

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

DÉBORA BRETAS SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS
SILICO-ALUMINOSOS CONTENDO CINZA DA CASCA DE ARROZ
E WOLLASTONITA**

**Alegrete
2019**

DÉBORA BRETAS SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS REFROTÁRIOS
SILICO-ALUMINOSOS CONTENDO CINZA DA CASCA DE ARROZ
E WOLLASTONITA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ederli Marangon

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier

**Alegrete
2019**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S586d Silva, Débora Bretas

Desenvolvimento de compósitos cerâmicos refratários
silico-aluminosos contendo cinza da casca de arroz e
wollastonita / Débora Bretas Silva.

130 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2019.

"Orientação: Ederli Marangon".

1. Compósitos cerâmicos. 2. Refratários. 3. Resíduos
agroindustriais. 4. Reforços fibrosos. I. Título.

DÉBORA BRETAS SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS
SILICO-ALUMINOSOS CONTENDO CINZA DA CASCA DE ARROZ
E WOLLASTONITA**

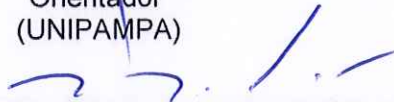
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 17 de junho de 2019

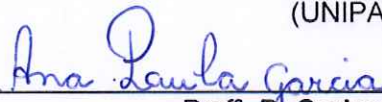
Banca examinadora:



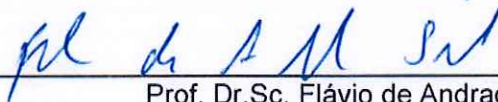
Prof. Dr.Sc. Ederli Marangon
Orientador
(UNIPAMPA)



Prof. Dr.Sc. Marco Antonio Durlo Tier
Co-orientador
(UNIPAMPA)



Prof.^a. Dr.Sc. Ana Paula Garcia
(UNIPAMPA)



Prof. Dr.Sc. Flávio de Andrade Silva
(PUC - Rio)

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades.

Aos meus familiares, em especial à minha mãe Magali e à meus avós Eunice, Lúcia e Raymundo por todo amor, carinho e estímulo.

Ao meu namorado Eduardo Pachla por sonhar este sonho comigo e à seus familiares por todo apoio e incentivo, sem vocês esse projeto não teria saído do papel.

Aos Professores Dr. Ederli Marangon e Dr. Marco Tier pelo compromisso com a pesquisa e pela orientação.

À professora Ana Paula Garcia por todo suporte e colaboração para o êxito do trabalho.

Aos amigos Danieli Pozzebon, Diego Perez, Letícia Larré e Pedro Jucá por estarem sempre a postos para ajudar no que fosse preciso.

Aos colegas André, Charles, Guilherme, Renan e Rômulo pelas longas horas de auxílio em laboratório. A colaboração e dedicação de vocês foi primordial.

Ao Engenheiro Marcelo Oliveira e aos técnicos Dieson Fantineli, Janice Facco e Raquel Machado pelo auxílio no laboratório.

À PUC-Rio, em especial ao professor Flávio de Andrade Silva, pela doação da fibra mineral de Wollastonita.

À empresa Pilecco Nobre pela doação da cinza da casca de arroz.

À Universidade Federal do Pampa pela concessão de toda estrutura necessária para realização da pesquisa.

À UFRGS e à COPPE-UFRJ pela concessão da estrutura para realização dos ensaios.

À CAPES pela concessão da bolsa de auxílio financeiro.

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

Visando desenvolver compósitos cerâmicos refratários mais sustentáveis a partir da utilização da cinza da casca de arroz (CCA) como fonte de sílica, foram avaliados o desempenho microestrutural, físico, mecânico e térmico de seis formulações. A primeira delas, tomada como referência, contendo 100% de argila (A) e outras quatro contendo substituição parcial da argila refratária enriquecida com óxido de alumínio por CCA no teor de 10% (AS) e por microfibras de wollastonita nos teores de 5% (ASW-5), 10% (ASW-10) e 20% (ASW-20). Para fins de comparação também foi realizada uma formulação adicional contendo apenas argila e microfibra (AW-20). Com relação às propriedades físicas dos materiais foram aferidas sua variação de massa, retração linear de queima, absorção de água, porosidade aparente e densidade de massa aparente. Na análise mecânica, foram determinadas a resistência à compressão e à tração na flexão em três pontos. O desempenho térmico foi avaliado através de ensaios de condutividade térmica e choque-térmico nas temperaturas 500 °C, 850 °C e 1000 °C. A CCA demonstrou ser um excelente precursor cerâmico apresentando elevado teor de sílica amorfa. Em relação às propriedades físicas, a substituição da argila pela CCA e pelos diferentes percentuais de microfibra resultou em um aumento da absorção de água e da porosidade aparente e uma redução na retração linear de queima. Observou-se um decréscimo na resistência à compressão e um acréscimo na resistência à flexão a partir da incorporação das microfibras. A condutividade térmica foi inversamente proporcional à porosidade e ao percentual de microfibra. No desempenho ao choque-térmico a formulação que mais resistiu de uma maneira geral foi a formulação A e conforme aumentou-se o gradiente de temperatura de choque-térmico menos ciclos foram resistidos pelos compósitos. As fases químicas determinadas antes e após a sinterização corroboraram com os resultados da análise por fluorescência de raios-x, tendo sido encontradas fases típicas do sistema Al-Si, como mulita primária, corundum, quartzo e do sistema Al-Si-CaO, como wollastonita, anortita, guelenita e cianita. Ademais, as formulações que apresentaram a fase anortita foram as formulações de maior rigidez.

Palavras-chave: Compósitos cerâmicos refratários. Cinza da casca de arroz. Wollastonita. Desempenho termomecânico. Transformações químicas.

ABSTRACT

Aiming to develop sustainable refractory ceramic composites using rice husk ash (RHA) as a source of silica, the microstructural, physical, mechanical and thermal performance of six formulations were evaluated. The first one, taken as reference, containing 100% clay (A) and another four containing partial replacement of the aluminum oxide enriched with aluminum oxide by 10% (AS) and by microfibers of wollastonite at 5% (ASW-5), 10% (ASW-10) and 20% (ASW-20). For comparison purposes, an additional formulation containing only clay and microfiber (AW-20) were set. Regarding the materials physical properties, were measured its mass variation, linear retraction, water absorption, apparent porosity and bulk density. In mechanical analysis, compression strength and three-point bending resistance were determined. It was evaluated the thermal performance through thermal conductivity and thermal-shock tests in the following temperatures: 500 ° C, 850 ° C and 1000 ° C. Rice husk ash has shown to be an excellent ceramic precursor exhibiting high amorphous silica content. Regarding the physical properties, the clay substitution per RHA and different percentages of microfiber resulted in an increase in water absorption and apparent porosity and a reduction in the linear retraction. The microfibers incorporation generated a decrease in the compressive strength and an increase in the three-point bending resistance. The thermal conductivity was inversely proportional to the porosity and the microfiber percentage. In thermal shock performance, the formulation that most strongly resisted was formulation A, and as the thermal-shock temperature gradient was increased, the composites resisted to fewer cycles. The chemical phases determined before and after the sintering process were consistent with the chemical analysis results by x-ray fluorescence. It were found typical phases from the Al-Si system, such as primary mullite, corundum, quartz and from Al-Si-CaO system, such as wollastonite, anortite, guelenite and kyanite. In addition, the formulations that presented the anortita phase were, respectively, the hardest formulations.

Key words: Refractory ceramic composites. Rice husk ash. Wollastonite. Thermo mechanical performance. Chemical transformations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação	21
Figura 2- Classificação refratários quanto à natureza química.....	23
Figura 3- Condutividade térmica em função da temperatura de matérias-primas cerâmicas	25
Figura 4- Condutividade x teor de alumina para a temperatura de 800 °C (A) e (B) para a faixa de temperatura de 25 °C-1200 °C.....	26
Figura 5- Ciclos de choque-térmico concreto refratário com alto teor de alumina.....	27
Figura 6- Temperaturas de transformação das fases cristalina da alumina	31
Figura 7- DRX Alumina	32
Figura 8- DRX mulita após aquecimento à 1050°C	32
Figura 9- Difratoograma da casca de arroz antes (a) e após a queima (b-e).....	33
Figura 10- DRX de amostras de sílica a) sílica precipitada; b) microssílica; c) sílica da casca do arroz e d) sílica da cinza da casca do arroz.....	34
Figura 11- MEV com emissão de campo de uma amostra de SCA	34
Figura 12- Diagrama de fases do sistema $Al_2O_3-SiO_2$	37
Figura 13- Classificação das fibras	40
Figura 14- Imagem da wollastonita captada através de MEV	42
Figura 15- (A) DRX Wollastonita; (B) Termograma Wollastonita.....	43
Figura 16- Porosidade CMC reforçado com fibra de sílica	44
Figura 17- Ensaio de flexão CMC reforçado com fibra de sílica.....	44
Figura 18- Tipos de arrefecimento para fraturar diversas cerâmicas por choque-térmico	46
Figura 19- Cristobalita x teor de alumina.....	47
Figura 20- Sequência de realização dos ensaios.....	48
Figura 21- (A) Argila enriquecida com alumina; (B) CCA; (C) Wollastonita.....	50
Figura 22- Granulometria	51
Figura 23- Difratoograma Argila	52
Figura 24- Difratoograma da CCA.....	53
Figura 25- Difratoograma microfibras de wollastonita	54
Figura 26- Sequência de fabricação dos refratários.....	55
Figura 27- Colocação das matérias-primas em estufa à 105 °C (A); Materiais no interior da estufa (B).....	57

Figura 28- Etapas de mistura e preenchimento dos moldes: (A) União das matérias-primas para pré-mistura; (B) Etapa de pré-mistura das matérias-primas em saco plástico; (C) Homogeneização da mistura em misturador planetário; (D) Inserção da mistura no molde para conformação	58
Figura 29- (A) Computador para acesso ao software do equipamento de ensaio; (B) Equipamento de ensaio universal da marca INSTRON	59
Figura 30- Conformação dos CP's retangulares: (A) Aplicação da carga de compactação; (B) Extração dos CP's com auxílio dos tacos de aço; (C) Amostras extraídas sobre o pano usado como amortecimento; (D) Matrizes macho e fêmea..	60
Figura 31- Conformação dos CP's de geometria quadrada (A) Molde macho/fêmea; (B) Posicionamento para a extração	61
Figura 32- Corpos-de-prova após conformação: (A) Prismáticos; (B) Retangulares.	61
Figura 33- Estufa.....	62
Figura 34- Controle da etapa de secagem: (A) Pesagem das amostras; (B) Aferição das dimensões.	63
Figura 35- Forno tipo Mufla	63
Figura 36- Posicionamento dos CP's para sinterização fora do forno (A) e dentro do forno (B)	64
Figura 37- Rampa de aquecimento durante a queima: Temperatura programada (curva em azul); Temperatura real (curva em vermelho)	65
Figura 38- Equipamentos: (A) Bomba de vácuo e dessecador; (B) Recipiente de fervura	67
Figura 39- Capeamento dos CP's para ensaio de compressão (A); Amostras com teflon (B).....	69
Figura 40- Equipamento de ensaio universal marca SHIMADZU.....	70
Figura 41- Equipamento medidor de condutividade térmica com gradiente linear de temperatura	70
Figura 42- Ensaio de choque-térmico: Aquecimento das amostras (A); Resfriamento (B)	72
Figura 43- Difratoograma formulação A antes da sinterização	73
Figura 44- Difratoograma formulação A sinterização à 1000 °C	74
Figura 45- Difratoograma formulação A sinterização à 1300 °C	74
Figura 46- Difratoograma formulação AS antes da sinterização	75
Figura 47-Difratoograma formulação AS sinterização à 1000 °C.....	76

Figura 48- Difratoograma formulação AS sinterização à 1300 °C.....	76
Figura 49- Difratoograma formulação ASW-5 antes da sinterização.....	78
Figura 50- Difratoograma formulação ASW-5 sinterização à 1000 °C	78
Figura 51- Difratoograma formulação ASW-5 sinterização à 1300 °C	79
Figura 52- Difratoograma formulação ASW-10 antes da sinterização.....	80
Figura 53- Difratoograma formulação ASW-20 antes da sinterização.....	80
Figura 54- Difratoograma formulação ASW-10 sinterização à 1000 °C	81
Figura 55- Difratoograma formulação ASW-10 sinterização à 1300 °C	81
Figura 56- Difratoograma formulação ASW-20 sinterização à 1000 °C	82
Figura 57- Difratoograma formulação ASW-20 sinterização à 1300 °C	82
Figura 58- Resultados A.A, P.A e D.M.A.....	84
Figura 59- Resultados de R.L.Q e V.M	86
Figura 60- Retração linear de queima	88
Figura 61- Resultados médios RCTA.....	89
Figura 62 - RCTA sobreposição das barras de erro.....	90
Figura 63- Resultados médios RFTA	92
Figura 64- Curvas típicas de Carga x Deslocamento	93
Figura 65 - Tipos de fratura obtidas do ensaio de tração na flexão em três pontos ..	94
Figura 66- Correlação P.A e Condutividade térmica	97
Figura 67- Resultados Choque-térmico.....	100
Figura 68- Tipos de fissuramento e fratura após os ensaios de choque-térmico	103
Figura 69- Teste de Tukey A.A pelo software Origin Pro 16	120
Figura 70- Teste de Tukey P.A pelo software Origin Pro 16	121
Figura 71 - Teste de Tukey RLQ pelo software Origin Pro 16.....	121
Figura 72- Teste de Tukey RCTA pelo software Origin Pro 16	123
Figura 73- Teste de correlação de Pearson RCTA x Porosidade pelo software Origin Pro 16.....	123
Figura 74- Teste de Tukey RFTA pelo software Origin Pro 16.....	124
Figura 75- Teste de correlação de Pearson RFTA e Porosidade.....	125
Figura 76 Teste de correlação de Pearson RFTA e Relação sílica/alumina	125
Figura 77- Teste de Tukey Condutividade Térmica pelo software Origin Pro 16	126
Figura 78- Teste de correlação de Pearson Condutividade e Porosidade pelo software Origin pro 16.....	127

Figura 79- Teste de correlação de Pearson RCT 500 °C e RCTA pelo software Origin pro 16	127
Figura 80- Teste de correlação de Pearson RCT 850 °C e RCTA pelo software Origin pro 16	128
Figura 81- Teste de correlação de Pearson RCT 1000 °C e RCTA pelo software Origin pro 16	128
Figura 82- Teste de correlação de Pearson RCT 500 °C e Porosidade pelo software Origin pro 16.....	129
Figura 83- Teste de correlação de Pearson RCT 850 °C e Porosidade pelo software Origin pro 16.....	129
Figura 84- Teste de correlação de Pearson RCT 1000 °C e Porosidade pelo software Origin pro 16.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades da Alumina	30
Tabela 2- Composição química da argila	52
Tabela 3- Composição química da CCA	53
Tabela 4- Composição química da wollastonita	54
Tabela 5- Formulações utilizadas para o fabrico dos refratários	56
Tabela 6 - Quantidade em gramas das formulações CP's retangulares	58
Tabela 7- Quantidade em gramas das formulações CP's quadrados	59
Tabela 8- Resultados ensaios físicos	83
Tabela 9- Resultados de R.L.Q e V.M.....	86
Tabela 10- Resultados RCTA.....	88
Tabela 11- ANOVA RCTA.....	89
Tabela 12 - Coeficiente de correlação de Pearson para RCTA e Porosidade	91
Tabela 13- Resultados RFTA	91
Tabela 14- ANOVA RFTA	94
Tabela 15- Coeficiente de correlação de Pearson para RFTA.....	95
Tabela 16- Resultados médios de condutividade térmica	96
Tabela 17- ANOVA condutividade térmica	96
Tabela 18- Coeficiente de correlação de Pearson para Condutividade e Porosidade	97
Tabela 19- Resultados ensaio de choque-térmico	99
Tabela 20- Coeficiente de correlação de Pearson para Choque-térmico.....	101
Tabela 21- Dados coletados nos ensaios físicos	118
Tabela 22- Resultados físicos	118
Tabela 23- Resultados RLQ e VM.....	119
Tabela 24- Continuação resultados RLQ e VM.....	120
Tabela 25- Resultados RCTA.....	122
Tabela 26- Resultados RFTA.....	124
Tabela 27- Resultados condutividade térmica.....	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Absorção de água;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ATG – Análise termogravimétrica;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

BET - Método desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller;

CA - Casca de arroz;

CCA - Cinza da casca de arroz;

CMC - Compósito de matriz cerâmica;

CNA - Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil;

DMA - Densidade de massa aparente;

DRX - Difração de raios-x;

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;

FRX - Fluorescência de raios-x;

GM - Granulometria;

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz;

ISO - International Organization for Standardization;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

NBR - Norma Brasileira;

PA – Porosidade aparente;

PF – Perda ao fogo;

PNM - Plano Nacional de Mineração;

RCT – Resistência ao choque-térmico;

RCTA - Resistência à compressão em temperatura ambiente;

RFTA - Resistência à flexão em temperatura ambiente;

RHA – Rice husk ash (Cinza da casca de arroz);

RLQ– retração linear de queima;

SCA - Sílica da casca de arroz;

VM – variação de massa.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos	19
1.1.1	Objetivo geral	19
1.1.2	Objetivos específicos	19
1.2	Estrutura do trabalho	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Materiais cerâmicos refratários	21
2.1.1	Propriedades Químicas, Físicas, Mecânicas e Térmicas	23
2.1.2	Refratários silico-aluminosos	28
2.2	Precusores para refratários silico-aluminosos	29
2.2.1	Alumina	29
2.2.2	Sílica	33
2.3	Multitização	36
2.4	Cristobalização	38
2.5	Compósitos de matriz cerâmica (CMC's)	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	48
3.1	Caracterização das matérias-primas	48
3.1.1	Granulometria	48
3.1.2	Difração de raios-x (DRX)	48
3.1.3	Fluorescência de raios-x (FRX)	49
3.1.4	Método de Brunauer, Emmett, Teller (BET)	49
3.1.5	Perda ao fogo (PF)	49
3.2	Matérias-primas	49
3.2.1	Argila refratária enriquecida com alumina	51
3.2.2	Cinza da casca de arroz	52
3.2.3	Wollastonita	53
3.3	Fabricação dos corpos-de-prova	55
3.3.1	Dosagem	55
3.3.2	Preparação das matérias-primas	56
3.3.3	Conformação	59
3.3.4	Secagem	62
3.3.5	Sinterização	63

3.4 Ensaio	65
3.4.1 Absorção de água	66
3.4.2 Porosidade aparente	66
3.4.3 Densidade de massa aparente	66
3.4.4 Retração linear	67
3.4.5 Variação de massa	67
3.4.6 Resistência à compressão	68
3.4.7 Resistência à tração na flexão em três pontos	69
3.4.8 Condutividade térmica	70
3.4.9 Choque-térmico	71
4 RESULTADOS	73
4.1 Análise microestrutural	73
4.2 Ensaio físico	83
4.2.1 Absorção de água, Porosidade aparente e Densidade de massa aparente	83
4.2.2 Retração linear de queima e Variação de massa	86
4.3 Ensaio Mecânico	88
4.3.1 Resistência à compressão	88
4.3.2 Resistência à tração na flexão em três pontos	91
4.4 Ensaio Térmico	95
4.4.1 Condutividade Térmica	95
4.4.2 Choque-térmico	98
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE I – RESULTADOS FÍSICOS	118
APÊNDICE II – RESULTADOS MECÂNICOS	122
APÊNDICE III – RESULTADOS TÉRMICOS	126

1 INTRODUÇÃO

O agronegócio é um dos principais pilares da economia brasileira. Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) o setor contribuiu com 23,5% do PIB no ano de 2017, a maior participação em um período de treze anos. Diante disso, a produção agrícola de culturas como soja, milho e arroz têm se intensificado no país.

Em virtude dessa elevada produção, há a geração de grandes quantias de resíduos agroindustriais que na maioria das vezes não possuem uma destinação adequada e acabam contribuindo para a degradação do meio ambiente. Dentre esses resíduos, um dos mais abundantes é a casca de arroz (CA) que apresenta um lento processo de biodegradação e quando descartada ocupa grandes volumes em razão de sua baixa densidade (MAYER, 2009).

No que diz respeito ao arroz, o estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional, tendo produzido em 2017 mais de 8 milhões de toneladas do cereal conforme o Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA).

Nessa perspectiva, frente a um pensamento sustentável, diversos pesquisadores têm buscado meios de reaproveitar esses subprodutos, empregando-os como matéria-prima para a fabricação de novos materiais (DELLA, 2001). Esta prática é muito relevante, pois além de dar uma destinação ecologicamente correta aos mesmos é também uma boa opção para reduzir custos de produção.

Della et al. (2005) ressaltam que a CA apresenta um alto poder calorífico, cerca de 16720 kJ/kg, por consequência é considerada uma atraente fonte de biomassa. Todavia, quando a CA passa por um processo de queima controlado um novo resíduo com interesse comercial é gerado, a cinza da casca de arroz (CCA). A CCA apresenta uma estrutura majoritariamente composta por sílica amorfa (80% a 95%) e assume propriedades pozolânicas (ONOJAH et al., 2013; SEMBIRING e SIMANJUNTAK, 2012). Em casos de maior pureza (teores de $\text{SiO}_2 > 90\%$) recebe o nome de sílica da casca de arroz (SCA). Ademais, resiste bem à corrosão química, às variações de temperatura e apresenta baixa condutividade térmica (GONÇALVES e BERGMANN, 2007). Essas características a tornam um excelente coproduto para ser introduzido em diversas esferas da indústria como: eletrônica, construção civil e cerâmica (GONÇALVES e BERGMANN, 2007; FOLLETO et al., 2005; KIELING, 2009).

Menezes et al. (2008) destacam que o aproveitamento da CCA no desenvolvimento de materiais cerâmicos de alto desempenho encoraja e fundamenta

a reciclagem da mesma, uma vez que detém grandes quantias da mesma e ainda lhe agrega valor. Dentre as aplicações em materiais cerâmicos, o fabrico de refratários para a utilização na indústria siderúrgica expressa um grande potencial (DELLA et al., 2001).

Em maio de 2011, o Ministério de Minas e Energia lançou o Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM, 2018), o qual apresenta as principais diretrizes, objetivos, ações e perspectivas dos setores energético e mineral. No que diz respeito aos materiais refratários o plano estima que em 2022 o setor passará por um aumento de 4,9% em sua produção, 5,1% em sua importação e 3,8% em sua exportação em relação ao ano de 2015. Espera-se ainda que até o ano de 2030 sejam investidos US\$ 1,2 milhões no setor e mais de 20.000 vagas de emprego sejam geradas.

Outro fator importante que merece destaque é que a utilização de alumina em combinação com a sílica possibilita a fabricação de compostos cerâmicos silico-aluminosos com a formação da fase mulita. A mulita é encontrada na natureza na forma de mineral (SADIK et al., 2014) e sua relevância em materiais cerâmicos justifica-se principalmente por propriedades como: baixa expansão e condutividade térmica, alta resistência à fluência e à fratura e excelente desempenho ao choque térmico. (SOARES, 2007; ANGGONO, 2005; HERCULANO, 2007; SERRA, 2016; MENEZES, 2008).

Sabe-se que corpos cerâmicos monolíticos possuem comportamento frágil, sendo este, portanto, um fator limitante para suas aplicações. Desse modo, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas tendo em vista contornar tal limitação, como por exemplo, a introdução de componentes de reforço (FEI et al., 2017; YOSHIDA e SASAKI, 2018; HABLITZEL et al., 2011).

Entre os reforços empregados em materiais cerâmicos destaca-se a wollastonita, que é considerada um reforço mineral e consiste em um metasilicato de cálcio (CaSiO_3). Entre os minerais naturais não-metálicos é o único considerado acicular (fino e pontiagudo) e, por esse motivo é utilizado, desde a década de 70, como alternativa ao amianto e às fibras de vidro (FERNANDES et al., 2006).

No que diz respeito às aplicações cerâmicas, a wollastonita é conhecida por aprimorar a resistência mecânica, além de reduzir falhas por empenamento e fratura. Em cerâmicas compostas especificamente por sílica e alumina, a wollastonita se difunde rapidamente com esses materiais a baixas temperaturas, reduzindo a expansão térmica, minimizando fraturas e variações dimensionais (FERNANDES et

al., 2006). Além disso, Chakradhar et al. (2006) afirmam que a adição de wollastonita às misturas cerâmicas possibilita a redução do tempo de sinterização.

Frente ao exposto, o desenvolvimento de um material compósito torna-se uma excelente estratégia para transpor os problemas relacionados tanto ao meio ambiente quanto à fragilidade da matriz cerâmica de modo a gerar um produto final com desempenho superior e custo reduzido (MIRACLE et al., 2001; VENTURA, 2009). Assim, a questão de pesquisa proposta para o trabalho é a seguinte:

No que tange a produção de novos materiais compósitos cerâmicos refratários para serem utilizados como isolante térmico na indústria siderúrgica, a substituição parcial da argila refratária enriquecida com óxido de alumínio pela CCA e o uso de microfibras minerais de wollastonita como componente de reforço são boas alternativas técnicas?

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver compósitos cerâmicos refratários silico-aluminosos com substituição parcial da argila refratária (enriquecida com óxido de alumínio) por cinza da casca de arroz e microfibras de wollastonita e analisar suas propriedades físico-químicas, mecânicas e termomecânicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Fabricar compósitos cerâmicos refratários silico-aluminosos com substituição parcial da argila refratária por cinza da casca do arroz e reforçar a matriz com wollastonita em três diferentes percentuais;
- Determinar as fases químicas presentes antes e após a etapa de sinterização;
- Avaliar as propriedades físicas dos compósitos através de ensaios de absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente, retração linear de queima e variação de massa;
- Aferir o desempenho mecânico dos compósitos à temperatura ambiente por meio de ensaios de resistência à tração na flexão em três pontos e resistência à compressão simples;
- Avaliar o comportamento térmico dos compósitos através de ensaios de condutividade térmica e choque-térmico (em diferentes temperaturas);

1.2 Estrutura do trabalho

O estudo desenvolvido nesse trabalho será apresentado em cinco seções da seguinte forma:

- **Seção 1: Introdução e Objetivos**

Aborda uma breve contextualização do tema de pesquisa em questão, a justificativa para a elaboração do trabalho e seleção dos materiais e também os objetivos almejados.

- **Seção 2: Revisão Bibliográfica**

É apresentada a revisão da literatura com o intuito de familiarizar o leitor com a teoria que embasa o desenvolvimento desses materiais e fundamentar o trabalho realizado. Além disso apresenta o estado da arte, expondo os resultados obtidos por pesquisas semelhantes e/ou paralelas com o tema.

- **Seção 3: Materiais e Métodos experimentais**

Apresenta os materiais e métodos experimentais utilizados para produção e análise dos compósitos.

- **Seção 4: Resultados**

Apresentação e discussão dos resultados obtidos pelas análises experimentais dos compósitos.

- **Seção 5: Considerações finais**

A última seção é composta pelas conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados os conceitos gerais acerca do tema de pesquisa e o estado da arte a respeito de produções acadêmicas em áreas semelhantes ou paralelas.

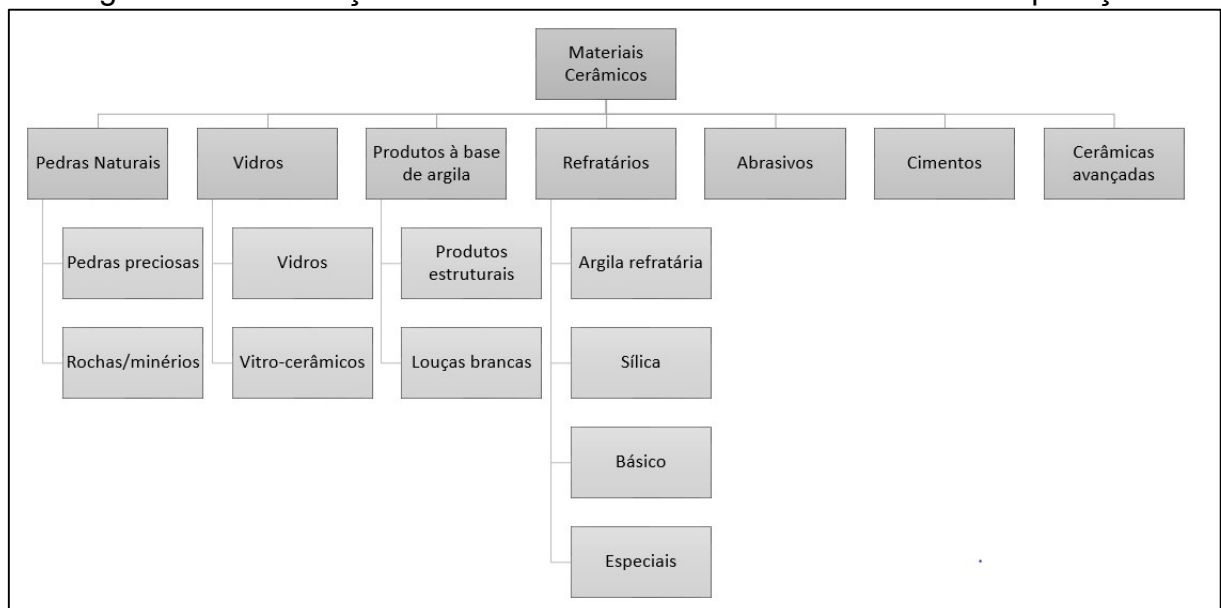
2.1 Materiais cerâmicos refratários

Os materiais cerâmicos são aqueles cuja composição consiste na união entre elementos metálicos e não-metálicos através de fortes ligações iônicas e/ou covalentes.

Inúmeras são as possibilidades de fases cerâmicas, posto que há várias combinações realizáveis entre os elementos, e ainda distintos arranjos estruturais para uma mesma associação de átomos. Um exemplo simples é o caso da sílica, que pode tratar-se de sílica amorfa ou assumir formas cristalinas, como: quartzo, cristobalita e tridimita. Além disso, apesar da maioria das fases cerâmicas apresentar estrutura cristalina, cerâmicas de estrutura amorfa, tais como os vidros, também são possíveis (ISAIA, 2010).

Suas principais características são: alta dureza, boa resistência mecânica, ruptura frágil, alta estabilidade química e térmica (alto ponto de fusão) e baixas condutividades térmica e elétrica (ISAIA, 2010). Apresentam uma diversidade de atributos e aplicações, como pode ser visto através da Figura 1.

Figura 1- Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação



Fonte: Adaptado de Callister (2002, p.332)

Dentre esses grupos os refratários compõem uma categoria notável em razão de serem imprescindíveis para uma gama de processos industriais que envolvem altas temperaturas (BIASABETTI, 2011; DELLA, 2001).

Segundo a NBR 8826 (ABNT, 2014) refratário é um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não-conformado, em geral não-metálico, que quando sujeito a temperaturas elevadas é capaz de manter seu formato físico e comportamento químico.

Os refratários possuem múltiplas composições químicas e mineralógicas, sendo, portanto, cada uma delas mais adequada para uma determinada aplicação. Na indústria de metais básicos por exemplo, é necessário que o refratário apresente resistência à escória fluida e à alta temperatura no processo. Em contrapartida, na indústria de alumínio a temperatura de serviço requisitada é inferior, entretanto, existe o problema de penetração do material nos refratários. Dessa forma, o refratário deve ser desenvolvido de forma a apresentar característica “não-molhante” ao alumínio fundido. A indústria de hidrocarbonetos por sua vez exige altas taxas de abrasão e a do vidro baixa porosidade (SADIK et al., 2014).

Segundo a NBR 10237 (ABNT, 2014) são classificados quanto à natureza química em ácidos (silicosos e silico-aluminosos), básicos (magnesianos, magnésia-cromita, cromo-magnesianos, dolomíticos), neutros (aluminosos, cromíticos, de carbono) e especiais (carbeto de silício, cordierita e mulita). A Figura 2 apresenta a classificação em função da natureza química.

Figura 2- Classificação refratários quanto à natureza química

Tipo	Classe/Característica				
	Silicosos	SL-1 (%SiO ₂) 65-84,99	SL-2 (%SiO ₂) 85-92,99	SL-3 (%SiO ₂) mín.93	
Silicoaluminosos	SA-4 (%Al ₂ O ₃) 22-27,99	SA-3 (%Al ₂ O ₃) 28-33,99	SA-2 (%Al ₂ O ₃) 34-39,99	SA-1 (%Al ₂ O ₃) 40-45,99	
Magnesianos	MG-85 (%MgO) 81-85,99	MG-90 (%MgO) 86-90,99	MG-95 (%MgO) 91-95,99	MG-98 (%MgO) mín.96	
Magnésia-crómita	MC-60 (%MgO) 55-64,99	MC-70 (%MgO) 65-74,99	MC-80 (%MgO) 75-80,99		
Cromomagnesianos	CM-40 (%MgO) 35-44,99	CM-50 (%MgO) 45-54,99			
Dolomíticos	DL-30 (%MgO) 25-34,99	DL-40 (%MgO) 35-44,99	DL-50 (%MgO) mín.45		
Aluminosos	AL-50 (%Al ₂ O ₃) 49-55,99	AL-60 (%Al ₂ O ₃) 56-65,99	AL-70 (%Al ₂ O ₃) 66-75,99	AL-80 (%Al ₂ O ₃) 76-85,99	AL-90 (%Al ₂ O ₃) mín.86
Cromíticos	CR-30 (%Cr ₂ O ₃) 25-34,99	CR-40 (%Cr ₂ O ₃) 35-44,99	CR-50 (%Cr ₂ O ₃) mín.45		

Fonte: Adaptado de NBR 10237 (ABNT, 2014).

A qualidade dos materiais refratários está intimamente relacionada com as características das matérias-primas empregadas em seu fabrico. Quanto mais exigente for a aplicação mais minuciosa deve ser a seleção das mesmas afim de atender aos predicados almejados (ISAIA, 2010).

2.1.1 Propriedades Químicas, Físicas, Mecânicas e Térmicas

A densidade é um parâmetro muito importante na avaliação dos refratários, posto que está relacionada de modo direto com outras propriedades como condutividade térmica e resistência mecânica. Nem sempre é um parâmetro fácil de ser aferido em virtude da complexidade que as geometrias podem assumir e também em razão da presença de descontinuidades e imperfeições tais como trincas e poros, que podem ser fechados ou abertos.

De acordo com Innocentini e Pandolfelli (1999) a durabilidade dos refratários está diretamente ligada à sua porosidade, uma vez que seu desempenho depende da habilidade de não reagir com o meio, o que pode vir a causar sua degradação.

Em geral, os refratários de baixa porosidade apresentam melhor resistência à ataques químicos, corrosão, à penetração de gases, escórias e metal líquido, bem como à erosão. (SILVA, 2011).

A resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA) é uma medida que tem como intuito assegurar a integridade física das peças de forma a garantir o manuseio e aplicação das mesmas, dar informações sobre a homogeneidade dos tratamentos térmicos aplicados e indiretamente dar indicações de outras propriedades como abrasão (SILVA, 2011).

No que diz respeito à refratários que atuam diretamente em contato com cargas erosivas, uma elevada RCTA é requerida (GONÇALVES, 2009).

A resistência à flexão em temperatura ambiente (RFTA) é outra propriedade muito útil para avaliar os materiais refratários sujeitos a carregamentos e esforços mais complexos. Gonçalves (2009) afirma que a RFTA é cerca de 5 a 7 vezes inferior que a RCTA e que quanto mais elevada mais ceramizado é o material. Entretanto, se esse valor for muito inferior a faixa de controle estipulada surgirão microtrincas decorrentes do processo de sinterização.

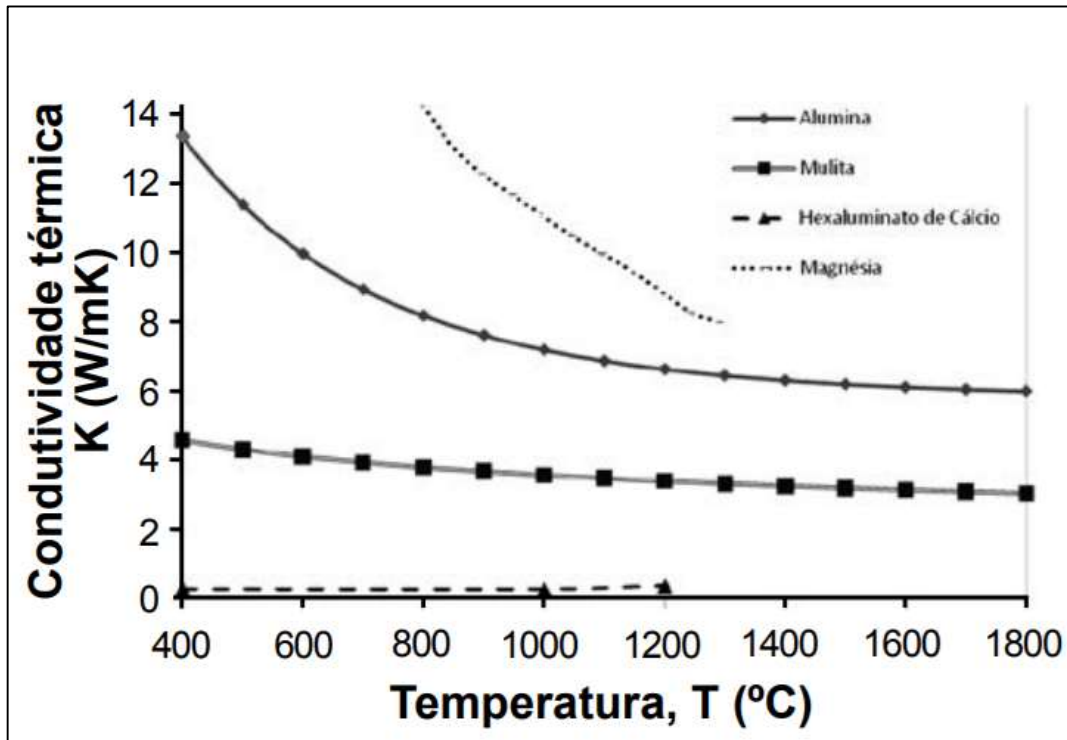
No que diz respeito às propriedades térmicas, três delas são as mais usualmente avaliadas para determinar a qualidade do material refratário, que são: condutividade térmica, refratariedade e resistência ao choque-térmico.

A condutividade térmica é essencial para determinar os estados de tensões decorrentes de gradientes térmicos e consiste na capacidade do material transmitir tal calor. O ar apresenta baixa condutividade térmica dessa maneira refratários isolantes apresentam elevada porosidade e refratários sólidos têm sua condutividade reduzida em função do ar aprisionado em seus poros (HANCOCK, 1988).

Vivaldini et al. (2014) estudaram os fundamentos para o desenvolvimento de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. Dentre os parâmetros estudados, eles analisaram a condutividade térmica de algumas matérias-primas cerâmicas, como apresentado na Figura 3.

Com base na Figura 3, é possível observar que a alumina, a mulita e a magnésia apresentam valores elevados de condutividade térmica. Isso ocorre, pelo fato de serem materiais extremamente densos, ou seja, de baixa porosidade. Além disso, nota-se que a condutividade térmica decaiu com o acréscimo da temperatura.

