



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**

FABIANO ZANINI SOBROSA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS
COM ADIÇÃO DA SÍLICA RESIDUAL PROVENIENTE DA QUEIMA
DA CASCA DE ARROZ**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ALEGRETE
2014**

FABIANO ZANINI SOBROSA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS
COM ADIÇÃO DA SÍLICA RESIDUAL PROVENIENTE DA QUEIMA
DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Marco Durlo Tier

Coorientador: Prof. Dr. Ederli Marangon

**Alegrete
2014**

Sobrosa, Fabiano.

Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários com adição de sílica residual proveniente da queima da casca de arroz – 2014.

130 f.: 57 figs., 20 tabs.

Dissertação de Mestrado em Engenharia, Área de concentração: Tecnologia de Materiais, Universidade Federal do Pampa, 2014. Orientador: Prof. Dr. Marco Durlo Tier. Coorientador: Prof. Dr. Ederli Marangon.

1.Materiais Refratários. 2.Cinza da casca de arroz. 3.Sílica.

FABIANO ZANINI SOBROSA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS REFROTÁRIOS
COM ADIÇÃO DA SÍLICA RESIDUAL PROVENIENTE DA QUEIMA
DA CASCA DE ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Área de concentração: Tecnologia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 20 de março de 2014

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Durlo Tier
Orientador
Unipampa

Prof.Dr. Rogério Cattelan Antochaves
Examinador
UFSM

Prof. Dr. Almir Barros da Silva Santos Neto
Examinador
Unipampa

Prof^ª. Dr^a. Silvia Tamborim
Examinadora
Unipampa

Dedico esta dissertação à minha mãe Maria Helena Zanini (*in memoriam*), a qual dedicou parte de sua vida à educação. Ao meu amado filho Gabriel e à minha amada esposa Ximena, fontes de apoio, amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelos momentos difíceis que foram superados ao longo de mais esta jornada.

À minha mãe, que partiu durante a execução deste trabalho e que, mesmo não estando aqui presente, me ajudou muito.

Ao meu filho Gabriel e minha esposa Ximena, pelo apoio, paciência e compreensão, pelas horas de convivência que não foram compartilhadas enquanto realizava este trabalho.

À Unipampa, que me proporcionou a participação e a conclusão deste curso.

A GEEA – Geradora de Energia Elétrica Ltda pela parceria no projeto.

À Urcamp, que disponibilizou seu laboratório de solos na cidade de Bagé, de extrema importância para a realização deste trabalho. Ao laboratorista da Urcamp em Bagé, Sr. Juarez Marques da Fonseca, pela atenção e presteza no atendimento às nossas solicitações.

À COPPE/UFRJ e PPGE3M/UFRGS, pelo apoio e parceria neste trabalho.

Aos Professores do PPEng, pela oportunidade e pela confiança em mim depositada.

Ao meu orientador, Prof. Marco Durlo Tier, pela orientação e pela calma transmitida nos momentos de ansiedade.

Ao meu coorientador, Prof. Ederli Marangom, pelas orientações, pelo entusiasmo e incentivo, por ter acreditado até quando eu mesmo já não acreditava.

Ao Engenheiro Civil Marcelo Oliveira e ao técnico do laboratório Clayton Primeiro Garcia, por todo o conhecimento transmitido na prática de laboratório e ajuda prestada.

Aos Engenheiros do laboratório de Engenharia Mecânica Dieison Fantineli e Gilberto Gonçalves Filho, pela ajuda no uso dos equipamentos e na fabricação dos acessórios.

Aos meus colegas de trabalho, dos quais me afastei para a conclusão desta pesquisa.

Aos colegas de curso, especialmente ao colega Antônio Petterle, grande motivador nas horas difíceis da pesquisa.

Aos bolsistas que me ajudaram nos ensaios de laboratório: Gabriel, Alessandro e Letícia.

Ao Prof. Maurício Paz França, pelo auxílio e boa vontade no uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

A todos aqueles que de forma direta ou indireta me ajudaram ao longo do caminho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, através do projeto 482225/2011-4.

*“Sem sonhos, a vida não tem brilho.
Sem metas, os sonhos não têm alicerces.
Sem prioridades, os sonhos não se tornam
reais.
Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e
corra riscos para executar seus sonhos.
Melhor é errar por tentar do que errar por
omitir!”*

Augusto Cury

RESUMO

Com a intenção de agregar valor à cinza da casca de arroz, subproduto da indústria orizícola, e colaborar para um desenvolvimento sustentável do país, esta pesquisa buscou desenvolver materiais cerâmicos refratários com a substituição parcial da argila pela sílica de casca de arroz (SCA) produzida a partir da geração de energia elétrica. Atualmente, na região da fronteira oeste do Estado do Rio Grande do Sul, existem várias usinas termoelétricas de biomassa para geração de energia elétrica através da queima da casca de arroz. Essa tecnologia vem ao encontro da necessidade de diversificação da matriz energética no país. A indústria orizícola produz no Brasil aproximadamente 12 milhões de toneladas por ano de arroz, e aproximadamente 2,5 milhões de toneladas por ano são convertidos em casca. Caso toda esta casca fosse queimada, gerar-se-iam aproximadamente 500 mil toneladas de cinza, a qual é rica em sílica. Portanto, viabilizar seu aproveitamento tende a reduzir o passivo ambiental, além dos benefícios econômicos. No presente trabalho foi analisado o efeito da substituição parcial da argila refratária por sílica da casca de arroz (SCA) nas propriedades mecânicas e termomecânicas dos materiais cerâmicos refratários produzidos, em percentuais de 5, 10 e 20%. Foram analisadas as propriedades mecânicas desses materiais através de ensaios de resistência à compressão, tração direta, flexão em três pontos e dureza superficial Vickers. Analisaram-se também a retração linear, absorção de água, porosidade aparente e resistência ao choque térmico. Conforme se aumentou a substituição parcial de argila refratária por SCA, foi obtido um melhor empacotamento da mistura granular e, conseqüentemente, ocorreu uma melhora nas propriedades mecânicas das amostras. Por outro lado, o material apresentou-se mais frágil, com menor resistência ao choque térmico. Não foi encontrada variação na retração linear após a queima, já a absorção de água e porosidade aparente diminuíram conforme se aumentou a substituição da argila pela SCA. A microestrutura do material foi analisada através de análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x, onde se identificaram as fases cristalinas na mineralogia do material resultante. Na análise da mineralogia do material observou-se um aumento de pico de cristobalita conforme se aumentou o teor de SCA na mistura, em função da cristalização da sílica livre. Um menor volume de porosidade foi encontrado conforme se aumentou o teor de substituição de argila pela SCA.

