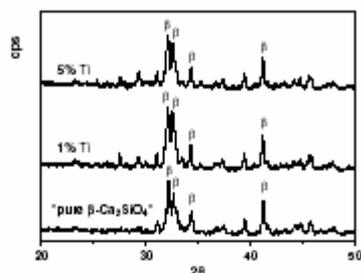


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns for calcium silicates containing 1% and 5% of titanium dioxide, after firing intermediate silicate at 800°C.

of "pure" β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Some degree of distortion appears to be present. Kalyal *et al.*<sup>9</sup> have found that the insertion of titanium oxide modifies the crystalline structure of tricalcium silicate and this effect was related to titanium concentration. Although tricalcium and dicalcium silicates cannot be related in a simple way, it seems that in both cases the addition of titanium oxide has a progressive effect on the crystal structure of these silicates. This means that distortion seems to be related to the concentration of titanium. Chen *et al.*<sup>11</sup> studied dicalcium silicates doped with aluminum. They found that the introduction of aluminum induces the formation of β and/or γ phases and this effect was also related to the concentration of the dopant.

Under the experimental conditions studied here, 10% of titanium oxide could not be accommodated into the structure of β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Figure 2 shows FTIR spectra for samples containing 5% and 10% of titanium oxide. Samples doped with 10% of titanium show residual calcium oxide, confirmed by the presence of a strong band in the region around 1430 cm<sup>-1</sup> (Ca-O stretching mode). This band is absent for samples containing 5% of titanium. Other peaks, Si-O stretching modes (900 and 1000 cm<sup>-1</sup>) and Si-O-Si bending mode (460 cm<sup>-1</sup>), are characteristics of β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. The presence of calcium oxide after firing the intermediate silicate at 800°C implies that the synthesis was incomplete. Even after firing samples up to 1100°C, the product was not entirely formed.

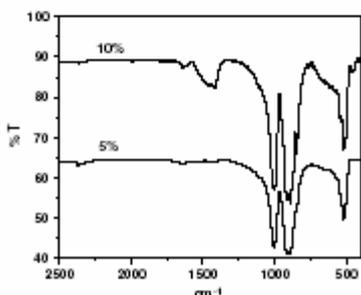


Fig. 2. FTIR spectra for samples containing 5% and 10% of titanium after heating at 800°C.

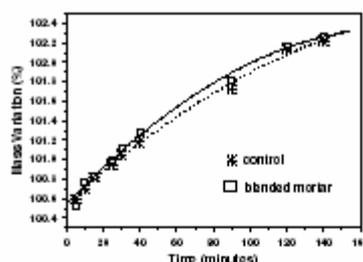


Fig. 3. Water absorption by capillarity for control and blended mortar samples.

Kim and Hong<sup>12</sup> have studied the effect of several cations on the synthesis of β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. When Fe<sup>3+</sup> was added, they observed that a β phase was obtained for concentrations up to 4%; a higher concentration of dopant (6%) resulted in an additional component (CaFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). We found a similar result in the case of titanium oxide. Therefore, dicalcium silicate doped with 5% of titanium retains the β phase, suggesting that this material could be used as cement.

A relevant aspect of cement-based material is the performance compared with Portland cement. In the following experiments, calcium silicate doped with 5% of titanium was used to prepare "blended mortars."

It is well-known that porosity is an important parameter related to mechanical resistance and durability.<sup>13</sup> Total water absorption was determined for control samples (8.5% ± 0.6%) and blended mortars (8.9% ± 0.5%), indicating that porosity was not affected by the use of titanium-modified dicalcium silicate.

Water absorption due to capillary rise provides additional information on the structure of cement-based materials. For instance, after a 1-year period of hydration, about 30% of the porosity is due to capillary pores.<sup>14</sup> Figure 3 shows the weight increase of control and blended mortars, confirming that both samples exhibit similar behavior. These are important results as in many situations, the utilization of "alternative" material can adversely influence the porosity of cement-based materials and its mechanical performance.<sup>15</sup>

Figure 4 shows the mass decrease observed when mortars were immersed in aqueous acid solution, showing that control

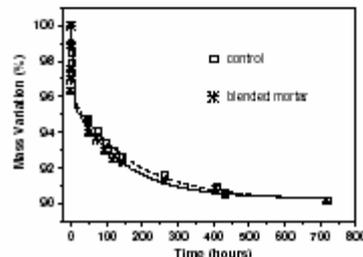


Fig. 4. Acidic attack experiment: control and blended mortars immersed in HCl 0.01 mol/L aqueous solution.