Figura 3- Condutividade térmica em função da temperatura de matérias-primas cerâmicas

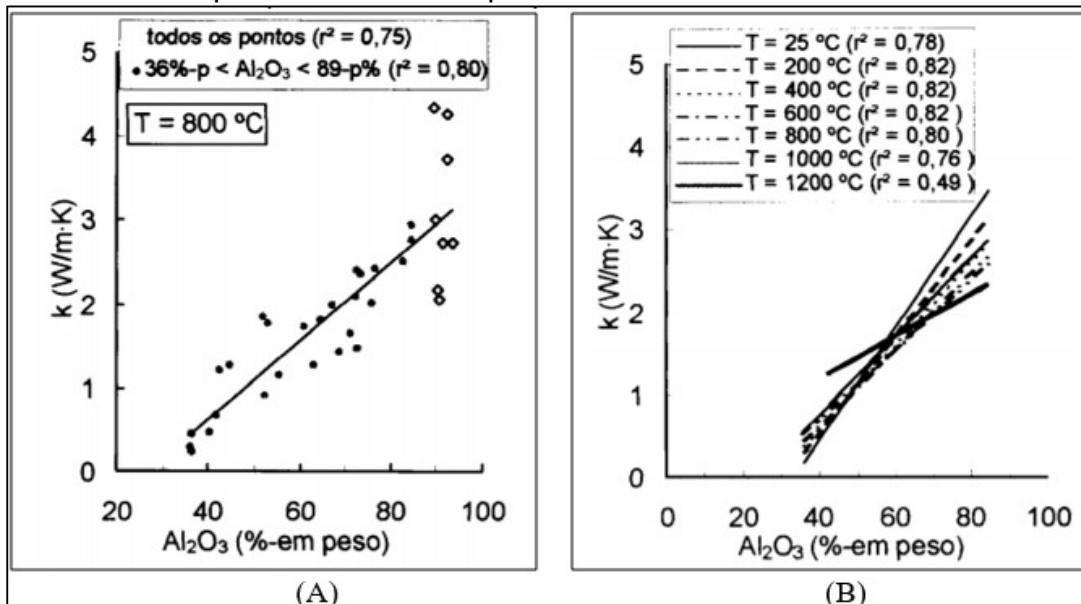


Vivaldini et al. (2014)

Akyoshi et al. (2001) avaliaram a influência direta do teor de alumina na condutividade térmica em refratários silico-aluminosos e aluminosos (Figura 4) em diferentes temperaturas. Os autores afirmam que mesmo existindo uma correlação linear entre a condutividade térmica e o teor de alumina (Figura 4-A), os valores determinados experimentalmente encontraram-se dispersos ao redor da curva ajustada, em especial para teores superiores a 89% em peso de alumina. Além disso, nota-se que os coeficientes de correlação linear ficaram inferiores à 0,90 em todas as temperaturas analisadas (Figura 4-B).

Chien et al. (1982) realizaram um estudo semelhante com refratários comerciais silico-aluminosos e aluminosos com o teor de alumina variando entre 44% e 93% em peso e também encontraram tal dispersão. Conforme os autores tal resultado pode estar relacionado com o fato de terem sido considerados teores de alumina referentes à análise química dos refratários sem ser levada em consideração a sua análise mineralógica, fazendo-se uma avaliação das fases cristalinas. Ademais, os autores afirmam que é necessário avaliar também a interferência da porosidade na condutividade térmica e não somente o teor de alumina isoladamente.

Figura 4- Condutividade x teor de alumina para a temperatura de 800 °C (A) e (B) para a faixa de temperatura de 25 °C-1200 °C



Akyoshi et al. (2001)

No que diz respeito à influência da porosidade na condutividade térmica dos refratários, Vivaldini et al. (2014) afirmam que a condutividade térmica é reduzida conforme a porosidade total e a concentração de defeitos na porção sólida são aumentadas.

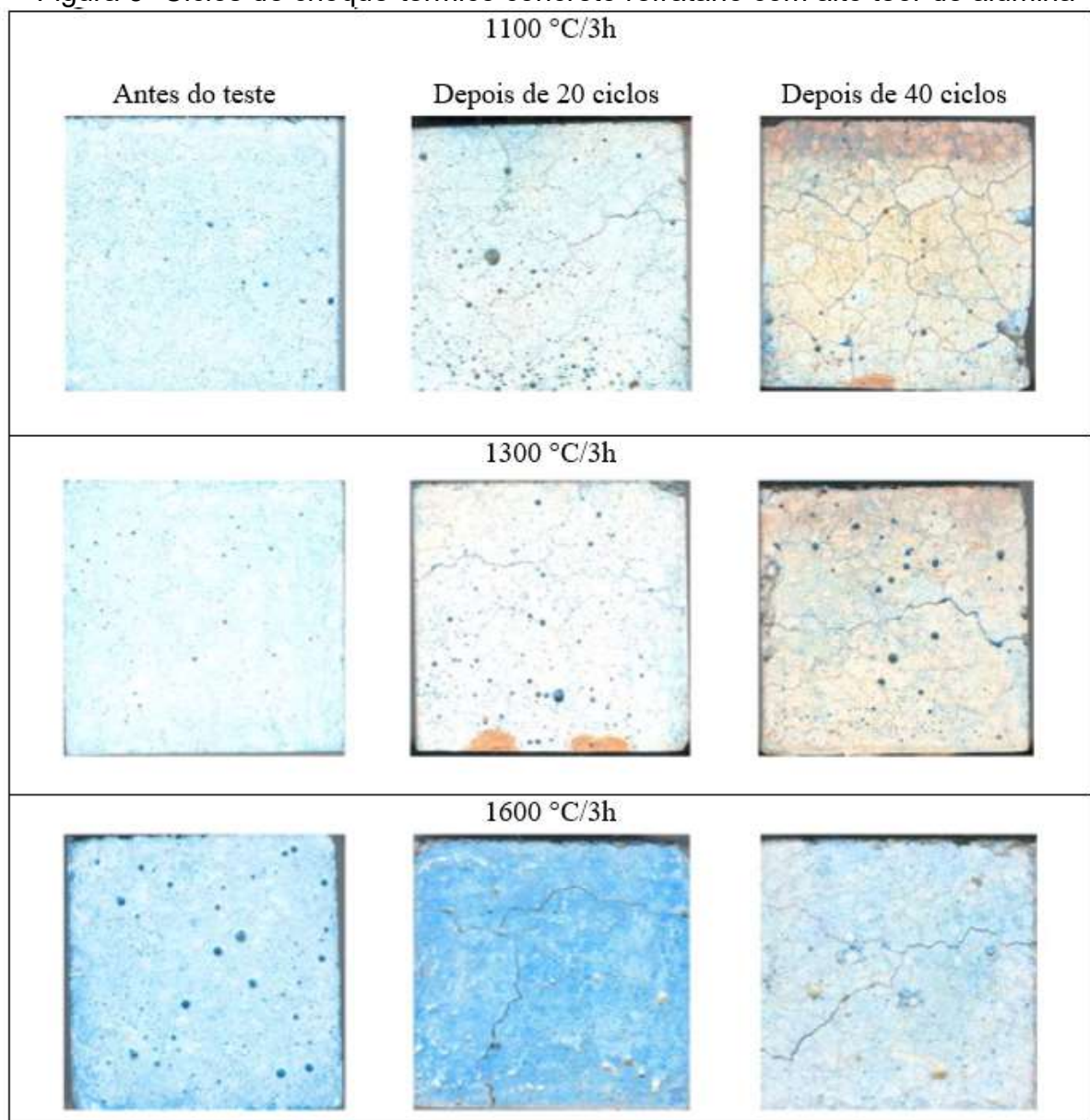
Em virtude das mudanças de temperatura, os refratários podem sofrer certos prejuízos como micro e macro fissuramento. O efeito prejudicial dos mesmos está relacionado a certos fatores intrínsecos - composição química, porosidade, resistência mecânica da matriz, espessura - e extrínsecos do material - modo do aquecimento realizado, ciclo térmico, encharcamento térmico (GONÇALVES, 2009).

Segundo Gonçalves (2009) a resistência do refratário frente ao choque-térmico indica sua habilidade de suportar a tensão gerada pelo gradiente abrupto de temperatura. Além disso, tal desempenho dependerá das interações entre os defeitos e sua evolução com o transcorrer do tempo (SILVA, 2011).

Sobrosa et al. (2017) estudaram o comportamento mecânico e térmico de diferentes misturas de argila caulim e sílica da casca de arroz em três percentuais (5%, 10% e 20%) adicionados em substituição à argila. A partir de seus testes de choque-térmico determinaram que o teor de 20% de substituição fraturou-se em ciclos menores e mais curtos, que são características de uma cerâmica menos resistente. Entretanto com 10% de substituição houve um acréscimo da resistência mecânica sem que isso gerasse uma redução no desempenho frente ao choque térmico.

Martinovic et al. (2014) investigaram a influência da temperatura utilizada para a sinterização (1100 °C, 1300 °C e 1600 °C) no desempenho frente ao choque-térmico de um concreto refratário com alto teor de alumina através do teste de resfriamento em água. Utilizaram uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 950 °C mantendo nessa temperatura por 30 minutos para alcançar equilíbrio térmico e então era realizado o resfriamento até a temperatura de 25 °C. A Figura 5 apresenta a aparência das amostras antes e após os ciclos de choque-térmico para as diferentes temperaturas de sinterização.

Figura 5- Ciclos de choque-térmico concreto refratário com alto teor de alumina



Fonte: Martinovic et al. (2014)

Após o estudo Martinovic et al. (2014) observaram que a temperatura usada na etapa de sinterização teve grande influência no desempenho dos materiais.

Rachaduras e defeitos foram observados nas amostras mesmo antes de serem realizados os ciclos térmicos. Entretanto, seu desenvolvimento durante o processo transcorreu de forma extremamente lenta e o nível de degradação foi diretamente proporcional à temperatura de sinterização. As amostras sinterizadas à 1300 °C apresentaram o melhor desempenho, uma vez que suportaram o número máximo de ciclos propostos (110 ciclos). Contudo as amostras sinterizadas à 1100 °C apresentaram uma menor degradação interna e uma maior degradação superficial. E as amostras sinterizadas à 1600 °C apresentaram o maior nível de degradação interna, sujeitas à rompimento explosivo.

Belghalem et al. (2014), por sua vez, determinaram a RCT de dois tipos de aluminas micro estruturadas obtidas por formas de sinterização distintas e observaram que a microestrutura (porosidade e tamanho dos grãos) e conseqüentemente as características mecânicas tiveram grande influência no desempenho frente ao choque-térmico dos materiais. As amostras com tamanho de grão maiores apresentaram tenacidade e propriedades mecânicas superiores e, portanto, melhor RCT. Os autores explicam que isso ocorre pois com esse acréscimo na tenacidade do material o início da trinca -em decorrência da variação brusca de temperatura é postergado. O tipo de técnica aplicada durante a sinterização não gerou nenhum tipo de alteração nos resultados.

No que diz respeito à sua aplicação, refratários fibrosos podem ser empregados como isolantes térmicos, sendo dessa maneira expostos a temperaturas de trabalho que variam entre 500 °C e 1700 °C. O motivo de sua utilização como isolante diz respeito às suas propriedades químicas, físicas e especiais, como por exemplo: baixa condutividade térmica, baixa capacidade calorífica, alta resistência ao choque-térmico, baixa densidade, alta resiliência e flexibilidade. Ademais, por apresentarem baixa condutividade térmica a troca de calor através do revestimento é reduzida, por conseguinte uma maior eficiência energética é alcançada (SILVA e VASCONCELOS, 2017).

2.1.2 Refratários silico-aluminosos

Sadik et al. (2014) salientam que a demanda por refratários de sílica-alumina é cada vez maior, e sua produção obrigatoriamente abrange a síntese de mulita. Uma de suas vantagens é o custo, que é relativamente menor, em comparação a outros materiais refratários como: refratários especiais de carbono, zircão, zircônia e refratários fundidos.

Esse tipo de refratário (sílica-alumina) é produzido a partir de argilas refratárias, minerais silimanita, bauxita e misturas de alumina e sílica. Em geral são utilizados em fornos de aquecimento para laminações e forjaria, altos-fornos, painéis de aço, chaminés, fornos para cimento, vidro e caldeiras (MOTA, 2010).

Segundo DAL BÓ (2007, apud Mota, 2010) refratários silico-aluminosos apresentam óxidos de silício e alumina como componentes primordiais. Os demais óxidos são tidos como impurezas uma vez que reduzem o valor do cone pirométrico por atuarem como fundentes. Dentre esses o óxido de ferro é um dos componentes mais indesejáveis.

Conforme Mari (1998) o incremento na quantidade de alumina em refratários silico-aluminosos gera um aumento em sua refratariedade e sua temperatura de amolecimento.

Mota (2010) ressalta que a grande maioria dos refratários são fabricados a partir de composições do sistema alumina-sílica. Dessa forma, diversas composições de refratários comerciais podem ser localizadas nos diagramas de equilíbrio, bem como seus respectivos comportamentos frente ao incremento da temperatura.

Entretanto, Mota (2010) destaca que tais diagramas se baseiam em elementos puros e sob condições de equilíbrio, fatos que não são observados no fabrico de refratários nem quando eles estão sob condições operacionais. Ademais, informações como viscosidade das fases fundidas ou velocidades de reação não são apresentadas pelos diagramas. Todavia, a união das informações fornecidas pelos diagramas de fase com outros dados adicionais é imprescindível para uma maior compreensão do comportamento dos refratários.

2.2 Precursores para refratários silico-aluminosos

2.2.1 Alumina

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é um material largamente empregado na engenharia, na maior parte dos casos, em razão de seu custo/benefício. Usualmente é produzida a partir do mineral bauxita através do processo Bayer (SILVA e FARIA, 2014).

Apresenta características como: elevada dureza, resistência à abrasão, inércia química, estabilidade térmica e baixa condutividade térmica que a tornam uma excelente opção para uso em ambientes agressivos. Contudo, em comparação à outras cerâmicas avançadas, apresenta desempenho inferior no que diz respeito à resistência à tração, flexão, impacto e choque térmico (SILVA e FARIA, 2014).

Na indústria cerâmica a alumina é utilizada na produção de refratários, abrasivos, porcelanas e cerâmicas avançadas (SOUZA, 2005). A Tabela 1 apresenta algumas de suas propriedades.

Tabela 1- Propriedades da Alumina

Propriedades	Faixa
Densidade relativa (g/cm ³)	3,4-4,0
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	7,5-8,5
Resistência à compressão (MPa)	1000-2800
Resistência à tração (MPa)	140-170
Resistência à flexão (MPa)	280-420
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	3,0-4,0
Módulo de elasticidade (GPa)	350-400
Módulo de cisalhamento (GPa)	140-160
Micro dureza (kg.mm ⁻²)	1400-1800

Fonte: Adaptado de Silva e Faria (2014)

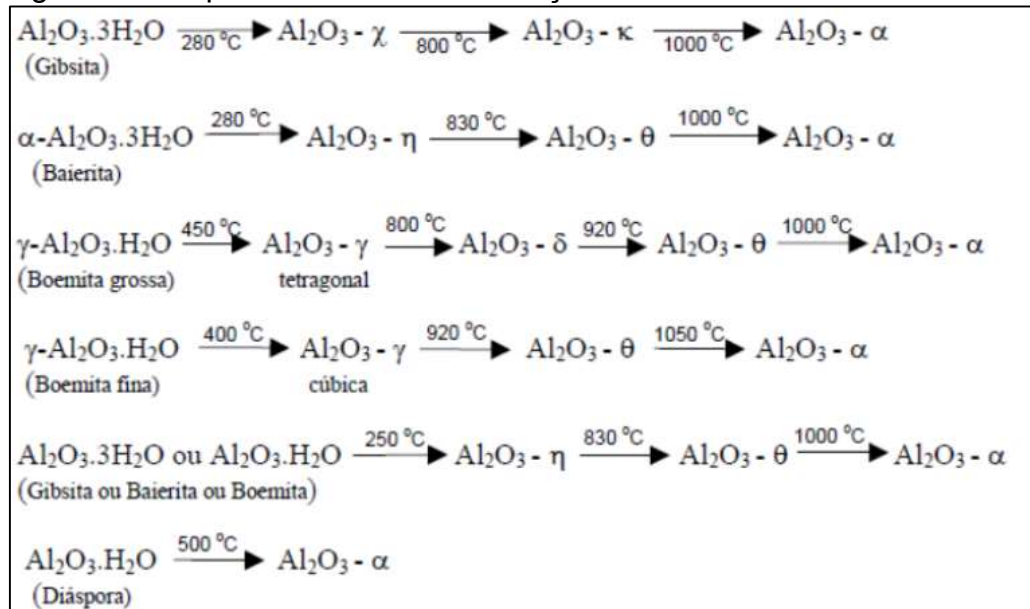
Alves (2017) realizou estudos para obtenção de alumina α via síntese química e tratamento térmico convencional. Realizou, portanto, diferentes ensaios envolvendo aluminas hidratadas em pó, entre eles análises termogravimétricas (ATG) e análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC), ambas em ambiente sintético. Através da análise da curva de ATG notou-se uma perda de massa entre as temperaturas de 0 °C e 300 °C associada à evaporação da água absorvida e adsorvida pela superfície do material. Na faixa de 300 °C e 400 °C houve a desidratação do pó apontada como a decomposição da água estrutural.

A curva de DSC, por sua vez, apresentou um pico endotérmico em torno de 60 °C (região de evaporação da água absorvida fisicamente) e também um pico exotérmico próximo aos 247 °C (região de perda da água estrutural). Além disso notou-se um largo pico exotérmico na região compreendida entre 300 °C e 650 °C, referente à transformação da fase cristalina da alumina hidratada em alumina de transição η . Para temperaturas maiores que 800 °C o autor afirma que há uma nova transformação para a fase θ e acima de 1000 °C para a fase α .

A alumina possui diferentes fases cristalinas (aluminas de transição). A Figura 6 apresenta as temperaturas de transformação das fases cristalinas da alumina para diferentes precursores. É importante ressaltar que, tais transformações podem oscilar de acordo com as fontes precursoras, com o tamanho de partículas do material, pela presença de impurezas, pelas condições de sinterização, entre outros fatores (ALVES, 2017).

Com exceção da Diáspora, em todas as reações a fase α da alumina é encontrada por volta dos 1000 °C (temperatura acima da qual o material se apresenta de forma cristalina (DRODZA, 2012).

Figura 6- Temperaturas de transformação das fases cristalina da alumina



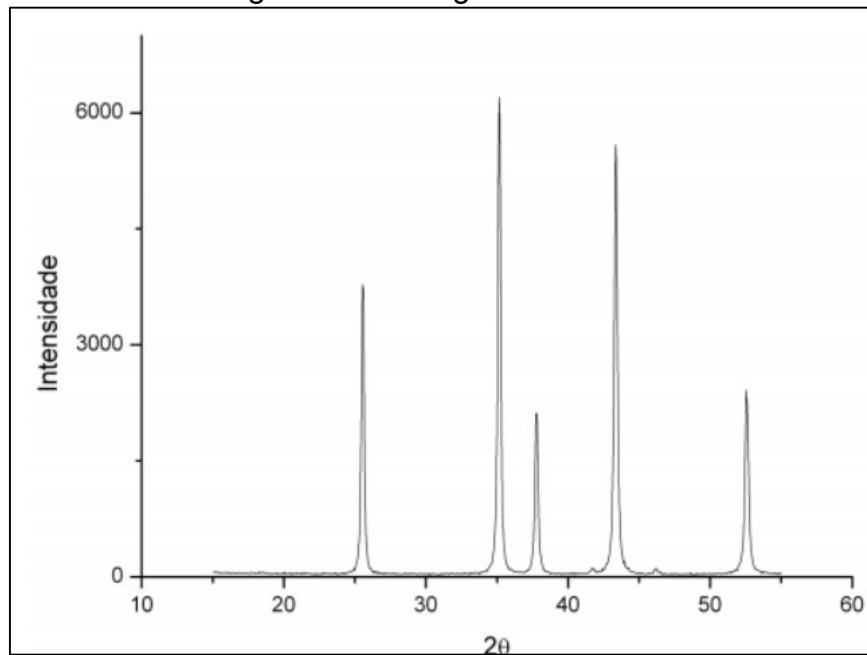
Fonte: Alves(2017)

Uma outra fase interessante é a γ -alumina, que se converte de maneira rápida em fase α em decorrência da temperatura (inversão próximo aos 1150 °C), o que torna extremamente difícil alcançar-se com esta fase um material denso de alumina (DRODZA, 2012).

ŠÍN et al. (2014) avaliaram as propriedades mecânicas de uma porcelana de alumina durante o aquecimento. Em suas análises térmicas observou um primeiro evento relacionado à liberação da água absorvida fisicamente entre 150 °C e 200 °C. Um Segundo evento foi notado entre 400 °C e 700 °C relacionado pelo autor à desidroxilação. E ainda um terceiro processo em torno de 950 °C referente à formação de espinélio. Os autores ainda destacam um acentuado acréscimo no módulo de elasticidade acima de 950 °C como consequência da sinterização no estado sólido e das mudanças estruturais na metacaulinita.

Pereira (2011) estudou diferentes processos de obtenção de mulita para aplicação refratária a partir de diversos precursores, entre eles a alumina. A Figura 7 apresenta o difratograma do material determinado pelo autor.

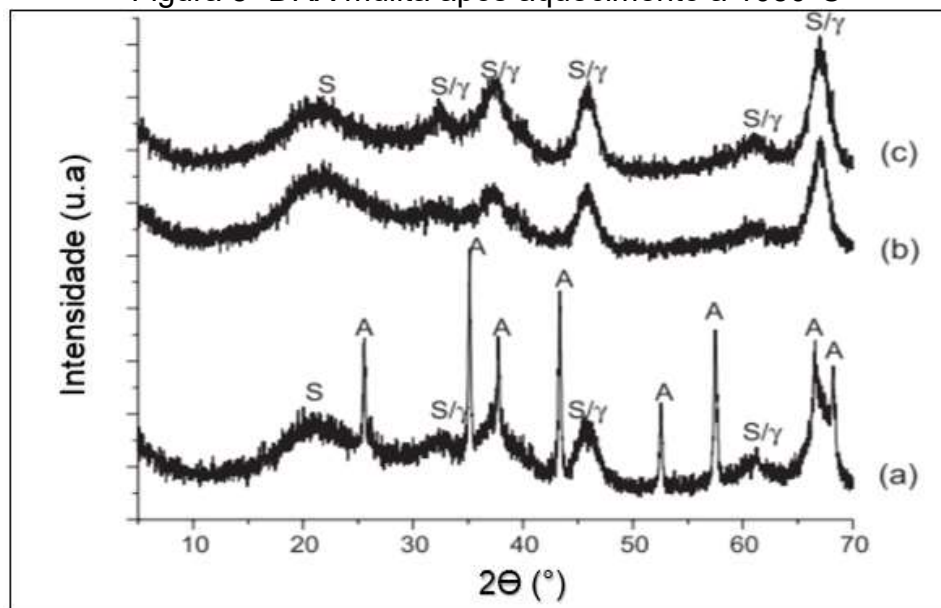
Figura 7- Difratoograma Alumina



Fonte: Pereira (2011)

Por sua vez Osawa e Bertran (2005) estudaram as transformações microestruturais após aquecimento em diferentes temperaturas de uma mulita formada através de misturas de sóis de alumina e sílica. A Figura 8 apresenta o resultado de DRX de uma dessas análises. Através dela é possível fazer uma comparação com a alumina apresentada anteriormente (Figura 7) e observar que os picos de alumina são bem semelhantes.

Figura 8- DRX mulita após aquecimento à 1050°C



Fonte: Osawa e Bertran (2005)

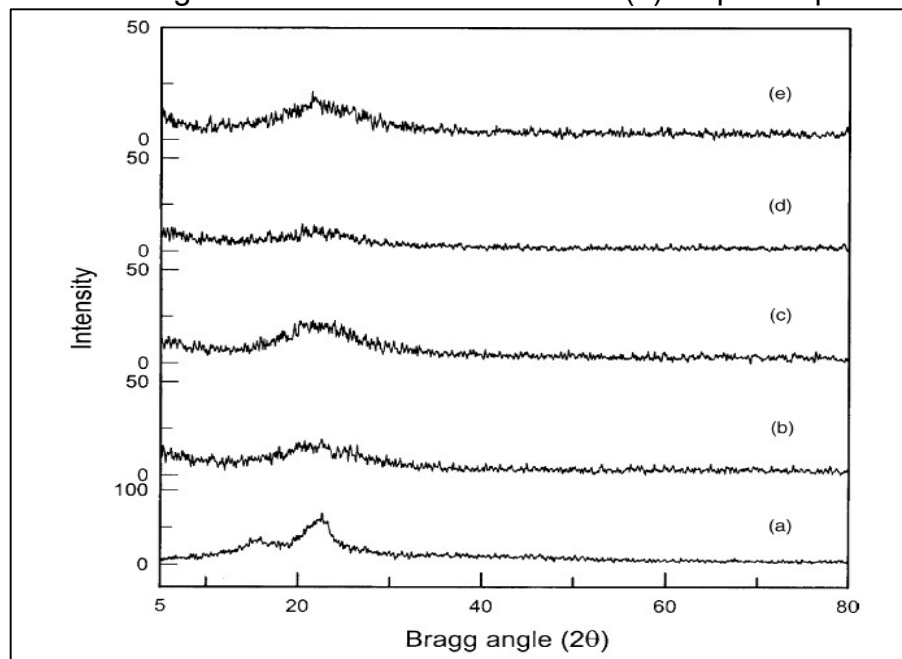
2.2.2 Sílica

A sílica é um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre, e apresenta uma grande variedade de formas cristalinas e não cristalinas. As três estruturas principais são a tridimita, o quartzo e a cristobalita (KINGERY et al., 1976; SHACKELFORD e DOREMUS, 2008).

É um constituinte comum nas argilas, portanto, faz parte da composição de praticamente todos os refratários que utilizam argila como fonte precursora (ISAIA, 2010).

Conforme Liou (2004), a sílica amorfa possui um aspecto típico em seu difratograma, que é um pico centrado em $2\theta = 22,5^\circ$, fundamentado na presença de cristobalita desordenada, como pode ser visto na Figura 9 para várias taxas de aquecimento.

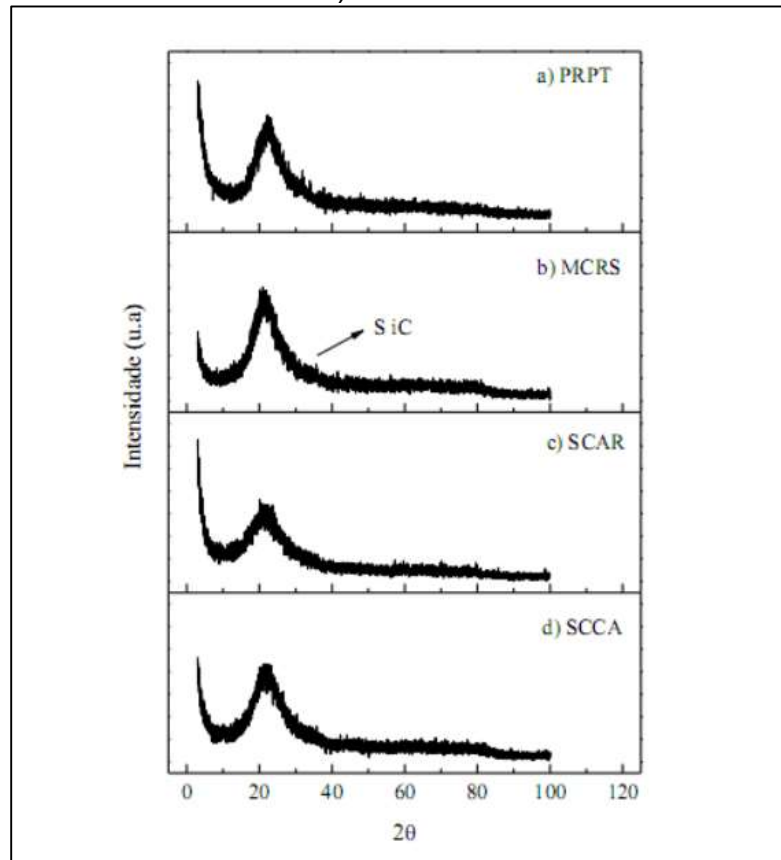
Figura 9- Difratograma da casca de arroz antes (a) e após a queima (b-e)



Fonte: Liou (2004)

Fernandes (2014) estudou a formação de mulita *in situ* a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas e também observou para os três diferentes tipos de sílica estudados um perfil característico de diminuta cristalinidade, isto é, um largo pico de difração de baixa intensidade localizado em $2\theta = 22^\circ$, como pode ser visto na Figura 10.

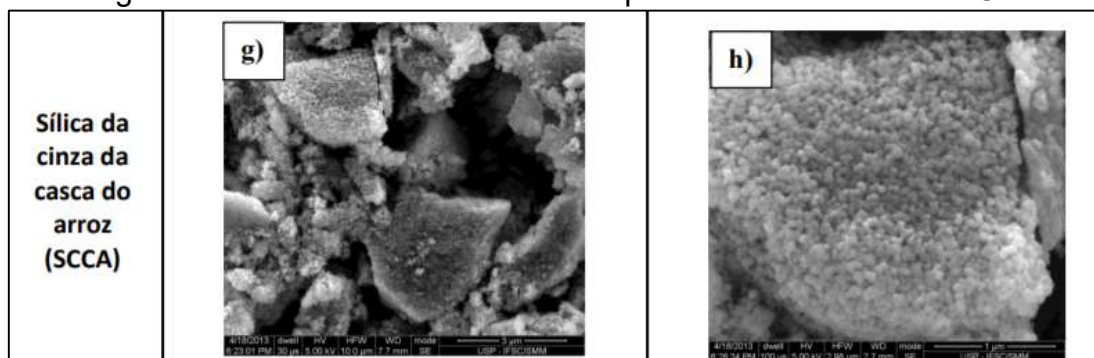
Figura 10- DRX de amostras de sílica a) sílica precipitada; b) microsilica; c) sílica da casca do arroz e d) sílica da cinza da casca do arroz.



Fonte: Fernandes (2014)

Fernandes (2014) também analisou as amostras por microscopia eletrônica de varredura (Figura 11), e as partículas de sílica oriundas da cinza da casca de arroz apresentaram agregados de nano partículas (dimensões na faixa de 50 a 100 nm) formados por partículas de 20 à 30 nm e aglomerados maiores com 3 μm .

Figura 11- MEV com emissão de campo de uma amostra de SCA



Fonte: Adaptado de Fernandes (2014)

A sílica é um precursor fundamental para a produção de eletrônicos, cerâmicas e materiais poliméricos em decorrência do diminuto diâmetro de suas partículas (LIOU, 2004).

Em relação às cerâmicas refratárias, Marinho (2016) destaca a importância de se introduzir pequenas quantidades de sílica na composição para o favorecimento da formação in-situ de mulita, que resulta em um aprimoramento das propriedades microestruturais.

Uma comprovação desse fato é a eficiência do emprego da sílica proveniente da cinza da casca de arroz (SCA) no desenvolvimento de corpos cerâmicos apresentado por diversos autores (MENEZES et al., 2008; STOCHERO et al., 2017; SOBROSA et al., 2017; SERRA et al., 2016).

Serra (2016) avaliou a utilização da CCA como fonte de sílica para a fabricação de materiais refratários porosos visando seu emprego como produtos estruturais, isolantes e/ou filtros. Para isso, utilizou uma mistura de alumina calcinada e CCA sinterizadas à 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400°C, 1500 °C e 1600 °C. Como resultado, obteve uma porosidade de 30% e a formação de mulita (1500 °C e 1600 °C). Além disso, ciclos térmicos mais longos acarretaram uma maior formação de mulita, e sua formação gerou uma maior expansão nas amostras em razão de sua densidade ser inferior à dos reagentes.

Serra (2016) ainda destaca que o processo de mulitização pode ser aprimorado de acordo com a cinética de formação, isto é, realizando-se ciclos térmicos mais duradouros e tempos de permanência mais extensos.

Sadik (2014) elucidou em sua pesquisa que contrariamente a maioria dos materiais cerâmicos, aqueles formados por sílica resistem satisfatoriamente à fluência em temperaturas elevadas, o que lhes confere a possibilidade de serem empregados durante longos períodos em situações onde a temperatura pode aproximar-se de sua temperatura de fusão.

Em relação à aplicação de materiais refratários silico-aluminosos, a principal desvantagem consiste nas variações polimórficas da sílica cristalina. Existem dois tipos de polimorfismos: transformação reconstrutiva e de inversão. Na transformação reconstrutiva as ligações precisam ser rompidas, já na inversão isso não ocorre, entretanto a mesma é mais grave em função da rapidez que ocorre e por ser acompanhada de alteração de volume. Nesse último caso, medidas específicas precisam ser tomadas, caso contrário geram-se tensões severas e pode ocorrer a fissuração do material (BRAGANÇA, 2002).

2.3 Multitização

A mulita é considerada um mineral muito raro na natureza, entretanto foi localizada em cerâmicas milenares (SHACKELFORD e DOREMUS, 2008). Sadik et al. (2014) afirma que é possível obtê-la através da reação da grande maioria dos silicatos de alumínio em altas temperaturas.

Sembiring e Simanjuntak (2012) desenvolveram refratários muliníticos a partir de nitrato de alumínio hidratado e sílica da casca de arroz e relataram que a formação da mulita se inicia em 1000°C e aumenta conforme a temperatura é incrementada.

Por sua vez, Vieira et al. (2007) ressalta que a temperatura de multitização é dependente da condição de mistura das matérias-primas.

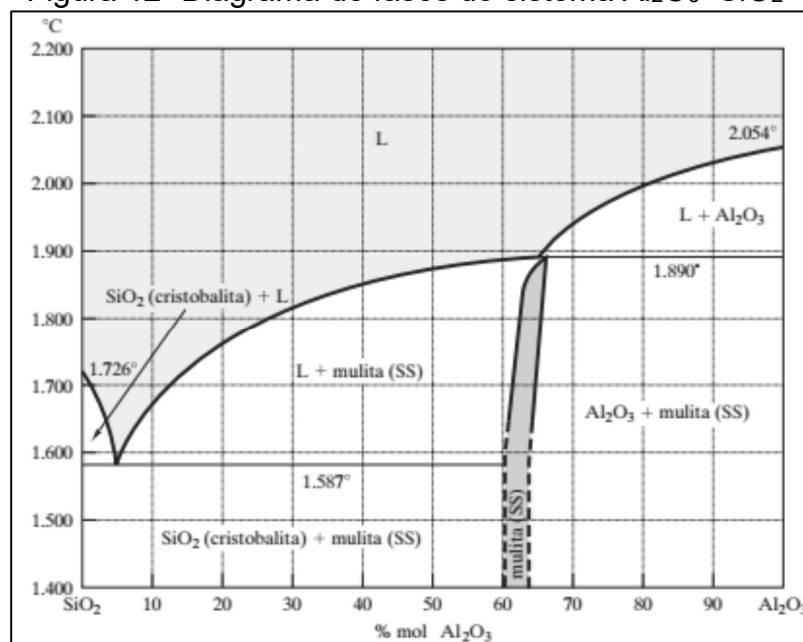
A mulita é um ótimo material refratário, oferecendo baixo coeficiente de expansão térmica, elevada refratariedade, baixa condutividade térmica, baixa reatividade química, alto módulo de ruptura, alta dureza e tenacidade, elevada resistência a altas temperaturas, resistência ao choque térmico entre outras propriedades (MOTA, 2010; MARINHO, 2016). Sua incorporação em materiais cerâmicos é possível por duas maneiras, a primeira delas pela introdução do pó pré-formado propriamente dito na mistura e a segunda pela sua fabricação in-situ (via estado sólido, decomposição térmica ou fase líquida).

Do ponto de vista industrial a última opção é a mais interessante, uma vez que a primeira opção é bastante limitada em virtude da alta estabilidade química da fase o que dificulta a sinterização do material e, conseqüentemente, reduz suas propriedades. Por sua vez, a obtenção in-situ não apresenta tais adversidades uma vez que a sinterização e a multitização acontecem concomitantemente. Por conseguinte, é uma excelente opção para materiais refratários, fazendo-se necessário um estudo detalhado da reação de multitização e todas as variáveis correlacionadas. Algumas características como formato e tamanho dos grãos, fase líquida e formação de cristobalita são aspectos que resultam da existência de mineralizadores, da temperatura de aquisição e da ligação entre os precursores utilizados (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

A mulita é a única fase intermediária estável presente no sistema de equilíbrio sílica-alumina à pressão atmosférica, conforme ilustra a Figura 12. Apresenta características relevantes para a indústria cerâmica, principalmente no que diz respeito às aplicações em temperaturas elevadas (SHACKELFORD e DOREMUS, 2008).

Em geral, não é uma fase estequiométrica, porém, pode apresentar-se em duas formulações estequiométrica $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita 3:2) e $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (mulita 2:1). Através da Figura 12, também é possível notar que tal sistema apresenta uma extensa faixa onde sílica e alumina podem vir a serem ajustadas. Além disso, nota-se que ao incrementar-se a quantia de Al_2O_3 aumenta-se a temperatura máxima de emprego do material, isto é, haverá formação de líquido apenas em temperaturas superiores a $1890\text{ }^\circ\text{C}$, o que é uma característica interessante para materiais refratários (HERCULANO, 2007).

Figura 12- Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$



Fonte: Marinho (2016)

Marinho (2016) apresenta dois métodos que podem ser utilizados para potencializar a quantia final de mulita formada, que são: aplicação de temperaturas superior durante o tratamento térmico e diminuição da temperatura de início de mulitização.

Segundo Marinho (2016) a diminuição da temperatura de início de mulitização é usualmente mais frequente, devido a questões econômicas e pode ser atingida de três modos: usando-se precursores mais reativos, uso de matérias-primas que apresentem sílica e alumina misturados em nível molecular, e por fim, adicionando-se reagente mineralizadores de fase. Vale ressaltar que mais de uma estratégia pode ser utilizada simultaneamente.

Dois aspectos principais controlam a reação de mulitização, que são a dissolução e a difusão dos íons. O primeiro controla a reação em temperaturas

consideradas mais baixas, já o segundo em temperaturas mais elevadas (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

Em geral os processos utilizam temperaturas inferiores à 1600 °C, logo o fator condicionante na maioria dos casos é a capacidade de solubilidade da alumina. No decorrer da reação de multização há a formação de um líquido silico-aluminoso que se enriquece gradualmente por íons de alumínio conforme a temperatura é incrementada até que se alcance a proporção estequiométrica da mulita, ocorrendo a nucleação e o crescimento dos grãos. Ao fim desse processo obtêm-se mulita e uma fase vítrea residual que está relacionada com a temperatura de tratamento térmico, com os precursores e com a proporção sílica-alumina (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

No que diz respeito à multização *in situ*, cada vez mais busca-se a redução da temperatura de formação, uma vez que a mesma está diretamente relacionada com o custo de produção e a facilidade de aplicação. Esse processo é facilitado quando se utiliza fontes de alumina e sílica de alta reatividade e/ou ligados atômicamente, pois dessa forma há a formação do líquido em temperaturas inferiores e a formação da mulita ocorre previamente (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

Outro aspecto importante é a relação sílica/alumina, que está intimamente relacionado à refratariedade que o material irá apresentar e com o teor de mulita a ser formada. Quanto menor for essa relação maior é a temperatura de queima da argila refratária e maior é a quantia de mulita formada (SCHNEIDER, 1991).