Palavras-Chave: Sílica da casca de arroz, materiais refratários, biomassa.

ABSTRACT

With the intention of adding value to rice husk ash, a byproduct of paddy industry, and contribute to sustainable development of the country, this research sought to develop refractory ceramic materials with refractory partial replacement of clay by silica from rice husk (SCA) produced from electricity generation. Currently on the western border of the State of Rio Grande do Sul, there are several biomass power plants for generating electricity by burning rice husk. This technology comes against the need for diversification of energy sources in the country. The paddy industry in Brazil produces approximately 12 million tons of rice per year, of which approximately 2.5 million tons per year are converted into shell. If all this bark was burned, it would generate approximately 500 tons of ash, which is rich in silica. Thus enabling its use tends to reduce the environmental liability beyond economic benefits. In the present work, the effect of partial replacement of silica refractory clay for rice husk (SCA) on the mechanical and thermomechanical properties of refractory ceramic materials was analyzed for percentages of 5, 10 and 20%. The mechanical properties of these materials were analyzed by testing compressive strength, direct-drive, three point bending and superficial hardness. We also analyzed the linear shrinkage, water absorption, apparent porosity and resistance to thermal shock. As increased the partial replacement of refractory clay for SCA in the mixture was obtained a better packing of the granular mixture and, consequently, better results in mechanical properties were found. On the other hand, the material appeared more brittle, with a lower thermal shock resistance. Was not found in the linear shrinkage after firing, the water absorption and apparent porosity decreased as the clay was increased by replacement SCA. The microstructure of the material was analyzed by scanning electron microscopy (MEV) and x-ray diffraction where the crystalline phases identified in the mineralogy of the resulting material. The analysis of the mineralogy of the material was observed an increase of cristobalite peak was increased as the content of SCA, depending on the crystallization of the free silica. A smaller volume of porosity is found according to the increased content of clay replacement SCA.

Keywords: Silica from rice husk, refractory materials, biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais municípios produtores de arroz do Rio Grande do Sul.....	27
Figura 2: Difratograma típico de CCA obtido com e sem controle de temperatura.....	29
Figura 3: Porosidade Aberta e Fechada.....	37
Figura 4: Efeito da quantidade e tamanho das partículas no resultado do empacotamento.....	39
Figura 5: Formas de poros das partículas.....	40
Figura 6: Modelos diferentes de empacotamento para uma mesma distribuição granulométrica.....	41
Figura 7: Fluxograma do planejamento experimental	50
Figura 8: Pré-tratamento da argila refratária utilizada na pesquisa.....	51
Figura 9: Argila refratária e Sílica da casca de arroz	52
Figura 10: Difratômetro de raios-x.....	53
Figura 11: Exemplo de gráficos – <i>Software</i> MEC COPPE 1.0.....	54
Figura 12: Misturador de bancada utilizado para ensaio de demanda de água.....	55
Figura 13: Fases de empacotamento das partículas – Determinação da compacidade da sílica da casca de arroz através do ensaio de demanda d’água.....	56
Figura 14: Fases de empacotamento das partículas – Determinação da compacidade da argila refratária através do ensaio de demanda d’água.....	57
Figura 15: Equipamentos para determinação dos Índices de Atterberg.....	60
Figura 16: Extrusora utilizada para moldagem dos corpos de prova	61
Figura 17: Identificação e secagem dos corpos de prova.....	62
Figura 18: Material seco em estufa.....	63
Figura 19: Ciclo térmico utilizado.....	63
Figura 20: Trecho da rampa de aquecimento durante a queima.....	64
Figura 21: Equipamentos utilizados para ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente	67
Figura 22: Instrumentação do ensaio de resistência à compressão	69
Figura 23: Dimensões do corpo de prova para ensaio à compressão	70
Figura 24: Ensaio de resistência à flexão em três pontos.....	71
Figura 25: Dimensões do corpo de prova para ensaio de resistência à flexão em três pontos.....	71
Figura 26: Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
Figura 27: Instrumentação do ensaio de resistência à tração direta.....	73