**Table I. Flexural Strength for Control and Blended Cement Mortars**

Material	Flexural strength (MPa)
Control mortar	8.1 ± 0.7
Blended mortar	7.1 ± 0.9

and blended mortars behave similarly. It was expected that blended mortars could yield a more effective and beneficial effect. This was not observed, probably due to the amount of diacidium silicate used in blended mortars (20%). Higher concentrations of doped diacidium silicate could minimize the acidic attack. This consideration is justified as hydration of diacidium silicate yields lower amounts of calcium hydroxide than trisilicic silicate. In the presence of acids, the products of diacidium silicate hydration are more stable.

The results of flexural strength are presented in Table I. Considering the uncertainty in measurements, both samples show the same performance.

This is a particularly important result, considering that  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  hydrates faster than diacidium silicate. Also, it should be pointed out that the particle size of these cements derived from rice hull ash was larger than commercial cement (maximum particle size of 200  $\mu\text{m}$ ).

#### IV. Conclusions

$\beta$ -diacidium silicates doped with titanium were prepared using rice hull ash as the starting material. It was found that titanium can be introduced in concentration of up to 5% (molar ratio).

Altogether, the results presented here show that cements obtained from rice hull ash can be successfully used as a partial replacement of commercial portland cement without prejudice to water absorption due to capillary rise, acid attack, and late-age flexural strength. This is especially relevant, considering that

these materials can be synthesized at 800 °C, saving raw materials and energy.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank L. T. Barakat, J. A. Rodriguez, and N. Soga for flexural strength measurements.

#### References

- A. K. Chatterjee, "High-Index Ceramic-Process Status and Future Technological Options Part I," *Ceram. Trans.*, **26**(1) 121-25 (1996).
- A. K. Chatterjee, "Future Technological Options Part II," *Ceram. Trans.*, **26**(2) 122-37 (1996).
- L. B. Pavia and F. A. Rodriguez, "Production Use of Agricultural Residue: Ceramic Obtained From Rice Hull Ash," pp. 621-6 in *Environmental Chemistry*, Edited by R. H. Johnson, A. Schwarzbauer, and D. Robert Springer, Berlin, 2005.
- P. Arjant, M. R. Silveira, and D. M. Roy, "Silicofluoride-Rich Ceramics from Low-Calcium Fly Ash and Silica-Rich and Other Industrial By-Products," *Ceram. Trans.*, **20**(1) 1105-11 (1999).
- K. Fukuda, A. Taketa, and H. Yoshida, "Staircase Reaction of  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  Solid Solution Crystallized in  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  Pseudobinary System," *Ceram. Trans.*, **3**(1) 1185-6 (2001).
- K. Fukuda, N. Hatada, and H. Yoshida, "Fractional Crystallization of Liquid Comprising  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  Solid Solution in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Pseudobinary System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**(12) 2164-61 (2003).
- F. A. Rodriguez, "Low-Temperature Synthesis of Ceramics from Rice Hull Ash," *Ceram. Trans.*, **33**(1) 125-9 (2004).
- F. A. Rodriguez, "Synthesis of Chemical and Structurally Modified Diacidium Silicates," *Ceram. Trans.*, **35**(1) 823-7 (2005).
- N. E. Karal, S. C. Akhouri, and R. Parkash, "Effect of  $\text{TiO}_2$  on the Hydration of Trisilicic Silicate," *Ceram. Trans.*, **29**(1) B51-5 (1999).
- H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990.
- C.-I. Chen, W. M. Kizorek, and J. F. Young, "Analytical Electron Microscopic Studies of Doped Diacidium Silicates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1) 71-8 (1988).
- Y.-M. Kim and S.-H. Hong, "Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of  $\beta$ -Diacidium Silicate," *KT* [2] 910-5 (2004).
- A. Gaur and S. Ghil, A. Mathan, and M. P. Lurie, "Mechanical Properties, Pore Size Distribution, and Pore Solution of Fly Ash-Milka Ceramic Mortars," *Ceram. Trans.*, **20**(1) 1331-8 (1999).
- R. M. Mindes and P. J. M. Monteiro, *Ceramics: Manufacture, Properties, and Materials*, Elsevier, McGraw-Hill, New York, 1998.
- L. Dongan, S. Jahn, M. Larga, and W. Neugebauer, "The Influence of Additives on the Preparation of Phosphorous Slag Ceramics," *Ceram. Trans.*, **30**(1) 1169-73 (2005).