2.4 Cristobalização

A cristobalização é um fenômeno recorrente frente à tentativa de obter-se mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

Gerotto et al. (2000) e Sacks et al. (1997) verificaram através de análises de DRX que misturas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microssílica aquecidas à temperaturas em torno de 1200 °C apresentavam picos de cristobalita, entretanto, quando essas amostras eram submetidas à temperaturas superiores ocorria uma diminuição na intensidade de tais picos e o surgimento de picos de mulita.

Gerotto et al. (2000) e Sacks et al. (1997) também observaram que em temperaturas superiores à 1500 °C os picos referentes à cristobalita eram eliminados por completo e os de mulita apresentavam um aumento em sua intensidade. Através de tal análise concluíram que na faixa de temperatura de 1200 °C – 1400 °C não ocorre

rapidamente a saturação do líquido por íons de alumínio, em decorrência à diminuta dissolubilidade da alumina. Dessa maneira, para que a proporção de saturação dos íons seja atingida a cristobalita é gerada como forma de remover os íons de silício excedentes no líquido.

No entanto, quando a temperatura é aumentada para valores maiores que 1440°C a capacidade de solubilização da alumina e a concentração de saturação de íons de alumínio no líquido se elevam, conseqüentemente uma maior quantia de alumina é liberada garantindo que os íons precipitados de silícios se dissolvam novamente, uma vez que a estequiometria da mulita foi alcançada pela quantidade suficiente de alumina disponível. De forma sucinta, Gerotto et al. (2000) e Sacks et al. (1997) explicam que a dissolução da cristobalita no líquido e a precipitação da mulita são fenômenos que ocorrem simultaneamente.

2.5 Compósitos de matriz cerâmica (CMC's)

O principal benefício em se produzir compósitos de matriz-cerâmica (CMC's) está em atingir certos predicados estruturais requeridos em condições de serviço que envolvem temperaturas elevadas (AMATEAU, 1998; MIRACLE et al., 2001). Nesse sentido, são relevantes para aplicações como motor de turbina à gás e estruturas de proteção térmica. Nessas situações tais materiais estarão sujeitos a ambientes severos, temperaturas extremamente elevadas e obrigatoriamente à algum tipo de choque-térmico – que é um dos fatores mais importantes a serem avaliados no que diz respeito ao emprego de materiais frágeis em ambientes de alta temperatura.

As oscilações de temperatura podem gerar danos graves, como micro e microfissuração. A severidade do dano está correlacionada a diversos aspectos intrínsecos (composição química, porosidade, resistência mecânica da matriz, espessura, dilatação diferencial dos componentes) e extrínsecos (ciclo térmico, encharcamento térmico, tipo de aquecimento) do material (SILVA, 2011; WU et al., 2015).

No que diz respeito à utilização de materiais cerâmicos o principal fator limitante é sua fragilidade (AMADIO, 2012; BIASIBETTI, 2011). Por essa razão, vários artifícios são estudados visando contornar esse obstáculo, como por exemplo a adição de materiais de reforço (FEI et al., 2017; YOSHIDA e SASAKI, 2018; HABLITZEL et al., 2011).

Conforme Deng et al. (2018) dentre esses materiais de reforço, os que apresentam melhores resultados no que tange a solução das falhas próprias dos

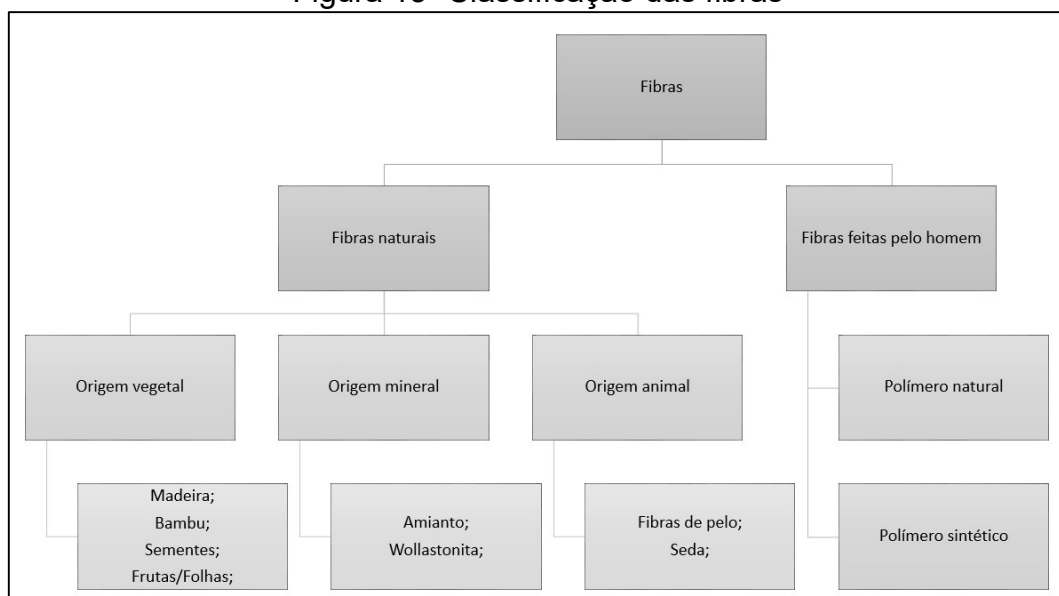
corpos cerâmicos monolíticos são as fibras, incrementando o comportamento do material no que diz respeito a tenacidade e a força. Os autores afirmam ainda que CMC's reforçados por fibras são materiais em ascensão, em razão de suas características físicas e aptidões mecânicas em alta temperatura.

Com relação à constituição, os reforços fibrosos classificam-se em orgânicos e inorgânicos. Dentre esses, os inorgânicos se subdividem em naturais ou artificiais. Os reforços que se enquadram como naturais podem ser ainda classificados como de origem vegetal, animal ou mineral (FRANCO, 2010), como pode ser visto na Figura 13.

A wollastonita é considerada como um reforço mineral, isto é, composta por cadeias cristalinas de grande comprimento. É denominada assim em homenagem ao mineralogista e químico W.H. Wollaston e consiste em um metasilicato de cálcio (CaSiO_3). É encontrado na natureza de diversas formas, porém, comercialmente assume-se que há dois modos de formação principais – atividade ígnea intrusiva e metassomatismo – ambas relacionadas ao metamorfismo do calcário. Apesar disso, sua forma sintética é apreciada em muitos casos em decorrência de seu reduzido nível de impurezas e uma maior constância em seus atributos físico-químicos (FERNANDES et al., 2006).

Entre os minerais naturais é o único considerado acicular (fino e pontiagudo) dentre os não metálicos. Por essa razão, é utilizado desde a década de 70 como um material alternativo ao amianto e às fibras de vidro (FERNANDES et al., 2006).

Figura 13- Classificação das fibras



Fonte: Adaptado de Franco (2010)

Quando se refere às aplicações cerâmicas as fibras de wollastonita atuam como fator favorável para o aprimoramento da resistência mecânica, além de reduzir falhas por empenamento e fratura e aumentar a resistência frente ao choque térmico (SINGH, 2003).

No caso específico de cerâmicas compostas por sílica e alumina, a wollastonita se difunde rapidamente com esses materiais a baixas temperaturas, reduzindo a expansão térmica e minimizando fraturas e encolhimento (FERNANDES et al., 2006). Além disso, a adição desse tipo de material às misturas cerâmicas possibilita a redução do tempo de sinterização – devido a sua intensa ação fundente - e não gera gases durante o processo (CHAKRADHAR et al., 2006; MANFREDINI et al., 2000).

A wollastonita é classificada conforme o tamanho das partículas que a constituem. Partículas entre 25 e 150 μm correspondem a microfibras, para valores inferiores à 25 μm são consideradas pó e acima de 150 μm são denominadas fibras (WAHAB et al., 2017).

Demidenko et al. (2001) elucida em seu trabalho a importância técnica da wollastonita no que tange o desenvolvimento de materiais cerâmicos responsáveis por isolar calor – revestimentos na indústria metalúrgica e automobilística. Segundo o autor, a formulação de cerâmicas de zircônio contendo até 14% de wollastonita em comparação ao zircão puro proporcionou uma redução da temperatura de sinterização de 1600 °C para 1280 °C. Ademais, as propriedades mecânicas foram aprimoradas.

Adamns e Bragança (2011) analisaram o emprego de wollastonita como um fundente cerâmico em uma mistura de quartzo, caulim, feldspato e wollastonita em um percentual de 10%. A queima foi realizada em um forno tipo mufla nas temperaturas de 1250°C e 1300°C com uma taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de resfriamento de 30 minutos. Os autores concluíram que a wollastonita atingiu seu objetivo, reduzindo a temperatura de queima. Contudo, eles destacam que isso só ocorre quando a mesma é misturada com outras matérias-primas, pois em razão de sua reatividade com as mesmas ocorre a formação de pontos eutéticos.

Por sua vez, Turkmen et al. (2015) estudaram a adição de wollastonita em porcelanas nos percentuais de substituição de 0% a 5% em relação ao feldspato de potássio e também concluíram que tal adição reduziu a temperatura de queima, sem que houvesse deformação piro plástica das peças, em decorrência de uma maior formação de fase vítrea. De acordo com os autores a substituição de apenas 1% de wollastonita gerou um decréscimo de 25°C na temperatura de sinterização.

Além disso, Wahab et al. (2017) avaliaram o uso de wollastonita para aprimorar as propriedades mecânicas de argamassas, e determinaram que a adição de wollastonita em substituição à areia em teores superiores a 20%, gera incrementos na resistência à flexão e compressão aos 28 dias de cura de respectivamente 28% e 45%.

Vitorino (2017) estudou a influência de dois tipos de wollastonita, uma produzida pela empresa Energyarc e outra pela empresa NYCO, no comportamento sob altas temperaturas de pastas de cimento Portland. O autor determinou através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura que a microfibras fornecida pela empresa Energyarc apresenta formato acicular e tamanhos variáveis entre 10 nanômetros e 1 mm (Figura 14).

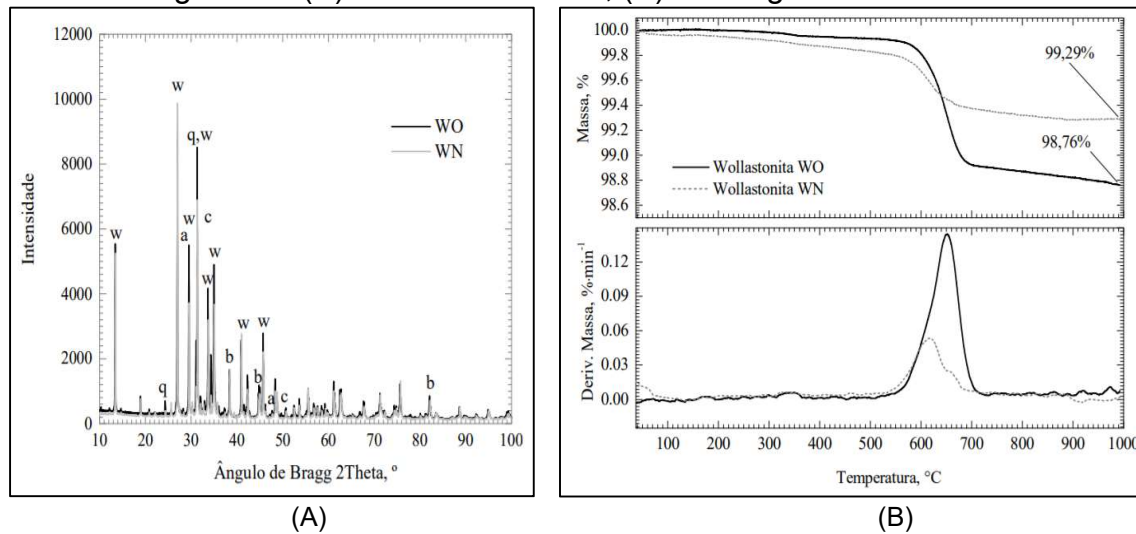
Figura 14- Imagem da wollastonita captada através de MEV



Fonte: Vitorino (2017)

Vitorino (2017) também realizou análises de DRX e termogravimetria (Figura 15). Os resultados de DRX (Figura 15-A) apontaram picos cristalinos de wollastonita, quartzo, calcita e silicato de cálcio e manganês. E através da análise termogravimétrica (Figura 15-B) notou-se uma discreta perda de massa entre 550 °C e 720 °C associada à dissociação da calcita.

Figura 15- (A) DRX Wollastonita; (B) Termograma Wollastonita

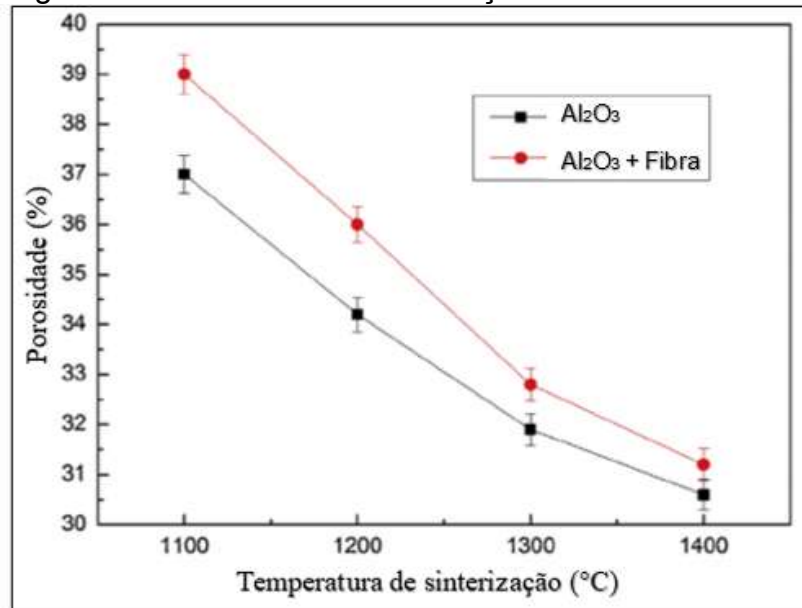


Fonte: Vitorino (2017)

Vereshchagin et al. (2005) desenvolveram um material para ser utilizado como isolante térmico na indústria de fundição de alumínio a partir de uma mistura de microsilica e wollastonita em uma proporção de 40:60. O mesmo foi sinterizado à 800 °C e apresentou como propriedades físico-mecânicas uma resistência à compressão entre 7-13 MPa, uma densidade aparente compreendida entre 1,0-1,2 g/cm³, uma porosidade aberta entre 40-45% e resistiu à mais de 20 ciclos térmicos (aquecimento à 800 °C/temperatura ambiente).

Jiang et al. (2017) avaliaram dois compósitos de matriz cerâmica à base de alumina, sendo um deles com e outro sem fibra de sílica, e observaram que as porosidades ficaram em torno de 30-40%, sendo a porosidade do compósito com fibra superior em todas as temperaturas de sinterização avaliada, justificada no trabalho pela superfície de contato entre as partículas ser superior no compósito sem fibra. Além disso, em ambos os materiais a porosidade foi reduzida com o incremento da temperatura de sinterização (Figura 16).

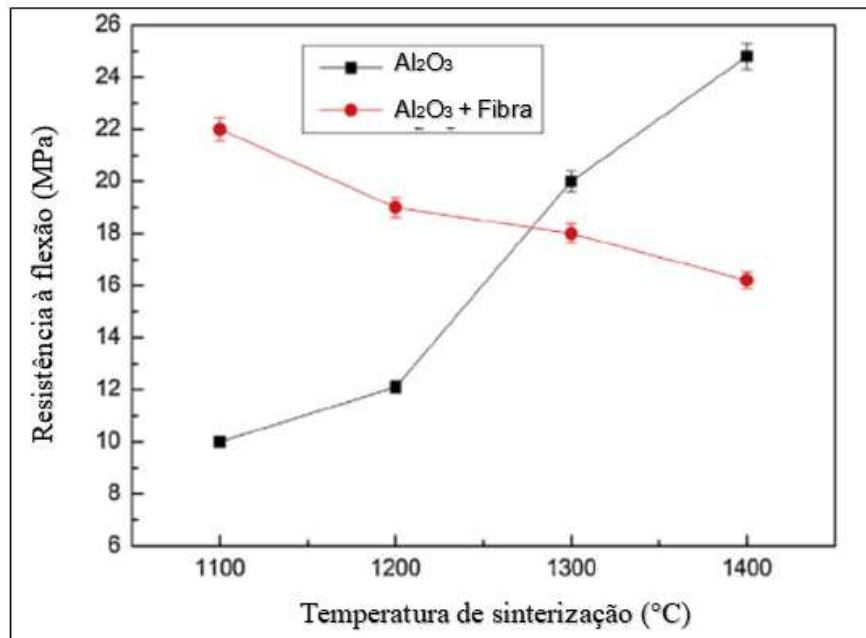
Figura 16- Porosidade CMC reforçado com fibra de sílica



Fonte: Adaptado de Jiang et al. (2017)

Jiang et al. (2017) também relataram a presença de micro trincas na superfície da fibra de sílica - em decorrência da diferença de volume presente na transformação da fase β -cristobalita e α -cristobalita - o que ocasionou uma redução na resistência à flexão do material, em comparação ao compósitos sem a presença da fibra, em temperaturas superiores à 1300 °C (Figura 17).

Figura 17- Ensaio de flexão CMC reforçado com fibra de sílica



Fonte: Adaptado de Jiang et al. (2017)

Asar et al. (2009) investigaram o efeito da incorporação de wollastonita em pó (em percentuais de 0%, 1%, 2%, 3%, 4% e 5% em peso) na retração linear de queima e na resistência à flexão de uma porcelana aluminosa utilizada para aplicações

dentárias. A partir de seus testes concluíram que conforme aumentou-se a quantidade de wollastonita menor foi a retração linear de queima apresentada. Dessa forma, a maior redução alcançada, em torno de 20%, foi apresentada pela adição no percentual de 5%. Além disso, houve um acréscimo de cerca de 30% na resistência à flexão do material após a adição no percentual de 2%.

Outras fibras também são aplicadas em matrizes cerâmicas, como fibras de carbono (FRUEH et al., 2018; HU et al., 2018) - atrativas por apresentar custo inferior às fibras cerâmicas, mas são predispostas à oxidação pela entrada de ar através de microtrincas na matriz -, fibras de aço (SANTOS et al., 2018; STOCHERO et al., 2017; PEMBERTON et al., 2011) - que apresentam uma diversidade de aplicações em razão de sua elevada ductilidade, tenacidade e resistência mas tem uma variação das propriedades de acordo com o arranjo dentro da matriz - e fibras cerâmicas, principalmente as oxidadas (alumina, mulita, sílica) - resistem bem à oxidação mesmo em altas temperaturas, porém, tem custo elevado (SCHAWALLER et al., 2012; XIAO et al., 2017; JIANG et al., 2017).

Segundo Kaya et al. (2009) três componentes devem ser minuciosamente escolhidos e monitorados visando um bom desempenho dos CMC's frente a condições de alto risco e alta temperatura, que são:

- Fibras de reforço com alta resistência e módulo;
- Matriz cerâmica resistente à altas temperaturas;
- Uma interface que impossibilite qualquer reação química fibra/matriz.

Kaya et al. (2009) evidencia ainda a importância de haver uma compatibilidade química entre o material de reforço e a matriz e da interface com ambas para que haja um desempenho geral mais adequado.

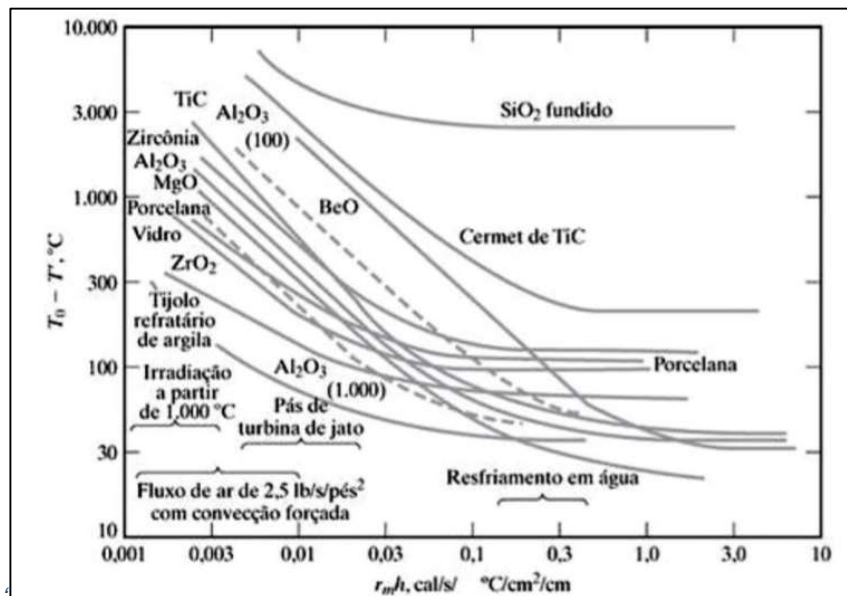
Em relação ao choque-térmico, a resistência que o material irá apresentar depende das interações entre os defeitos (nucleação de trincas) e sua evolução com o transcorrer do tempo (interação/propagação de trincas) e expressa a sua habilidade em suportar a tensão gerada pela variação térmica brusca (SILVA, 2011; WU et al., 2015). Nunes (2017) ressalta que superfícies de fratura na forma de zigue-zague resultam em uma maior energia total de fratura que superfícies de fratura mais linear/plano, uma vez que o caminho percorrido pelas trincas é mais extenso.

A faixa de temperatura ideal para avaliar a resistência ao choque-térmico dos refratários não é consenso entre os autores. Xu et al. (2017) utilizaram uma temperatura de aquecimento 1100° C e resfriamento à temperatura ambiente para

avaliar a resistência de seu composto cerâmico de corundum-mulita. Por sua vez Marinho (2016) realizou testes à 800 °C e 1000 °C e uma temperatura de resfriamento de 25°C. Aksel (2003) avaliou seu composto de alumina-mulita em quatro temperaturas distintas, 300 °C, 600 °C, 900 °C e 1200 °C. A NBR 13202 (2015) recomenda que a temperatura de determinação do choque-térmico para materiais refratários seja 1200 ± 25 °C, não apresentando nenhum tipo de distinção nesse sentido para os diferentes tipos de refratários.

A Figura 18 a seguir, ilustra os tipos de arrefecimento, isto é, quedas de temperaturas necessárias para fraturar alguns tipos de cerâmica por choque-térmico.

Figura 18- Tipos de arrefecimento para fraturar diversas cerâmicas por choque-térmico



Fonte: Claro (2013)

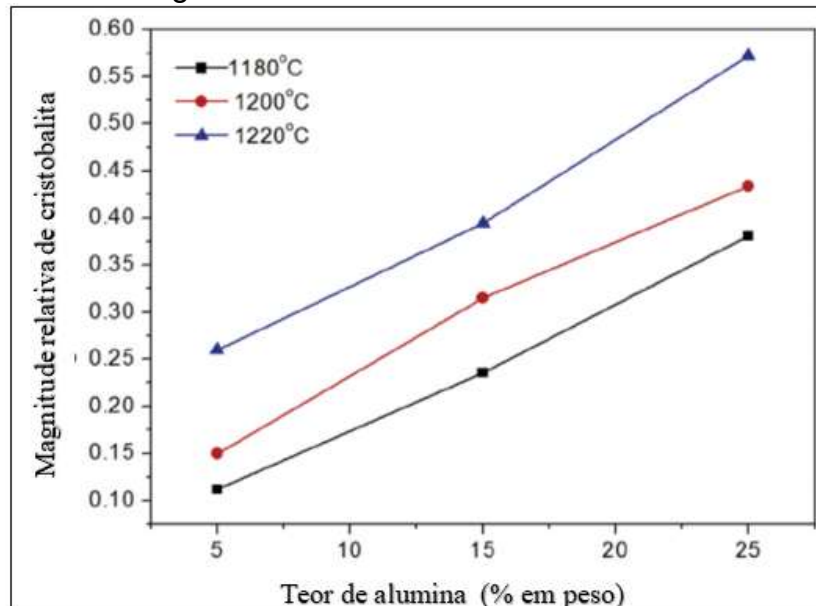
Em seu trabalho Kolli et al. (2007) desenvolveu uma mistura de sílica, alumina e caulim a partir da sinterização entre 1250° C e 1450° C. O resultado final foi um CMC com 30% de porosidade, boa resistência ao choque térmico e formação da fase mulita.

Liang et al. (2016) avaliaram as propriedades de um material de matriz cerâmica rico em sílica e a influência da adição de alumina na formação de cristobalita. Observaram que o acréscimo de alumina gerou um aumento na quantidade de cristobalita independentemente da temperatura de sinterização avaliada, evidenciando uma transformação da sílica fundida em cristobalita (Figura 19). Os autores conferem essa transformação à capacidade da alumina de se dissolver em grãos de sílica amorfa, gerando uma maior tendência de cristalização dos grãos de silicato.

Liang et al. (2016) relataram também que esse aumento de cristobalita gerou uma maior expansão térmica no material cerâmico e que tanto a transformação da α -

cristobalita em β -cristobalita, quanto a transformação da sílica fundida em cristobalita contribuíram para uma maior dilatação térmica.

Figura 19- Cristobalita x teor de alumina



Fonte: Liang et al. (2016)

Sahnoune et al. (2008) investigou uma composição de caulinita e alumina de alta pureza, e observou a formação de mulita à 1550° C. Além disso, notou que conforme aumentava-se a temperatura de sinterização a porosidade diminuía. Ainda em sua pesquisa averiguou os efeitos da adição de ácido fosfórico em caulim em três percentuais (5%, 10% e 15%). Durante os processos de cura e sinterização uma nova fase foi formada, e a temperatura de calcinação sofreu uma redução de 200° C.

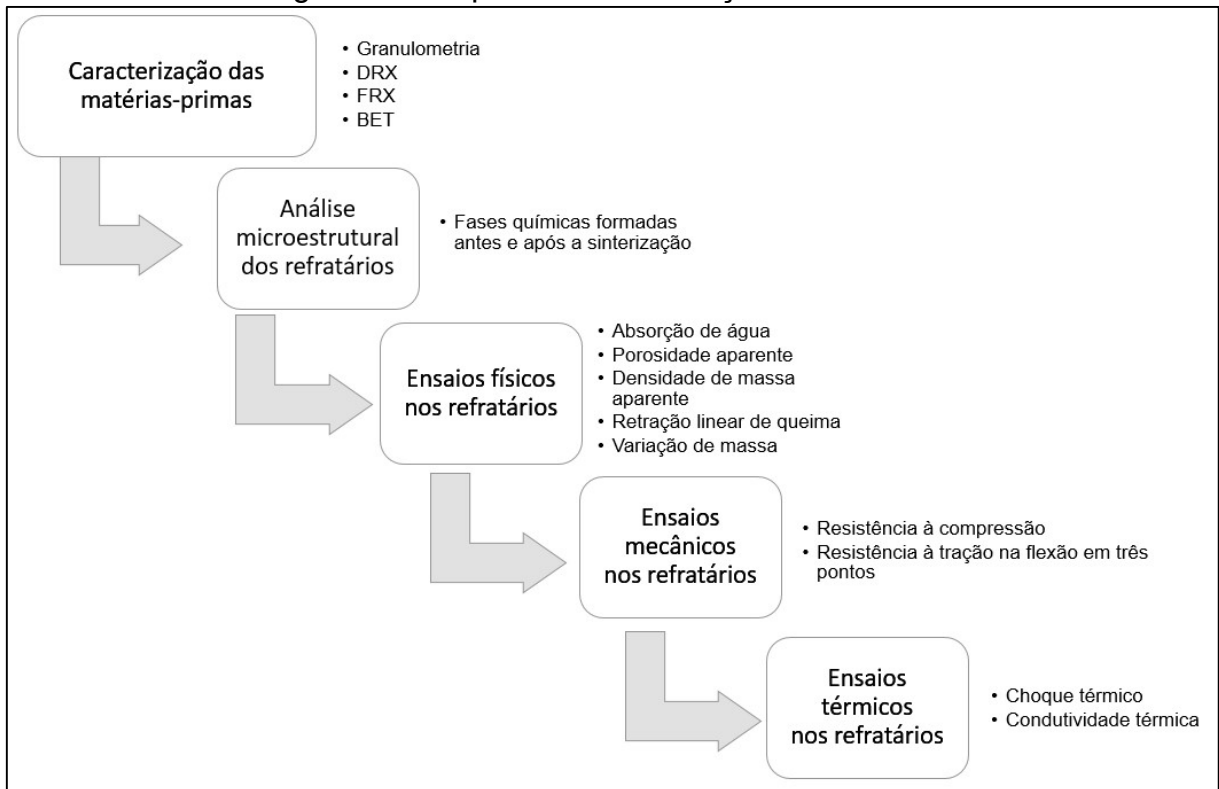
Vieira et al. (2005) usou uma mistura de Al_2O_3 : SiO_2 em uma proporção de 2:1 feita com base na adição de lodo de alumínio aos resíduos de ardósia, visando obter mulita. Em resposta, após sinterização por trinta minutos em temperatura máxima de 1300°C obteve materiais (mulita + α -alumina) completamente densificados com alta resistência à flexão.

Frente ao exposto, almejando respectivamente contornar a fragilidade da matriz cerâmica e produzir um material com boas propriedades termomecânicas, mais sustentável e visando a obtenção de mulita, optou-se por utilizar, de forma conjunta, as microfibras de wollastonita e a CCA, em substituição à argila, no desenvolvimento de compósitos cerâmicos refratários.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo apresenta os equipamentos, as matérias-primas e a metodologia que foi utilizada na produção dos compósitos cerâmicos refratários, bem como os ensaios aos quais os mesmos foram submetidos. A Figura 20 ilustra a sequência adotada para a realização dos ensaios.

Figura 20- Sequência de realização dos ensaios



Fonte: Elaboração Própria

3.1 Caracterização das matérias-primas

3.1.1 Granulometria

A granulometria das matérias-primas foi determinada com o auxílio do equipamento Mastersizer 2000 presente no laboratório de Nano biotecnologia da Unipampa – Campus Uruguaiana.

3.1.2 Difração de raios-x (DRX)

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de difração de raios-x foi um difratômetro 2θ da marca Philips modelo X'pert MPD com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1541$ nm), operando a 40 kV e 40 mA que compõe o laboratório de materiais cerâmicos (LACER) da UFRGS. As medidas foram realizadas a um passo de $0,05^\circ/1s$ na faixa de 2θ de 5 a 75° .

3.1.3 Fluorescência de raios-x (FRX)

Os ensaios de fluorescência de raios-x na argila e na sílica foram realizados em um espectrômetro sequencial da marca Shimadzu, modelo XRF 1800 operando com tubo de Ru presente no laboratório de materiais cerâmicos (LACER) da UFRGS. Para a wollastonita o ensaio foi realizado na COPPE/UFRJ em um analisador também da marca Shimadzu, modelo EDX-720.

3.1.4 Método de Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Os ensaios pelo método de BET foram realizados em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000e presente no LACER/UFRGS.

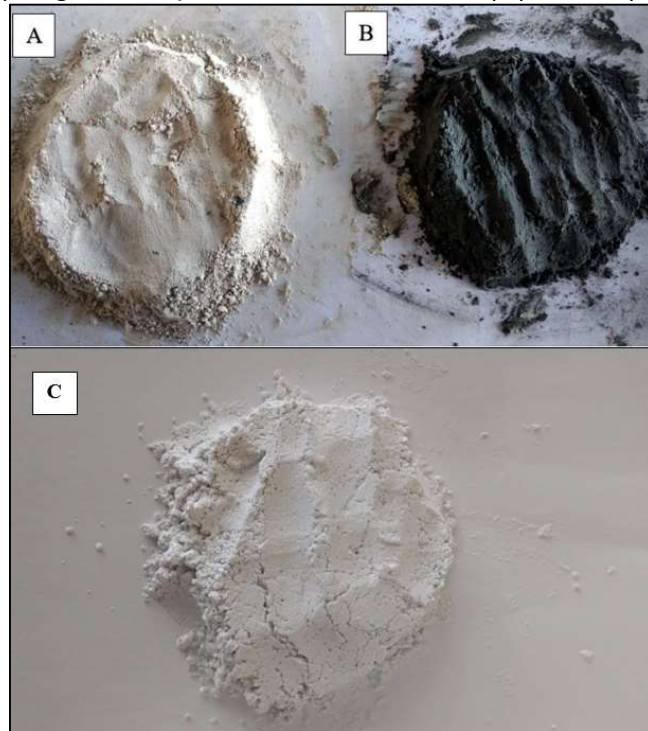
3.1.5 Perda ao fogo (PF)

A argila e a wollastonita foram caracterizadas quanto à perda ao fogo no laboratório da COPPE/UFRJ.

3.2 Matérias-primas

As matérias-primas que foram utilizadas no trabalho são: argila enriquecida com óxido de alumínio (alumina), cinza da casca de arroz e wollastonita (microfibra). Os materiais foram empregues como recebidos, sem nenhum tipo de tratamento prévio. A argila e a CCA foram caracterizadas no que diz respeito à sua composição mineralógica e morfológica através de ensaios de granulometria, difração de raios-x (DRX), fluorescência de raios-x (FRX) e pelo método de BET. A wollastonita foi caracterizada quanto à sua granulometria e composição através dos ensaios de DRX e FRX. A Figura 21 ilustra respectivamente a argila (A), a CCA (B) e a wollastonita (C).

Figura 21- (A) Argila enriquecida com alumina; (B) CCA; (C) Wollastonita



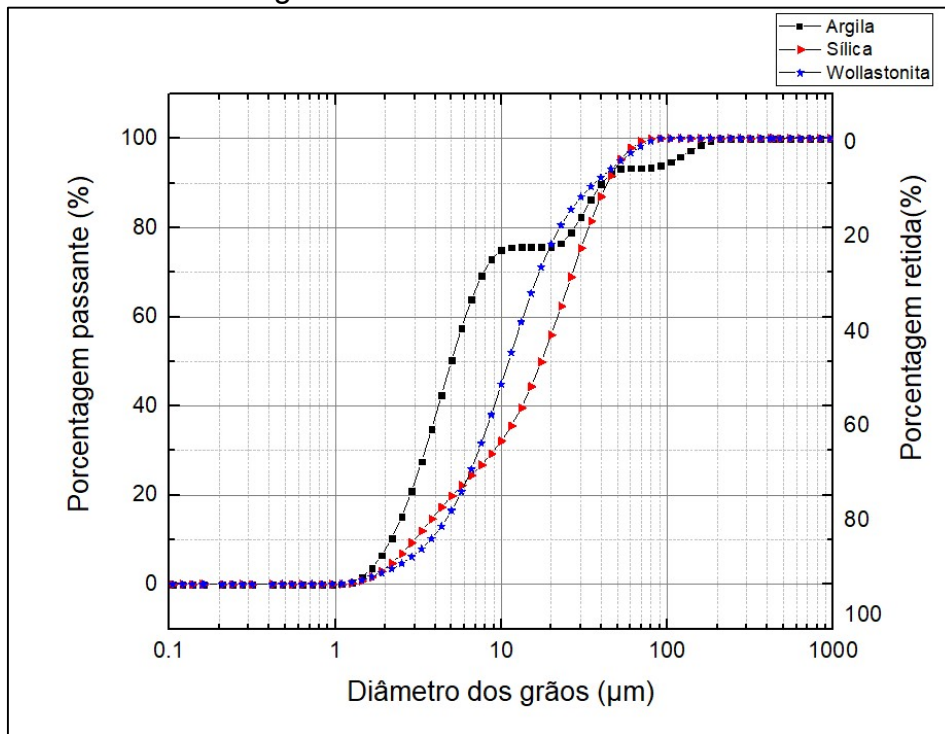
Fonte: Elaboração Própria

A Figura 22 apresenta as curvas granulométricas das matérias-primas utilizadas. A argila apresentou D10 igual a 2,16 μm , D50 igual a 4,99 μm , D90 igual a 40,28 μm e uma área superficial específica de 20,98 m^2/g . A CCA apresentou D10 igual a 2,99 μm , D50 igual a 17,44 μm , D90 igual a 43,45 μm e área de superficial específica igual a 15,31 m^2/g . A wollastonita apresentou D10 igual a 3,76 μm , D50 igual a 11,06 μm e D90 igual a 36,50 μm .

Percebe-se então que em relação aos diâmetros médios dos materiais, a granulometria da CCA é maior que a da wollastonita que por sua vez é maior que a da argila. Além disso, observa-se que a área superficial aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, fato esse também observado na comparação da argila e da CCA.

É possível observar também que a argila apresentou uma curva descontínua enquanto a CCA e a wollastonita apresentaram curvas contínuas bem graduadas.

Figura 22- Granulometria



Fonte: Elaboração Própria

3.2.1 Argila refratária enriquecida com alumina

A argila utilizada foi uma argila artificial enriquecida com óxido de alumínio (Figura 21-A) de coloração clara fabricada pela empresa Helager Indústria e Comércio de Abrasivos Ltda. localizada na cidade de Louveira-SP. A seleção desse tipo de argila baseou-se em sua maior concentração de alumina (óxido de alumínio) em relação à outros tipos de argila - o que em combinação com a sílica favorece a formação de mulita - e também pelo seu baixo teor de óxido de ferro - o que favorece a refratariedade do material. A mesma apresenta uma densidade de $3,0 \text{ g/cm}^3$ e 6,2% de perda ao fogo (PF).

A caracterização consistiu na realização de ensaios de granulometria, DRX, FRX e BET.

A Tabela 2 apresenta a composição química da argila determinada através dos ensaios de FRX. A partir da mesma, observa-se que mais que 50% da argila consiste em óxido de alumínio e aproximadamente 23,19% em óxido de silício. Estes são seus componentes majoritários e os demais considerados impurezas.