Figura 28: Ensaio de resistência à tração direta.....	73
Figura 29: Ensaio de resistência ao choque térmico.....	75
Figura 30: Técnica de medição de dureza de superfície – Escala Vickers	76
Figura 31: Ensaio de dureza superficial	77
Figura 32: Difração de raios-x da SCA.....	79
Figura 33: Difração de raios-x antes da queima	80
Figura 34: Curva granulométrica da SCA e argila refratária.....	81
Figura 35: Empacotamento da mistura granular.....	83
Figura 36: Determinação dos índices de plasticidade para teores de substituição de argila refratária por SCA maiores que 20%.....	84
Figura 37: Absorção de água e porosidade aparente	87
Figura 38: Retração linear antes da queima.....	87
Figura 39: Difração de raios-x após a queima.....	89
Figura 40: Resistência à compressão.....	90
Figura 41: Curvas típicas obtidas no ensaio de compressão.....	91
Figura 42: Corpos de prova rompidos à compressão.....	92
Figura 43: Resistência à tração direta.....	93
Figura 44: Curvas típicas obtidas no ensaio de tração direta.....	94
Figura 45: Forma de fratura típica dos corpos de prova ensaiados à tração direta.....	94
Figura 46: Tenacidade à tração direta.....	95
Figura 47: Resistência à flexão.....	96
Figura 48: Curvas típicas obtidas no ensaio de flexão em três pontos.....	97
Figura 49: Forma de fratura dos corpos de prova ensaiados à flexão.....	98
Figura 50: Resultado do ensaio de dureza – Escala Vickers.....	98
Figura 51: Fotomicrografia obtida por microscopia óptica de uma indentação Vickers na superfície da amostra.....	99
Figura 52: Casos típicos de fissuramento e ruptura das amostras com diferentes misturas....	102
Figura 53: Formas de fratura ao choque térmico	103
Figura 54: Fotomicrografia em MEV da superfície de fratura das amostras de argila refratária sem substituição por SCA.....	103
Figura 55: Fotomicrografia em MEV da superfície de fratura das amostras de argila refratária com 5% de substituição por SCA.....	104
Figura 56: Fotomicrografia em MEV da superfície de fratura das amostras de argila refratária com 10% de substituição por SCA.....	105

Figura 57: Fotomicrografia em MEV da superfície de fratura das amostras de argila refratária com 20% de substituição por SCA.....106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais países produtores de arroz.....	25
Tabela 2: Produção de arroz e casca no Brasil (safra 2011/2012 e 2012/2013).....	26
Tabela 3: Classificação NBR 10237 de cerâmicas refratárias quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes.....	34
Tabela 4: Classificação de alguns materiais refratários segundo a NBR 10237 quanto à composição química.....	35
Tabela 5: Classificação quanto ao processo de conformação.....	36
Tabela 6: Refratariedade de alguns materiais	44
Tabela 7: Ponto de fusão de alguns compostos refratários.....	45
Tabela 8: Composição química das matérias-primas utilizadas.....	78
Tabela 9: Coeficientes de Schuen.....	81
Tabela 10: Compacidade das matérias-primas.....	83
Tabela 11: Índices de Plasticidade.....	85
Tabela 12: Nomenclatura para as misturas utilizadas.....	85
Tabela 13: Resultados de absorção de água, porosidade aparente, densidade e retração linear.....	86
Tabela 14: Resultados de retração linear antes da queima, densidade aparente e umidade de moldagem.....	88
Tabela 15: Resultados de resistência à compressão.....	90
Tabela 16: Resultados de resistência à tração direta.....	93
Tabela 17: Resultados de tenacidade à tração direta	95
Tabela 18: Resultados de resistência à flexão	96
Tabela 19: Resultados do ensaio de dureza superficial	99
Tabela 20: Resultados do ensaio de choque térmico.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS

n. – número

p. – página

f. – folha

cap. – capítulo

v. – volume

org. – organizador

coord. – coordenador

col. – colaborador

il. – ilustrado

color. – colorido

fig. – figura

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCERAM – Associação Brasileira de Cerâmica
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
CCA – Cinza da casca de arroz
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB
COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GEEA – Geradora de Energia Elétrica Alegrete LTDA
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET – Instituto Nacional de Meteorologia
IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz
LVDT – *Linear Variable Differential Transformer* ou Transformador variável diferencial linear
MEC – Modelo de empacotamento compressível
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR – Norma Brasileira Regulamentadora
PPGE3M – UFRGS – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
RCTA – Resistência à compressão a temperatura ambiente
RLQ – Retração Linear de Queima
SCA – Sílica da casca de arroz
UFSM – Universidade Federal de Santa Maria
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa
UNIJUI – Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul
URCAMP – Universidade da Região da Campanha
USP – Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

σ_c = Resistência à compressão à temperatura ambiente

σ_f = Resistência à flexão em três pontos

Hv = Dureza Vickers

Θ = ângulo de inclinação do penetrador Vickers

Pu = peso do corpo de prova saturado

Ps = peso do corpo de prova seco

Pi = peso do corpo de prova imerso em água

v.a. = Volume aparente

Co = Comprimento inicial

Cf = Comprimento final

$\mu\epsilon$ = Microstrain

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Objetivos	21
1.1.1 Objetivo Geral	21
1.1.2 Objetivos específicos	22
1.2 Delimitação da pesquisa	22
1.3 Estrutura do trabalho	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Casca de arroz	24
2.2 Cinza e sílica da casca de arroz.....	27
2.3 Materiais Cerâmicos.....	30
2.4 Argilas Cauliníticas.....	32
2.5 Materiais Cerâmicos Refratários	33
2.5.1 Materiais Cerâmicos Refratários Conformados e não Conformados.....	36
2.6 Propriedades dos Materiais Cerâmicos Refratários	37
2.6.1 Propriedades Físicas.....	37
a) Densidade de massa aparente.....	37
b) Porosidade.....	37
c) Distribuição Granulométrica.....	39
2.6.2 Fatores que influenciam no empacotamento das partículas.....	40
2.6.3 Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos Refratários.....	42
a) Resistência à Compressão, à tração direta e à flexão.....	42
b) Resistência à abrasão e erosão	43
c) Tenacidade	43
2.6.4 Propriedades Térmicas	44
a) Refratariedade	44
b) Expansão e Retração Térmica	45
c) Resistência ao choque térmico.....	46
d) Influência do Ciclo de Queima	47
e) Fases Cristalinas após a Sinterização.....	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 Obtenção e Caracterização da Matéria-Prima	51
3.1.1 Análise Química da Matéria-Prima.....	52
a) Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....	52
b) Difração de Raios-X	52
3.1.2 Análise Física da Matéria-Prima.....	53