## ANEXO C - Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals

+ Model HAZMAT-7517 - No. of Pages 6		<b>ARTICLE IN PRESS</b>	
		Available online at <a href="http://www.sciencedirect.com">www.sciencedirect.com</a>  Journal of Hazardous Materials 233 (2007) 233–238	
		<b>Journal of Hazardous Materials</b> <a href="http://www.elsevier.com/locate/jhazmat">www.elsevier.com/locate/jhazmat</a>	
<h3>Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals</h3> <p>Jonatas Silva Romano, Flávio Aparecido Rodrigues<sup>a</sup></p> <p>Centro Interdisciplinar de Investigação Bioprocesso (CIBIO), Universidade do Mato das Cruzes (UMC), Mato das Cruzes, CEP 08700-911, SP, Brazil</p> <p>Received 17 July 2007; received in revised form 4 November 2007; accepted 6 November 2007</p>			
<b>Abstract</b> <p>Rice hull is an agricultural residue containing organic materials (carbohydrates, cellulose, etc.) and about 10% of silica, as inorganic component. Usually rice hull is burned at the fields generating small silica particles that may cause respiratory and environmental damage. On the other hand, <math>\beta</math>-<math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math> is the second most important component of commercial portland cement. The utilization of <math>\beta</math>-<math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math> brings many environmental benefits, such as reduction of carbon dioxide emissions and the saving of raw materials and energy. This work describes the synthesis of <math>\beta</math>-<math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math> and related cements prepared from rice hull and the insertion of heavy metals (copper and cadmium). The insertion of these metals, chemically bonded to dicalcium silicate may represent a useful method to permanent encapsulation of hazardous chemicals. Silica was obtained from burning rice hull at 600 °C. The synthesis was carried out by a combination of sonochemical and solid-state chemical reactions and is completed at 800 °C. It was found that copper and cadmium can be inserted into <math>\beta</math>-<math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math> structure in proportions up to 10%.          © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.</p> <p><b>Keywords:</b> Rice hull; Cements; Biomas; Heavy metals; Encapsulation</p>			
<b>1. Introduction</b> <p>Rice hull is an agricultural residue produced in many countries around the world. In Brazil, the estimated production of rice hull amounts <math>15 \times 10^6</math> t yearly. This material presents variable chemical composition; it may be assumed that rice hull is composed of organic components (lignin, cellulose, carbohydrates, etc.) and an inorganic portion, mostly silica and minor inorganic salts. Rice hull contains approximately 10–30% of silica (<math>\text{SiO}_2</math>). The extraction of silica may be performed in many different ways [1,2]. For instance, when properly burned, rice hull renders silica, as a white powder that presents high surface area and reactivity. Also, this is a renewable source of silica offering a low-cost raw material that can be used in productive processes. In most underdeveloped countries, rice hull is burned at the fields, rendering small silica particles that may cause several environmental and health problems, such as soil impoverishment and respiratory diseases. The disposal of this agricultural residue is still a relevant problem [3,4].</p> <p>In a similar way, cement industry faces many environmental challenges. Two major problems can be cited: high-energy consumption and high carbon dioxide emission. For instance, about 6% of <math>\text{CO}_2</math> released into the atmosphere, derived from industrial activities, is due to cement manufacture. Portland cement is produced at temperatures around 1500 °C; under these conditions, raw materials such as calcium carbonates are thermally decomposed generating considerable amounts of carbon dioxide. Furthermore, the production of 1 t of cement requires 100 kg of fossil fuel and generates 1 t of <math>\text{CO}_2</math>. Clearly, new approaches are needed in order to improve environmental sustainability of cement industry.</p> <p>Portland cement is a complex material containing many solids. The main components of portland cement are two calcium silicates, <math>\text{Ca}_3\text{SiO}_5</math> and <math>\beta</math>-<math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math>. The growing interest in the preparation of <math>\beta</math>-<math>\text{Ca}_2\text{SiO}_4</math> is related to the possibility of saving raw materials and energy [5,6]. Many works have addressed the properties of dicalcium silicates such as new synthetic routes [7,8], and the development of alternative construction materials [9].</p> <p>Dicalcium silicate exhibits five polymorphs, namely <math>\gamma</math>, <math>\beta</math>, <math>\alpha_1</math>, <math>\alpha_2</math> and <math>\alpha_3</math>. Among these, the <math>\beta</math>-phase is known to present very good hydraulic properties, i. e., development of mechanical strength when in contact with water. Fukuda and co-workers</p>			
<p><sup>a</sup> Corresponding author. Tel.: +55 11 47937103; fax: +55 11 47937100.          E-mail address: <a href="mailto:flavioar@umc.br">flavioar@umc.br</a> (F.A. Rodrigues).</p> <p>0304-3894/\$ – see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.  <a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.051">doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.051</a></p>			
<p>Please cite this article in press as: J.S. Romano, F.A. Rodrigues, Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals, <i>J. Hazard. Mater.</i> (2007), <a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.051">doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.051</a></p>			

have made detailed studies about the preparation of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  through solid-state reactions including the insertion of different atoms into the crystal structure of this material [10–12].