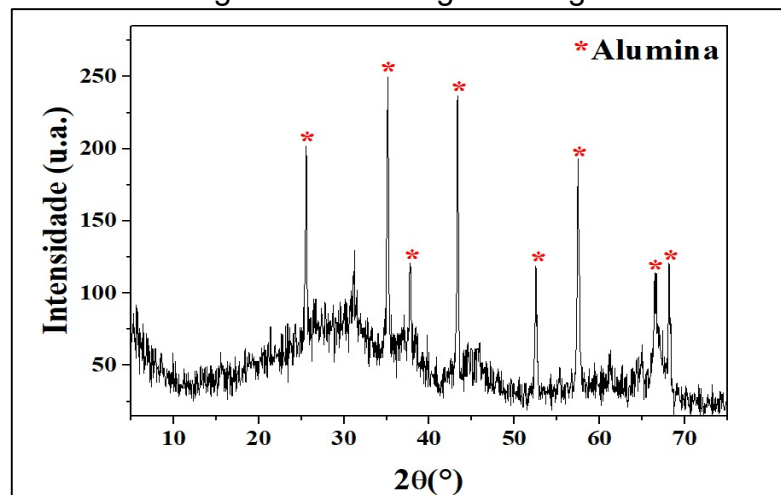
Tabela 2- Composição química da argila

Elemento	Concentração (%)
Óxido de alumínio- Al_2O_3	54,40
Óxido de silício- SiO_2	23,19
Trióxido de enxofre- SO_3	1,35
Dióxido de Carbono- CO_2	6,17
Óxido de potássio- K_2O	5,56
Óxido de cálcio- CaO	0,09
Dióxido de titânio- TiO_2	0,28
Pentóxido de fósforo- P_2O_5	0,33
Óxido de manganês- MnO	1,48
Óxido de ferro- Fe_2O_3	4,98
Óxido de zinco- ZnO	0,65
Óxido de gálio- Ga_2O_3	0,29
Dióxido de zircônio- ZrO_2	0,05
Óxido de Nióbio- NbO	0,02
Óxido de Rubídio- Rb_2O	0,03
Óxido de sódio- Na_2O	0,44
Óxido de magnésio- MgO	0,39
Óxido de cobre- CuO	0,06
Óxido de chumbo - PbO	0,24

Fonte: Elaboração Própria

A Figura 23 ilustra o difratograma da argila refratária. Os resultados dos ensaios foram analisados através do software X'pert Highscore Plus. É possível observar que se trata de um material em sua maior parte cristalino, tendo sido encontrados picos alumina (ICSD 60419 e código de referência 00-010-0173) que é seu principal constituinte. De acordo com Medeiros et al. (2016) a elevação da linha de base na região entre $2\theta=20^\circ$ e $2\theta=30^\circ$ indica a presença de material amorfo na argila.

Figura 23- Difratograma Argila



Fonte: Elaboração Própria

3.2.2 Cinza da casca de arroz

A CCA utilizada no presente trabalho é proveniente da empresa Sílica Verde do Arroz Ltda. que compõe o Grupo Pilleco Nobre localizado na cidade de Alegrete-

RS (Figura 21-B), que é oriunda da combustão da casca de arroz em leito fluidizado com um certo nível de controle de temperatura durante o procedimento capaz de garantir a extração da CCA com estrutura majoritariamente composta por sílica amorfa, a qual apresenta uma densidade de 2,03 g/cm³.

A Tabela 3 apresenta a composição química da CCA determinada através de ensaios de FRX. Nota-se que o material apresenta uma pureza de 89,06%.

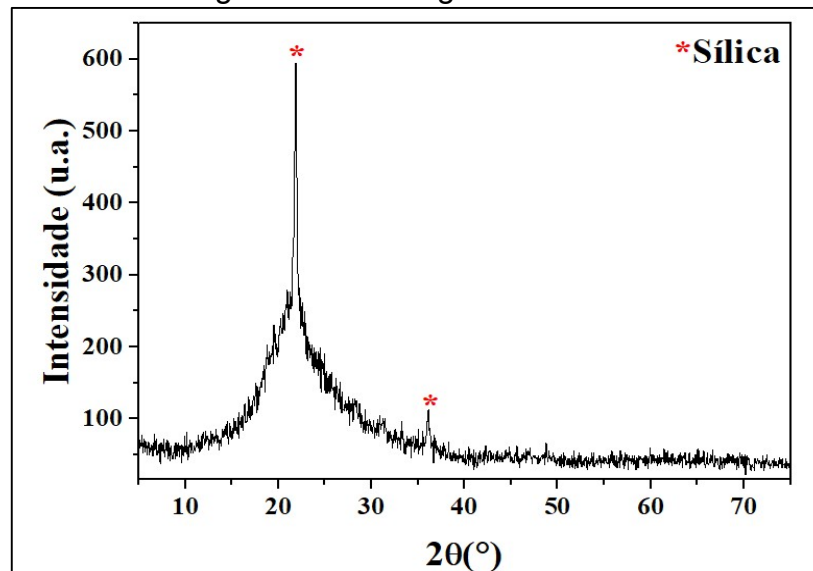
Tabela 3- Composição química da CCA

Elemento	Concentração (%)
Óxido de silício- SiO ₂	89,06
Óxido de manganês- MnO	0,53
Pentóxido de fósforo- P ₂ O ₅	0,84
Trióxido de Enxofre- SO ₃	0,21
Óxido de potássio- K ₂ O	2,99
Óxido de cálcio- CaO	1,18
Dióxido de carbono- CO ₂	4,30
Óxido de ferro- Fe ₂ O ₃	0,15
Óxido de alumínio- Al ₂ O ₃	0,74

Fonte: Elaboração Própria

Através do ensaio de DRX ficou evidente que realmente trata-se de um material predominantemente amorfo, uma vez que o difratograma do mesmo (Figura 24) apresentou um largo pico de difração centrado em 2θ aproximadamente igual a 22,5° (ICSD 33-1161 e código de referência 00-046-1045), conforme apresenta a literatura.

Figura 24- Difratograma da CCA



Fonte: Elaboração Própria

3.2.3 Wollastonita

Os reforços minerais (wollastonita) foram doados pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), e podem ser visualizados na Figura 21-C. O material é proveniente da empresa Energyarc e é comercializado com o nome de

Wollastonita 325 Mesh (granulometria abaixo de 325 mesh, isto é, 45 μm) e é considerada, portanto, segundo Abdel et al. (2017) como uma microfibras, e apresenta um formato acicular (fino e pontiagudo) 3x1, ponto de fusão igual a 1530 $^{\circ}\text{C}$, 2,6% de perda ao fogo (PF) e uma densidade de 2,92 g/cm^3 . É considerado pulverulento e apresenta cor branca.

Esse tipo de material foi selecionado visando o aprimoramento das propriedades termomecânicas dos compósitos. A Tabela 4 apresenta sua composição química determinada através do ensaio de FRX.

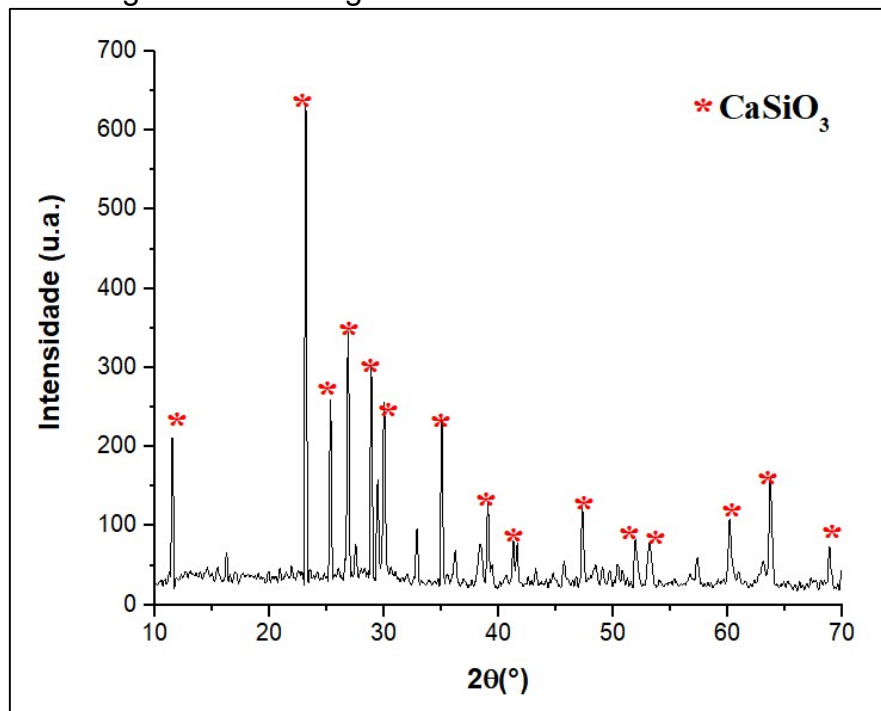
Tabela 4- Composição química da wollastonita

Elemento	Concentração (%)
Óxido de silício- SiO_2	43,25
Óxido de cálcio- CaO	55,19
Óxido sulfúrico- SO_3	0,95
Óxido de ferro- Fe_2O_3	0,47
Óxido de manganês- MnO	0,07
Óxido de estrôncio- SrO	0,05
Óxido de cobre- CuO	0,02

Fonte: Elaboração Própria

A Figura 25 apresenta o difratograma da microfibras de wollastonita. Foram encontrados picos cristalinos de wollastonita (CaSiO_3), (código de referência ICSD 00-027-1064).

Figura 25- Difratograma microfibras de wollastonita



Fonte: Elaboração Própria

3.3 Fabricação dos corpos-de-prova

A fabricação dos materiais cerâmicos refratários foi realizada através de cinco etapas: dosagem, preparação e mistura das matérias-primas, conformação, secagem e, por fim, a sinterização. A Figura 26 ilustra esse processo.

Figura 26- Sequência de fabricação dos refratários



Fonte: Elaboração própria

3.3.1 Dosagem

Inicialmente, visando intensificar a reação de multização, o intuito era realizar a mistura da argila refratária enriquecida com óxido de alumínio e cinza da casca de arroz de forma que os óxidos (alumina e sílica) estivessem nas proporções estequiométricas da mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Contudo, a partir da análise dos resultados de fluorescência de raios-x da argila, observou-se que a quantidade de sílica presente na própria argila já era suficiente para alcançar a estequiometria da fase. Além disso, devido ao fato de tais materiais estarem misturados em escala atômica na argila, a reação (multização) seria ainda mais favorecida, logo essa primeira hipótese de mistura estequiométrica foi descartada. Entretanto, para ter um refratário de referência, definiu-se uma das formulações como sendo 100% argila.

Ademais, foram desenvolvidas outras quatro formulações. A primeira delas a partir da substituição da argila por cinza da casca do arroz em um percentual de 10%.

Posteriormente, foram determinadas mais três composições contendo CCA e wollastonita em percentuais de 5%, 10% e 20% visando contornar o comportamento frágil da matriz cerâmica. Em relação aos percentuais de wollastonita, os mesmos

foram definidos com base nos trabalhos de Turkmen et al. (2015) (que utilizaram percentuais de 1% a 5% em porcelanas e obtiveram resultados positivos já no menor dos percentuais adicionados) e de Adamns e Bragança (2011) (que utilizaram um percentual de 10% de wollastonita em combinação com quartzo e caulim e alcançaram menores temperaturas de sinterização). Ademais definiu-se também o percentual de 20% para aumentar a faixa de avaliação do material. É importante evidenciar que todas as substituições foram realizadas em volume. A Tabela 5 apresenta as dosagens referentes à cada um dos refratários.

Tabela 5- Formulações utilizadas para o fabrico dos refratários

Nomenclatura	Composição			Relação sílica/alumina (em massa)
	Argila	CCA	Wollastonita	
A	100%	0%	0%	0,43
AS	90%	10%	0%	0,61
ASW-5	85%	10%	5%	0,66
ASW-10	80%	10%	10%	0,73
ASW-20	70%	10%	20%	0,89
AW-20	80%	0%	20%	0,63

Fonte: Elaboração Própria

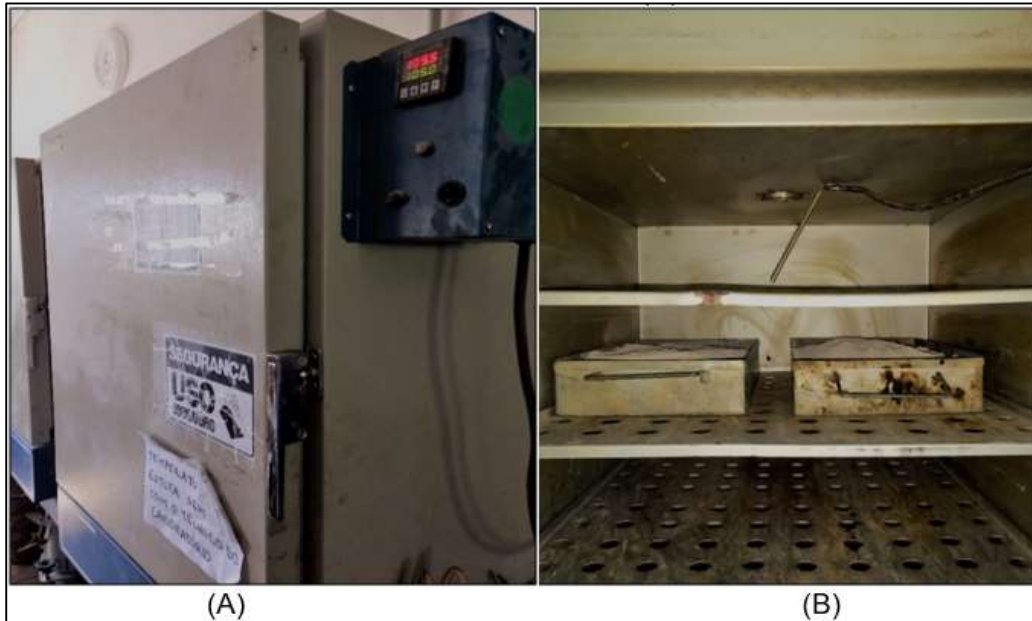
Em que:

- A = 100% argila;
- AS = Formulação contendo apenas argila e cinza da casca de arroz em um percentual de 10%;
- ASW-5, ASW-10, ASW-20 = Formulações contendo CCA e wollastonita em percentuais de respectivamente 5%, 10% e 20%;
- AW-20 = Formulação contendo apenas argila e wollastonita no teor de 20%.

3.3.2 Preparação das matérias-primas

Inicialmente as matérias-primas foram secas em estufa (Figura 27) em uma temperatura de 105 ± 10 °C por um período de 24 horas (com exceção da wollastonita). Posteriormente, foi realizada uma mistura prévia dos pós (com exceção da formulação contendo apenas argila) em um saco plástico nas proporções pré-selecionadas para uma maior uniformização da mistura, e então, esta foi levada para um misturador planetário onde foi adicionada a parcela de água. O tempo de mistura total foi equivalente a seis minutos, sendo três minutos de mistura apenas para os pós e mais três minutos após a adição da água.

Figura 27- Colocação das matérias-primas em estufa à 105 °C (A); Materiais no interior da estufa (B)



Fonte: Elaboração própria

O teor de umidade foi definido experimentalmente com base em inspeções visuais em pré-testes realizados com a adição de água em teores de 20%, 15% e 10% em peso. A partir desses, observou-se que com 15% e 20% as amostras apresentavam-se com excesso de umidade, quebradiças e com arestas vivas. Por outro lado com 10% as mesmas apresentavam-se menos quebradiças após a compactação e sem arestas vivas, portanto, definiu-se 10% como teor de umidade ideal de compactação.

Em seguida, foi realizada a montagem e preenchimento dos moldes de prensagem. Cada uma dessas etapas está ilustrada na Figura 28.

Figura 28- Etapas de mistura e preenchimento dos moldes: (A) União das matérias-primas para pré-mistura; (B) Etapa de pré-mistura das matérias-primas em saco plástico; (C) Homogeneização da mistura em misturador planetário; (D) Inserção da mistura no molde para conformação



Fonte: Elaboração própria

A quantidade aproximada em massa necessária para preencher os moldes foi determinada para cada uma das cinco formulações e para os dois tipos de CP's, conforme Tabela 6 e Tabela 7. Estas, foram estabelecidas para que o CP final apresentasse altura de aproximadamente 2 cm.

Tabela 6 - Quantidade em gramas das formulações CP's retangulares

Nomenclatura	Massa (g)
A	178,00
AS	173,00
ASW-5	173,00
ASW-10	172,00
ASW-20	171,00

Fonte: Elaboração própria

Tabela 7- Quantidade em gramas das formulações CP's quadrados

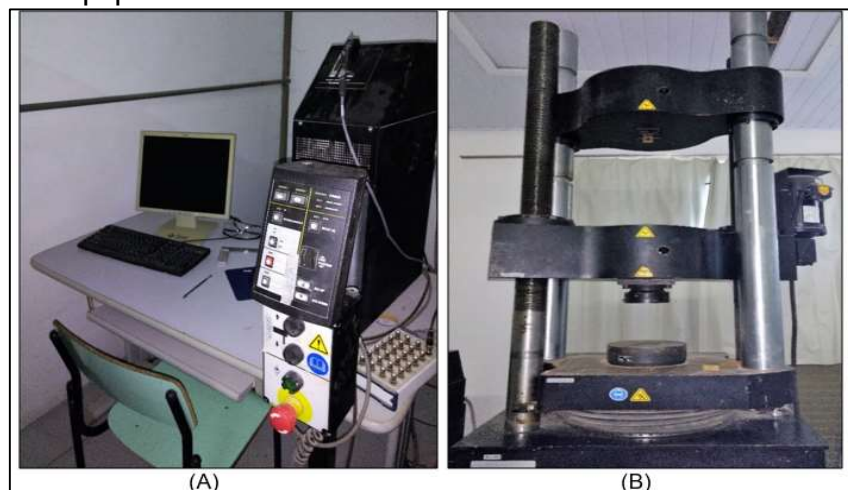
Nomenclatura	Massa (g)
A	891,00
AS	862,00
ASW-5	861,00
ASW-10	859,00
ASW-20	857,00

Fonte: Elaboração própria

3.3.3 Conformação

A conformação dos corpos-de-prova foi realizada por prensagem uniaxial, com o auxílio de um equipamento de ensaio universal da marca INSTRON (Figura 29) com capacidade máxima de 1500kN. Para as amostras retangulares foi utilizado um molde macho-fêmea com dimensão de 150 mm de comprimento, 30 mm de largura e 50 mm de espessura que produz três amostras por procedimento, conforme pode ser observado na Figura 30-A. Para as amostras quadradas utilizou-se um molde de dimensão 163 mm de comprimento, 163 mm de largura e 63 mm de espessura que produz uma amostra por procedimento, conforme Figura 31.

Figura 29- (A) Computador para acesso ao software do equipamento de ensaio; (B) Equipamento de ensaio universal da marca INSTRON



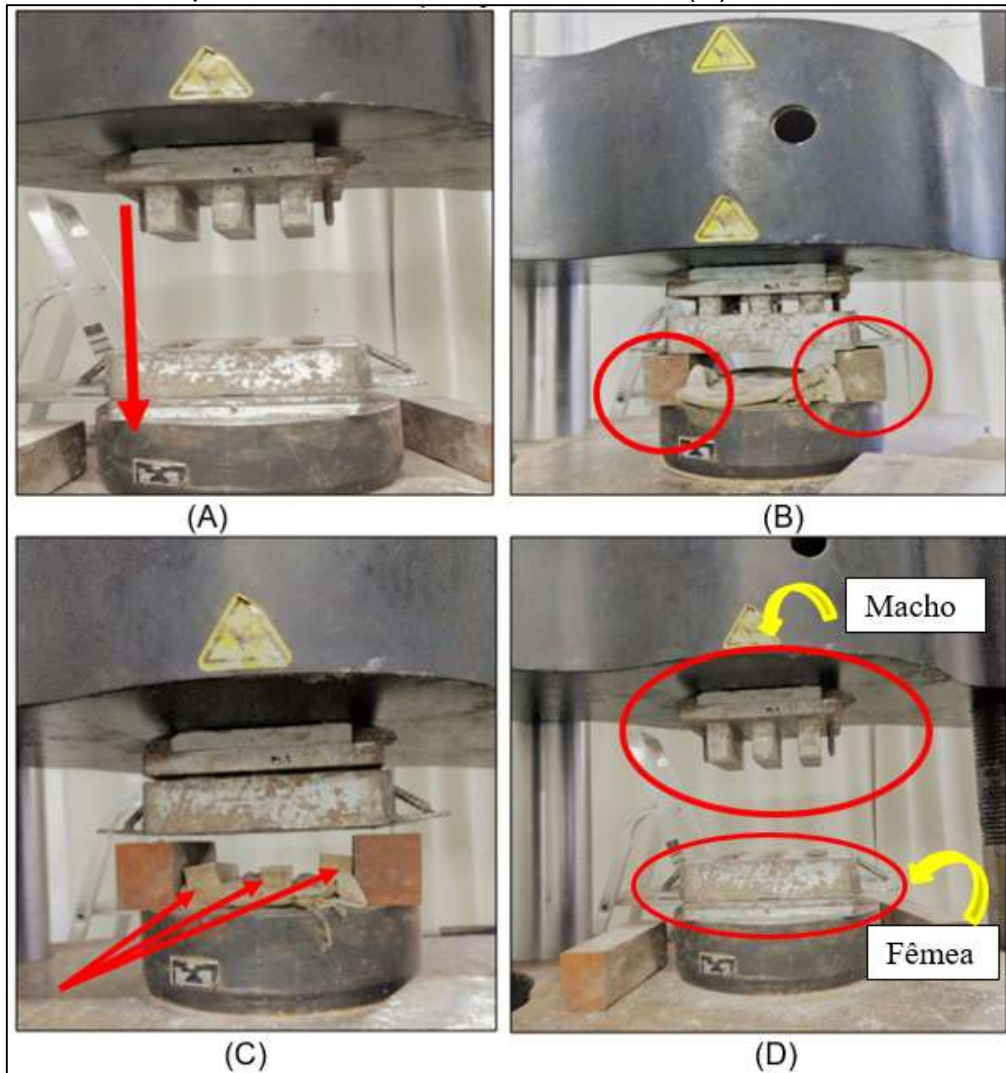
Fonte: Elaboração própria

O procedimento de moldagem das amostras é apresentado na Figura 30. A pressão de compactação adotada foi de 35 MPa e a velocidade empregue no processo foi de 2 mm/min com base nos trabalhos de Sousa (2008) e Mota (2010). Após a compactação dos corpos-de-prova os mesmos foram extraídos dos moldes com o auxílio de dois “tacos” de aço usados como apoio para a matriz fêmea (ver Figura 30-B). A fim de preservar a integridade dos corpos-de-prova durante a extração do molde utilizou-se um pano na parte inferior do molde com o intuito de amortecer o

impacto com a superfície e conseqüentemente minimizar possíveis danos aos corpos-de-prova.

Ao fim da etapa de extração a matriz macho retorna a sua posição inicial para a realização de um novo processo, como ilustra a Figura 30-A.

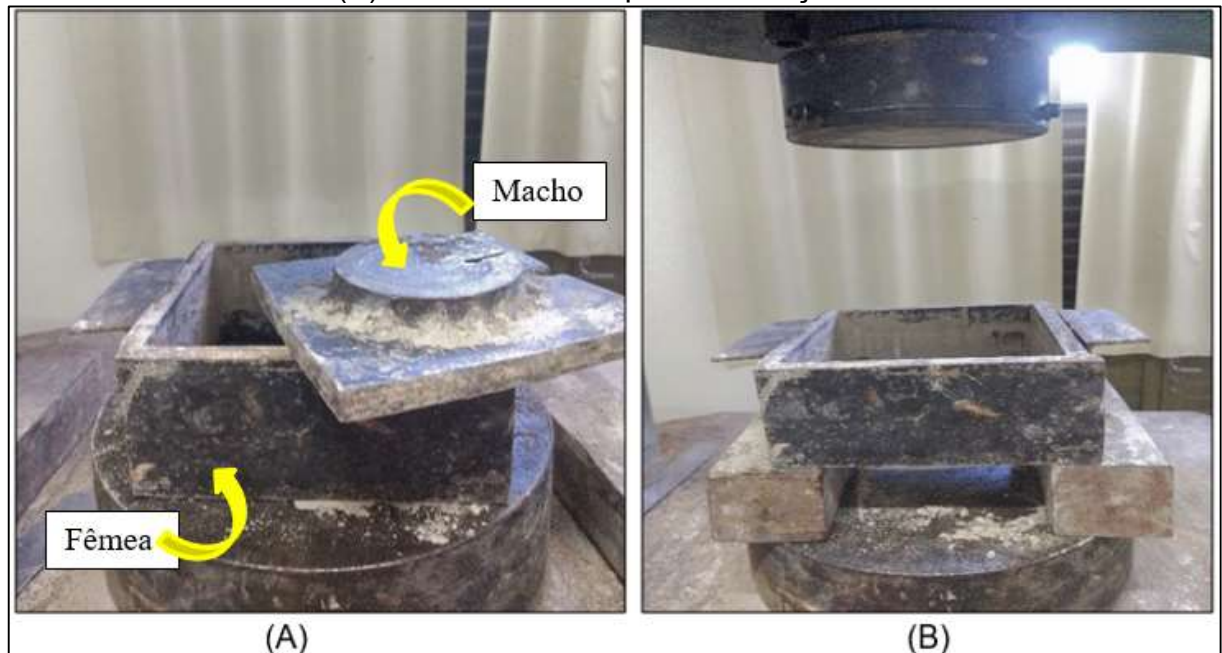
Figura 30- Conformação dos CP's retangulares: (A) Aplicação da carga de compactação; (B) Extração dos CP's com auxílio dos tacos de aço; (C) Amostras extraídas sobre o pano usado como amortecimento; (D) Matrizes macho e fêmea



Fonte: Elaboração própria

O mesmo processo foi realizado com os corpos-de-prova com geometria quadrada, utilizando-se o molde/matriz da Figura 31.

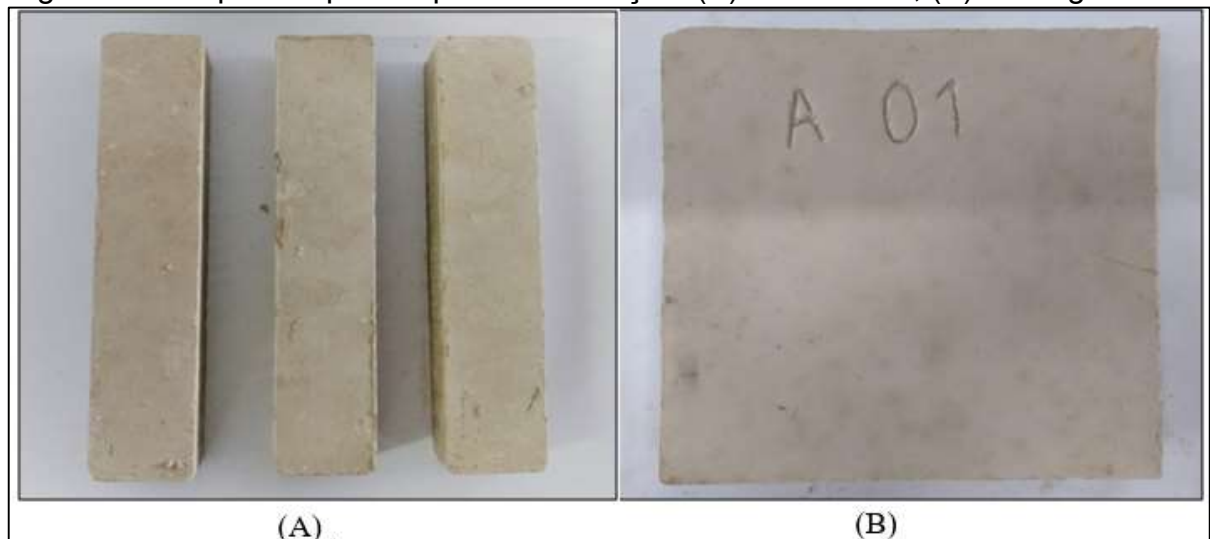
Figura 31- Conformação dos CP's de geometria quadrada (A) Molde macho/fêmea; (B) Posicionamento para a extração



Fonte: Elaboração própria

A Figura 32 mostra a aparência final dos corpos-de-prova após a etapa de conformação. É possível observar que não existem cantos vivos e que estes se encontram íntegros e sem excesso de umidade. Foram moldadas 25 amostras retangulares 150x30x20 mm e 3 amostras quadradas 163x163x20 mm de cada uma das cinco formulações, totalizando 140 amostras.

Figura 32- Corpos-de-prova após conformação: (A) Prismáticos; (B) Retangulares



Fonte: Elaboração própria

3.3.4 Secagem

Após a etapa de conformação, cada um dos corpos-de-prova foi pesado, medido e identificado. Em seguida, passaram por uma etapa de secagem sequencial - para que a eliminação da umidade ocorresse de forma lenta e gradual visando minimizar possíveis defeitos e imperfeições nas peças – em uma estufa (Figura 33). Inicialmente as amostras permaneceram à 60 °C até a estabilização da massa, na sequência a temperatura foi elevada para 80 °C também até a estabilização da massa e, por fim, 24 horas prévias à etapa de sinterização foram submetidas à secagem à 105 °C, a fim de eliminar o máximo da água livre.

Figura 33- Estufa



Fonte: Elaboração própria

Os corpos-de-prova foram pesados com o auxílio de uma balança de precisão e medidos com o auxílio de um paquímetro digital, durante os sete primeiros dias de secagem. A Figura 34 mostra parte do procedimento.

Figura 34- Controle da etapa de secagem: (A) Pesagem das amostras; (B) Aferição das dimensões.



Fonte: Elaboração própria

3.3.5 Sinterização

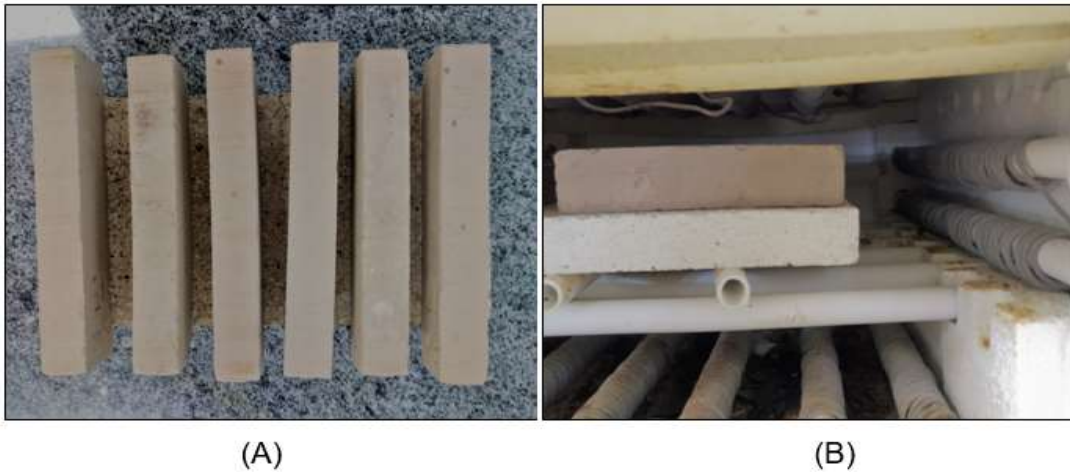
A sinterização foi realizada em um forno de queima rápida tipo mufla (Figura 35) da marca INTI com capacidade de aquecimento de até 1350 °C presente no laboratório de química e metalografia da Unipampa – campus Alegrete. Para uma adequada sinterização (a fim de minimizar possíveis empenamentos) os corpos-de-prova foram situados sobre tijolos refratários e igualmente espaçados no interior do equipamento, conforme pode ser visualizado na Figura 36.

Figura 35- Forno tipo Mufla



Fonte: Elaboração própria

Figura 36- Posicionamento dos CP's para sinterização fora do forno (A) e dentro do forno (B)

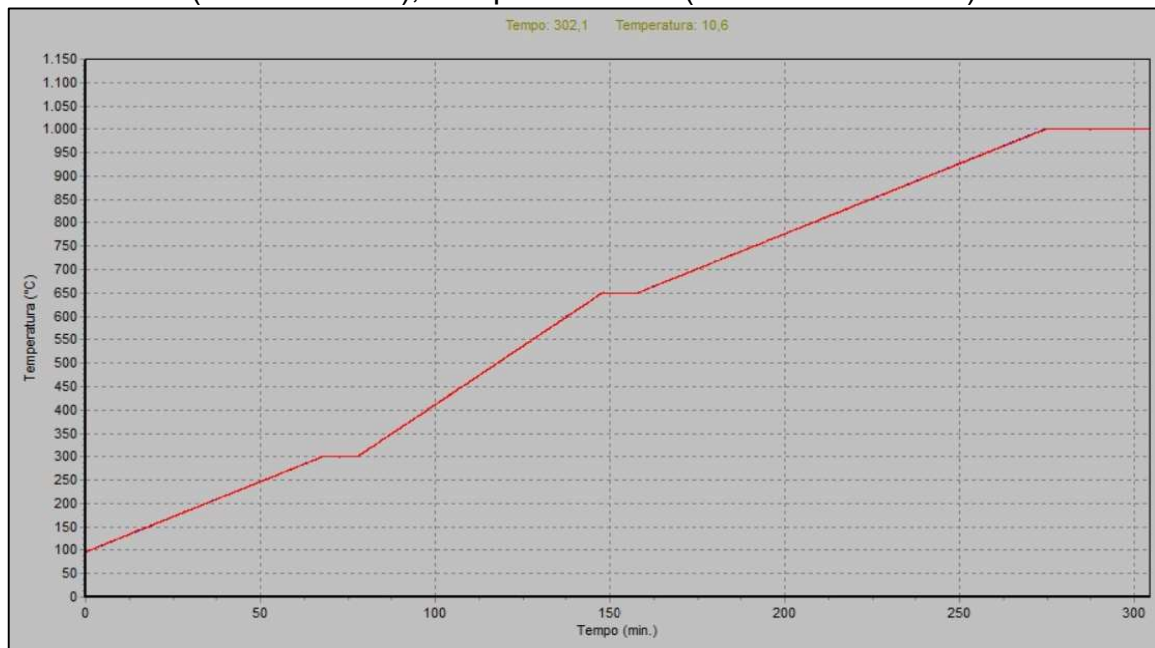


Fonte: Elaboração Própria

A rampa de sinterização foi determinada com base no trabalho de Stochero (2015) que também desenvolveu compósitos cerâmicos silico-aluminosos contendo sílica da casca de arroz e em toda bibliografia envolvendo a alumina (principal componente da argila) e a cinética de reação entre sílica e alumina.

Foi selecionada uma rampa de aquecimento de três patamares (Figura 37), com temperatura máxima de 1000 °C e pequenas taxas iniciais de aquecimento, para que o processo ocorresse de forma mais lenta evitando a formação de possíveis defeitos no material. No primeiro patamar a taxa de aquecimento foi de 3 °C/min até a temperatura de 300 °C, onde permaneceu por 10 minutos para eliminação da água superficial e estrutural. Na sequência foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 650 °C (onde ocorre a transformação da fase cristalina da alumina hidratada em alumina de transição η) permanecendo também por 10 minutos. A última etapa de aquecimento ocorreu à uma taxa de 3 °C/min até a temperatura de 1000 °C (onde ocorre a transformação da fase θ -alumina para a fase α -alumina), permanecendo por 30 minutos. O resfriamento ocorreu dentro do próprio forno após a finalização da sinterização e desligamento do equipamento.

Figura 37- Rampa de aquecimento durante a queima: Temperatura programada (curva em azul); Temperatura real (curva em vermelho)



Fonte: Elaboração Própria

Com base na Figura 37 concluiu-se que não houve divergências entre a rampa programada e a rampa real de aquecimento durante o processo de sinterização, uma vez que a curva referente à temperatura programada (em azul) foi sobreposta pela curva referente à temperatura real do forno (em vermelho).

3.4 Ensaios

Os compósitos cerâmicos foram avaliados a partir de ensaios físicos, mecânicos, térmicos e pela análise microestrutural. No que tange os ensaios físicos foram avaliados a absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente seguindo as orientações da NBR 16661 (ABNT, 2017) e a retração linear de queima e a variação de massa que seguiram os mesmos procedimentos usados por Sobrosa (2014) e Stochero (2015).

A análise da resistência mecânica foi feita através de ensaios de compressão (ABNT NBR ISO 10059-2/2014) e tração na flexão em três pontos (ABNT NBR 5014/2012). Por sua vez, a análise térmica foi realizada por ensaios de condutividade térmica (ASTM C518/2017) e choque-térmico (ABNT NBR 13202/2015). Em todas as análises foram ensaiados três corpos-de-prova de cada uma das formulações. A análise estatística dos dados foi realizada através do software Origin Pro – 2016. A ANOVA empregando o teste de Tukey e o coeficiente de correlação pelo coeficiente de Pearson, ambos a um nível de 95% de significância.

3.4.1 Absorção de água

Consiste na absorção de água pelo corpo-de-prova após a queima. É expressa em porcentagem e calculada a partir da Equação 1:

$$AA = \left(\frac{mu - ms}{ms} \right) * 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

- AA = absorção de água (%);
- mu = massa saturada do corpo-de-prova (g);
- ms = massa seca do corpo-de-prova (g).

3.4.2 Porosidade aparente

Representa o quociente do volume de poros abertos do corpo-de-prova pelo volume aparente. É expresso em porcentagem e calculada a partir da Equação 2:

$$PA = \left(\frac{mu - ms}{me \text{ líq} * va} \right) * 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

- PA= porosidade aparente (%);
- mu = massa saturada do corpo-de-prova (g);
- ms = massa seca do corpo-de-prova (g);
- me líq = massa específica do líquido saturante (g/cm³);
- va = volume aparente (cm³).

3.4.3 Densidade de massa aparente

É representada pela relação entre a massa seca do corpo-de-prova pelo volume aparente. É expresso em g/cm³ e calculada através da Equação 3:

$$DMA = \frac{ms}{va} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

- DMA = densidade de massa aparente (g/cm³);
- ms = massa seca do corpo-de-prova (g);
- va = volume aparente (cm³).

Para a realização dos ensaios de densidade de massa aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizou-se uma estufa para eliminar a umidade das amostras, um recipiente para fervura das amostras, uma bomba para aplicação de vácuo, um dessecador, um béquer, uma balança de precisão de 0,01 g e uma balança hidrostática. Alguns desses equipamentos são ilustrados pela Figura 38.

Figura 38- Equipamentos: (A) Bomba de vácuo e dessecador; (B) Recipiente de fervura



(A)

(B)

Fonte: Elaboração Própria

3.4.4 Retração linear

As variações dimensionais foram avaliadas através da retração linear no período inicial de secagem e após a etapa de sinterização. O procedimento utilizado foi semelhante ao utilizado por Sobrosa (2014) e Stochero (2015). As dimensões foram verificadas com o auxílio de um paquímetro digital e o cálculo feito através da Equação 4 a seguir:

$$RL = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) * 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

- RL = retração linear (%);
- Co = Comprimento inicial do corpo-de-prova (cm);
- Cf = Comprimento final do corpo-de-prova (cm).

3.4.5 Variação de massa

Para o cálculo da variação de massa foi aplicada a Equação 5. Para a verificação das massas foi utilizada uma balança com precisão de 0,01 g.

$$VM = \left(\frac{M_o - M_f}{M_o} \right) * 100 \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

- VM = Variação de massa (%);
- Mo = massa inicial (g);
- Mf = massa final (g).