a) Granulometria.....	53
3.2 Preparação e Dosagem	53
3.2.1 Apresentação do simulador computacional MEC COPPE 1.0.....	54
3.2.2 Determinação da compacidade entre a mistura granular – Ensaio de demanda d'água..	55
3.2.3 Determinação dos Índices de Plasticidade (IP)	58
3.3 Produção das amostras cerâmicas refratárias.....	60
3.3.1 Preparação das argilas para extrusão	60
3.3.2 Extrusão dos corpos de prova – extrusão e secagem.....	61
3.3.3 Queima	63
3.4 Análise física das amostras	65
3.4.1 Absorção de água.....	65
3.4.2 Porosidade Aparente.....	65
3.4.3 Densidade de Massa Aparente.....	66
3.4.4 Retração Linear de queima	67
3.4.5 Temperatura de Fusão estimada	68
3.5 Ensaio Mecânicos e Termomecânicos	68
3.5.1 Resistência à Compressão	69
3.5.2 Resistência à Flexão a três pontos	70
3.5.3 Resistência à Tração Direta	72
3.5.4 Tenacidade à Tração Direta.....	74
3.5.5 Choque térmico	74
3.5.6 Dureza.....	75
4. RESULTADOS.....	78
4.1 Análise química da Matéria-Prima.....	78
4.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	78
4.1.2 Difração de Raios-X	79
4.2 Análise física da Matéria-Prima	80
4.2.1 Granulometria.....	81
4.2.2 Temperatura de fusão estimada	81
4.3 Fabricação das amostras	82
a) Determinação da compacidade entre a mistura granular.....	83
b) Determinação dos Índices de Plasticidade (IP)	84
c) Absorção de água, porosidade aparente e densidade.....	86
d) Difração de Raios-X.....	88
4.4 Propriedades mecânicas e termomecânicas	90
4.4.1 Resistência à Compressão	90
4.4.1.1 Comportamento à Compressão.....	91
4.4.2 Resistência à Tração direta	92
4.4.2.1 Comportamento à Tração direta	94
4.4.2.2 Tenacidade à Tração direta.....	95
4.4.3 Resistência à Flexão a três pontos	96
4.4.3.1 Comportamento à flexão	97

4.4.4 Dureza	98
4.4.5 Resistência ao Choque térmico	100
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	103
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	108
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	111
6.1 Conclusões.....	111
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
ANEXOS.....	125

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de buscar o aproveitamento dos resíduos nos processos industriais e agrícolas e agregar valor aos seus subprodutos, seja no processo produtivo ou na elaboração de outros materiais, tem-se, cada vez mais, investido em pesquisas para o aproveitamento destes resíduos, principalmente os poluentes, para transformá-los em subprodutos de interesse comercial (DELLA, KUHN, HOTZA, 2001).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013), a Região Sul do Brasil é responsável por aproximadamente 78% da produção nacional de arroz (aproximadamente 12 milhões de toneladas por ano), e o Estado do Rio Grande do Sul, responsável por aproximadamente 68% desse total. Dessa produção, sobram aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de casca e, se essa casca fosse totalmente queimada, poderia gerar em torno de 500 mil toneladas de cinza por ano, aproximadamente 4% do peso total do grão. Esse volume é suficiente para atender o mercado de argamassas, concreto e outros produtos. Além disso, este material está disponível ao longo de todo o ano, pois o arroz é armazenado em casca.

A casca gerada pela produção de arroz pode ser utilizada de maneira sustentável para geração de energia térmica em caldeiras e posterior geração de energia elétrica devido ao seu alto poder calorífico. Segundo Pouey (2006), a casca de arroz possui um poder calorífico de aproximadamente 3200 Kcal/Kg, podendo ser utilizada como fonte de energia na fase de beneficiamento do cereal para secagem e parboilização, ou como fonte de aquecimento para geração de energia elétrica através de usinas de biomassa.

Para Pouey (2006) e CIENTEC (1986), a quantidade de cinza gerada após a queima da casca de arroz é de aproximadamente 20% a 22% do volume da casca. Segundo Folleto et al. (2005), a cinza proveniente da queima da casca de arroz possui certa quantidade de carbono residual e quando descartada de maneira incorreta no meio ambiente torna-se um grave poluente para o solo.

Com a crescente crise de energia tem sido incentivada a utilização de biomassa como combustível para geração de energia em usinas termoeletricas como fonte alternativa de energia, diminuindo a dependência das usinas hidroelétricas (BARBOSA,2006). No Estado do Rio Grande do Sul, a casca de arroz vem sendo muito empregada para geração de energia em usinas de biomassa. Como exemplo, pode-se destacar a GEEA – Geradora de Energia

Elétrica Alegrete, localizada em Alegrete/RS, e a UTE São Borja Geradora de Energia Elétrica, localizada em São Borja/RS.

Segundo a Aneel (2013), das nove usinas de biomassa em funcionamento no Brasil que utilizam casca de arroz como fonte de energia, seis estão localizadas na fronteira oeste do RS, sendo duas no Município de Alegrete, duas no Município de Itaqui e as demais nos Municípios de São Gabriel e São Borja.