In previous works, Rodrigues [7,8] has presented the synthesis of  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  from rice hull ash. Shortly, rice hull was burned in order to remove the organic components and to obtain silica. This biogenic silica was used as raw material to prepare dicalcium silicates. The synthesis of these “green” cements was accomplished at 800 °C.

On the other hand, there are many studies concerning the removal or encapsulating of hazardous metals and contaminants [13–15]. Cement-based materials can be used to encapsulate heavy metals, their salts, oxides and other contaminants. The main idea is that hazardous materials can be permanently stabilized inside mortars and concrete. In order to accomplish this purpose such composites must have low permeability, high strength and chemical resistance to avoid leaching [16].

This work describes the synthesis of  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  from rice hull ash and the insertion of calcium and copper into its crystalline structure. The insertion of these atoms, chemically bonded to silicates, can be more effective to avoid leaching than in traditional stabilization/solidification process. Usually, stabilization is mainly due only to physical and mechanical factors, such as physical entrapment. In the situation presented here, heavy metals are part of calcium silicate molecule, linked by a chemical reaction. In this sense, there is an additional, chemical component to avoid leaching from the cement matrix. It may provide a useful alternative for the encapsulation of potential harmful contaminants and materials. In a more general sense, this contribution describes a complete green cycle: productive utilization of agricultural residues, reduction of energy and raw materials consumption in cement manufacture, reduction of carbon dioxide release and the remediation of hazardous chemicals. It is worth to mention that heavy metals can be added during commercial cement preparation with similar objective [17].

## 2. Materials and methods

Rice hull was obtained from Bariri, in the state of São Paulo, Brazil. Silica was obtained from rice hull by thermal treatment of this material in an open furnace; the rice hull was slowly heated up to 600 °C. At this point, all organic matter was completely removed. Prior to the use, silica was washed using distilled water to remove minor inorganic salts. The resulting solid was identified as silica by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. After this treatment, silica presented a surface area of  $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (BET method). This material, without any further treatment, was used in the subsequent steps of the synthesis of calcium silicates.

CaO was obtained by thermal decomposition of calcium carbonate (Mallinckrodt) at 1000 °C. CuO (Mallinckrodt), CdO (Acros Organics) and  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Synth) were analytical grade reagent.

$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , dicalcium silicate, presents a ratio Ca/Si = 2; in analogy, the materials synthesized here present a  $(\text{Ca} + \text{Z})/\text{Si} = 2$ , where “Z” represents Cu or Cd. Each synthesis was planned to render doped-calcium silicates. The insertion level of copper and cadmium was studied in the range from 1% to 10%. In all

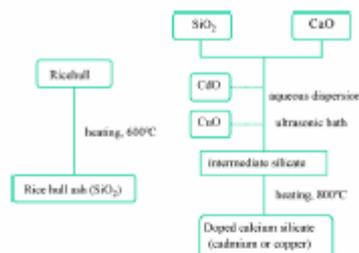


Fig. 1. Diagram for the synthesis of doped-calcium silicates.

experiments, small amounts of barium were added during the synthesis (2%, in relation to calcium oxide) since it was observed in earlier works [5,6] that barium facilitates the stabilization of the  $\beta$ -phase. The mechanism involved in the stabilization of the  $\beta$ -phase is not yet clear. For the sake of simplicity, barium atoms will be omitted in the general chemical formulas.

A general description of the synthesis of calcium silicates derived from rice hull ash is presented in Fig. 1. The synthesis was performed through the following steps: solids were weighed in stoichiometric proportions. The solid mixture was transferred to polyethylene flasks. Distilled water was added rendering suspensions with a water/solid ratio of about 20. The suspensions were treated in an ultrasonic bath/cleaner (Thornton GA 240, 25 kHz) for 60 min, transferred to a plastic flask and dried for at least 24 h, at 100–110 °C.