3.4.6 Resistência à compressão

O presente ensaio foi realizado a partir das orientações descritas na NBR 10059-2 (ABNT, 2014). A resistência à compressão em temperatura ambiente dos corpos-de-prova é expressa em MPa e é dada pela Equação 6.

$$RCTA = \frac{F \text{ máx}}{A_o} \quad \text{Equação 6}$$

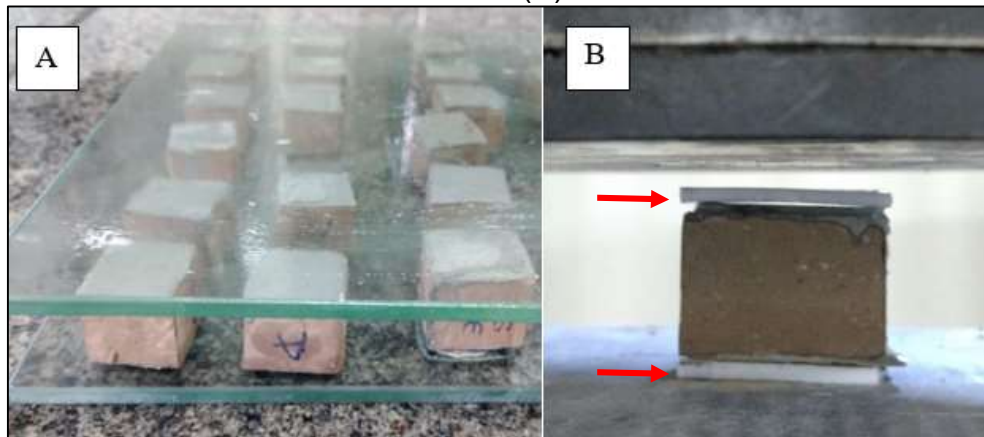
Em que:

- RCTA = Resistência à compressão em temperatura ambiente (MPa);
- Fmáx= carga máxima registrada (N);
- Ao = Área inicial da seção transversal do corpo-de-prova (mm²).

O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaio universal da marca INSTRON com capacidade de carga de 1500 kN, mostrada na Figura 29. A velocidade de ensaio aplicada durante o procedimento foi de 0,20 mm/min.

Previamente aos ensaios os CP's foram regularizados em suas faces com cola Epóxi de média fluidez e ajustados sobre duas placas de vidro (Figura 39-A), a fim de regularizar a superfície de contato com o equipamento de forma a garantir uma distribuição uniforme de tensões. Além disso foram utilizadas duas placas de teflon (Figura 39-B), uma em cada uma das superfícies, na mesma dimensão das amostras com o objetivo de reduzir o atrito entre os pratos metálicos da máquina e a amostra durante a realização do ensaio.

Figura 39- Capeamento dos CP's para ensaio de compressão (A); Amostras com teflon (B)



Fonte: Elaboração Própria

3.4.7 Resistência à tração na flexão em três pontos

O ensaio de resistência à tração na flexão em temperatura ambiente (RFTA) em três pontos foi realizado de acordo com as recomendações da NBR 5014 (ABNT, 2012). A RFTA é expressa em MPa e calculada a partir da Equação 7:

$$RFTA = \frac{3PL}{2ah^2} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

- RFTA = Resistência à flexão em três pontos em temperatura ambiente (MPa);
- P = Carga atingida no momento da ruptura (N);
- L = Distância entre os apoios (mm);
- a = Largura do corpo-de-prova (mm);
- h = altura do corpo de prova (mm).

O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaio universal da marca SHIMADZU com capacidade de carga de 5 kN (Figura 40). A velocidade de ensaio aplicada durante o procedimento foi de 0,15 mm/min.

Figura 40- Equipamento de ensaio universal marca SHIMADZU



Fonte: Elaboração Própria

3.4.8 Condutividade térmica

A condutividade térmica foi avaliada através do medidor de condutividade térmica modelo Fox 304 da marca LaserComp presente no Laboratório de Mecânica Aplicada da Unipampa – campus Alegrete, conforme ilustra a Figura 41.

Figura 41- Equipamento medidor de condutividade térmica com gradiente linear de temperatura



Fonte: TA INSTRUMENTS, 2017

O ensaio consiste em inserir a amostra entre as duas placas do medidor sob um gradiente de temperatura pré-programado. O mesmo determina automaticamente a espessura da amostra e inicia a medição através de quatro codificadores ópticos.

O equipamento é capaz de avaliar a condutividade térmica na faixa de -20 °C à 75 °C, com uma precisão de temperatura de $\pm 0,01$ °C e a condutividade térmica absoluta tem precisão de $\pm 2\%$. O mesmo utiliza a técnica de estado estacionário conforme descreve a norma ASTM C518 (2017) e a condutividade é calculada através da Equação 8.

$$K = \frac{N * Q * \Delta x}{\Delta T} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

- K = Condutividade térmica (W/m.K);
- N = Fator de calibração do equipamento (W/m.K.cm);
- Q = Fluxo térmico (mV);
- Δx = Espessura da amostra;
- ΔT = Diferença de temperatura entre as placas (mV).

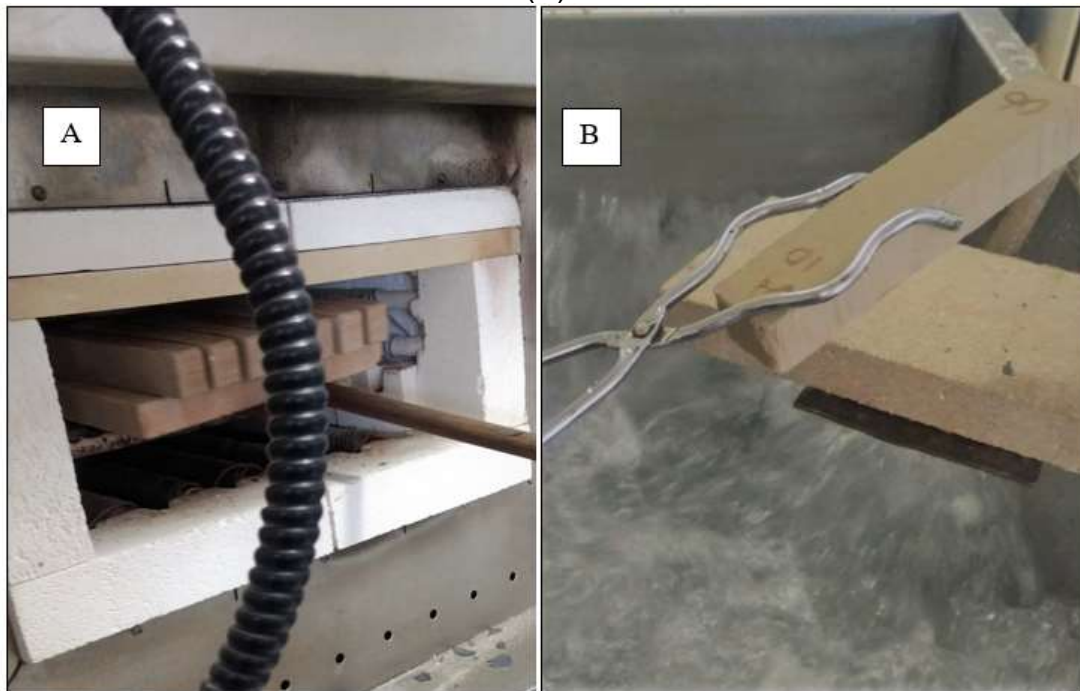
A temperatura estipulada para a realização dos ensaios foi de 35 °C para a placa inferior (menor temperatura) e de 60° para a placa superior (maior temperatura), conforme recomendação do próprio manual do equipamento.

3.4.9 Choque-térmico

Este ensaio foi realizado conforme as especificações da NBR 13202 (ABNT, 2015). Para o aquecimento dos corpos-de-prova foi usado o mesmo forno utilizado para a sinterização. O ensaio foi realizado em três temperaturas distintas - 500 °C, 850 °C e 1000 °C - afim de avaliar o comportamento dos materiais em diferentes situações.

Em cada um dos ciclos os CP's permaneceram dentro do forno previamente aquecido à temperatura de ensaio por 30 minutos, sendo imediatamente retirados (Figura 42-A) e lançados em tanque com água corrente (Figura 42-B) para resfriamento durante 30 minutos em temperatura ambiente. O ensaio de um determinado corpo-de-prova foi interrompido quando se partiu ou atingiu um valor máximo de 20 ciclos.

Figura 42- Ensaio de choque-térmico: Aquecimento das amostras (A); Resfriamento (B)



Fonte: Elaboração Própria

Além do número de ciclos de aquecimento/resfriamento resistidos por cada uma das amostras, também foram coletadas informações como o ciclo em que surgiu a primeira trinca e o formato dessas trincas após a fratura. Também foi calculada a resistência ao choque-térmico (RCT) através da Equação 9. É importante destacar que quanto menor for o valor de RCT encontrado, melhor é o desempenho do material frente ao choque-térmico.

$$RCT = \frac{A}{B} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

- RCT = Resistência ao choque-térmico;
- A = Número de ciclos para o aparecimento da primeira trinca;
- B = Número de ciclos para a ruptura total da amostra.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à análise microestrutural, aos ensaios físicos, mecânicos e térmicos.

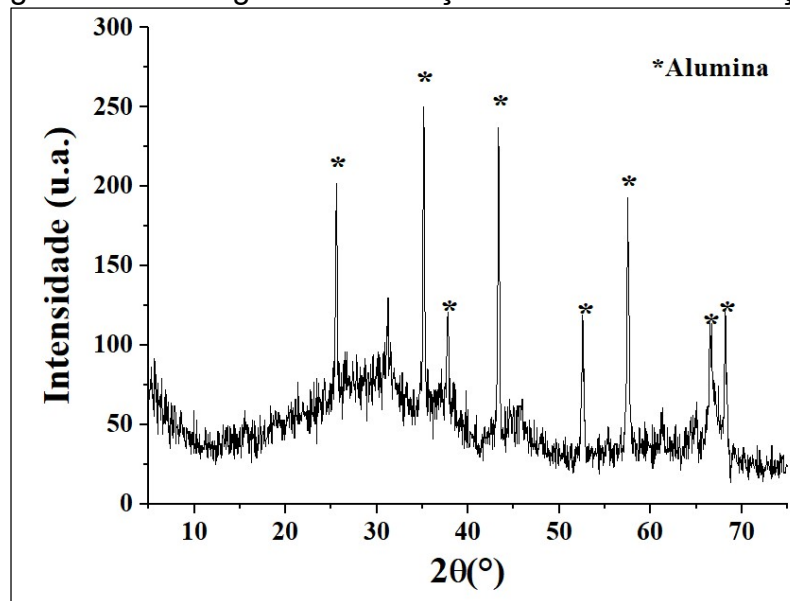
4.1 Análise microestrutural

A caracterização microestrutural por DRX foi realizada para cada uma das formulações antes da sinterização e após a sinterização à 1000 °C e à 1300 °C, a fim de avaliar as transformações de fases. Optou-se por variar a temperatura de queima exclusivamente para fins de comparação das transformações de fase. Para isso, utilizou-se a mesma rampa de aquecimento apresentada na Figura 37, tendo como única diferença a temperatura final, que neste caso passou a ser 1300 °C.

De forma geral as fases químicas determinadas foram coerentes com os resultados da análise química por FRX apresentados no capítulo 3.1.

A Figura 43 ilustra o difratograma da formulação A antes da etapa de sinterização.

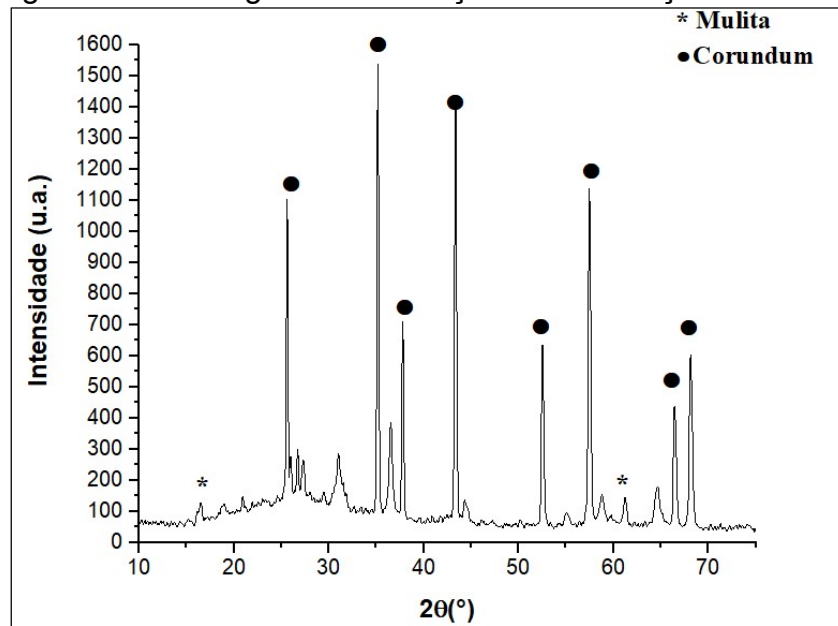
Figura 43- Difratograma formulação A antes da sinterização



Fonte: Elaboração Própria

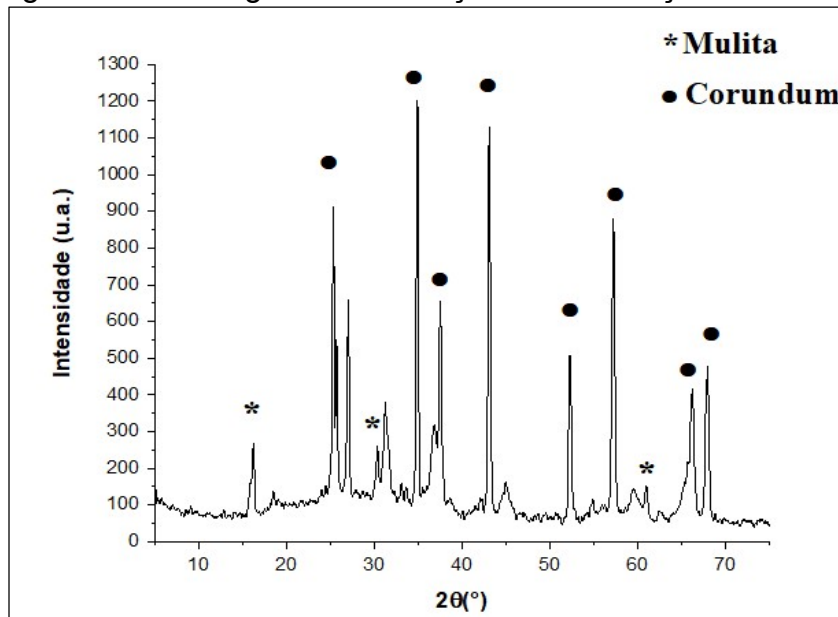
A Figura 44 e a Figura 45 ilustram respectivamente os difratogramas da formulação A após a sinterização à 1000 °C e à 1300 °C.

Figura 44- Difratoograma formulação A sinterização à 1000 °C



Fonte: Elaboração Própria

Figura 45- Difratoograma formulação A sinterização à 1300 °C



Fonte: Elaboração Própria

Fazendo-se uma análise da formulação A após a sinterização à 1000 °C (Figura 44), nota-se que houve uma transformação da alumina para sua fase mais estável - corundum ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICSD 082504 código de referência 01-075-1862). Além disso, houve uma redução da intensidade dos referentes picos após a elevação da temperatura de sinterização para 1300 °C (Figura 45).

Observa-se também, que já na temperatura de 1000 °C (Figura 44) houve o início da formação da fase mulita (ICSD 15-576, código de referência 01-082-1237), no entanto, os picos referentes a essa fase aparecem com pequena intensidade.

Provavelmente essa fase seja referente à mulita primária, uma vez que segundo a literatura (SANTOS, 2016; MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010; FEITOSA, 2009) a mesma se forma nessa faixa de temperatura e a fase predominante continuou sendo o corundum. Isso também vale para a sinterização à 1300 °C (Figura 45).

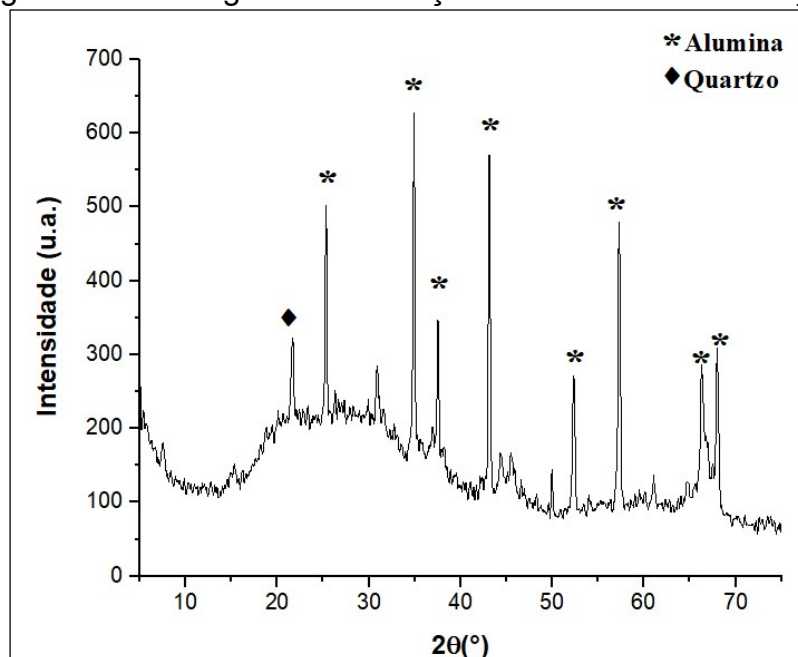
É perceptível também uma redução da ascensão da linha de base referente a uma diminuição da presença de material amorfo com o acréscimo da temperatura de sinterização.

É interessante observar que no caso da formulação A, a única fonte de sílica presente é a da própria argila a qual encontra-se combinada com a alumina em escala atômica, fato esse que favorece a reação de multização (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

A Figura 46 ilustra o difratograma da formulação AS antes da etapa de sinterização.

Por ser uma mistura de argila e CCA, o difratograma da Figura 46 exibe uma combinação dos picos apresentados por cada um desses materiais, isto é, os picos de alumina apresentados pela argila e a ascensão da linha de base na região entre $2\theta=20^\circ$ e $2\theta=30^\circ$ indicando a presença de material amorfo, bem como o pico de quartzo em 2θ aproximadamente igual a $22,5^\circ$ (ICSD 33-1161 e código de referência 00-046-1045) referente a CCA.

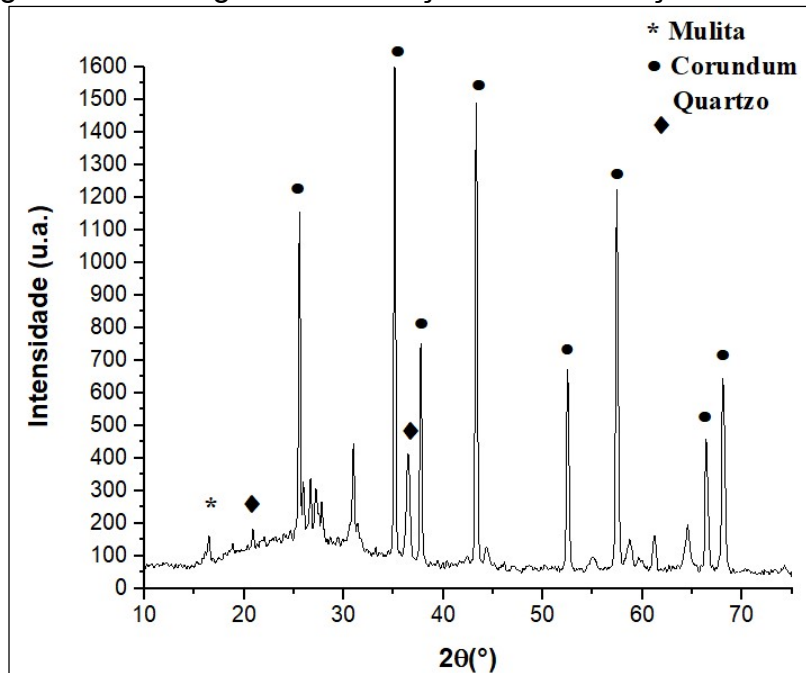
Figura 46- Difratograma formulação AS antes da sinterização



Fonte: Elaboração Própria

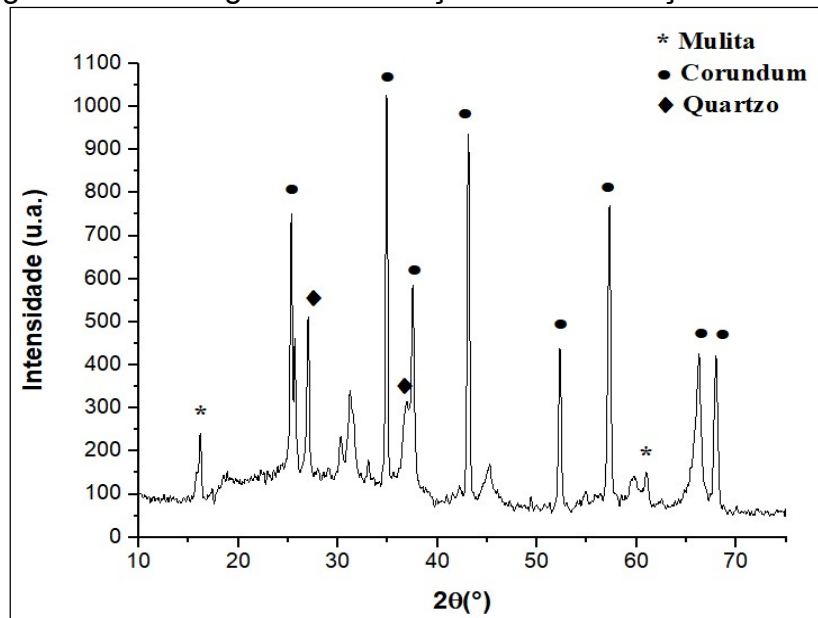
A Figura 47 e a Figura 48 ilustram respectivamente os difratogramas da formulação AS após a sinterização à 1000 °C e à 1300 °C.

Figura 47-Difratograma formulação AS sinterização à 1000 °C



Fonte: Elaboração Própria

Figura 48- Difratograma formulação AS sinterização à 1300 °C



Fonte: Elaboração Própria

Nota-se, que também não houve multização completa, isto é, nas temperaturas de sinterização avaliadas a alumina (ICSD 082504 código de referência 01-075-1862) não desapareceu por completo, logo não foi possível obter um corpo cerâmico totalmente multizado, obtendo-se apenas mulita primária. Esse tipo de

comportamento é comum em baixas temperaturas de sinterização e também foi observado por Penteado (2015) e Magliano e Pandolfelli (2010).

É possível observar que não há evidência de formação de cristobalita e a única fase que difere entre a formulação AS contendo CCA e a formulação A contendo apenas argila é o quartzo (ICSD 062407 código de referência 01-078-1255). De acordo com Magliano e Pandolfelli (2010) a precipitação de cristobalita é uma forma de alcançar a estequiometria da mulita de forma mais ágil através da diminuição dos íons excedentes de sílica, isto é, para que a mesma ocorra é preciso ter um excesso de sílica. Por sua vez, a presença de quartzo após a etapa de sinterização sugere que não houve total transformação dessa fase.

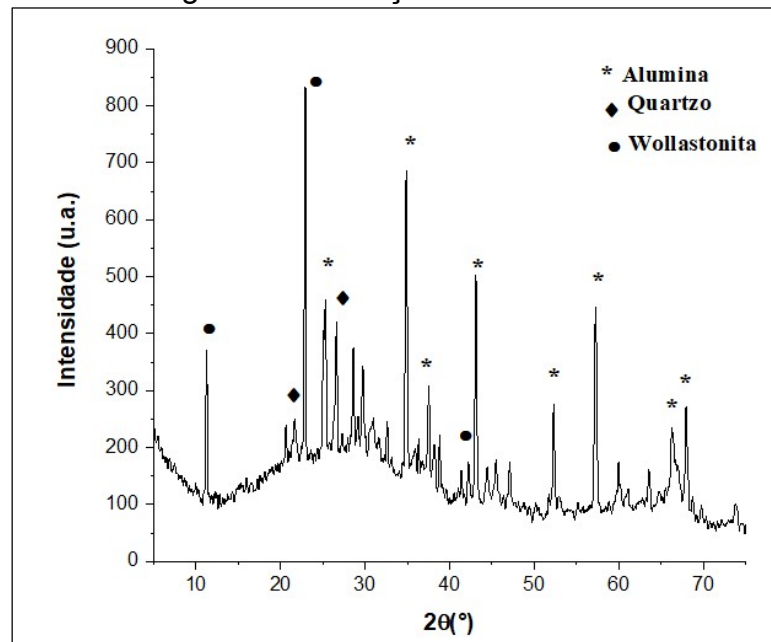
Além disso, houve a redução da intensidade dos picos referentes à α - alumina (corundum) e uma redução da ascensão da linha de base mostrando a redução da presença de material amorfo gradualmente com a elevação da temperatura de sinterização, o que indica que parte desse material amorfo foi utilizado durante a reação para formar mulita. Observa-se também uma intensificação dos picos de mulita com o incremento da temperatura.

De acordo com Shackelford e Doremus (2008) a mulita estequiométrica vai desde relativamente rica em sílica (mulita 3:2) até rica em alumina (mulita 2:1), entretanto sua fase estável, cristalografia e estequiometria ainda são controversas. Os autores apontam que há relatos da determinação da fase em proporções alumina/sílica superior a 9:1, o que em razão do alto teor de alumina faz com que tal material possua aplicações refratárias.

Segundo Santos et al. (2016) a mulita primária proveniente de argilominerais possui composição mais rica em alumina, fato que é coerente com o resultado encontrado uma vez que todos os compósitos apresentam maior teor de alumina.

A Figura 49 ilustra o difratograma da formulação ASW-5 antes da etapa de sinterização. É possível observar que há a presença de alumina, quartzo e wollastonita.

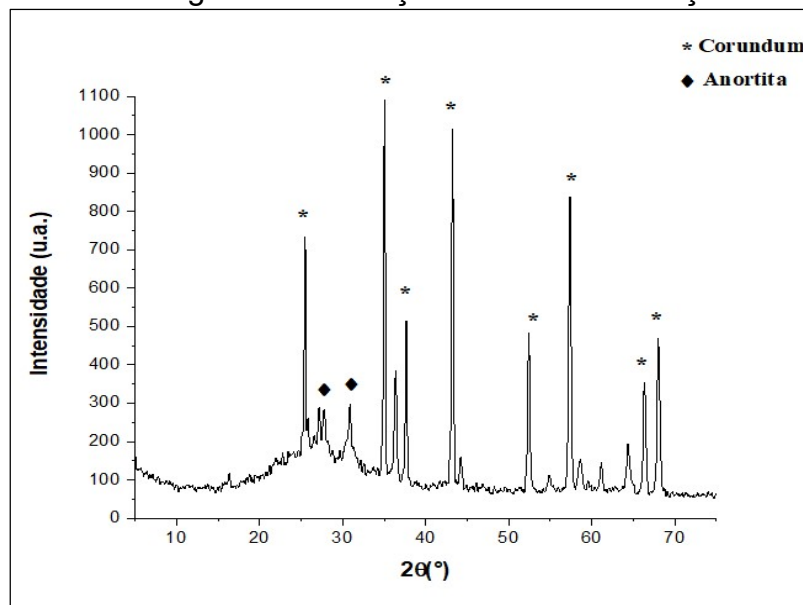
Figura 49- Difratoograma formulação ASW-5 antes da sinterização



Fonte: Elaboração Própria

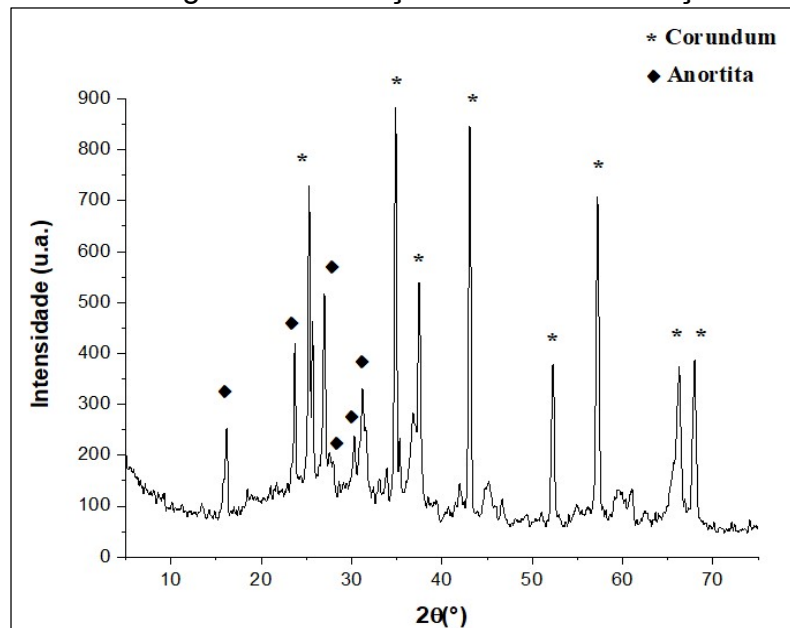
A Figura 50 e a Figura 51 ilustram respectivamente os difratogramas da formulação ASW-5 após a sinterização à 1000 °C e à 1300 °C.

Figura 50- Difratoograma formulação ASW-5 sinterização à 1000 °C



Fonte: Elaboração Própria

Figura 51- Difratoograma formulação ASW-5 sinterização à 1300 °C



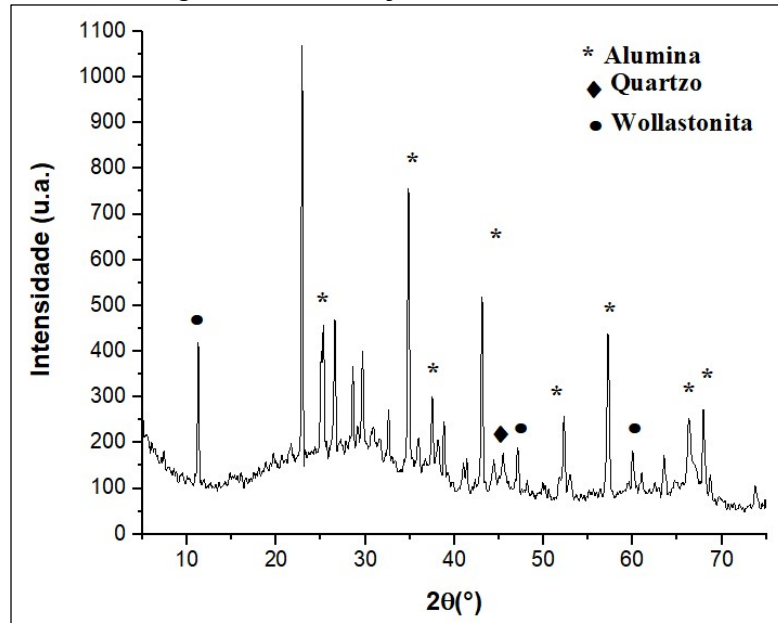
Fonte: Elaboração Própria

Após a sinterização tanto à 1000 °C (Figura 50) quanto à 1300 °C (Figura 51) há a transformação da alumina para corundum e o aparecimento de outra fase cristalina, a anortita - $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ (ICSD PDF 70-287 código de referência 01-073-0264). A anortita é resultado da reação entre os óxidos Al_2O_3 , SiO_2 e CaO (liberado pela wollastonita) e segundo Routschka (2004) é largamente empregada na produção de refratários, uma vez que é uma fase de elevada dureza e estabilidade térmica e química.

É possível verificar ainda que a medida que se aumentou a temperatura de sinterização ocorreu a diminuição de intensidade dos picos referentes ao corundum, o que pode indicar que a mesma reagiu com o CaO proveniente da wollastonita e com a sílica amorfa presente formando novas fases cristalinas. Além disso, houve o aumento na intensidade dos picos de anortita com a elevação da temperatura. O mesmo comportamento foi encontrado por Miyaji (2007), Nunes (2014) e por Turkmen et al. (2015).

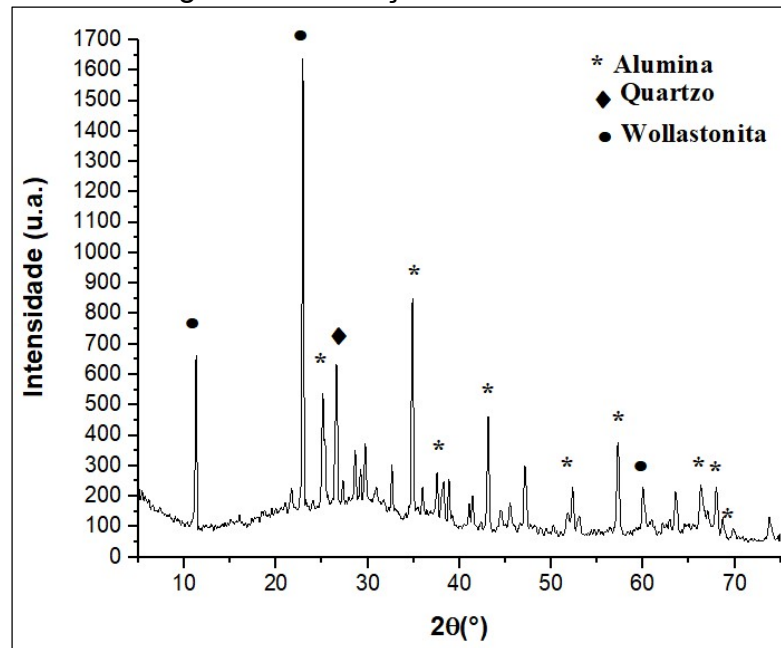
A Figura 52 e a Figura 53 ilustram respectivamente os difratogramas das formulações ASW-10 e ASW-20 antes da etapa de sinterização.

Figura 52- Difratoograma formulação ASW-10 antes da sinterização



Fonte: Elaboração Própria

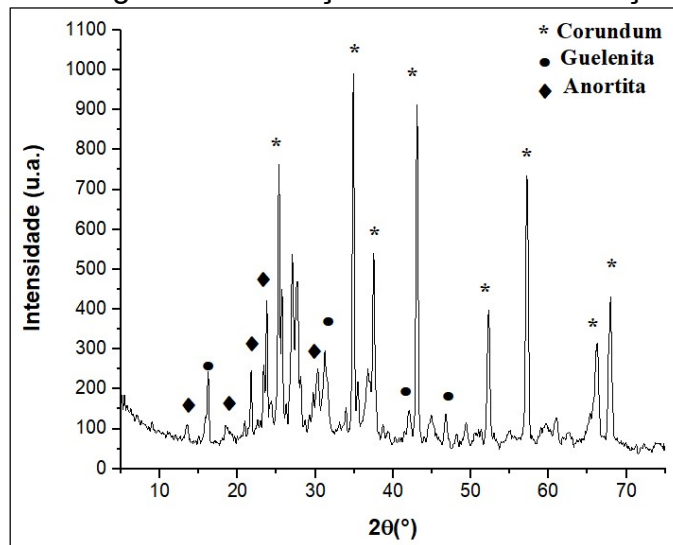
Figura 53- Difratoograma formulação ASW-20 antes da sinterização



Fonte: Elaboração Própria

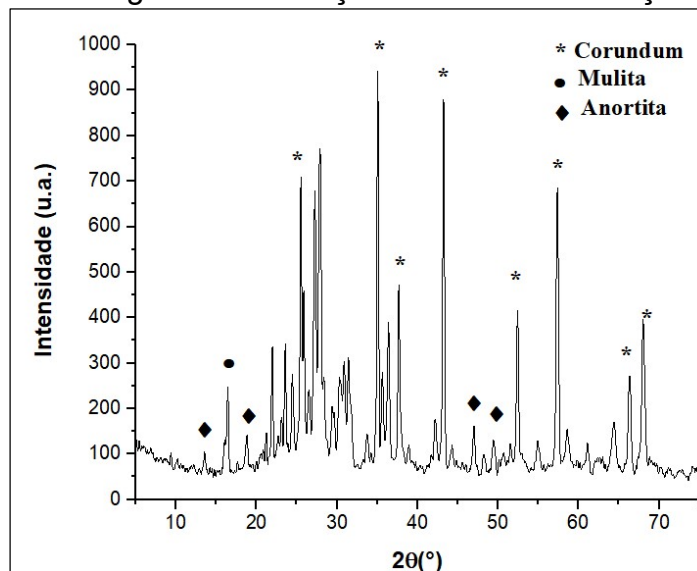
A Figura 54 e a Figura 55 ilustram respectivamente os difratogramas da formulação ASW-10 após a sinterização à 1000 °C e à 1300 °C.

Figura 54- Difratoograma formulação ASW-10 sinterização à 1000 °C



Fonte: Elaboração Própria

Figura 55- Difratoograma formulação ASW-10 sinterização à 1300 °C



Fonte: Elaboração Própria

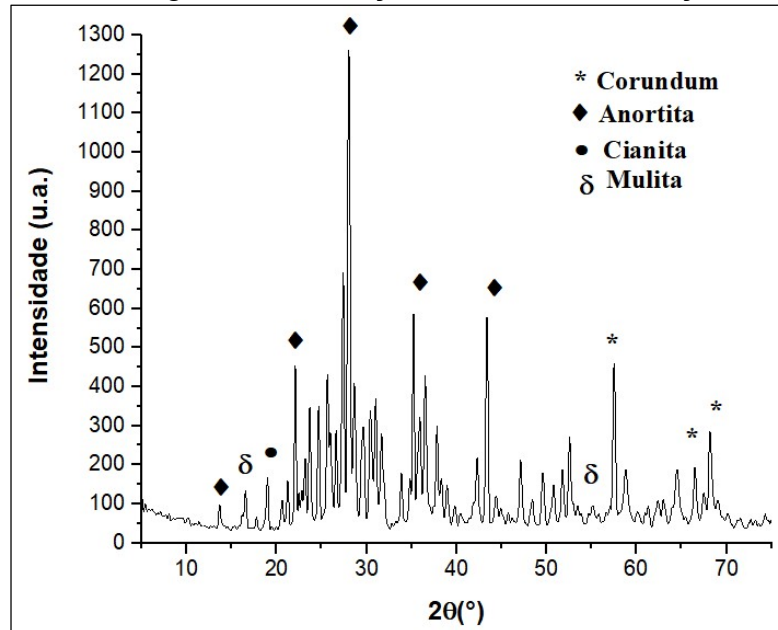
A Figura 56 e a Figura 57 ilustram respectivamente os difratogramas da formulação ASW-20 após a sinterização à 1000 °C e à 1300 °C.

Para as formulações ASW-10 (Figura 54) e ASW-20 (Figura 56) a principal fase identificada continuou sendo o corundum (ICSD 10-173 código de referência 01-075-0782) e além da anortita foi verificado ainda a fase guelenita - $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ (ICSD PDF 79-1725 código de referência 01-075-1677), que é basicamente uma reorganização dos próprios átomos da anortita. Para a formulação ASW-10 sinterizada à 1300 °C e para a formulação ASW-20 (ambas as temperaturas de sinterização) foi detectada ainda a fase mulita (novamente primária) e exclusivamente para a formulação ASW-20 a fase cianita Al_2SiO_5 .

Hossain et al. (2019) utilizou wollastonita no desenvolvimento de ladrilhos cerâmicos e também determinou a presença de cianita após a sinterização à 1000 °C.