Além de diversificar a matriz energética e ajudar a resolver o problema ambiental da disposição da casca, também existe a possibilidade da comercialização em créditos de carbono, o que também agrega valor ao produto. Esta casca é um resíduo agroindustrial agressivo ao meio ambiente descartado na maioria das vezes de forma incorreta (MAYER, HOFFMANN, RUPPENTHAL, 2006).

Entre as formas de destinação da casca proveniente do beneficiamento deste cereal, está a compostagem no solo. Entretanto, este método que é utilizado pela maioria dos produtores apresenta o inconveniente do tempo de decomposição de aproximadamente cinco anos, além do grande volume de metano (CH_4) gerado e emanado na atmosfera. Além disso, o volume que ocupa este material para seu armazenamento é muito grande devido à sua pequena densidade, aproximadamente 130 Kg/m^3 . Outro destino muito utilizado é a queima a céu aberto, a qual emite grande quantidade de monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO_2), colaborando para o aumento do efeito estufa. Além disso, esse processo gera a cinza da queima da biomassa, que também necessita de uma disposição adequada ou reaproveitamento. Um destino a ser dado a estes resíduos torna-se imperativo, na medida em que a sociedade busca um desenvolvimento sustentável (PRUDÊNCIO, SANTOS, DAFICO, 2003).

Seguindo essa linha, Pouey (2006) vê na questão ambiental a necessidade de minimizar a emissão de CO_2 na atmosfera e o impacto ambiental provocado pela queima e disposição inadequada da casca de arroz. Sendo este um ponto favorável para o uso deste material como biomassa, enquadrando-se no conceito de desenvolvimento sustentável.

Esta cinza da casca de arroz possui ainda um alto teor de sílica (>92%), o que agrega valor a esse subproduto, considerando sua grande aplicabilidade em vários ramos industriais, como eletrônica, construção civil, indústria química, cerâmicas, entre outros (FOLLETO et al., 2005).

A indústria dos materiais cerâmicos apresenta um grande potencial para a inserção de resíduos, minimizando assim os impactos ambientais, além dos benefícios sociais e econômicos ao se viabilizarem métodos alternativos de geração de energia elétrica.

Dessa forma, este trabalho visa desenvolver materiais cerâmicos refratários utilizando a sílica residual da casca de arroz, de modo a melhorar as suas propriedades mecânicas e termomecânicas e agregar valor à sílica residual proveniente da queima da casca de arroz. Esta pesquisa busca também a diversificação do uso da sílica residual em outros materiais, uma vez que a aplicação deste material em concretos e argamassas já é uma realidade, resultando em melhorias das propriedades mecânicas, além da redução dos custos de produção.

O consumo de refratários no Brasil ocorre principalmente da indústria siderúrgica, sendo a indústria de aço e cimento os grandes consumidores de cerâmicos refratários. Essas indústrias apresentaram crescimento constante nos últimos anos, o que encoraja o mercado de produção de materiais cerâmicos refratários. Em 2010, a produção de refratários foi de 537 mil toneladas, contra 438 mil toneladas em 2001, o que representa 2,3% de crescimento ao ano, durante esse período (PRADO E BRESSIANE, 2013).

Neste trabalho será utilizada a sílica da casca de arroz produzida pela GEEA – Geradora de Energia Elétrica Alegrete Ltda e uma argila refratária sílico-aluminosa para a produção dos materiais cerâmicos refratários.

A GEEA – Geradora de Energia Elétrica Alegrete Ltda, fundada em 2008, está localizada na cidade de Alegrete/RS, é uma empresa do Grupo Pileco Nobre Alimentos Ltda e utiliza a casca de arroz como biomassa para geração de energia elétrica com queima controlada. Apesar dos avanços, até o momento existe a necessidade de diversificar o uso da sílica residual através de pesquisa para o uso em diferentes materiais. A empresa já obtém sucesso na comercialização desta sílica com uso para adição em concretos, porém existe a possibilidade de uso em outros materiais, como materiais cerâmicos, cerâmicos refratários, tintas, borrachas e principalmente na indústria eletrônica.

A exemplo dessa empresa, existem outras usinas de biomassa na região, proporcionando, assim, uma grande disponibilidade desse material na região.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso da sílica proveniente da queima da casca de arroz produzida pela GEEA em leito fluidizado com controle de temperatura, na fabricação de materiais cerâmicos

refratários, buscando melhorar suas propriedades mecânicas e termomecânicas e agregar valor a esta sílica residual.

1.1.2 Objetivos específicos

a) Fabricar materiais cerâmicos refratários produzidos com diferentes teores de substituição parcial da argila refratária pela sílica proveniente da queima da casca de arroz;

b) Avaliar o comportamento termomecânico dos materiais cerâmicos refratários produzidos com a substituição parcial da argila refratária pela SCA;

c) Analisar as transformações mineralógicas e microestruturais ocorridas nos materiais cerâmicos refratários produzidos com a substituição parcial da argila refratária pela SCA.

1.2 Delimitação da pesquisa

As propriedades mecânicas analisadas serão a resistência à compressão, à tração direta, à flexão e dureza superficial. Enquanto que as propriedades termomecânicas analisadas serão a taxa de retração linear e resistência ao choque térmico. Será realizada também a análise da microestrutura dos materiais e dos mecanismos de fratura através de análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), enquanto que a mineralogia do material e transformações mineralógicas serão determinadas através da análise por ensaios de difração de raios-x (DRX).