After this procedure, an intermediate silicate was obtained. In solid-state chemical reactions, the particle size plays an important role in the synthesis [18,19]. In this sense, the intermediate silicate was grounded and sieved in order to guarantee that the maximum particle size was 100  $\mu\text{m}$ . The solids were heated up to 800 °C for 120 min (heating rate of 30 °C/min). The resulting silicates were allowed to reach room temperature and transferred to sealed vials until chemical analysis was performed.

The silicates were characterized by FTIR spectroscopy (PerkinElmer, Spectrum One), X-ray diffraction (Shimadzu), differential thermal analysis DTA and thermogravimetric analysis TGA (PerkinElmer, Pyris 7), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) (Jeol—JSM-6360LV) and atomic force microscopy (AFM, Shimadzu, SPM 9600). Infrared spectra were obtained using KBr discs and 16 accumulations. Thermal analysis was carried out under nitrogen atmosphere (heating rate of 40 °C/min); typically powdered samples ranging from 10 to 40 mg were used in each experiment. X-ray diffraction analysis (powder method) was performed in the range of 10–50° (2 $\theta$ ), using Cu K $\alpha$  radiation (55 kV, 150 mA). SEM was operated at a voltage of 20 kV and samples were previously coated with gold under vacuum by sputtering using a BAL-TEC's apparatus. EDS results are the average of at least four different measurements. Secondary electron images were obtained. Scanning probe microscopy images were

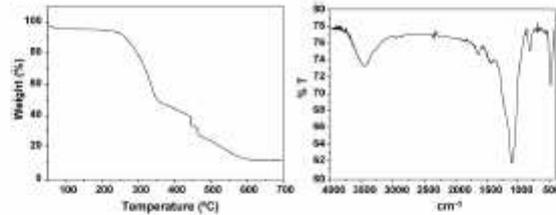


Fig. 1. Thermogravimetric analysis of rice hull (a) and infrared spectra of this material after heating at 600 °C (b).

obtained using dynamic mode. Solids were pressed into pellets in order to render relatively smooth surfaces.

### 3. Results and discussion

Fig. 2a displays a typical thermogravimetric analysis of rice hull. After burning rice hull at 600 °C organic material was removed (there is no significant mass variation in the thermogram after this temperature); in average, it was found that rice hull used in this work, contains 10% of silica. FTIR analysis of the ash (Fig. 2b) confirms that after this treatment silica was obtained without organic components, due to absence of bands in the region between 1750 and 3000  $\text{cm}^{-1}$  where organic materials (such as lignin and cellulose) absorb mostly [7].

The preparation of calcium silicates may be accomplished in many different ways [20,21] but the synthesis through solid-state reaction is the most usual method [22,23]. After the mixture of solids and addition of water, the suspensions were treated in ultrasonic bath, for 60 min and an intermediate silicate was obtained, due to partial dissolution of silica; the intermediate silicate presented a ratio  $\text{Ca/Si} \approx 1.6$  (comparatively, the intended calcium silicate presents a ratio  $\text{Ca/Si} = 2$ ).

Fig. 3 shows the heating effect on the intermediate silicate containing 1% of copper oxide, followed by FTIR spectroscopy.

The main characteristics of this set can be summarized: a large band located at around  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (Ca–O stretching mode, due to the presence of calcium oxide). This band is clearly observed after heating the intermediate silicate at 600 °C (upper line). The same spectrum also shows a sharp peak located at  $870 \text{ cm}^{-1}$ , attributed to the presence of the intermediate silicate. Continuous heating of this sample (at 700 and 800 °C) caused a progressive disappearance of the band located at  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . It indicates that “free” calcium oxide becomes part of intermediate silicate. Also, as temperature is raised up to 800 °C, it can be observed the presence of the following peaks at 1000 and 900  $\text{cm}^{-1}$  (Si–O stretching modes) and 510  $\text{cm}^{-1}$  (Si–O–Si bending mode). The spectrum observed after heating these materials at 800 °C is characteristic for  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  [7,8]. In this particular case, the ratio  $(\text{Ca} + \text{Cu})/\text{Si}$  reached the value of 2. In other words, as sample was heated at 800 °C, the target calcium silicate, containing 1% of copper was synthesized.

Fig. 4 presents detailed FTIR spectra for samples containing variable amounts of cadmium after heating the intermediate silicates at 800 °C. It can be seen that addition of cadmium (up to 10%) does not cause any relevant change in spectra. The same behavior was also observed when copper was used as dopant.