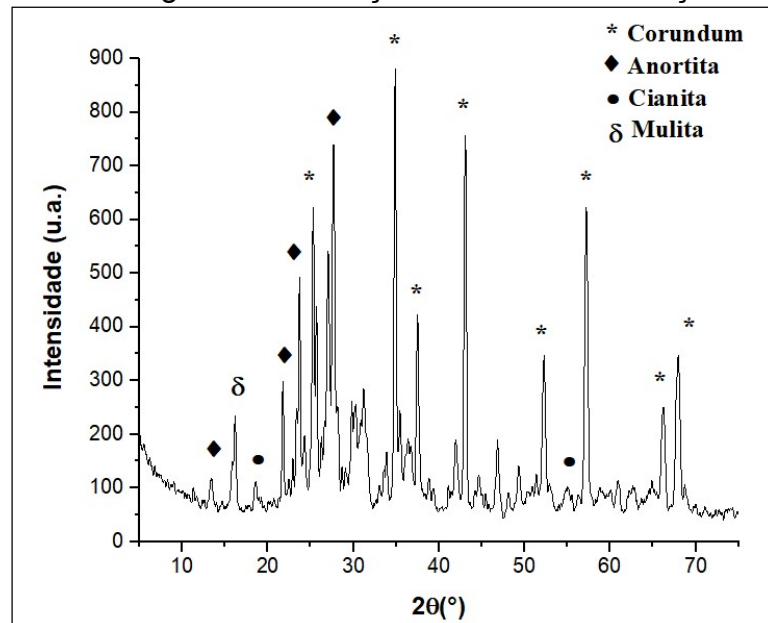
É possível observar ainda que nas formulações ASW-5, ASW-10 e ASW-20 houve o desaparecimento da fase quartzo em ambas as temperaturas de sinterização avaliadas.

Figura 56- Difratoograma formulação ASW-20 sinterização à 1000 °C



Fonte: Elaboração Própria

Figura 57- Difratoograma formulação ASW-20 sinterização à 1300 °C



Fonte: Elaboração Própria

4.2 Ensaio físicos

4.2.1 Absorção de água, Porosidade aparente e Densidade de massa aparente

A Tabela 8 apresenta os resultados médios, os desvios-padrões e os coeficientes de variação referentes à absorção de água (A.A), porosidade aparente (P.A) e densidade de massa aparente (D.M.A) de cada uma das cinco formulações. É possível observar que todos os coeficientes de variação (C.V) encontram-se abaixo dos 7%, sendo, portanto, coeficientes de variação considerados baixos de acordo com a classificação de Pimentel Gomes (1985). Além disso foi realizada a análise das variâncias (ANOVA) onde constatou-se que todos os valores foram estatisticamente significativos. A fim de facilitar a visualização, gerou-se o gráfico Figura 58.

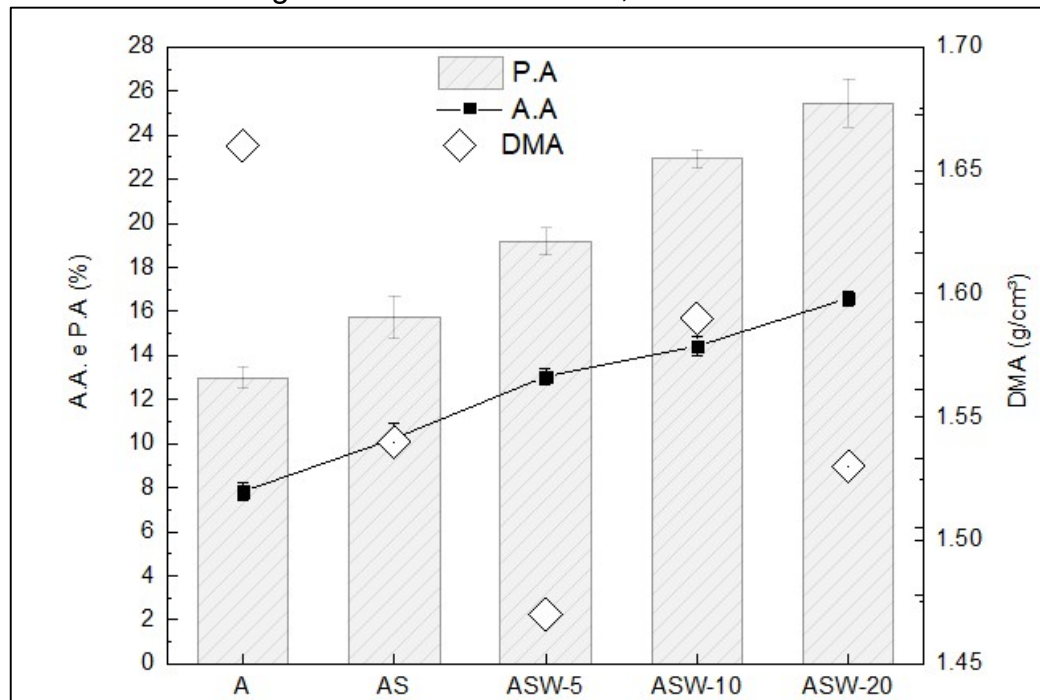
Tabela 8- Resultados ensaios físicos

Formulação	A.A média (%)	C.V (%)	P.A média (%)	C.V (%)	D.M.A média (g/cm ³)	C.V (%)
A	7,82 ± 0,38	4,82	12,99 ± 0,47	3,58	1,66 ± 0,022	1,32
AS	10,23 ± 0,66	6,42	15,76 ± 0,94	5,98	1,54 ± 0,014	0,90
ASW-5	13,04 ± 0,37	2,87	19,19 ± 0,61	3,17	1,47 ± 0,008	0,54
ASW-10	14,43 ± 0,47	3,29	22,94 ± 0,41	1,81	1,59 ± 0,050	3,14
ASW-20	16,60 ± 0,33	2,01	25,45 ± 1,09	4,28	1,53 ± 0,039	2,55

Fonte: Elaboração Própria

Analisando a Figura 58, observa-se que a substituição parcial da argila por CCA (formulação AS) e pelos diferentes percentuais de wollastonita (ASW-5, ASW-10 e ASW-20) acarretou em um aumento na absorção de água e na porosidade aparente do material.

Figura 58- Resultados A.A, P.A e D.M.A



Fonte: Elaboração Própria

Esse aumento da porosidade pode ser explicado pela reação de multização, que conforme Magliano e Pandolfelli (2010) advém do mecanismo de nucleação e crescimento. Durante a etapa de sinterização, e conseqüente elevação da temperatura, ocorre a interdifusão dos íons nas interfaces entre os elementos de alumina e sílica. Em sua grande maioria os íons oriundos da alumina se difundem para o interior das porções de sílica originando um líquido silico-aluminoso. Conforme ocorre o incremento da temperatura esse líquido se enriquece gradualmente em íons de alumínio até alcançar a estequiometria da fase mulita. Por esse motivo, alguns autores (Baccour et al., 2009; Hossain et al., 2017; Nunes, 2017; Sobrosa et al., 2017; Sousa et al., 2017) que utilizaram como matéria-prima para o desenvolvimento de materiais cerâmicos, argilas que já apresentavam uma maior relação sílica/alumina, relatam uma redução na porosidade do material após a introdução de outra fonte de sílica.

Quando há um excesso de sílica em relação à proporção estequiométrica da mulita, uma parte da sílica reage com a alumina iniciando a nucleação da fase, outra parcela se transforma em cristobalita e adentra nos poros existentes diminuindo a porosidade do material e o restante continua na forma de quartzo. Entretanto, quando há um excesso de alumina uma menor quantidade de fase líquida é formada e conseqüentemente não havendo excesso de sílica na forma de cristobalita não ocorre

o preenchimento dos poros do material, portanto uma maior porosidade é gerada. Esse comportamento também foi observado por Alves (2016) e Vargas et al. (2018). Marinho (2016) elucida que essa interdifusão dos íons da alumina pode ser favorecida pelo uso de aluminas mais reativas.

Esse fato pode ser comprovado através da análise microestrutural apresentada anteriormente (Capítulo 4.1), onde atestou-se que realmente não houve a formação de cristobalita em nenhuma das formulações avaliadas.

Outro fator que pode ter influenciado é a granulometria dos materiais. A CCA apresentou diâmetro médio dos grãos igual a 17,43 μm e as microfibras de wollastonita igual a 11,063 μm e foram introduzidas em substituição à argila, que apresentou diâmetro médio dos grãos igual a 4,995 μm , ou seja, houve a substituição de um material fino por materiais de granulometria mais grossa, o que pode ter sido responsável pela formação de vazios. Além disso, inicialmente a argila já apresentava uma curva granulométrica descontínua.

Conforme apresentado na revisão, Jiang et al. (2017) estudaram o comportamento de dois compósitos de matriz cerâmica à base de alumina, um deles contendo fibra de sílica e outro não. Em seu trabalho os autores constaram que os compósitos com fibra apresentaram porosidade superior em relação a matriz sem fibras em todas as temperaturas de sinterização avaliadas, e isso foi justificado devido a superfície de contato entre as partículas, que é maior no compósito sem fibra.

A porosidade pode influenciar diretamente as propriedades finais do material. Um material mais poroso, conseqüentemente menos denso, apresenta um desempenho mecânico inferior, mas, apresenta uma melhoria em propriedades como condutividade térmica. O que irá distinguir se tal efeito é positivo ou negativo será a aplicação do compósito refratário.

A densidade está ligada ao grau de retração do material, ou seja, um material que apresenta uma retração mais acentuada, por conseguinte, possui uma menor porosidade e uma maior densificação (Asar et al., 2010; Nunes, 2017; Soliman e Nehdi, 2014). Isso está associado ao fato de que as formulações contendo microfibras de wollastonita, que é um material caracterizado por reduzir a retração em materiais cerâmicos, terem apresentado uma maior porosidade e uma menor densificação.

Ademais, Vereshchagin et al. (2005) utilizaram uma mistura de microssílica e wollastonita na proporção de 40:60 e sinterização à 800 °C para a fabricação de um isolante térmico visando seu emprego na fundição de alumínio e encontraram valores

de densidade próximos aos determinados no presente trabalho. Assim como Kolli et al. (2007) desenvolveram CMC's com porosidade em torno dos 30% a partir de uma mistura de sílica, alumina e caulim e também encontraram densidades aparentes abaixo de 2 g/cm³.

4.2.2 Retração linear de queima e Variação de massa

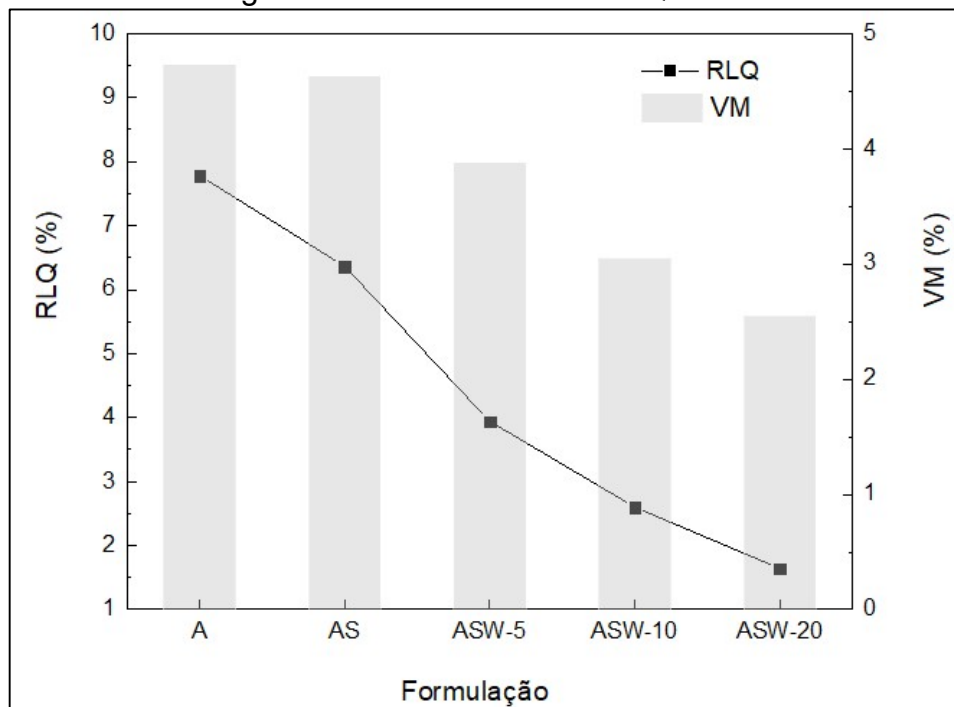
A Tabela 9 apresenta os resultados referentes à retração linear de queima e à variação de massa, os quais também são mostrados na Figura 59. É importante destacar que durante a etapa de secagem não foram observadas variações significativas na retração dos compósitos.

Tabela 9- Resultados de R.L.Q e V.M

Formulação	R.L.Q média (%)	C.V (%)	V.M média (%)	C.V (%)
A	7,78 ± 0,20	2,55	4,73 ± 0,21	4,51
AS	6,36 ± 0,23	3,68	4,63 ± 0,14	3,09
ASW-5	3,94 ± 0,14	3,53	3,88 ± 0,12	3,08
ASW-10	2,60 ± 0,16	6,02	3,05 ± 0,22	7,19
ASW-20	1,64 ± 0,11	6,74	2,55 ± 0,23	8,87

Fonte: Elaboração Própria

Figura 59- Resultados de R.L.Q e V.M



Fonte: Elaboração Própria

Observa-se que as formulações contendo wollastonita (ASW-5, ASW-10 e ASW-20) apresentaram uma redução acentuada em sua retração linear de queima, e quanto maior a porcentagem de wollastonita usada menor a retração. Fazendo-se por exemplo uma comparação entre a formulação A e a formulação ASW-5 que contém

wollastonita em um percentual de 5% a redução foi de 49,36%, aumentando-se o teor de substituição de wollastonita para 20% (ASW-20) essa redução passou para 78,92%. A formulação contendo substituição da argila apenas por CCA (AS) também apresentou uma redução em sua retração linear de queima, porém, menos proeminente.

Essa redução na retração linear de queima pode ser visualmente verificada através da Figura 60, onde nota-se também que tal redução ocorreu gradualmente conforme a argila foi substituída por CCA e pela microfibras.

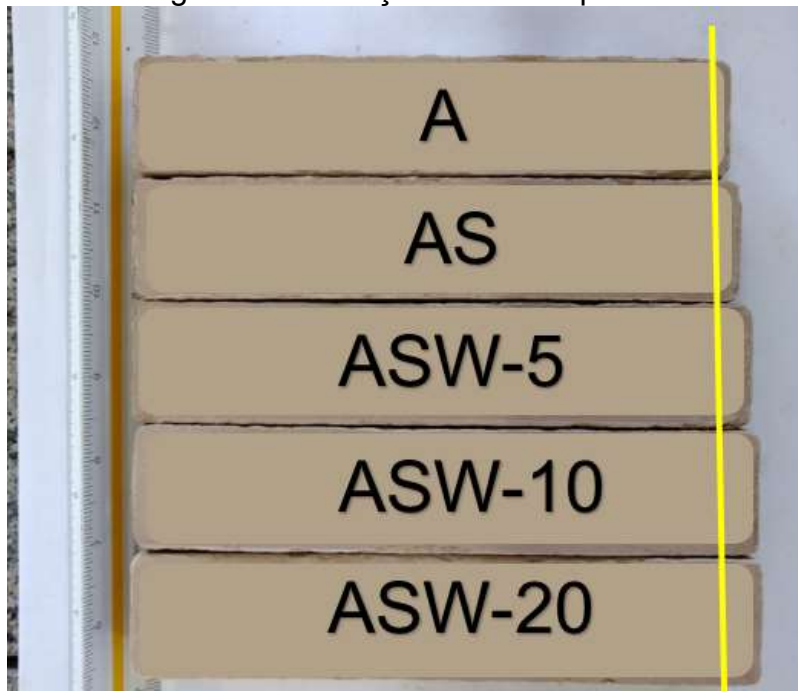
Segundo Fernandes et al. (2006) especialmente em cerâmicas contendo sílica e alumina, a wollastonita age diminuindo a expansão térmica, minimizando fraturas e variações dimensionais, o que vai de acordo com os resultados encontrados.

Ke et al. (2013) avaliaram o comportamento de uma porcelana à base de anortita, fabricada a partir de argila granulada, quartzo, alumina, feldspato e três diferentes fontes de CaO, e comprovaram que o material contendo as fases cianita e anortita simultaneamente apresentou o menor coeficiente de expansão térmica, o que também vai de encontro com os resultados encontrados, isto é, na formulação que apresentou a menor RLQ (ASW-20) foram detectadas as mesmas fases.

A variação de massa foi diretamente proporcional à retração apresentada, isto é, a formulação com maior variação de massa (formulação A) foi respectivamente a formulação de maior retração e a formulação de menor variação de massa (formulação ASW-20) apresentou a menor retração. O mesmo comportamento foi observado por Asar et al. (2009).

É importante destacar que todos os coeficientes de variação, no que diz respeito à retração linear de queima, mantiveram-se bem abaixo dos 7% e quanto à variação de massa não ultrapassaram 9%, sendo, portanto, considerados coeficientes aceitáveis. Além disso, foi realizada a análise das variâncias (ANOVA) onde constatou-se que todas as formulações foram estatisticamente significativas.

Figura 60- Retração linear de queima



Fonte: Elaboração Própria

4.3 Ensaios Mecânicos

4.3.1 Resistência à compressão

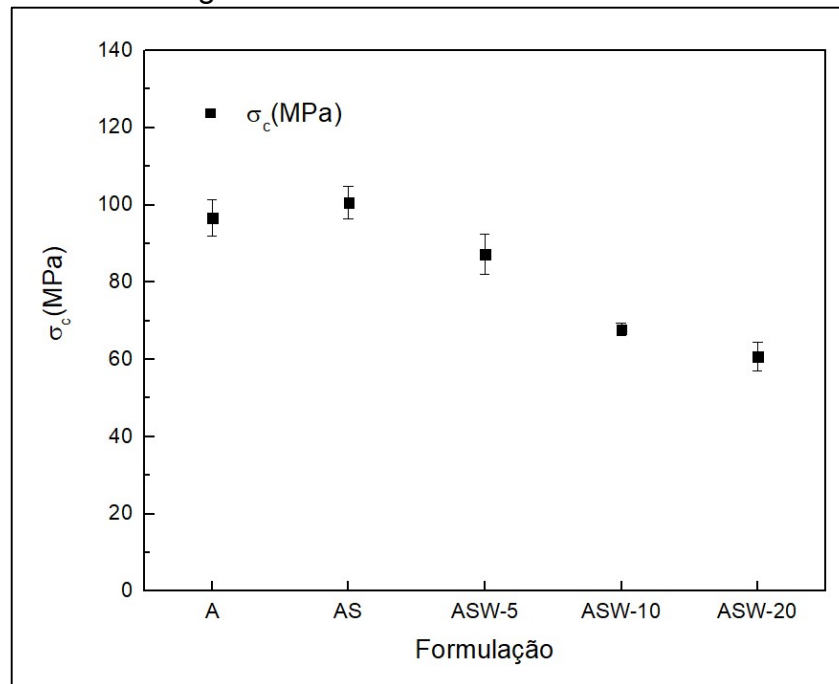
A Tabela 10 apresenta os resultados de resistência à compressão em temperatura ambiente para cada uma das formulações avaliadas. É importante destacar que todos os coeficientes de variação se encontraram próximos aos 5%, garantindo a confiabilidade dos dados. Para facilitar a visualização, gerou-se o gráfico da Figura 61.

Tabela 10- Resultados RCTA

Formulação	Resistência à compressão média (MPa)	C.V (%)
A	96,64 ± 4,57	4,73
AS	100,65 ± 5,21	5,18
ASW-5	87,23 ± 3,18	3,65
ASW-10	67,8 ± 1,11	1,63
ASW-20	60,8 ± 2,28	3,75

Fonte: Elaboração Própria

Figura 61- Resultados médios RCTA



Fonte: Elaboração Própria

Com base na Figura 61 observa-se que a substituição da argila refratária por CCA gerou um aumento na resistência à compressão do material. Por outro lado, de maneira geral, o uso da microfibras de wollastonita reduziu a resistência à compressão dos mesmos. A fim de ponderar se as resistências médias à compressão foram diferentes entre si, isto é, foram estatisticamente significativas, foi realizada a análise das variâncias (ANOVA). A Tabela 11 apresenta o resultado encontrado.

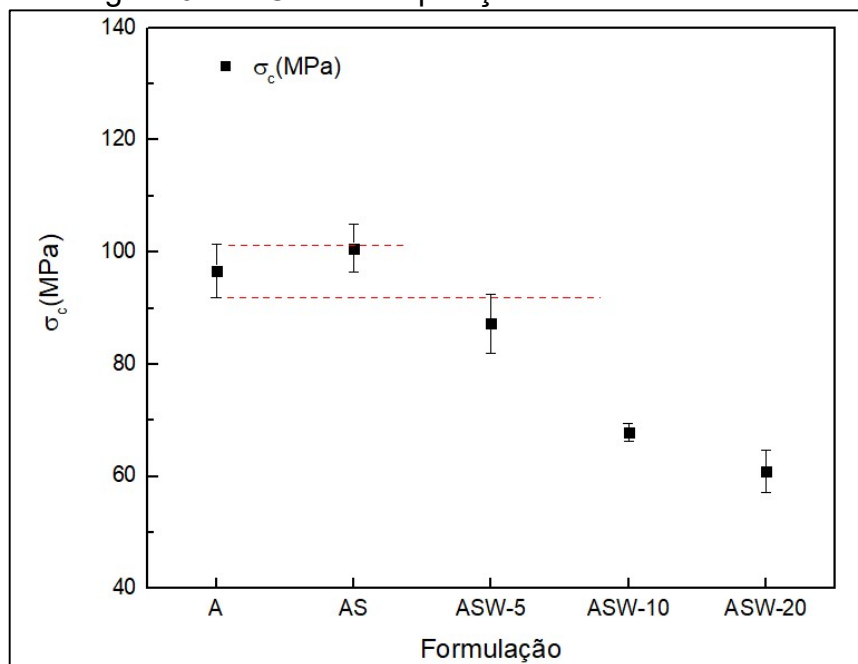
Formulações	É estatisticamente significativo?	
	Sim	Não
	A: AS	
A: ASW-5		X
A: ASW-10	X	
A: ASW-20	X	
AS: ASW-5		X
AS: ASW-10	X	
AS: ASW-20	X	
ASW-5: ASW-10	X	
ASW-5: ASW-20	X	
ASW-10: ASW-20		X

Fonte: Elaboração Própria

Nota-se que não houve diferença estatística entre a formulação de referência contendo somente argila (A) e as formulações contendo substituição da argila por CCA

(AS) e por 5% de microfibras (ASW-5). Dessa forma, apesar de numericamente o valor da resistência apresentada pela formulação contendo 5% de microfibras ser inferior que a formulação de referência e o da formulação contendo apenas CCA ser levemente superior, é possível afirmar que nas formulações AS e ASW-5 os percentuais adicionados de CCA e microfibras não foram suficientes para reforçar a matriz no que diz respeito à resistência à compressão. Esse fato também pode ser confirmado através da sobreposição das barras de erro, conforme ilustra a Figura 62.

Figura 62 - RCTA sobreposição das barras de erro



Fonte: Elaboração Própria

Em relação às formulações contendo 10% e 20% de microfibras, respectivamente ASW-10 e ASW-20, observa-se que houve uma redução estatisticamente significativa na resistência à compressão do material em comparação à formulação de referência, apesar de entre si as formulações não terem apresentado diferença significativa. Portanto, também nesses percentuais a microfibras não gerou um reforço para a matriz no que diz respeito à resistência à compressão. Esse fato está intimamente relacionado ao acréscimo na porosidade apresentado pelos materiais conforme houve a substituição da argila por CCA e pela microfibras.

Zhang et al. (2016) estudaram um refratário de sílica reforçado com fibras de mulita e observaram o mesmo comportamento. O compósito desenvolvido por eles com elevado teor de fibras apresentou uma maior porosidade, baixa densidade e baixa condutividade térmica, enquanto o material produzido com pouco teor de fibras apresentou elevada densidade e resistência à compressão.

Nunes (2017) avaliou o comportamento de microfibras cerâmicas e fibras de aço em um refratário contendo sílica da casca de arroz e também observou uma redução da resistência à compressão. Borlini et al. (2006) avaliou o efeito da adição de cinza de bagaço de cana de açúcar em cerâmicas vermelhas e também obteve uma redução na resistência à compressão do material.

Segundo Lima (2004) além do tipo de fibra, outros aspectos influenciam na resistência à compressão de compósitos, como: o teor, a geometria, o módulo de elasticidade da matriz e o método de preparação da amostra. Dessa forma, para uma análise mais aprofundada tais elementos devem ser estudados.

Com o objetivo de confirmar essa correlação entre a resistência à compressão e a porosidade foi realizado o teste de correlação de Pearson. A Tabela 12 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 12 - Coeficiente de correlação de Pearson para RCTA e Porosidade

Fatores	Valor de P	Coeficiente de Pearson
RCTA x Porosidade	0,01232	-0,95255

Fonte: Elaboração Própria

Observa-se que ao nível de 95% de confiança a RCTA teve correlação com a porosidade, sendo esta inversamente proporcional (sinal negativo) e muito forte (entre 0,90 e 1,00).

4.3.2 Resistência à tração na flexão em três pontos

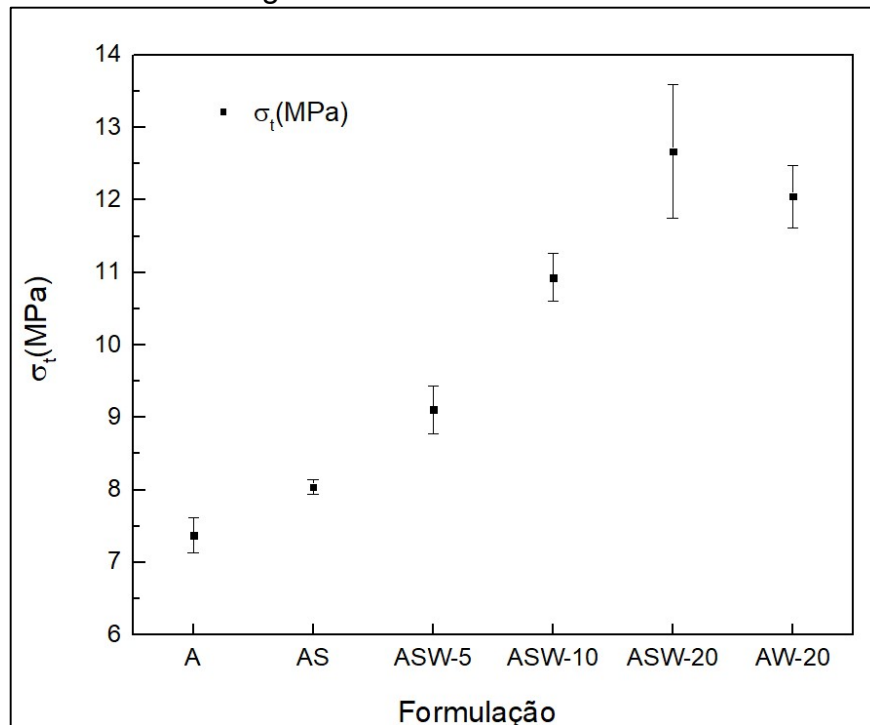
A Tabela 13 apresenta os resultados de resistência à tração na flexão em três pontos para cada uma das formulações avaliadas, os quais também são mostrados na Figura 63. É importante destacar que nesse teste foram ensaiadas também amostras contendo apenas argila e microfibra no teor de 20% de substituição (AW-20).

Tabela 13- Resultados RFTA

Formulação	Resistência média à tração na flexão em três pontos (MPa)	C.V (%)
A	7,37 ± 0,24	3,24
AS	8,04 ± 0,08	1,01
ASW-5	9,11 ± 0,33	3,63
ASW-10	10,93 ± 0,33	3,03
ASW-20	12,67 ± 0,92	7,25
AW-20	12,05 ± 0,43	3,54

Fonte: Elaboração Própria

Figura 63- Resultados médios RFTA



Fonte: Elaboração Própria

A partir da Figura 63 é notável que a adição da microfibras proporcionou um aumento na resistência à flexão dos compósitos.

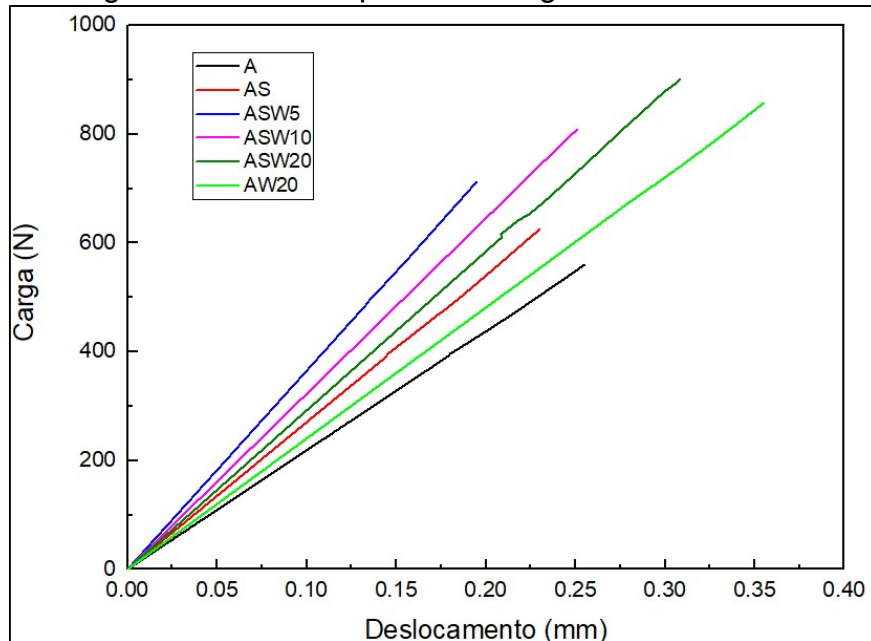
Comparando-se a formulação de referência contendo apenas argila (A) com o menor percentual de microfibras adicionada (ASW-5), houve um aumento de 19,10 % na capacidade do material resistir aos esforços de tração na flexão. Asar et al. (2009) encontraram um comportamento semelhante em seu trabalho. Eles avaliaram a relação entre o percentual de wollastonita em pó adicionada no desempenho à flexão de uma porcelana aluminosa e concluíram que com um percentual de 2% de adição foi capaz de gerar um aumento de 30% na capacidade de resistência do material.

Também foram geradas as curvas típicas de carga x deslocamento mostradas na Figura 64. Através das curvas típicas apresentadas pela Figura 64 observa-se que em todos os compósitos avaliados a fratura ocorreu de forma frágil, ou seja, as microfibras de wollastonita não foram suficientes para contornar o comportamento frágil da matriz cerâmica.

No entanto, nota-se que a incorporação de CCA e das microfibras nos percentuais de 5% e 10% geraram uma menor deformação quando comparados com a formulação A (referência). Por sua vez as formulações contendo microfibras no teor de 20%, tanto com CCA (ASW-20) quanto sem CCA (AW20) deformaram mais que a formulação A.

Fazendo-se ainda uma correlação com os resultados microestruturais, observa-se que as formulações ASW-5, ASW-10 e ASW-20 que apresentaram a fase anortita foram as formulações de maior rigidez. Além disso, Ke et al. (2013) estudaram uma porcelana à base de anortita e determinaram que a máxima resistência á flexão foi encontrada na amostra contendo wollastonita, justificada pelos autores pela microestrutura ser mais favorável.

Figura 64- Curvas típicas de Carga x Deslocamento

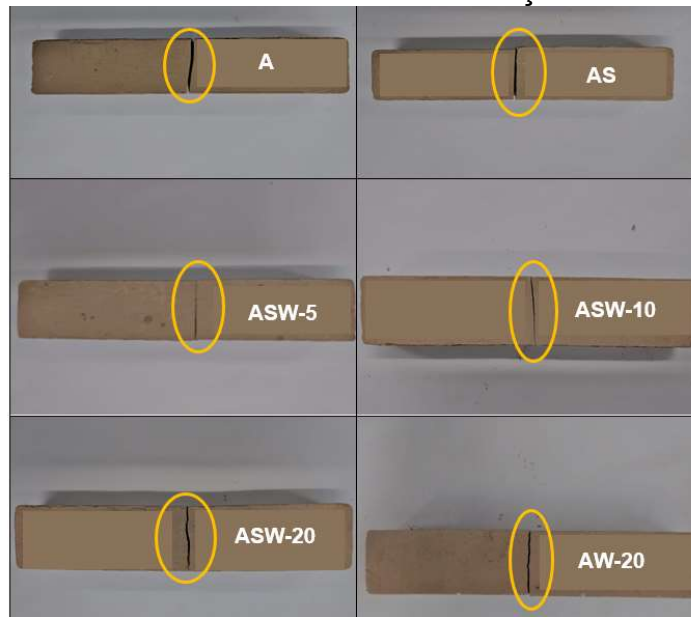


Fonte: Elaboração Própria

A Figura 65 mostra o tipo de fratura apresentado por cada uma das formulações após o ensaio. Nota-se que todas as fraturas aconteceram na parte central do corpo-de-prova, onde ocorre o momento máximo.

Realizou-se também o teste de análise das variâncias. Os resultados são apresentados pela Tabela 14.

Figura 65 - Tipos de fratura obtidas do ensaio de tração na flexão em três pontos



Fonte: Elaboração Própria

Tabela 14- ANOVA RFTA

Formulações	É estatisticamente significativo?	
	Sim	Não
A: AS		X
A: ASW-5	X	
A: ASW-10	X	
A: ASW-20	X	
A: AW-20	X	
AS: ASW-5		X
AS: ASW-10	X	
AS: ASW-20	X	
AS: AW-20	X	
ASW-5: ASW-10	X	
ASW-5: ASW-20	X	
ASW-5: AW-20	X	
ASW-10: ASW-20	X	
ASW-10: AW-20		X
ASW-20: AW-20		X

Fonte: Elaboração Própria

Com base na Tabela 14 pode-se observar que houve realmente diferença significativa entre todos os percentuais de microfibras adicionados e a formulação de referência, conferindo uma maior confiabilidade à essa melhoria de resistência.

É possível constatar também que não houve diferença significativa entre a formulação de referência (A) e a formulação com substituição da argila por CCA (AS), nem entre as formulações com substituição de respectivamente 10% (ASW-10) e 20%

de microfibras (ASW-20) com a formulação AW-20. Os dois acontecimentos provavelmente estão relacionados, isto é, se a CCA no percentual adicionado não foi capaz de promover diferenças consideráveis no comportamento à flexão do material em comparação a formulação de referência (A), sua retirada na formulação (AW-20) não geraria mudanças para o mesmo percentual de microfibras (ASW-20). Entretanto, não houve diferenças também para o percentual menor, que foi o de 10% (ASW-10), mesmo as formulações ASW-10 e ASW-20 sendo estatisticamente diferentes entre si.

Para verificar se houve influência da porosidade e da relação sílica/alumina (ver Tabela 5) nos resultados de RFTA realizou-se a avaliação do coeficiente de correlação de Pearson, apresentado pela Tabela 15.

Com base na Tabela 15 observa-se que houve uma correlação direta e forte em ambos os casos, isto é, conforme aumentou-se a porosidade ou a relação sílica/alumina houve um aumento na resistência à flexão dos compósitos.

Fazendo-se uma correlação entre a Figura 64 e a relação sílica/alumina apresentada pela Tabela 5, nota-se que entre as formulações contendo microfibras de wollastonita (ASW-5, ASW-10 e ASW-20) quanto maior foi a relação sílica/alumina menor foi a rigidez apresentada pelo compósito. Por outro lado, fazendo-se uma comparação entre a formulação de referência (A) e as formulações AS e ASW-5 observa-se o comportamento contrário, quanto maior foi a relação sílica/alumina maior foi a rigidez apresentada. Esse mesmo comportamento também pode ser observado quando se compara as formulações A, AW-20 e ASW-20. É importante destacar que os valores referentes à relação sílica/alumina foram calculados com base na composição química dos materiais, sem levar em conta se o material era amorfo ou cristalino.

Tabela 15- Coeficiente de correlação de Pearson para RFTA

Fatores	Valor de P	Coefficiente de Pearson
RFTA x Porosidade	0,0274	0,98264
RFTA x Relação sílica/alumina	0,0149	0,97752

Fonte: Elaboração Própria

4.4 Ensaios Térmicos

4.4.1 Condutividade Térmica

A Tabela 16 apresenta os resultados médios de condutividade térmica para cada uma das formulações.

Tabela 16- Resultados médios de condutividade térmica

Formulação	Condutividade média (W/m.K)	C.V (%)
A	0,1659 ± 0,0026	1,57
AS	0,1623 ± 0,0025	1,53
ASW-5	0,1559 ± 0,0016	1,03
ASW-10	0,1523 ± 0,0003	0,17
ASW-20	0,1446 ± 0,0022	1,54
AW-20	0,1474 ± 0,0009	0.61

Fonte: Elaboração Própria

Tendo a finalidade de avaliar se a substituição da argila por CCA e pelos diferentes percentuais de microfibras tiveram influência na condutividade térmica do material, realizou-se a análise das variâncias (ANOVA). A Tabela 17 apresenta uma comparação entre todas as formulações e quais apresentaram estatisticamente uma diferença significativa entre si.

Tabela 17- ANOVA condutividade térmica

Formulações	É estatisticamente significativo?	
	Sim	Não
A: AS		X
A: ASW-5	X	
A: ASW-10	X	
A: ASW-20	X	
A: AW-20	X	
AS: ASW-5	X	
AS: ASW-10	X	
AS: ASW-20	X	
AS: AW-20	X	
ASW-5: ASW-10		X
ASW-5: ASW-20	X	
ASW-5: AW-20	X	
ASW-10: ASW-20	X	
ASW-10: AW-20		X
ASW-20: AW-20		X

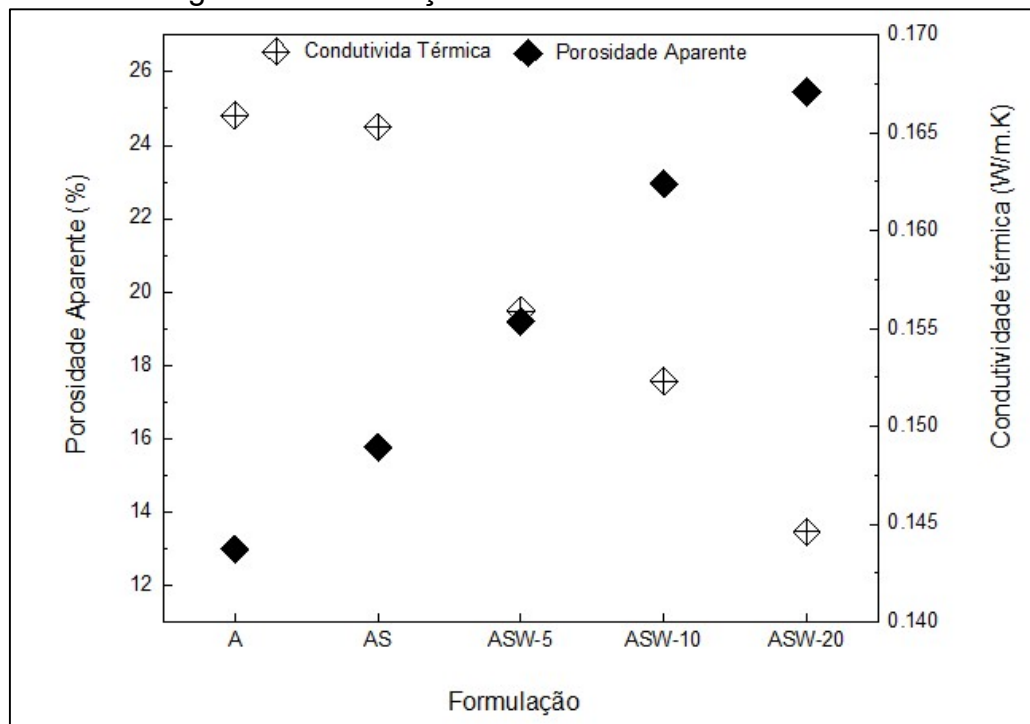
Fonte: Elaboração Própria

Fazendo-se uma análise entre as formulações que foram estatisticamente diferentes, é possível observar que conforme houve a substituição da argila pela microfibras houve uma redução na condutividade térmica. Comparando a formulação contendo 100% de argila (A) com a formulação com o menor teor de microfibras (ASW-5) a redução foi de 6,03%, enquanto para a formulação contendo o máximo teor de fibra (ASW-20) essa redução foi de 12,84%, ou seja, o dobro.