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está organizado conforme apresentado a seguir:

O Capítulo 1 – Introdução, traz a importância do tema, justificando a escolha, além dos objetivos do trabalho, a delimitação do problema em estudo e a estruturação do trabalho.

No Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica, são abordados temas como a casca de arroz, cinza e sílica da casca de arroz, materiais cerâmicos e materiais cerâmicos refratários. Com relação aos materiais cerâmicos refratários, são abordadas as características e propriedades importantes desses materiais, sua matéria-prima e seus métodos de produção. Em relação à cinza e sílica da casca de arroz, são abordados os métodos de obtenção, características e aplicações, onde são consideradas suas características e constituição. Neste capítulo também é mostrada a disponibilidade de casca de arroz na região, assim como sua produção histórica.

O Capítulo 3 – Metodologia Experimental, refere-se ao planejamento experimental, aos métodos e técnicas experimentais.

No Capítulo 4 – Resultados, são apresentados os resultados obtidos das propriedades mecânicas e termomecânicas e da análise microestrutural das amostras produzidas com e sem a substituição da argila refratária por SCA.

No Capítulo 5 – Discussão e análise dos resultados, é realizada a discussão dos resultados.

No Capítulo 6 – Considerações finais, são apresentadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos a respeito da pesquisa, a serem desenvolvidos no sentido de complementar e ampliar a pesquisa de materiais cerâmicos refratários com a substituição da argila refratária por SCA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados temas como a casca de arroz, suas características e estrutura, a cinza e a sílica da casca de arroz, materiais cerâmicos e materiais cerâmicos e refratários, suas propriedades e usos.

2.1 Casca de arroz

A casca de arroz é um material fibroso composto principalmente por celulose, lignina, e rico em sílica. Possui baixa densidade e, dessa forma, quando depositada ocupa grandes áreas. Muitas vezes esse material é depositado a céu aberto em beiras de estradas ou margens de rios (Della, Khun, Hotza, 2005).

Entretanto, a casca de arroz tem diversas possibilidades de uso, como as citadas por Pouey (2006):

a) Uso na agropecuária: Utilizada no tratamento de solos como fertilizante e corretivo. É utilizada também nas baias de animais como cama, na pecuária, avicultura e suinocultura. Posteriormente, após misturada com os dejetos dos animais, é usada como fertilizante para os solos.

b) Na construção civil: em blocos e telhas associada a argilas e concretos com baixa densidade. Produzem-se materiais leves e com bom isolamento térmico.

c) Na obtenção de sílica com alto grau de pureza: a partir da combustão da casca de arroz tratada com banhos ácidos, visando sua utilização na indústria eletrônica.

d) Como biomassa para geração de calor: devido ao seu alto poder calorífico, surgiu como alternativa de combustível para indústrias de beneficiamento de arroz, substituindo a lenha, além de proporcionar o aproveitamento deste material.

Através das usinas de biomassa, o uso da casca de arroz como fonte calorífica para geração de energia elétrica, além de atender à questão ambiental, é uma opção estratégica para o país. A geração de energia através da queima da casca de arroz é a alternativa mais interessante do ponto de vista econômico e ecológico para seu uso (FOLLETO et al., 2005).

O poder calorífico da casca de arroz é de aproximadamente 16720 KJ/Kg, correspondente a 50% da capacidade térmica do carvão betuminoso e a 33% da capacidade térmica do petróleo (DELLA, HOTZA, 2006). Esse valor é variável, dependendo de sua umidade e condições de plantação. Para Salas et al. (1986), esse valor varia de 13810 a 15070

KJ/Kg. Para Agopyan (1991), o valor do poder calorífico é de 13045 KJ/Kg para a casca de arroz originária de São Paulo.

No Brasil o potencial de geração de energia através da queima da casca de arroz varia entre 250-510 MW (MAYER, HOFFMANN, RUPENTHAL, 2006), através da geração de energia com turbinas a vapor. Atualmente as indústrias de beneficiamento de arroz vêm adotando esta tecnologia buscando a redução do custo de produção através da produção da própria energia elétrica. Além disso, ainda é possível comercializar créditos de carbono e resolver um problema ambiental, que é a disposição da casca de arroz no meio ambiente.

Segundo o IBGE (2013), o Brasil é o maior produtor de arroz fora da Ásia, e quatro estados são responsáveis por cerca de 86% da produção nacional. O Estado do Rio Grande do Sul é o principal, sendo responsável por 68% da produção nacional, seguido por Santa Catarina, Mato Grosso e Maranhão.

O Brasil ocupa a 9ª posição no *ranking* em produção mundial de arroz, com aproximadamente 2% da produção mundial (United States Department of Agriculture, 2013). A Tabela 1 mostra os principais países produtores, responsáveis por aproximadamente 84% da produção mundial.

TABELA 1
Principais países produtores de arroz (safra 2012/2013)

Posição	País produtor	Participação na produção mundial (%)
1º	China	30,80
2º	Índia	21,30
3º	Indonésia	7,90
4º	Bangladesh	7,30
5º	Vietnã	5,80
6º	Tailândia	4,40
7º	Filipinas	2,40
8º	Burma	2,30
9º	Brasil	1,70
	Total	83,90

FONTE: United States Department of Agriculture. Disponível em www.ers.usda.gov/media/909432/ricetable_9.xls Acesso em 22 de fevereiro de 2014.

Segundo dados do IBGE (2013), a produção nacional de arroz foi de aproximadamente 12 milhões de toneladas em 2013. A Tabela 2 apresenta a distribuição da produção no Brasil.