Fig. 5 shows DTA thermograms for calcium silicates containing cadmium. Overall, two major endothermic peaks are

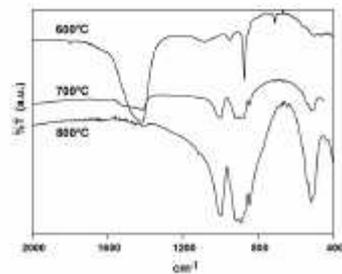


Fig. 3. FTIR spectra showing the heating effect on the sample containing 1% of copper oxide.

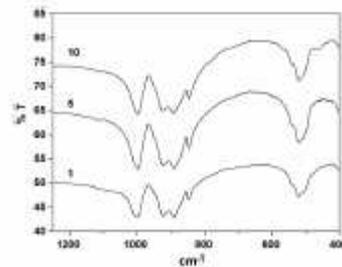


Fig. 4. FTIR spectra of calcium silicates containing several amounts of cadmium (1%, 5% and 10%) after heating at 800 °C.

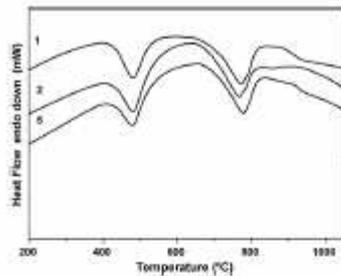


Fig. 5. DTA thermograms for calcium silicates containing cadmium.

observed in the range 420–540 °C and 680–820 °C, and are attributed, respectively, to dehydration/dehydroxylation of the solids and the chemical reaction responsible for the silicate synthesis [24].

The dehydration/dehydroxylation process observed in the first thermal event is well known for silicates [25–27].

The second thermal event, occurring in the range between 680 and 820 °C was ascribed to the insertion of the remaining atoms into the structure of the intermediate silicate (synthesis of calcium silicate). Under these conditions, the expected silicate was obtained, i.e., a silicate having ratio  $(Ca + Cd)/Si = 2$ .

Infrared spectra and DTA thermograms are well correlated. The disappearance of the band attributed to calcium oxide and the formation of the peaks attributed to calcium silicate in infrared analysis, coincides with the second thermal event observed in DTA. The crucial region where the process takes place is in the range of  $\approx 700$ –800 °C. While performing the synthesis, once the final temperature (800 °C) was reached, it was kept for 3 h in order to ensure that the process is completed.

The crystalline structure plays an important role in the utilization of these materials [28, 29], since the reactivity of  $\beta$ - $Ca_2SiO_4$  is strongly influenced by the phase present.  $\beta$ -phase presents very good adhesive properties. Figs. 6 and 7 display X-ray diffraction patterns for calcium silicates containing cadmium and copper, respectively. Earlier works [7, 8] show X-ray diffraction patterns of non-doped  $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ .

X-ray diffraction analysis shows that incorporation of cadmium and copper, in proportion up to 10% do not interfere with crystal structure. This is an important result since some of the other crystalline phases may slow down or even avoids cement hydration. For instance, literature [30–32] reports that the  $\beta \rightarrow \gamma$  transformation involves a 12% volume expansion. More important, the  $\gamma$ -phase does not react with water and so it cannot be used as cement. Since the objective of this research is the synthesis of materials having hydraulic properties, the  $\gamma$ -phase is highly undesirable [33].

In order to confirm the synthesis of doped-dicalcium silicates, chemical analyses of these materials were performed by

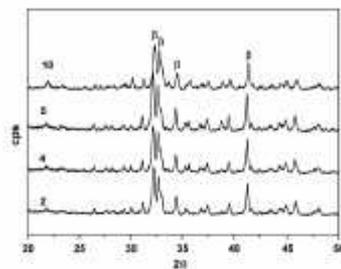


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for calcium silicates containing variable amount of cadmium after heating at 800 °C.

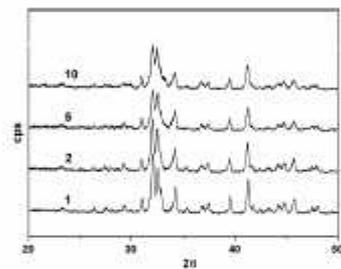


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for calcium silicates containing variable amount of copper after heating at 800 °C.