Através da análise estatística, observa-se que não houve diferença significativa entre a formulação contendo apenas argila (A) e a formulação contendo cinza da casca de arroz (AS), nem entre as formulações contendo 5% (ASW-5) e 10% (ASW-10) de microfibras, nem entre a formulação ASW-20 e as formulações ASW-10 e ASW-20.

Dondi et al. (2004) e Ten et al. (2010) apontam que a condutividade térmica dos materiais cerâmicos está intimamente relacionada à sua densidade e conseqüentemente à sua porosidade. Todavia, outros fatores como distribuição, dimensão e interconectividade dos poros também influenciam e podem variar de acordo com a temperatura de queima. Dessa forma, a fim de realizar-se uma análise conjunta entre porosidade aparente e a condutividade térmica, foi construído o gráfico da Figura 66 e de correlação de Pearson (Tabela 18).

Figura 66- Correlação P.A e Condutividade térmica



Fonte: Elaboração Própria

Tabela 18- Coeficiente de correlação de Pearson para Condutividade e Porosidade

Fatores	Valor de P	Coefficiente de Pearson
Condutividade x Porosidade	0,00461	-0,97542

Fonte: Elaboração Própria

Através da Figura 66 fica evidente que de maneira gradual conforme a porosidade foi incrementada a condutividade térmica decaiu. O mesmo comportamento foi observado por Han et al. (2013).

A formulação A que apresentou menor porosidade (12,99%) apresentou o maior valor médio de condutividade (0,1659 W/m.K), enquanto a formulação ASW-20 que possui a maior porosidade (25,45%) apresentou o menor valor médio de condutividade térmica (0,1446 W/m.K). Além disso, de acordo com a Tabela 18 existe uma correlação muito forte (coeficiente de Pearson entre 0,95 e 1,00) e inversamente proporcional entre a condutividade térmica e a porosidade, validando ainda mais os resultados encontrados.

Ten et al. (2010) ressalta que é necessário ter cautela ao se tentar reduzir a condutividade térmica elevando-se a porosidade, uma vez que tal elevação gera uma redução na resistência mecânica, a qual deve ser levada em consideração no comportamento geral do material. Para isso, o autor destaca a importância de se tentar compreender fatores como composição e microestrutura.

4.4.2 Choque-térmico

A Tabela 19 apresenta os resultados dos ensaios de choque-térmico. Observa-se através da Tabela 19 que todas as amostras apresentaram trincas logo no primeiro ciclo.

Além do ciclo referente ao surgimento da primeira trinca e do ciclo correspondente à fratura completa da amostra, também foi calculado o RCT (resistência ao choque-térmico) que quanto menor, melhor é o desempenho do material. Para facilitar a análise dos dados foi traçado o gráfico da Figura 67.

A Figura 67 mostra duas relações, a primeira delas entre as formulações e o número de ciclos que levou o material até a fratura, e a segunda relação entre as formulações e a resistência média ao choque-térmico (RCT), ambas as relações para as três faixas de temperatura estudadas.

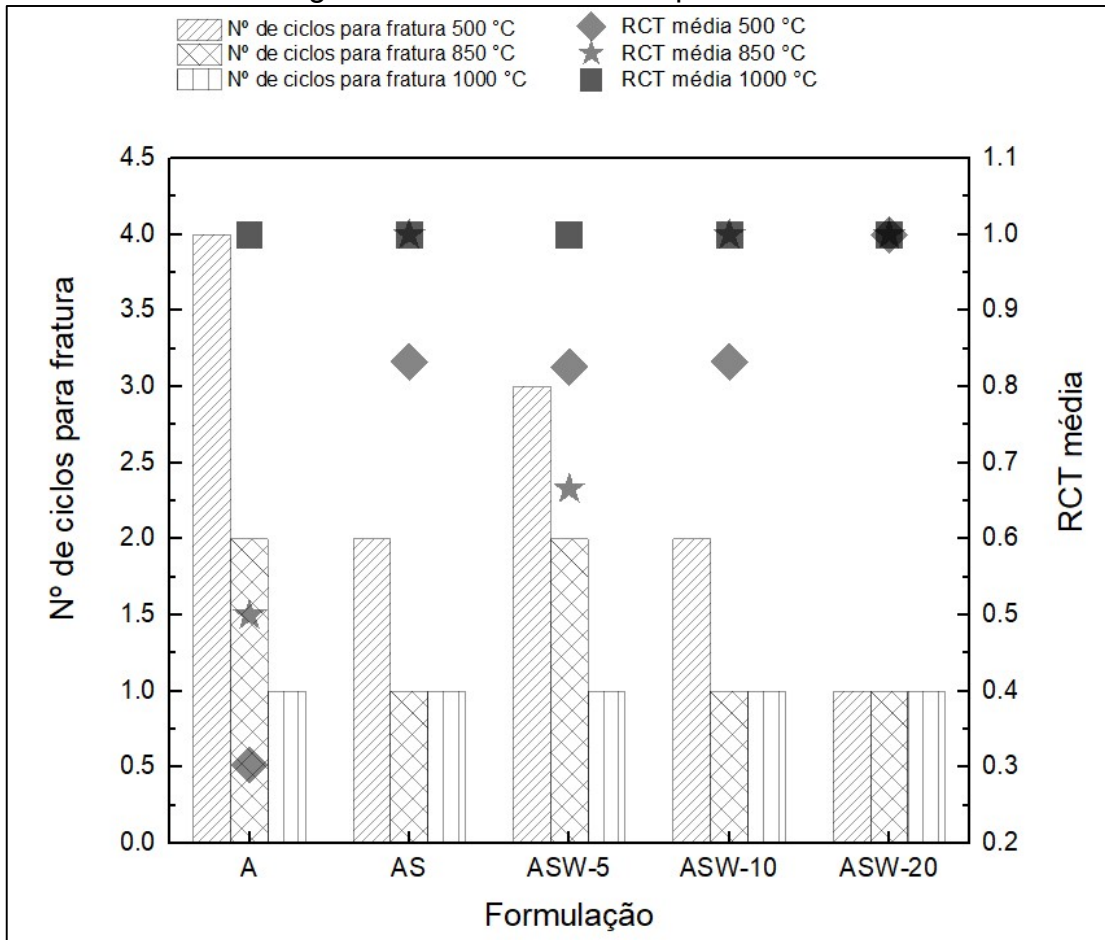
Tabela 19- Resultados ensaio de choque-térmico

Temperatura	Formulação	Amostra	Ciclo 1ª trinca	Ciclo fratura	RCT	
500 °C	A	1	1	3	0.33	
		2	1	3	0.33	
		3	1	4	0.25	
	AS	1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	2	0.5	
	ASW-5	1	1	3	0.33	
		2	1	3	0.33	
		3	1	2	0.5	
	ASW-10	1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	2	0.5	
	ASW-20	1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	
	850 °C	A	1	1	2	0.5
			2	1	2	0.5
			3	1	2	0.5
AS		1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	
ASW-5		1	1	2	0.5	
		2	1	1	1	
		3	1	2	0.5	
ASW-10		1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	
ASW-20		1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	
1000 °C		A	1	1	1	1
			2	1	1	1
			3	1	1	1
	AS	1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	
	ASW-5	1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	
	ASW-10	1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	
	ASW-20	1	1	1	1	
		2	1	1	1	
		3	1	1	1	

Fonte: Elaboração Própria

Em relação ao nº de ciclos para a fratura, nota-se que a formulação que mais resistiu de uma maneira geral foi a formulação A (referência) e que conforme aumentou-se o gradiente de temperatura menor foi a quantidade de ciclos resistidos pelos materiais. Para a máxima temperatura de aquecimento avaliada, que foi de 1000 °C, todas as formulações resistiram à apenas um ciclo de aquecimento/resfriamento, o que demonstra uma baixa resistência à um gradiente de temperatura tão elevado.

Figura 67- Resultados Choque-térmico



Fonte: Elaboração Própria

Um comportamento semelhante foi encontrado por Biasibetti (2011), que avaliou a resistência ao choque-térmico de uma alumina refratária. Os CP's mantiveram-se intactos apenas na temperatura de aquecimento de 200 °C. Para a temperatura de 400 °C as amostras apresentaram trincas consideráveis no primeiro ciclo e falharam no segundo ciclo, e para a temperatura de 600 °C as amostras fraturaram logo no primeiro ciclo.

Em relação a RCT média, para a primeira faixa avaliada (500 °C) o melhor desempenho foi apresentado pela formulação A e o pior desempenho pela formulação ASW-20. Para a segunda faixa avaliada (850 °C) o melhor desempenho também foi

apresentado pela formulação A e o pior desempenho pelas formulações AS, ASW-10 e ASW-20, que apresentaram RCT iguais a 1. Para a terceira faixa avaliada (1000 °C) todas as formulações apresentaram RCT médios semelhantes e iguais a 1. É importante destacar que como alguns valores foram semelhantes houve a sobreposição dos símbolos no gráfico.

Twitty et al. (1995) determinaram a RCT de compósitos de matriz cerâmica (sílica-zircônia) reforçados com fibras contínuas silico-aluminosas através do resfriamento com água e determinaram que a variação crítica de temperatura foi de aproximadamente 550 °C. Salekeen et al. (2005) determinaram que para um compósito de matriz cerâmica reforçado com fibras de Nicalon essa variação é de apenas 350 °C. No presente estudo, os melhores desempenhos ocorreram em um gradiente de temperatura de 475 °C e os piores desempenhos em um gradiente de 975 °C.

A fim de avaliar a correlação entre porosidade, resistência mecânica e a resistência ao choque-térmico, foi realizado o teste de correlação de Pearson com um nível de confiança de 95%. A Tabela 20 apresenta os valores encontrados.

Tabela 20- Coeficiente de correlação de Pearson para Choque-térmico

Fatores	Temperatura	Valor de P	Coeficiente de Pearson
RCT x Compressão	500 °C	0,29009	-0,59477
	850 °C	0,37468	-0,51487
	1000 °C	-	-
RCT x Porosidade	500 °	0,09802	0,80801
	850 °	0,22592	0,65952
	1000 °C	-	-
RCT X RFTA	500 °	0,15168	0,74129
	850 °	0,25028	0,63442
	1000 °C	-	-

Fonte: Elaboração Própria

Analisando a Tabela 20 nota-se que o valor de P foi maior que 0,05 (nível de significância adotado) em todos os casos, dessa forma não houve evidência suficiente para provar que existiu alguma correlação entre os fatores analisados.

Boccaccini (1998) aponta que quando um compósito de matriz frágil é submetido à um gradiente térmico, o prejuízo inicial surge na forma de microfissuras.

A Figura 68 apresenta as amostras antes e após os ciclos de choque-térmico, com ênfase no tipo de fratura.

Observa-se que as formulações A, AS e ASW-5 apresentaram fraturas do tipo zigue-zague, sendo essa forma mais visível na formulação A. Conforme apresentado no capítulo de revisão, esse modo de fratura indica que houve uma maior energia total

de fratura uma vez que as trincas percorreram um percurso mais longo no material. As demais formulações (ASW-10 e ASW-20) apresentaram superfícies de fraturas planas.

Li e Li (2016) ainda ressaltam que o tipo e o número de fissuras bem como a força residual dos materiais cerâmicos variam de acordo com a forma de entrada na água, que pode ser lateralmente ou longitudinalmente. E que este modo de inserção das amostras influencia significativamente o desempenho frente ao choque-térmico. Neste trabalho as amostras foram inseridas na água longitudinalmente.

Kuou et al. (2017) apontam que geralmente em trabalhos que realizam o choque-térmico por têmpera, isto é, o aquecimento até a temperatura máxima e resfriamento em banho de água fria, ocorrem choques mecânicos e que tal fato também pode influenciar os resultados de choque-térmico mas que poucos pesquisadores estudaram até o momento o efeito desse fenômeno.

Figura 68- Tipos de fissuramento e fratura após os ensaios de choque-térmico



Fonte: Elaboração Própria

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho examinou a influência da incorporação, em substituição à argila, de CCA e microfibras de wollastonita nas propriedades microestruturais, físicas, mecânicas e térmicas de compósitos cerâmicos refratários. O estudo visou desenvolver compósitos cerâmicos mais sustentáveis utilizando a CCA como fonte de sílica e com melhores propriedades termomecânicas, em razão das microfibras. Com base nos resultados obtidos as seguintes conclusões podem ser apontadas:

- O resíduo agroindustrial (CCA) empregado no presente trabalho demonstrou ser um material com potencial para ser utilizado como precursor cerâmico no desenvolvimento de refratários, pois apresentou elevado teor de óxido de silício (SiO_2) majoritariamente na forma amorfa, sendo, portanto, uma excelente fonte alternativa de sílica.
- A substituição parcial da argila refratária por CCA e pelos diferentes percentuais de microfibra de wollastonita resultou em um aumento da absorção de água e da porosidade aparente. A microfibra de wollastonita proporcionou uma redução acentuada da retração linear de queima dos compósitos, conseqüentemente houve uma menor densificação dos mesmos e uma maior porosidade. A CCA também proporcionou tal redução da retração linear, mas em um nível inferior;
- No que diz respeito à RCTA não houve diferença estatística entre as formulações A, AS e ASW-5. Entretanto, quando adicionado microfibras de wollastonita nos percentuais de 10% e 20% (formulações ASW-10 e ASW-20) houve um decréscimo de resistência. Esse decréscimo teve uma correlação inversa e muito forte com a porosidade (coeficiente de Pearson de -0,95255);
- No que diz respeito à RFTA não houve diferença estatística entre as formulações A e AS e em todos os percentuais adicionados a microfibra foi observado uma melhoria na resistência. As microfibras de wollastonita não foram suficientes para contornar o comportamento frágil das cerâmicas estudadas.
- Observou-se que a condutividade térmica foi inversamente proporcional à porosidade e ao percentual de microfibra adicionado;

- Conforme aumentou-se o gradiente de temperatura de choque-térmico, o número de ciclos resistidos pelos materiais decaiu. Além disso, a temperatura de aquecimento de 1000 °C foi excessivamente alta para os compósitos e não é recomendada para trabalhos futuros.
- As formulações A, AS e ASW-5 apresentaram uma maior energia de fratura (fratura zigue-zague), enquanto as formulações ASW-10 e ASW-20 apresentaram fraturas planas;
- Em nenhuma das temperaturas de sinterização avaliadas foi possível obter corpos cerâmicos totalmente sinterizados, porém, houve precipitação de mulita primária. Não houve precipitação de cristobalita, um dos fatores que acarretou no acréscimo da porosidade dos compósitos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da análise de resultados realizada no presente trabalho, faz-se as seguintes sugestões para o desenvolvimento de futuros estudos:

- Avaliar diferentes métodos e tempos de mistura das matérias-primas, a fim de melhorar o empacotamento das partículas.
- Utilizar um maior percentual de CCA para formação de uma maior quantia de fase líquida para intensificar a reação de multização;
- Utilizar uma fonte de alumina mais reativa afim de facilitar a reação de multização e conseqüentemente aprimorar as propriedades do material;
- Determinar o tamanho e a conectividade dos poros afim de avaliar a permeabilidade do material;
- Avaliar a resistência do material à corrosão química;
- Avaliar a resistência à flexão com entalhe;
- Testar outras rampas de sinterização, alterando o tempo de permanência em cada um dos patamares e a temperatura máxima, afim de avaliar as transformações químicas;
- Fazer uma hibridização entre as microfibras de wollastonita e outros tipos de fibras;
- Testar outros gradientes de temperatura no ensaio de choque-térmico;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMNS, G.; BRAGANÇA, S.R. **Wollastonita como fundente para massas cerâmicas**. XXIII Salão de iniciação científica da UFRGS. Porto Alegre, 2011.

AKIYOSHI, M. M.; DA SILVA, M.G.; DA SILVA, A.P.; PANDOLFELLI, V.C. **A influência simultânea do teor de alumina, da porosidade total e da temperatura na condutividade térmica de refratários silicoaluminosos e aluminosos**. Cerâmica, v. 47, n. 303, p. 163-169, 2001.

AKSEL, C. **The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina mullite refractory materials**. Ceramic International, v. 29, p. 183-198, 2003.

ALVES, A. C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina α nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional**. Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, São Paulo, 2017.

ALVES, H. P. A. **Utilização do delineamento de misturas de caulim, resíduo do caulim e alumina para obtenção de cerâmicas à base de mullita**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB. 2016.

AMADIO, T. M. **Produção de compósitos de matriz cerâmica de alumina a partir de colagem de fitas em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis – SC, 2012.

AMATEAU, M. F. **Ceramic Composites**. In: PETERS, S. T., ed., Handbook of Composites: London, Chapman and Hall, p. 306-332, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C518: Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus**, 2015.

ANGGONO, J. **Mullite ceramics: its properties structure and synthesis**. Teknik Mesin, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2005.

ASAR, N. V.; KORKMAZ, T.; GÜL, E. B. **The effect of wollastonite incorporation on the linear firing shrinkage and flexural strength of dental aluminous core ceramics: A preliminary study**. Materials and Design (1980-2015), v. 31, n. 5, p. 2540-2545, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8826: Materiais Refratários – Terminologia**. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR. 10237: Materiais refratários – Classificação**. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR. 13202: Materiais refratários – Determinação do choque térmico pelo módulo de elasticidade residual**. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR. 16661: Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção.** Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 5014: Produtos refratários conformados densos e isolantes — Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente.** Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 10059-2: Produtos refratários prensados densos — Determinação da resistência à compressão a frio. Parte 2: Ensaio com isolamento.** Rio de Janeiro, 2014.

BACCOUR, H et al. **Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia.** Journal of Materials Processing Technology, v. 209, n. 6, p. 2812– 2817, 2009.

BELGHALEM, H.; Hamidouche, M.; Gremillard, L.; Bonnefont, G.; and Fantozzi, G. **Thermal shock resistance of two micro-structured alumina obtained by natural sintering and SPS.** Ceramics International, v. 40, n. 1, p. 619-627, 2014.

BENTUR, A.; MINDESS. S. **Fibre reinforced cementitious composites.** Taylor and Francis Group, Londres, 2007.

BIASIBETTI, G.R.S. **Estudo frente ao choque térmico de refratários cerâmicos de baixa porosidade.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre – RS, 2011.

BOCCACCINI, A.R. **Predicting the thermal shock resistance of fiber reinforced brittle matrix composites.** Scripta materialia, v. 38, n. 8, 1998.

Borlini, M. C., Mendonça, J. L. C. C., Vieira, C. M. F., & Monteiro, S. N. **Influência da temperatura de sinterização nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais de cerâmica vermelha incorporada com cinza de bagaço de cana de açúcar.** Revista Matéria, 11(4), 435-443, 2006.

BRAGANCA, Saulo Roca. **Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas.** Dissertação de Mestrado (Engenharia de Minas, Metalúrgicas e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre – RS, 2002.

CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** Rio de Janeiro. LTC, 2002.

CHAKRADHAR, R.P.S.; NAGABLUSHANA, B.M.; CHANDRAPPA, G.T.; RAMESH, K.P.; RAO, J.L.; **Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics.** Material Chemistry Physics, v.95, p. 169-175, 2006.

CHIEN, Y.; LEE, T.; KO, Y. **Thermal conductivity of fireclay and high-alumina refractory brick**. American Ceramic Society Bulletin, v. 61, n. 7, p. 718-724, 1982.

CLARO, D.P.G. **Avaliação do comportamento ao choque térmico de refractários de 100% alumina**. Dissertação de Mestrado. Universidade da beira interior. Covilhã, 2013.

CNA BRASIL, Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. **PIB e Performance do Agronegócio 2016/2017**. Página da Internet. Disponível em: <http://www.cnabrasil.org.br/balanco-2016-e-perspectivas-2017>. Acesso em 01 de março de 2018, 20:40.

DEMIDENKO, N.I.; PODZOROVA, L.I.; ROZANOVA, V.S.; SHOROKHODOV, V.A.; SHEVCHENKO, V.Y. **Wollastonite as a new kind of natural material**. Glass and Ceramics, v. 58, p. 9-10, 2001.

DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Caracterização da cinza da casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. Revista Química Nova, v. 24, nº 6, 2001.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Reciclagem de resíduos agroindustriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica**. Revista Cerâmica Industrial, p. 22-25, 2005.

DENG, Y.; LI, W.; SHAO, J.; ZHANG, X.; KOU, H.; MA, J.; TAO, Y.; WANG, R. **Modeling the temperature-dependent non-steady state first matrix cracking stress for fiber ceramic matrix composites**. Alloys and Compounds, v. 740, p. 987-996, 2018.

DONDI, M.; MAZZANTI, F.; PRINCIPI, P.; RAIMONDO, M.; ZANARINI, G. **Thermal conductivity of clay bricks**. Journal of materials in civil engineering, v. 16, n. 1, p. 8-14, 2004.

DROZDA, F. O. **Desenvolvimento in situ de revestimentos ceramicos de alumina pelo processo de plasma com arco transferido**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2013.

DUARTE, A. **Mecanismos gerais de desgastes em refratários**. In: CURSO DE REFRAATÓRIOS PARA ACIÁRIA ELÉTRICA, 2000, Belo Horizonte. Mecanismos gerais de desgastes em refratários. 2000. Belo Horizonte: 2000. 77 – 95

FARIA, P. E. **Estudo sobre a furação de compósitos de resina epóxi reforçada com fibras de vidro**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 2007.

FEI, M.; LIN, R.; LU, Y.; ZHANG, X.; BIAN, R.; CHENG, J.; LUO, P.; XU, C.; CAI, D. **MXene-reinforced alumina ceramic composites**. Ceramics Internacional, v. 43, p. 17206-17210, 2017.

FEITOSA, G. et al. **Obtenção de mulita a partir de matérias-primas naturais utilizando ativação mecânica.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. 2009.

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

FERNANDES, L. **Formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS's).** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FOLETTTO, E.L.; HOFFMAN, R.; HOFFMAN, R.S.; PORTUGAL JR., U.L.; JAHN, S.L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz.** Revista Química Nova, v. 28, n. 6, p. 1055, 2005.

FONSECA, Y. A. A. **Obtenção de compósitos cerâmicos reforçados com carbetos refratários a partir de precursores poliméricos.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2006.

FRANCO, F.J.P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco bagaçu em compósitos com matriz de epóxi: estudo do efeito do tratamento da fibra.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2010.

FRUEH, S.J.; COONS, T.O.; REUTENAUER, J.W.; GOTTLIEB, R.; KMETZ, M.A.; SUIB, S.L. **Carbon fiber reinforced ceramic matrix composites with an oxidation resistant boron nitride interface coating.** Ceramics International, v. 44, p. 15310-15316, 2018.

GARSHIN, A.P.; KULIK, V.I.; MATVEEV, S.A.; NILOV, A.S. **Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix.** Refractories and Industrial Ceramics, v.58, n. 2, 2017.

GEROTTO, M.V.; CABO, S.S.; INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. **Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes.** Revista Cerâmica, v. 46, n. 300, p. 200-209, 2000.

GONÇALVES, M. R. F; BERGMANN, C. P. **Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure.** Construction and Building Materials, v. 21, n. 12, p. 2059–2065, 2007.

GONÇALVES, G. **A interpretação prática dos testes de qualidade executados pelo GCQ.** In: PALESTRA GCQ, 2009, Belo Horizonte. A interpretação prática dos testes de qualidade executados pelo GCQ. 2009. Belo Horizonte, 2009.

HABLITZEL, M.P.; GARCIA, D.E.; HOTZA, D. **Interfaces fracas em compósitos de matriz cerâmica de alumina/alumina.** Revista Matéria, v.16, p. 788-794, 2011.

Han, Y., Li, C., Bian, C., Li, S., & Wang, C. A. (2013). **Porous anorthite ceramics with ultra-low thermal conductivity**. Journal of the European Ceramic Society, 33(13-14), 2573-2578.

HANCOCK, J D. **Practical refractories**. Huddersfield: Cartworth Industries, 1988. 371p.

HERCULANO, G.E.G.C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto – MG, 2007.

HOSSAIN, S. K. S. MATHUR, L., SINGH, P. MAJHI, M.R. **Preparation of forsterite refractory using highly abundant amorphous rice husk silica for thermal insulation**. Journal of Asian Ceramic Societies, in press, p. 1–6, 2017

HOSSAIN, S.K.S. RANJAN, V., PYARE, R., ROY, P.K. **Study the effect of physico-mechanical characteristics of ceramic tiles after addition of river silts and wollastonite derived from wastes**. Construction and Building Materials, v. 209, p. 315-325, 2019.

HU, P.; CHENG, Y.; WANG, P.; GUO, X.; MA, C.; QU, Q.; DU, S. **Rolling compacted fabrication of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramics with highly oriented architectures and exceptional mechanical feedback**. Ceramics International, v. 44, p.14907-14912, 2018.

INNOCENTINI, M. e PANDOLFELLI, V. **Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer**. Cerâmica, 1999.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. **Estação Meteorológica de Observação de Superfície Automática presente na cidade de Alegrete-RS**. Página da Internet. Disponível em: www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas. Acesso em 15 de Agosto de 2018, 17:02.

IRGA, Instituto Rio Grandense de Arroz. Safrá 2016/2017 – **Produção por municípios, 2017**.

ISAIA, G.C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2ª ed., v. 1, São Paulo, IBRACON, 2010.

JIANG, W.; LI, K.; XIAO, J.; LOU, L. **Effect of silica fiber on the mechanical and chemical behavior of alumina-based ceramic core material**. Journal of Asian Ceramic Societies, v. 5, n. 4, p. 410-417, 2017.

KAYA, C.; KAYA, F.; BUTLER, E.G.; BOCCACCINI, A.R.; CHAWLA, K.K. **Development and characterisation of high-density oxide fibre-reinforced oxide ceramic matrix composites with improved mechanical properties**. European Ceramic Society, v. 29, p. 1631-1639, 2009.

Ke, S., Cheng, X., Wang, Y., Wang, Q., & Wang, H. (2013). **Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain**. *Ceramics International*, 39(5), 4953-4960.

KIELING, A.G. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e como material adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2009.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. 2^a ed. Wiley-Interscience, 1976.

KOLLI, M.; HAMIDOUICHE, M.; FANTOZZI, G.; CHEVALIER, J. **Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin**. *Ceramics International*, v. 33, n. 8, p. 1435-1443, 2007.

KOU, H.; LI, W.; ZHANG, X.; SHAO, J.; ZHANG, X.; GENG, P.; MA, J. **Effects of mechanical shock on thermal shock behavior of ceramics in quenching experiments**. *Ceramics International*, v. 43, n. 1, p. 1584-1587, 2017.

LI, D.; LI, W.; WANG, R.; FANG, D. **The effects of water entry postures on the thermal shock behavior of alumina**. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 13, n. 1, p. 56-60, 2016.

LIANG, J. J.; LIN, Q.N.; ZHANG, X.; JIN, T.; ZHOU, Y.Z.; SUN, X.F.; JO, C.Y. **Effects of alumina on cristobalite crystallization and properties of silica-based ceramic cores**. *Journal of Materials Science e Technology*, v. 33, n. 2, p. 204-209, 2017.

LIMA, PAULO ROBERTO LOPES. **Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal**. Doutorado-programa de pós-graduação em engenharia da universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

LIOU, T. H. **Preparation and characterization of nno-structured silica from rice husk**. *Materials Science and Engineering*, v. A364, n.1-2 p. 313-323, 2004.

MAGLIANO, M.V.M.; PANDOLFELLI, V.C. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras**. *Revista Cerâmica*, v.56, p. 368-375, 2010.

MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M.; HANUSKOVA, M. **Efeito da adição de wollastonita no processo de consolidação de massas cerâmicas para gres porcelanato**. *Cerâmica e Informação*, n. 11. Julho, 2000.

MARI, E.A., **Los Materiales Cerámicos**, Libreria y Editorial Alsina, Buenos Aires, 378p, 1998.

MARINHO, A.R.O. **Avaliação da resistência ao choque-térmico em refratários de alta alumina formados a partir de matérias-primas de alta reatividade**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, PA, 2016.

MARTINOVIĆ, S.; Vlahović, M.; Boljanac, T.; Majstorović, J.; Volkov-Husović, T. **Influence of sintering temperature on thermal shock behavior of low cement high alumina refractory concrete**. Composites Part B: Engineering, v. 60, p. 400-412, 2014.

MAYER, F.D. **Aproveitamento da casca de arroz em uma micro central termoelétrica – Avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MEDEIROS, S. G. et al. **Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio**. Cerâmica, São Paulo, v. 62, n. 363, p. 266-271, 2016.

MENEZES, R. R.; NETO, E.F.; FERNANDES, M.C.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. **Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio**. Cerâmica, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 245-252, June 2008.

MIRACLE, D.B.; DONALDSON, S.L.; HENRY, S.D.; MOOSBRUGGER, C.; ANTON, G.J.; SANDERS, B.R.; SCOTT JR, W.W. **ASM handbook**, v.21, p. 107-119. USA, 2001. ASM Internacional.

MIYAJI, Dan Yushin. **Refratários para o transporte de alumínio líquido: fundamentos, simulação e prática industrial**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2007.

MOTA, R.C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, 2010.

NUNES, A.S. **Desenvolvimento de cerâmicas refratárias com substituição da argila refratária por sílica da casca de arroz, microfibras cerâmicas e fibras de aço: caracterização das propriedades físicas, mecânicas e térmicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Pampa. Alegrete - RS, 2017.

NUNES, A.M. **Análise da formação de colagem em cerâmicas refratárias usada como revestimento em fornos de cal**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade de São Paulo (USP). Lorena – SP, 2014.

ONOJAH, A. D.; AGBENDEH, N. A.; MBAKAAAN, C. **Rice husk ash refractory: the temperature dependent crystalline phase aspects**. Ijrras, v. 15, n. 2, p. 246-248, 2013.

OSAWA, C.C.; BERTRAN, C.A. **Mullite formation from mixtures of alumina and silica sols: mechanism and pH effect**. Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, v. 16, n. 2, p. 251-258, 2005.

PAULESKI, D. T. **Características de compósitos manufacturados com polietileno de alta densidade (PEAD) e diferentes proporções de casca de arroz e partículas**

de madeira. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS, 2007.

PEMBERTON, S.R.; OBERG, E.K.; DEAN, J.; TSAROUCHAS, D.; MARKAKI, A.E.; MARSTON, L.; CLYNE, T.W. **The fracture energy of metal fibre reinforced ceramic composites (MFCs).** Composites Science and Technology, v. 71, n. 3, p. 266-275, 2011.

PENTEADO, L.F.S. **Sinterização reativa por micro-ondas a 30 GHz da mulita e compósitos mulita-alumina.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais e Manufatura. Universidade de São Paulo (USP). São Carlos – SP, 2015.

PEREIRA, D. **Estudo de diferentes processos de obtenção de mulita para aplicação refratária.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, RS, 2011.

PIMENTEL GOMES, F. **Curso de Estatística Experimental.** Piracicaba-São Paulo, 1985. ESALQ/USP.

PNM. **PLANO NACIONAL DE MINERAÇÃO 2030, Ministério de Minas e Energia.** Página da Internet. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores>. Acesso em 01 de agosto de 2018, 14:21.

ROUTSCHKA, Gerald (Ed.). **Pocket manual refractory materials: Basics, structures, properties.** Vulkan-Verlag, 2004.

SACKS, M.D.; WANG, K.; SCHEIFFELE, G.W.; BOZKURT, N. **Effect of composition on mullitization behavior of α -alumina/silica microcomposite powders.** American Ceramic Society, v. 80, p. 663-672, 1997.

SADIK, C.; EL AMRANI, I.; ALBIZANE, A. **Recent advances in silica-alumina refractory: A review.** Journal of Asian Ceramic Societies, v. 2, n. 2, p. 83-96, 2014.

SAHNOUNE, F.; CHEGAAR, M.; SAHEB, N.; GOUERIOT, P.; VALDIVIESO, F. **Algerian kaolinite used for mullite formation.** Applied Clay Science, v. 38, n. 3-4, p. 304-310, 2008.

SALEKEEN, S.; AMOAKO, J.N.; MAHFUZ, H.; JEELANI, S. **Mechanical property degradation of a Nicalon fiber reinforced SiNC ceramic matrix composite under thermal shock loading.** Composite structures, v. 78, n. 4, p. 477-485, 2007.

SALLES, M.C.F. **Fabricação de compósitos de matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG, 2008.

SANTOS, K. C. V., Santana, L. N., Lira, H. L., Silva, V. J., e Gonçalves, W. P. **Formação de mulita a partir de composições de alumina com diferentes tamanhos de partículas e caulim.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.11, n.3, 2016.

SANTOS, P.R.; STOCHERO, N.P.; MARANGON, E.; TIER, M.D. **Mechanical and thermal behavior of kaolin/rice-husk ash matrix composites reinforced with corrugated steel fibers**. *Ceramics International*, v. 44, p. 14291-14296, 2018.

SCHAWALLER, D.; CLAUß, B.; BUCHMEISER, M.R. **Ceramic filament fibers—a review**. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 297, n. 6, p. 502-522, 2012.

SCHNEIDER, S.J. *Engineered Materials Handbook, Vol. 4: Ceramics and Glasses*, 1991.

SEMBIRING, S; SIMANJUNTAK, W. **X-ray Diffraction Phase Analyses of Mullite Derived from Rice Husk Silica**. *Makara Journal of Science*, v. 16/2, p. 77–82, 2012.

SERRA, M. F.; CONCONI, M.S.; GAUNA, M.R.; SUÁREZ, G.; AGLIETTI, E.F.; RENDTORFF, N.M. **Mullite (3Al₂O₃· 2SiO₂) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure**. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 4, n. 1, p. 61-67, 2016.

SHACKELFORD, J.F.; DOREMUS, R.H. **Ceramic and glass materials**. LLC, 2008.

SILVA, G. **Refratários para siderurgia**. Introdução à siderurgia. Edição 2007. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM), 2011. Capítulo nº 9. 257-307.

SILVA, M. V.; FARIA, R.J. Review. **Efeito da adição de dopantes nas propriedades do beta – Al₂TiO₅**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas – MG, 2014.

SILVA, D. G. M.; VASCONCELOS, W. L. **Fibrous thermal insulation: reasons of its use as a wear lining in industrial equipment which work at high temperatures-a review-part I**. *Cerâmica*, v. 63, n. 367, p. 281-294, 2017.

SINGH, V.K. **Key Ceramics Materials**. Department of Ceramic Engineering. Banaras Hindu University, 2003.

ŠÍN, P.; PODOBA, R.; Štubňa, I.; Trník, A. **Mechanical properties of alumina porcelain during heating**. In: AIP Conference Proceedings. AIP, 2014. p. 76-80.

SOARES, R.M. **Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricação por sinterização, caracterizações microestrutural, elétrica e mecânica**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto – MG, 2007.

SOBROSA, F. Z.; STOCHERO, N.P.; MARANGON, E.; TIER, M.A.D. **Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash**. *Ceramics International*, v. 43, n. 9, p. 7142-7146, 2017.

SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. **Effects of shrinkage reducing admixture and wollastonite microfiber on early-age behavior of ultra-high performance concrete**. *Cement and Concrete Composites*, v. 46, p. 81-89, 2014.

SOUSA, S. J. G. **Desenvolvimento de Massas Cerâmicas Processadas por Via Seca com Matérias-Primas do Norte Fluminense Visando Aplicação em Revestimento Poroso**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte, Campos dos Goytacazes. Rio de Janeiro, 2008.

SOUSA, L.L.; SALOMÃO, R.; ARANTES, V.L. **Development and characterization of porous moldable refractory structures of the alumina-mullite-quartz system**. *Ceramics International*, v. 43, n. 1, p. 1362-1370, 2017.

SOUZA e SILVA, J.M. **Estéreo e sítio seletividade da epoxidação de diferentes terpenos com alumina obtida via sol-gel**. Dissertação (Mestrado em Química inorgânica). Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas - SP, 2005.

STOCHERO, N.P. **Desenvolvimento de cerâmica refratária com fibra de aço e sílica residual proveniente da queima da casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Pampa (Unipampa), Alegrete – RS, 2015.

STOCHERO, N.P.; MARANGON, E.; NUNES, A.S.; TIER, M.D. **Development of refractory ceramics from residual sílica derived from rice husk ash and steel fibres**. *Ceramics Internacional*, v.43, 13875-13880, 2017.

TEN, J.G.; ORTS, M.J.; SABURIT, A.; SILVA, G. **Thermal conductivity of traditional ceramics. Part I: Influence of bulk density and firing temperature**. *Ceramics International*, v. 36, n. 6, p. 1951-1959, 2010.

TURKMEN, O.; KUCUK, A.; AKPINAR, S. **Effect of wollastonite addition on sintering of hard porcelain**. *Ceramics Internacional*, v.41, p. 5505-5512, 2015.

TWITTY, A.; RUSSELL-FLOYF, R.S.; COOKE, R.G.; HARRIS, B. **Thermal shock resistance of nextel/silica—zirconia ceramic-matrix composites manufactured by freeze-gelation**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 15, n. 5, p. 455-461, 1995.

VARGAS, F.; RESTREPO, E.; RODRIGUEZ, J.E.; ARBELÁEZ, L.; CABALLERO, P.; DUARTE, G. **Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings**. *Ceramics International*, v. 44, n. 4, p. 3556-3562, 2018.

VENTURA, A.M.F.M. **Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas**. *Ciência e Tecnologia dos materiais*, v.21, n.3-4, p. 10-19, 2009.

VERESHCHAGIN, V.I.; SMIRENSKAYA, V.N.; ANTIPINA, S.A.; KOSTYREV, Y.P.; KALUGIN, V.G. **Thermosilicate materials based on lime-silica binder and native wollastonite**. *Refractories and Industrial ceramics*, v. 46, n. 1, p. 58-62, 2005.

VIEIRA, S.C.; RAMOS, A.S.; VIEIRA, M.T. **Mullitization kinetics from sílica and alumina rich wastes**. *Ceramics Internacional*, v.33, p.59-66, 2007.

VITORINO, F.C. **Influência de copolímeros de estireno-butadieno e de fibras de wollastonita na hidratação, reologia e comportamento mecânico a altas**

temperaturas de pastas dúcteis de cimento Portland. Tese de Doutorado (Engenharia Civil – COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2017.

VIVALDINI, D. O.; MOURÃO, A.A.C.; SALVINI, V.R.; PANDOLFELLI, V.C. **Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho.** Cerâmica, v. 60, p. 297-309, 2014.