TABELA 2
Produção de arroz e casca no Brasil (safras 2011/2012 e 2012/2013)

Região	Produção de arroz (mil toneladas) 2012	(%)	Produção de casca (mil toneladas) 2012	Produção de arroz (mil toneladas) 2013	(%)	Produção de casca (mil toneladas) 2013
Nordeste	706.725	6.20	162.54	842.580	7.1	193.79
Norte	820.304	7.2	188.66	815.378	6.9	187.53
Centro-Oeste	744.484	6.5	171,23	752.469	6.4	173.06
Sudeste	152.612	1,30	35,10	99.107	0.8	22.794
Sul	8.967.276	78.70	2.062.47	9.320.879	78.8	2.143.80
Rio Grande do Sul	7.692.233	67.50	1.769.21	8.084.179	68.3	1.859.36
BRASIL	11.391.401	100	2.620.02	11.830.13	100	2720.92

FONTE: Indicadores IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estatística da produção agrícola - 2013

Conforme descrito por Della, Khun, Hotza (2001), aproximadamente 23% do total do arroz são convertidos em casca e aproximadamente 4% são convertidos em cinza. De acordo com esses dados, estima-se que somente o Estado do Rio Grande do Sul gere em torno de 2 milhões de toneladas de casca e 300 mil toneladas de cinza por ano. Assim, se estima que em todo o país são gerados aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de casca com potencial para gerar 500 mil toneladas de cinza por ano, dependendo da safra e considerando que toda a casca fosse queimada.

O município do Estado do Rio Grande do Sul que lidera a produção de arroz é Uruguaiana, seguido pelos Municípios de Itaqui, Santa Vitória do Palmar, Alegrete e São Borja (IRGA, 2013). Conforme pode ser identificado na Figura 1, os principais municípios produtores de arroz do Rio Grande do Sul localizam-se na fronteira oeste do estado, o que demonstra mais uma vez a disponibilidade da casca de arroz na região.

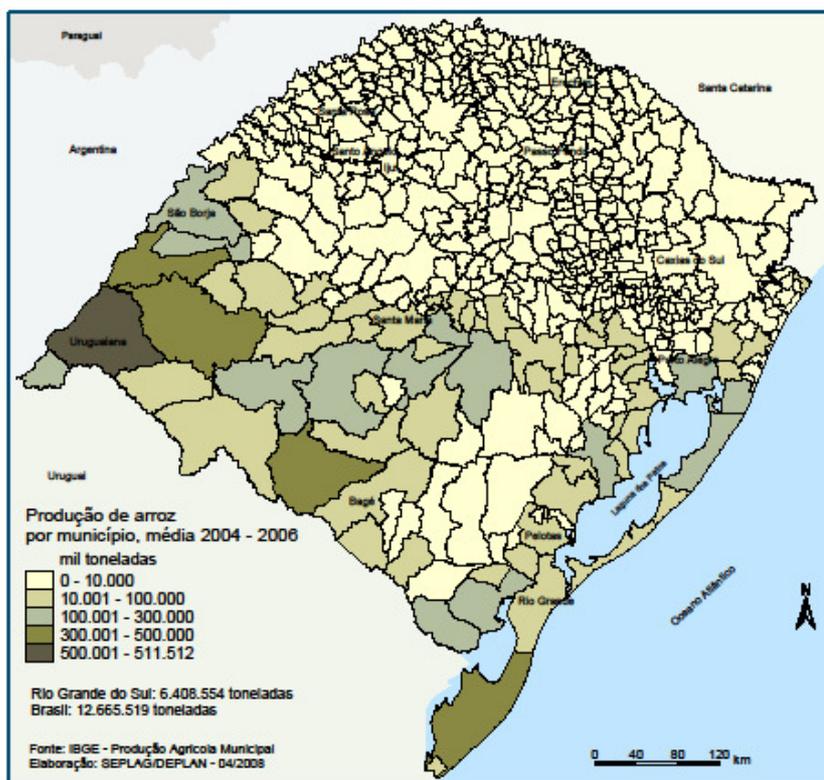


FIGURA 1 - Principais municípios produtores de arroz do Rio Grande do Sul

FONTE: Atlas socioeconômico do Rio Grande do Sul. Disponível em <<http://www.seplag.rs.gov.br/atlas/atlas.asp?menu=264>>. Acesso em 12 de dezembro de 2013

2.2 Cinza e sílica da casca de arroz

A cinza da casca de arroz (CCA) é um subproduto originário da queima da casca de arroz com ou sem controle de temperatura (HOPPE, 2008).

Segundo Barbosa (2006) a casca de arroz, após sofrer a combustão, apresenta grande quantidade de sílica. Esse teor de sílica pode variar de acordo com a safra, em função da variedade plantada, do clima e das condições do solo, assim como sua localização geográfica (POUEY, 2006).

Após o processo de combustão, a CCA apresenta uma composição química com teor de sílica entre 74 e 97% (SILVA, 2004).

A sílica, segundo Fonseca (1999), apresenta características como: alta refratariedade, baixa condutividade térmica, resistência a ataques químicos e variações térmicas, principalmente acima de 600°C. Por este motivo a sílica tem grande aplicação como matéria-prima na produção de cerâmicas e refratários, vidros, tubos cerâmicos, abrasivos e na indústria da construção civil como componente de cimentos, concretos e argamassas.

Segundo Pouey (2006), a sílica obtida como subproduto do processo de fabricação do silício metálico e ligas de ferro-silício é frequentemente utilizada como adição em concretos de alto desempenho e concretos convencionais.

De acordo com Pedrozo (2008) as principais influências nas propriedades físico-químicas da CCA, como teor de sílica, teor de carbono e superfície específica, estão relacionadas ao processo de combustão, que por sua vez depende de três variáveis: tipo de equipamento utilizado (fornalhas, a céu aberto ou leito fluidizado), temperatura e tempo de queima (POUEY, 2006).