EDS. In these experiments dopant level was kept 2%, to evaluate the reliability of the synthesis. Fig. 8 shows SEM images from dicalcium silicates doped with cadmium (left) and copper (right). Table 1 shows elemental chemical analysis for these doped-calcium silicates. SEM images shows that both silicates present a large particle size distribution. It can be seen that there are small particles deposited onto the surface of larger parti-

Table 1  
Chemical analysis of dicalcium silicates doped with cadmium 2% and copper 2%: theoretical and experimental results

Element	Cadmium 2%		Copper 2%	
	Theoretical	Experimental	Theoretical	Experimental
Cd	2.5	2.4 ± 0.54	–	–
Cu	–	–	1.4	0.9 ± 0.4
Si	15.6	14.7 ± 1.47	15.9	12.3 ± 1.77
O	35.6	39.1 ± 5.94	36.1	47.5 ± 2.08
Ca	42.8	41.2 ± 4.12	45.5	36.4 ± 2.97
Oxides	5.5	4.2 ± 0.93	5.1	2.5 ± 0.36

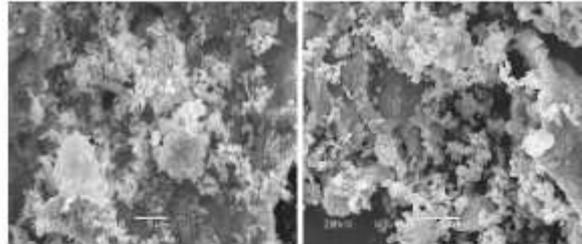


Fig. 8. Scanning electron microscopy image of doped-bioactive silicates: left, calcium silicate doped with cadmium (2%); right, calcium silicate doped with copper (2%).

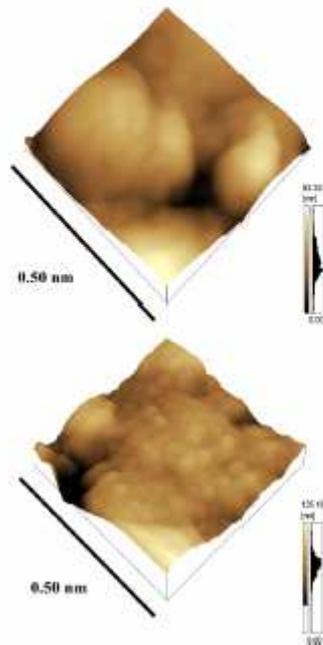


Fig. 9. AFM images of doped-bioactive silicates: above, calcium silicate doped with cadmium (2%); below, calcium silicate doped with copper (2%).

cles. Simple sieve analysis showed that particle size varies from about 1 to 150  $\mu\text{m}$ . Calcium silicates doped with copper however present smaller particles when compared to silicates doped with cadmium. It seems that addition of copper renders a more open, porous structure than cadmium. It may have an important effect on hydration rate since particle size and particle size distribution and surface area play an important role in hydration process. Small particles tend to react faster with water. When these samples are observed by AFM (at larger magnification) the same aspects are also observed. The surface of the silicate doped with copper presents very small protuberances suggesting that dopants may have an important influence on physical parameters (Fig. 9).

In general, chemical analyzes for both silicates show that there is a good correlation between ‘theoretical’ (chemical composition based on starting chemicals) and experimental results. However, there is a discrepancy in calcium silicate doped with copper, regarding the amounts of oxygen and calcium. This discrepancy was attributed to a possible carbonation process on the solid surface.

#### 4. Conclusions

1. Altogether the results presented here indicate that the synthesis of ‘green’ cements obtained from rice hull ash has great potential to be used in solidification and stabilization processes.
2. The method allows the reduction of air pollutants derived from the burning of rice hull. Although complementary results are needed, the alternative presented here shows potential to be used to stabilize other hazardous materials, such as heavy metals from industrial activities. Preliminary results show that hydration rate of cements containing copper or cadmium is similar to  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Hydration also plays an important role in solidification and stabilization of cement-based materials.
3. An important aspect to be considered is that these green cements can be produced at 800  $^\circ\text{C}$ , while commercial cement requires much higher temperatures (1500  $^\circ\text{C}$ ).

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, research grant 98/09644-6) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, research grant 473688/2003-7). Authors also acknowledge Priscyla D. Marcato for EDS analysis.

References

[1] B.S. Loh, Rice hulls, in: B.O. Juliano (Ed.), Rice: Chemistry and Technology, American Association of Great Chemists, 1985, pp. 269–295.

[2] U. Kalpaklıy, A. Pector, J. Stritz, A simple method for production of pure silica from rice hull ash, *Dissertation, Technol.* 73 (2000) 257–262.

[3] L.B. Paves, F.A. Rodrigues, Production of agricultural residues cements obtained from rice hull ash, in: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.), *Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 2005, pp. 621–629.

[4] D.L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, San Diego, 1995.

[5] A.K. Chatterje, High belite cements—present status and future technological options part I, *Cement Concrete Res.* 26 (1996) 1215–1225.