XIAO, H.; WU, J.M.; CHEN, A.N; LIU, R.Z.; CHEN, J.Y.; CHENG, L.J.; LI, C.H. **Alumina fiber-reinforced silica matrix composites with improved mechanical properties prepared by a novel DCC-HVCI method.** Ceramics International, v. 43, n. 18, p. 16436-16442, 2017.

XU, X.; LI, J.; WU, J.; TANG, Z.; CHEN, L.; LI, Y.; LU, C. **Preparation and thermal shock resistance of corundum-mullite composite ceramics from andalusite.** Ceramics International, v. 43, p. 1762-1767, 2017.

WAHAB, M.A.; LATIF, I.A.; KOHAIL, M.; ALMASRY, A. **The use of wollastonite to enhance the mechanical properties of mortar mixes.** Construction and Building Materials, v. 152, p. 304-309, 2017.

WU, X.; JIANG, C.; SONG, F.; LI, J.; SHAO, Y.; XU, X.; YAN, P. **Size effect of thermal shock crack patterns in ceramics and numerical predictions.** European Ceramic Society, v. 35, p. 1263-1271, 2015.

YOSHIDA, H.; SASAKI, Y. **Low temperature and high strain rate superplastic flow in structural ceramics induced by Strong electric-field.** Scripta Materialia, v. 46, p. 173-177, 2018.

ZHANG, J.; DONG, X.; HOU, F.; LIU, J.; GUO, A. **Effect of mullite fiber content on the microstructure and properties of porous mullite fiber/silica composite.** Ceramics International, v. 42, n. 5, p. 6520-6524, 2016.

ZUCCO, L.L. **Estudo da viabilidade de fabricação de placas de compósitos à base de cimento e casca de arroz.** 1999. 21 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas-SP, 1999.

APÊNDICE I – Resultados Físicos

Tabela 21- Dados coletados nos ensaios físicos

Formulação	M.s	M.i	M.u	va
A	151,1	71,2	163,4	92,2
	152,6	73,2	163,9	90,7
	151,6	72,4	163,6	91,2
AS	147,4	67,0	161,7	94,7
	146,6	65,5	161,3	95,8
	145,9	66,9	161,9	95,0
ASW-5	148,7	68,1	168,6	100,5
	149,5	66,7	168,4	101,7
	148,8	66,6	168,3	101,7
ASW-10	146,5	78,1	167,1	89,0
	147,2	74,7	168,2	93,5
	147,0	74,2	169,0	94,8
ASW-20	149,2	78,9	174,1	95,2
	149,3	77,6	174,5	96,9
	149,1	73,3	173,3	100,0

Fonte: Elaboração Própria

Tabela 22- Resultados físicos

Formulação	A.A (%)	Média	D.P	C.V	P.A (%)	Média	D.P	C.V	D.M.A (%)	Média	D.P	C.V
A	8,14				13,34				1,64			
	7,40	7,82	0,38	4,82	12,46	12,99	0,47	3,58	1,68	1,66	0,022	1,32
	7,92				13,16				1,66			
AS	9,70				15,10				1,56			
	10,03	10,23	0,66	6,42	15,34	15,76	0,94	5,98	1,53	1,54	0,014	0,90
	10,97				16,84				1,54			
ASW-5	13,38				19,80				1,48			
	12,64	13,04	0,37	2,87	18,58	19,19	0,61	3,17	1,47	1,47	0,008	0,54
	13,10				19,17				1,46			
ASW-10	14,06				23,15				1,65			
	14,27	14,43	0,47	3,29	22,46	22,94	0,41	1,81	1,57	1,59	0,050	3,14
	14,97				23,21				1,55			
ASW-20	16,69				26,16				1,57			
	16,88	16,60	0,33	2,01	26,01	25,45	1,09	4,28	1,54	1,53	0,039	2,55
	16,23				24,20				1,49			

Fonte: Elaboração Própria

Tabela 23- Resultados RLQ e VM

Formulação	R.L.Q (%)	Média (%)	D.P (%)	C.V (%)	V.M (%)	Média (%)	D.P (%)	C.V (%)
A	8,03				4,78			
	8,02				4,43			
	7,60				4,97			
	7,80				4,68			
	7,90	7,78	0,20	2,55	4,78	4,73	0,21	4,51
	7,45				4,67			
	7,92				4,94			
	7,64				4,68			
	7,82				4,36			
	7,58				4,97			
AS	6,32				4,72			
	6,66				4,79			
	6,20				4,78			
	6,31				4,55			
	6,31	6,36	0,23	3,68	4,74	4,63	0,14	3,09
	6,77				4,48			
	5,93				4,49			
	6,26				4,71			
	6,41				4,69			
	6,41				4,39			
ASW-5	3,93				3,91			
	4,03				3,87			
	3,79				3,98			
	3,94				3,66			
	3,97	3,94	0,14	3,53	3,93	3,88	0,12	3,08
	4,13				3,93			
	3,90				3,66			
	3,68				3,91			
	3,87				3,98			
	4,13				3,97			
ASW-10	2,74				2,90			
	2,47				2,76			
	2,83				3,32			
	2,44				3,37			
	2,64	2,60	0,16	6,02	2,77	3,05	0,22	7,19
	2,48				3,11			
	2,48				2,94			
	2,44				3,23			
	2,61				3,11			
	2,83				2,94			

Continuação próxima página

Tabela 24- Continuação resultados RLQ e VM

	1,64				2,32			
	1,68				2,24			
	1,75				2,57			
	1,66				2,68			
ASW-20	1,38	1,64	0,11	6,74	2,32	2,55	0,23	8,87
	1,57				2,49			
	1,68				2,56			
	1,77				2,53			
	1,66				2,87			
	1,62				2,91			

Fonte: Elaboração Própria

Figura 69- Teste de Tukey A.A pelo software Origin Pro 16

ANOVAOneWay (27/03/2019 17:22:39)

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
A	3	0	7.82	0.38	0.21939
AS	3	0	10.23333	0.65896	0.38045
ASW5	3	0	13.04	0.37363	0.21572
ASW10	3	0	14.43333	0.47648	0.2751
ASW20	3	0	16.6	0.33422	0.19296

One Way ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	143.55504	35.88876	169.77243	3.81495E-9
Error	10	2.11393	0.21139		
Total	14	145.66897			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.
 Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.
 At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0.98549	0.037	0.45978	12.42533

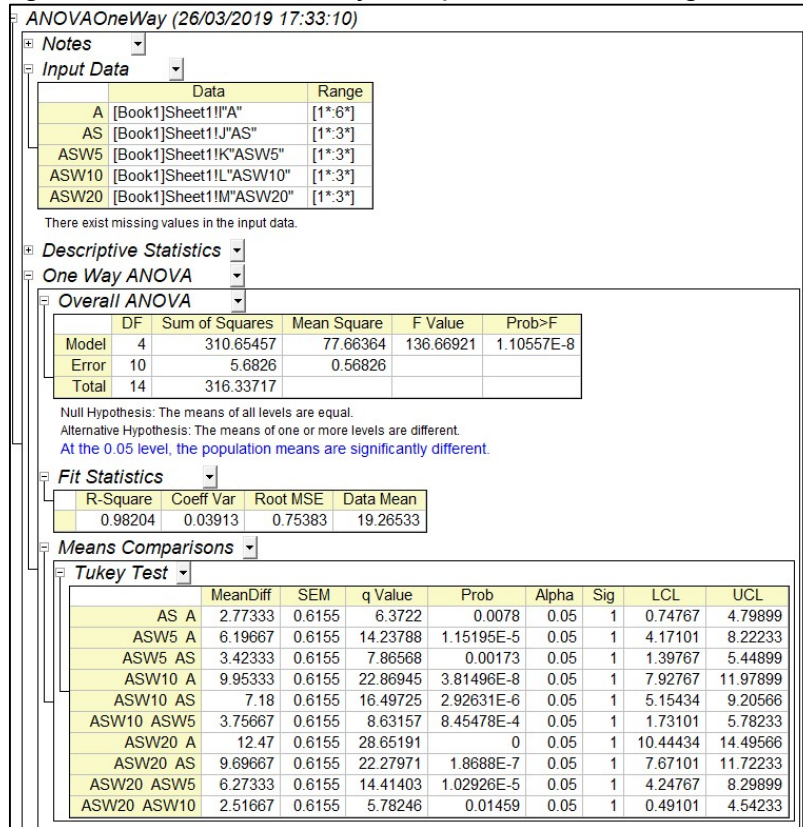
Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
AS A	2.41333	0.3754	9.09143	5.58757E-4	0.05	1	1.17785	3.64882
ASW5 A	5.22	0.3754	19.66462	5.75104E-7	0.05	1	3.98451	6.45549
ASW5 AS	2.80667	0.3754	10.57318	1.59823E-4	0.05	1	1.57118	4.04215
ASW10 A	6.61333	0.3754	24.91354	0	0.05	1	5.37785	7.84882
ASW10 AS	4.2	0.3754	15.82211	4.33891E-6	0.05	1	2.96451	5.43549
ASW10 ASW5	1.39333	0.3754	5.24892	0.02604	0.05	1	0.15785	2.62882
ASW20 A	8.78	0.3754	33.07573	0	0.05	1	7.54451	10.01549
ASW20 AS	6.36667	0.3754	23.9843	0	0.05	1	5.13118	7.60215
ASW20 ASW5	3.56	0.3754	13.41112	1.98628E-5	0.05	1	2.32451	4.79549
ASW20 ASW10	2.16667	0.3754	8.1622	0.00131	0.05	1	0.93118	3.40215

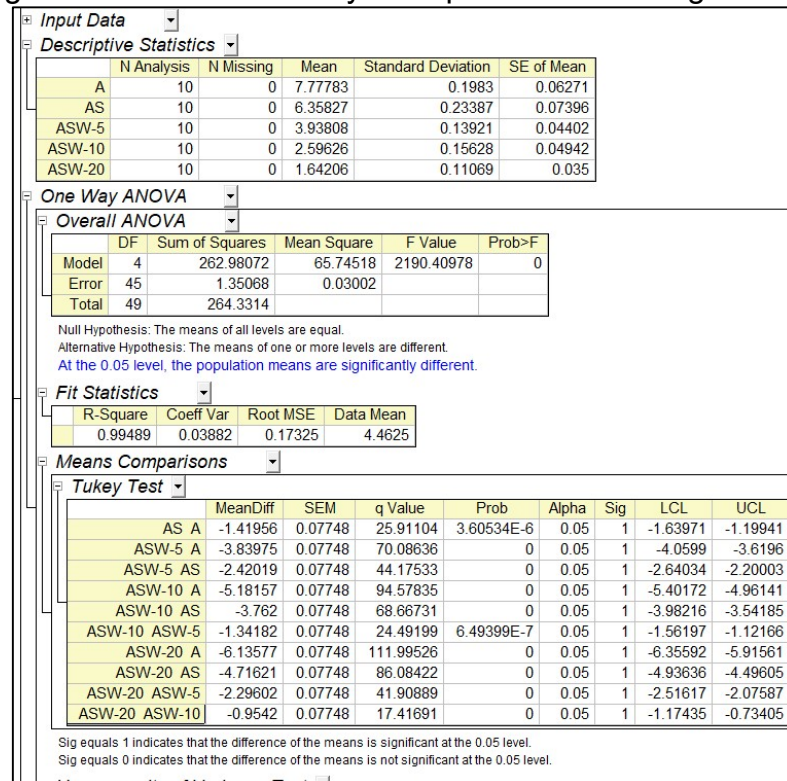
Fonte: Elaboração Própria

Figura 70- Teste de Tukey P.A pelo software Origin Pro 16



Fonte: Elaboração Própria

Figura 71 - Teste de Tukey RLQ pelo software Origin Pro 16



Fonte: Elaboração Própria

APÊNDICE II – Resultados Mecânicos

Tabela 25- Resultados RCTA

Formulação	Força máxima (N)	RCTA (MPa)	RCTA média (MPa)	D.P (MPa)	C.V (%)
A	37.150	92,88	96,64	4,57	4,73
	40.690	101,73			
	38.130	95,33			
AS	38.160	95,40	100,65	5,21	5,18
	42.330	105,83			
	40.290	100,73			
ASW-5	36.340	90,85	87,23	3,18	3,65
	34.370	85,93			
	33.960	84,90			
ASW-10	27.240	68,10	67,80	1,11	1,63
	26.630	66,58			
	27.490	68,73			
ASW-20	25.210	63,03	60,80	2,28	3,75
	24.360	60,90			
	23.387	58,47			

Fonte: Elaboração Própria

Figura 72- Teste de Tukey RCTA pelo software Origin Pro 16

Descriptive Statistics					
	N Analysis	N Missing	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
A	3	12	96.64167	9.49373	5.48121
AS	3	0	100.65	5.2129	3.00967
ASW-5	3	0	87.225	8.05408	4.65002
ASW-10	3	0	67.8	3.58443	2.06947
ASW-20	3	1	60.7975	4.77957	2.75949

One Way ANOVA					
Overall ANOVA					
Model	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	3716.24378	929.06095	21.32186	6.96991E-5
Error	10	435.73158	43.57316		
Total	14	4151.97536			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.
 Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.
 At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics			
R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0.89505	0.07989	6.601	82.62283

Means Comparisons									
Tukey Test									
	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL	
AS A	4.00833	5.38969	1.05176	0.9409	0.05	0	-13.72958	21.74625	
ASW-5 A	-9.41667	5.38969	2.47086	0.45053	0.05	0	-27.15458	8.32125	
ASW-5 AS	-13.425	5.38969	3.52262	0.16866	0.05	0	-31.16291	4.31291	
ASW-10 A	-28.84167	5.38969	7.56783	0.00232	0.05	1	-46.57958	-11.10375	
ASW-10 AS	-32.85	5.38969	8.61959	8.54799E-4	0.05	1	-50.58791	-15.11209	
ASW-10 ASW-5	-19.425	5.38969	5.09697	0.03076	0.05	1	-37.16291	-1.68709	
ASW-20 A	-35.84417	5.38969	9.40523	4.24218E-4	0.05	1	-53.58208	-18.10625	
ASW-20 AS	-39.8525	5.38969	10.45699	1.75536E-4	0.05	1	-57.59041	-22.11459	
ASW-20 ASW-5	-26.4275	5.38969	6.93437	0.00436	0.05	1	-44.16541	-8.68959	
ASW-20 ASW-10	-7.0025	5.38969	1.8374	0.69772	0.05	0	-24.74041	10.73541	

Fonte: Elaboração Própria

Figura 73- Teste de correlação de Pearson RCTA x Porosidade pelo software Origin Pro 16

Correlations Coefficients (18/03/2019 15:43:59)						
Notes						
X-Function	Correlations Coefficients					
User Name	debor					
Time	18/03/2019 15:43:59					
Data Filter	No					
Input Data						
	Data	Range				
Sigma c	[Book1]Sheet1!B"Sigma c"	[1*:5*]				
Porosidade	[Book1]Sheet1!D"Porosidade"	[1*:5*]				
Descriptive Statistics						
	N	Mean	SD	Sum	Min	Max
"Sigma c"	5	82.624	17.59715	413.12	60.8	100.65
"Porosidade"	5	19.266	5.08493	96.33	12.99	25.45
Pearson Correlations						
		Sigma c	Porosidade			
"Sigma c"	Pearson Corr.	1	-0.95255			
	p-value	--	0.01232			
"Porosidade"	Pearson Corr.	-0.95255	1			
	p-value	0.01232	--			
2-tailed test of significance is used						

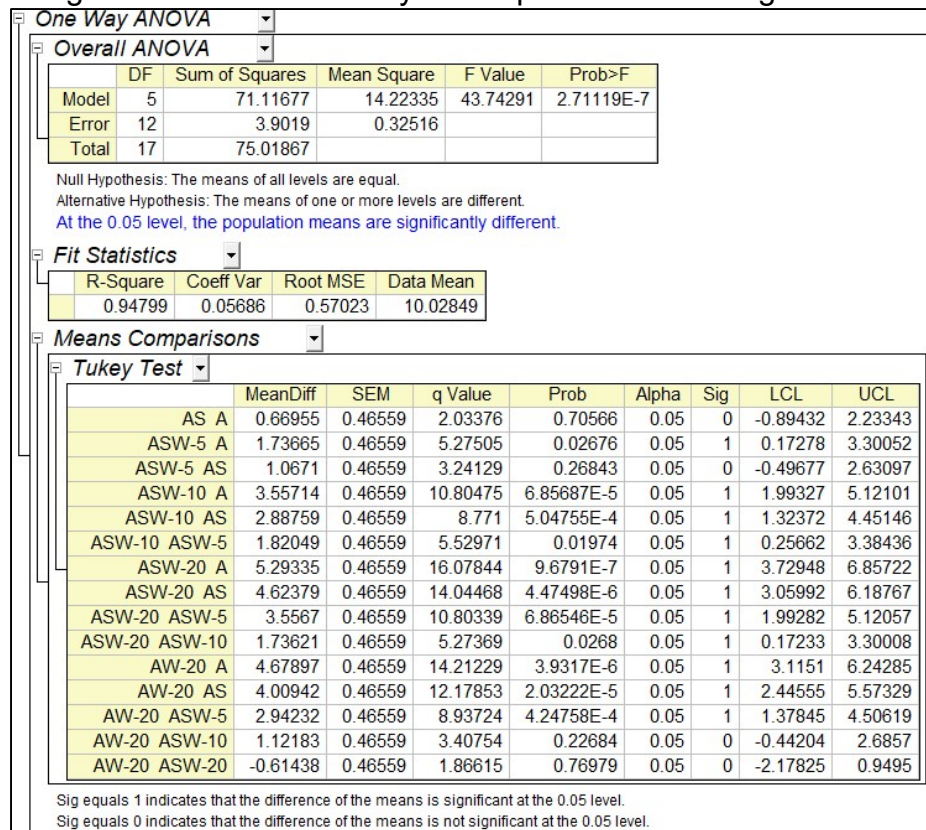
Fonte: Elaboração Própria

Tabela 26- Resultados RFTA

Formulação	Força Máxima	RFTA	Média	D.P	C.V
A	553,49	7,41	7,37	0,24	3,24
	530,75	7,11			
	565,94	7,58			
AS	605,10	8,10	8,04	0,08	1,01
	593,71	7,95			
	603,13	8,08			
ASW-5	703,70	9,52	9,11	0,33	3,63
	654,48	8,77			
	694,43	9,13			
ASW-10	835,26	11,19	10,93	0,33	3,02
	824,46	11,04			
	788,26	10,56			
ASW-20	1024,69	13,72	12,67	0,92	7,25
	900,76	12,06			
	911,71	12,21			
AW-20	918,83	12,31	12,05	0,43	3,54
	862,91	11,56			
	917,38	12,29			

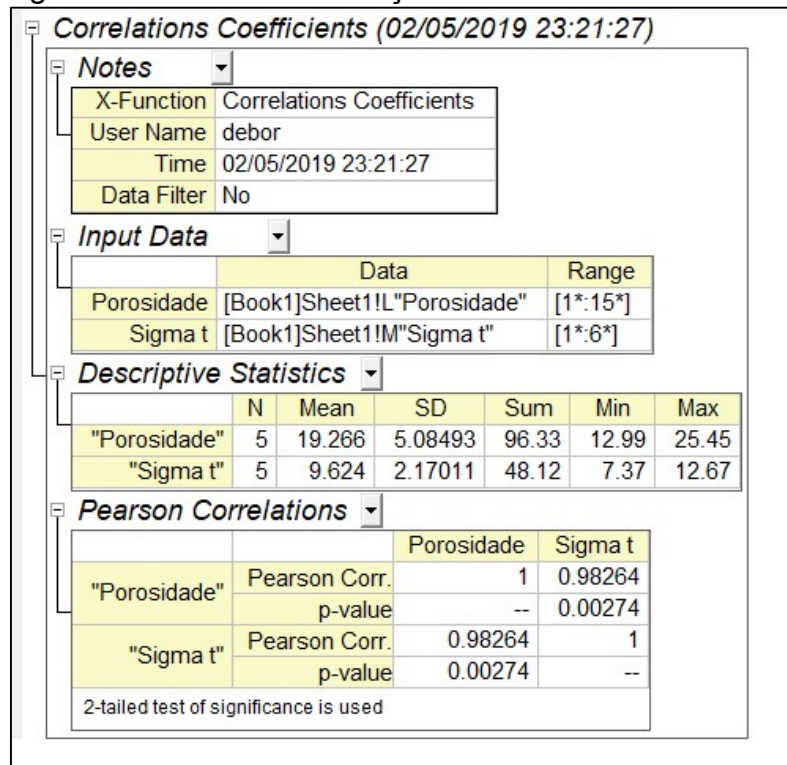
Fonte: Elaboração Própria

Figura 74- Teste de Tukey RFTA pelo software Origin Pro 16



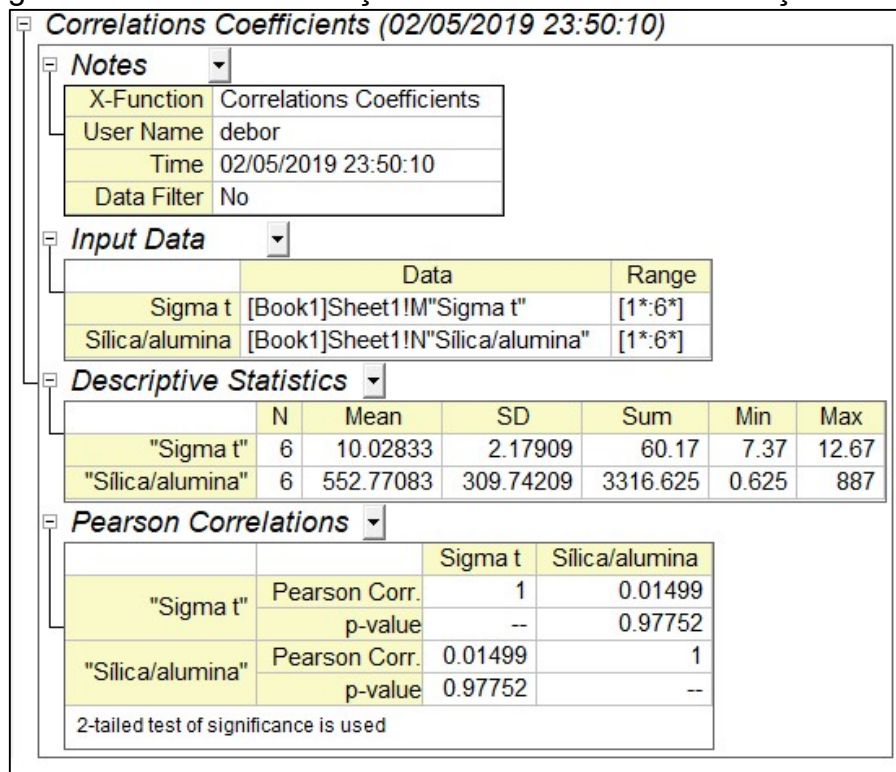
Fonte: Elaboração Própria

Figura 75- Teste de correlação de Pearson RFTA e Porosidade



Fonte: Elaboração Própria

Figura 76 Teste de correlação de Pearson RFTA e Relação sílica/alumina



Fonte: Elaboração Própria

APÊNDICE III – Resultados Térmicos

Tabela 27- Resultados condutividade térmica

Formulação	Condutividade térmica (W/m.K)	Média (W/m.K)	D.P (W/m.K)	C.V (%)
A	0,1688	0,1659	0,0026	1,57
	0,1637			
	0,1653			
AS	0,1639	0,1623	0,0025	1,53
	0,1595			
	0,1637			
ASW-5	0,1575	0,1559	0,0016	1,03
	0,1559			
	0,1543			
ASW-10	0,1522	0,1523	0,0003	0,17
	0,1521			
	0,1526			
ASW-20	0,1422	0,1446	0,0022	1,54
	0,1466			
	0,1450			
AW-20	0,1465	0,1474	0,0009	0,61
	0,1483			
	0,1474			

Fonte: Elaboração Própria

Figura 77- Teste de Tukey Condutividade Térmica pelo software Origin Pro 16

One Way ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	5	0.00104	2.0847E-4	58.51343	5.21001E-8
Error	12	4.27533E-5	3.56278E-6		
Total	17	0.00109			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal.
 Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different.
 At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0.9606	0.0122	0.00189	0.15475

Means Comparisons

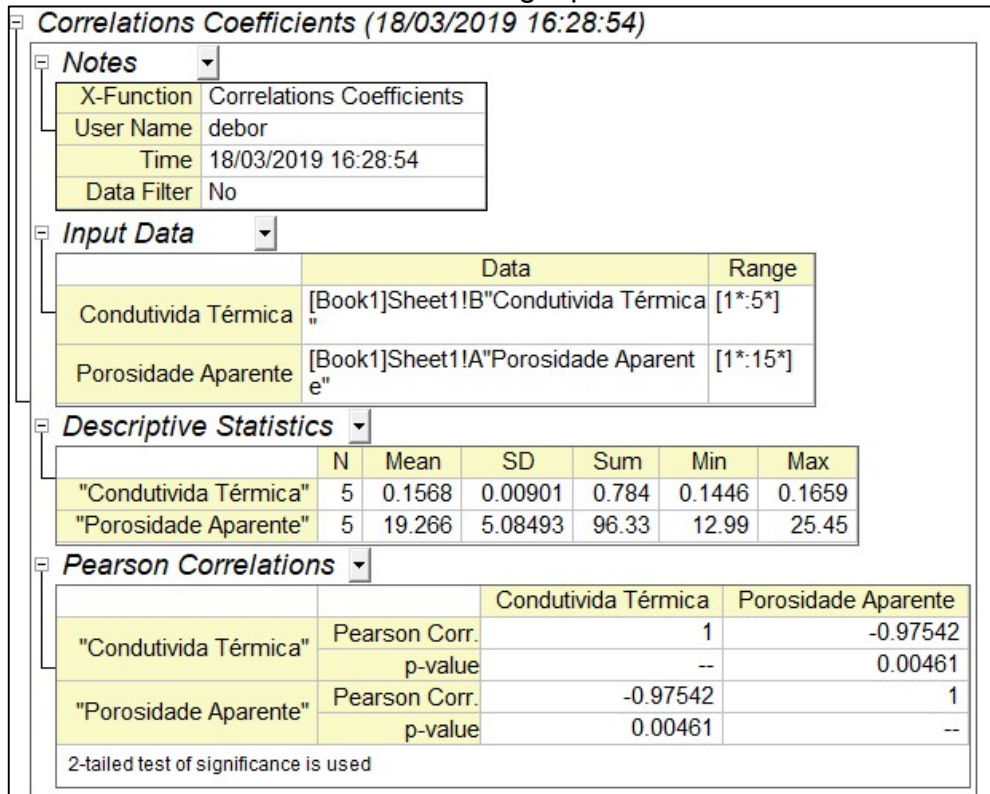
Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
AS A	-0.00357	0.00154	3.27287	0.26011	0.05	0	-0.00874	0.00161
ASW-5 A	-0.01003	0.00154	9.20686	3.22278E-4	0.05	1	-0.01521	-0.00486
ASW-5 AS	-0.00647	0.00154	5.93399	0.01219	0.05	1	-0.01164	-0.00129
ASW-10 A	-0.01363	0.00154	12.51032	1.5364E-5	0.05	1	-0.01881	-0.00846
ASW-10 AS	-0.01007	0.00154	9.23745	3.12426E-4	0.05	1	-0.01524	-0.00489
ASW-10 ASW-5	-0.0036	0.00154	3.30346	0.25224	0.05	0	-0.00878	0.00158
ASW-20 A	-0.02133	0.00154	19.57605	1.29616E-7	0.05	1	-0.02651	-0.01616
ASW-20 AS	-0.01777	0.00154	16.30318	8.18384E-7	0.05	1	-0.02294	-0.01259
ASW-20 ASW-5	-0.0113	0.00154	10.36919	1.03041E-4	0.05	1	-0.01648	-0.00612
ASW-20 ASW-10	-0.0077	0.00154	7.06573	0.00325	0.05	1	-0.01288	-0.00252
AW-20 A	-0.01853	0.00154	17.00669	4.79409E-7	0.05	1	-0.02371	-0.01336
AW-20 AS	-0.01497	0.00154	13.73382	5.70301E-6	0.05	1	-0.02014	-0.00979
AW-20 ASW-5	-0.0085	0.00154	7.79983	0.00143	0.05	1	-0.01368	-0.00332
AW-20 ASW-10	-0.0049	0.00154	4.49637	0.06743	0.05	0	-0.01008	2.76645E-4
AW-20 ASW-20	0.0028	0.00154	2.56936	0.49088	0.05	0	-0.00238	0.00798

Sig equals 1 indicates that the difference of the means is significant at the 0.05 level.
 Sig equals 0 indicates that the difference of the means is not significant at the 0.05 level.

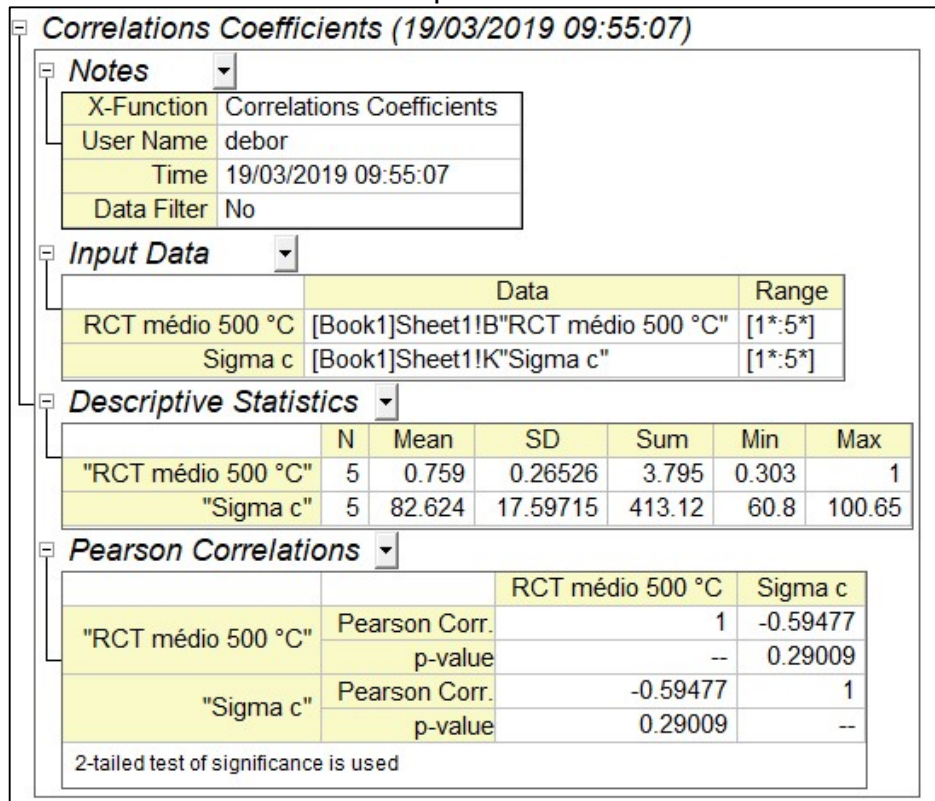
Fonte: Elaboração Própria

Figura 78- Teste de correlação de Pearson Condutividade e Porosidade pelo software Origin pro 16



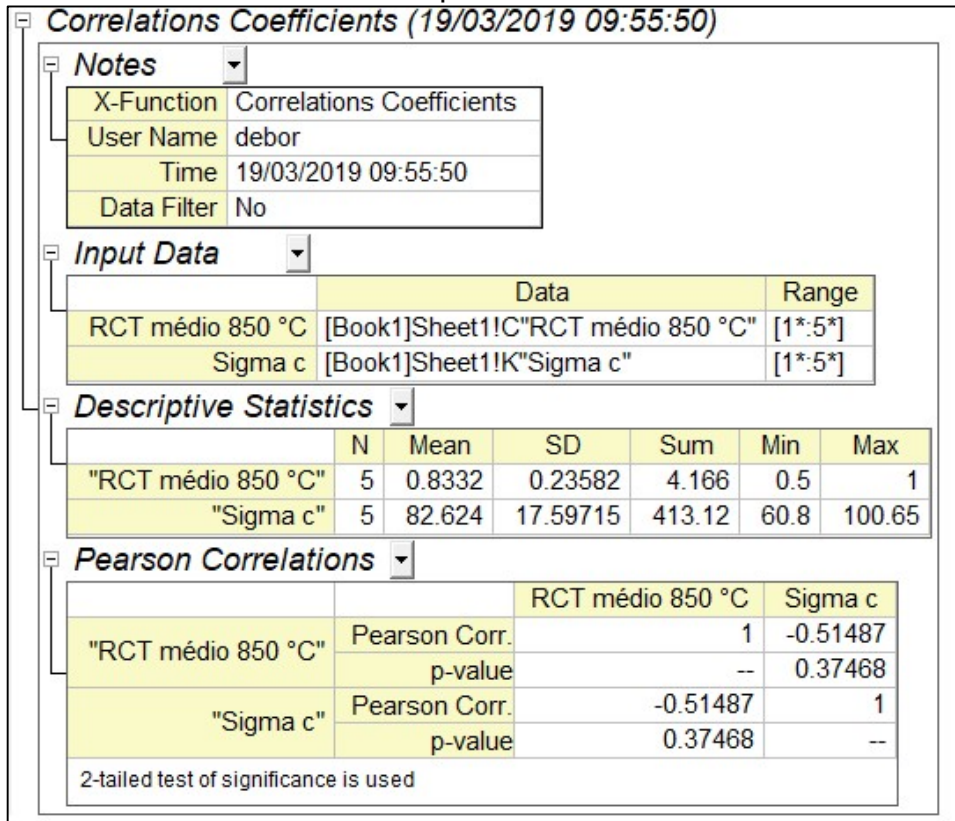
Fonte: Elaboração Própria

Figura 79- Teste de correlação de Pearson RCT 500 °C e RCTA pelo software Origin pro 16



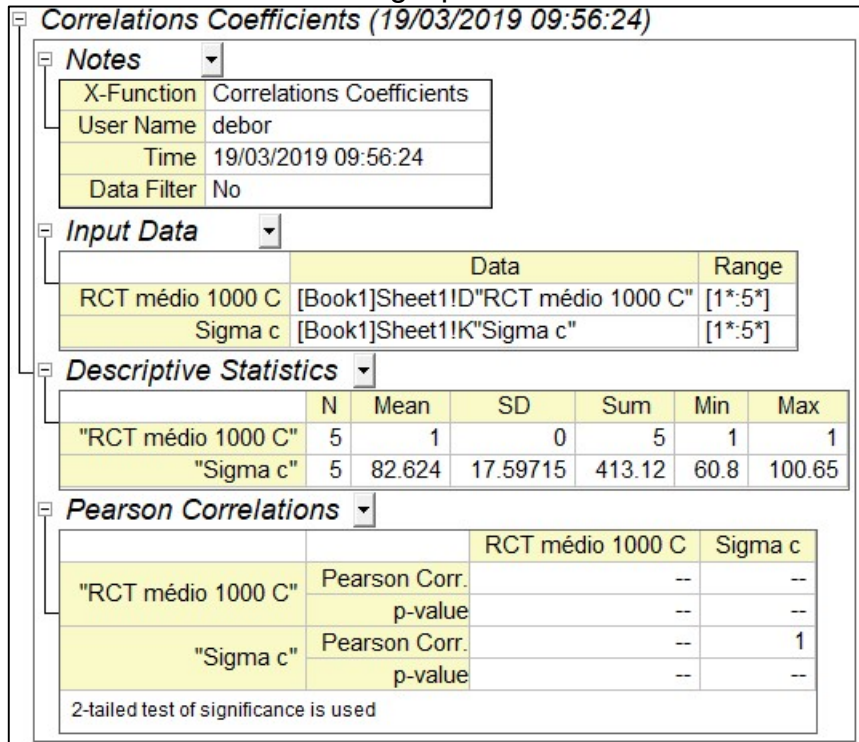
Fonte: Elaboração Própria

Figura 80- Teste de correlação de Pearson RCT 850 °C e RCTA pelo software Origin pro 16



Fonte: Elaboração Própria

Figura 81- Teste de correlação de Pearson RCT 1000 °C e RCTA pelo software Origin pro 16



Fonte: Elaboração Própria

Figura 82- Teste de correlação de Pearson RCT 500 °C e Porosidade pelo software Origin pro 16

Correlations Coefficients (19/03/2019 09:58:14)

Notes

X-Function	Correlations Coefficients
User Name	debor
Time	19/03/2019 09:58:14
Data Filter	No

Input Data

	Data	Range
RCT médio 500 °C	[Book1]Sheet1!B"RCT médio 500 °C"	[1*:5*]
Porosidade	[Book1]Sheet1!L"Porosidade"	[1*:5*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	Sum	Min	Max
"RCT médio 500 °C"	5	0.759	0.26526	3.795	0.303	1
"Porosidade"	5	19.266	5.08493	96.33	12.99	25.45

Pearson Correlations

		RCT médio 500 °C	Porosidade
"RCT médio 500 °C"	Pearson Corr.	1	0.80801
	p-value	--	0.09802
"Porosidade"	Pearson Corr.	0.80801	1
	p-value	0.09802	--

2-tailed test of significance is used

Fonte: Elaboração Própria

Figura 83- Teste de correlação de Pearson RCT 850 °C e Porosidade pelo software Origin pro 16

Correlations Coefficients (19/03/2019 09:58:35)

Notes

X-Function	Correlations Coefficients
User Name	debor
Time	19/03/2019 09:58:35
Data Filter	No

Input Data

	Data	Range
RCT médio 850 °C	[Book1]Sheet1!C"RCT médio 850 °C"	[1*:5*]
Porosidade	[Book1]Sheet1!L"Porosidade"	[1*:5*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	Sum	Min	Max
"RCT médio 850 °C"	5	0.8332	0.23582	4.166	0.5	1
"Porosidade"	5	19.266	5.08493	96.33	12.99	25.45

Pearson Correlations

		RCT médio 850 °C	Porosidade
"RCT médio 850 °C"	Pearson Corr.	1	0.65952
	p-value	--	0.22592
"Porosidade"	Pearson Corr.	0.65952	1
	p-value	0.22592	--

2-tailed test of significance is used

Fonte: Elaboração Própria

Figura 84- Teste de correlação de Pearson RCT 1000 °C e Porosidade pelo software Origin pro 16

Correlations Coefficients (19/03/2019 09:59:08)

Notes

X-Function	Correlations Coefficients
User Name	debor
Time	19/03/2019 09:59:08
Data Filter	No

Input Data

	Data	Range
RCT médio 1000 C	[Book1]Sheet1!D"RCT médio 1000 C"	[1*:5*]
Porosidade	[Book1]Sheet1!L"Porosidade"	[1*:5*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	Sum	Min	Max
"RCT médio 1000 C"	5	1	0	5	1	1
"Porosidade"	5	19.266	5.08493	96.33	12.99	25.45

Pearson Correlations

		RCT médio 1000 C	Porosidade
"RCT médio 1000 C"	Pearson Corr.	--	--
	p-value	--	--
"Porosidade"	Pearson Corr.	--	1
	p-value	--	--

2-tailed test of significance is used

Fonte: Elaboração Própria