[6] A.K. Chatterje, Future technological options part II, *Cement Concrete Res.* 26 (1996) 1227–1237.

[7] F.A. Rodrigues, Low-temperature synthesis of cements from rice hull ash, *Cement Concrete Res.* 33 (2003) 1525–1529.

[8] F.A. Rodrigues, Synthesis of chemically and structurally modified diacid silicate, *Cement Concrete Res.* 33 (2003) 825–827.

[9] P. Arjmand, M.R. Sillboe, D.M. Roy, Silicoaluminato-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products, *Cement Concrete Res.* 29 (1999) 1305–1311.

[10] K. Pakula, J. Malci, K. Adachi, Structure change of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solutions with Ba concentration, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 484–488.

[11] K. Pakula, J. Malci, S. Ito, H. Yoshida, K. Aoki, Structure and microstructure changes in phosphorus-bearing  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  solid solutions, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2615–2619.

[12] K. Pakula, J. Malci, S. Ito, Thermally-induced for the  $\alpha_1 \leftrightarrow \beta$  transformation in strontium oxide-doped diacid silicates, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2969–2970.

[13] S. Dang, Y.F. Tang, Poly(hydroxylamine)-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 8490–8496.

[14] R.K. Srour, L.M. McDonald, Effect of alcohol on the retention mechanisms of Cd and Zn on Wyoming bentonite and illite, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7111–7117.

[15] J. Wang, X. Teng, H. Wang, H. Bai, Characterizing the metal adsorption capability of a class F coal fly ash, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6330–6333.

[16] W. Nocol-Wozniak, J. Malolepszy, Application of calcimetry in studies of the immobilization of heavy metals in cementitious materials, *Thermochim. Acta* 269–270 (1995) 613–619.

[17] L. Chou-Kuo, J.N. Chen, C.C. Lin, An NMR and XRD study of adsorption/immobilization of chromium with portland cement and  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , *J. Hazard. Mater.* 40 (1996) 137–147.

[18] K.V. Zonshchikov, S.V. Kozlov, A.A. Vorogod, N.N. Oleinikov, V. Kozlova, D. Yu. Tsygakov, application of non-linear heating regime for the determination of activation energy and kinetic parameters of solid-state reaction, *Thermochim. Acta* 525 (1998) 101–107.

[19] A. Müller, R. Blachnik, Reactivity in the system copper-arsenic-sulfur. I. The formation of  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_4$ , *amalgite*, *Thermochim. Acta* 307 (2002) 153–171.

[20] H. Ishida, K. Mabeuchi, K. Sasaki, T. Minoda, Low-temperature synthesis of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  from kilofrankite, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2427–2432.

[21] A. Carrasco, S. Ghali, I. Campillo, A. Morogyan, Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content: optimization of synthesis parameters, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3200–3215.

[22] C. Remy, B. Reynard, M. Mader, Raman investigation of diacid silicate: polymorphic and high-temperature phase transformations, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 413–423.

[23] Y.M. Kim, S.H. Hong, Influence of minor ions on the stability and hydration rates of  $\beta$ -diacid silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 900–905.

[24] J.S. Romano, F.A. Rodrigues, L.T. Bernardi, J.A. Rodrigues, N. Segue, Calcium silicate cements obtained from rice hull ash: a comparative study, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1775–1779.

[25] M.R.S. Kou, S. Mendonça, M.J. Grijono, A thermal study of Zn-pillared montmorillonite, *Thermochim. Acta* 525 (1998) 145–157.

[26] L.P. Mirrezaei, J.R. Blakes, M. Jurekic, Thermogravimetric estimation of adsorption properties of zeolite-incorporated MCM-41 materials, *Thermochim. Acta* 385 (2002) 79–85.

[27] P. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

[28] J.G. Thompson, R.L. Wilkins, B.G. Hyde, Further consideration of phases in the system  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 383–386.

[29] B. Maljkovic, S. Popovic, B. Grzeta, R. Hala, Phases in the system  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 152–154.

[30] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990.

[31] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, 2nd ed., McGraw-Hill Companies, New York, 1993.

[32] J.F. Young, S. Mindess, *Concrete*, Prentice-Hall, New Jersey, 1981.

[33] N. Nostle, C. Zimmermann, M. Dalkowski, R. Nüssler, Action and distribution of organic solvent concentrations in hydrating cement: time-resolved insights into solidification of organic waste, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4955–4956.

Please cite this article in press as: J.S. Romano, F.A. Rodrigues, Cements obtained from rice hull: The encapsulation of heavy metals, *J. Hazard. Mater.* (2007), doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.051

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)