Segundo Metha (1977) a CCA obtida após o processo de combustão pode apresentar estrutura amorfa, estrutura cristalina ou estrutura amorfa e cristalina.

Conforme Chopra (1979) apud Sensale (2000), a queima da casca de arroz sem controle de temperatura em fornos industriais ou a céu aberto geralmente contém uma grande proporção de minerais de sílica não reativos, como a cristobalita e tridmita. Para Hoppe (2008) a CCA obtida sem o controle de temperatura é chamada de cinza da casca de arroz residual.

A diferença entre a CCA residual e a CCA produzida com o controle de temperatura está basicamente no teor de material amorfo das cinzas, uma vez que sem o controle de temperatura pode se atingir temperaturas elevadas que induzem à cristalização da estrutura do material (BARBOSA, 2006).

Vários autores ao longo dos anos estudaram a questão da influência da temperatura e do tempo da queima no processo de combustão da CCA, apresentando as seguintes conclusões:

- Bartha (1995) evidenciou que a queima da casca de arroz com temperaturas de até 500°C gera uma cinza na cor preta, rica em carbonos e basicamente de sílica amorfa. A partir de 750°C, devido à oxidação dos carbonos a CCA torna-se mais clara e sua estrutura, cristalina.

- Chopra (1979), após análise por difração de raios-X de uma amostra de CCA produzida em temperatura de 600°C com tempo de queima de 2 horas, concluiu que a estrutura da CCA era predominante amorfa, permanecendo nessa forma até uma temperatura de aproximadamente 700°C. Foi observado também que o aumento do tempo de queima tende a cristalizar a estrutura da CCA, diminuindo a sua reação pozolânica.

- James & Rao (1986) estudaram o efeito das condições de queima da casca de arroz em temperaturas entre 400°C a 900°C, com intervalos de 100°C e tempos de queima com

variação de 1 a 30 horas. A conclusão obtida foi de que a reatividade da CCA está fortemente influenciada pela temperatura de queima, onde a maior atividade pozolânica encontrada foi com a temperatura em torno de 500 °C.

- Sugita et al. (1993) observaram maior reatividade para as CCAs obtidas com temperaturas entre 500° e 600° C com tempos inferiores a 1 hora.

- Isaia (1995) relatou que em temperaturas de queima entre 400° C e 600° C a sílica obtida é predominantemente amorfa e, conseqüentemente, mais reativa.

- Agopyan (2000) constatou que a microestrutura da CCA varia conforme o tipo de queima utilizada. A CCA obtida por leito fluidizado possuía uma estrutura mais porosa, enquanto que a produzida em forno comum possui uma estrutura mais compacta devido ao longo período no forno.

A Figura 2 apresenta difratogramas de raios-X de CCA obtidos pela queima com e sem controle de temperatura, em trabalho desenvolvido por Santos (1997).

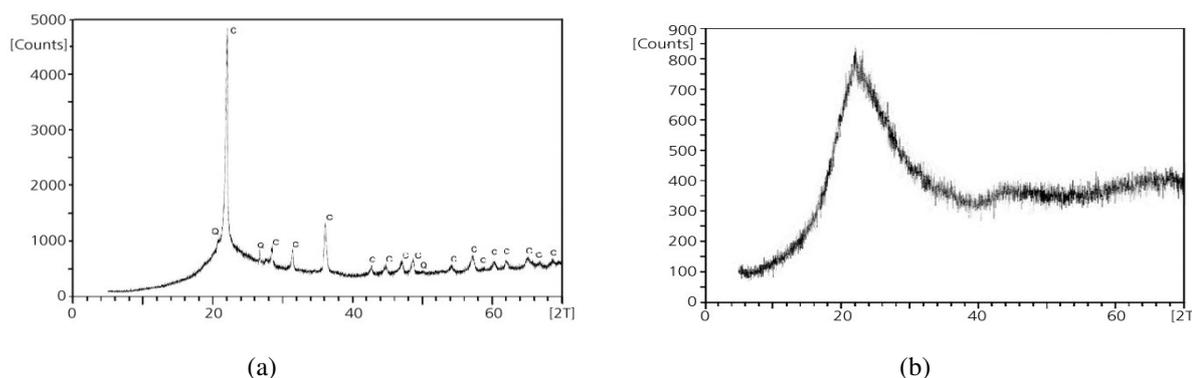


FIGURA 2 – Difratograma típico de CCA obtido com e sem controle de temperatura. (a) Amostra de CCA obtida sem o controle de temperatura de combustão[;] (b) Amostra de CCA obtida com o controle de temperatura de combustão

Fonte: Santos (1997) apud Pedrozo (2008)

A Figura 2(a) representa um difratograma da amostra de CCA obtida sem o controle de temperatura, onde os vários picos indicam uma estrutura cristalina. Já a Figura 2(b) representa a amostra obtida com o controle de temperatura, onde se observa um difratograma típico de uma estrutura predominantemente amorfa.

Com respeito à coloração, segundo Houston (1972) o teor de carbono presente na CCA é que determina a coloração. A coloração preta indica o material com alto teor de carbono, a coloração acinzentada, baixo teor de carbono, e a coloração branca ou levemente

rosada indicam uma CCA isenta de carbono. A CCA na cor branca tem melhor aceitação no mercado por não alterar significativamente a coloração do material em que é adicionada.

Outro fator que influencia as propriedades da CCA é a moagem. Diversos autores, como Pouey (2006), Vieira et al. (2005), Ribeiro et al. (2005), Prudêncio Junior (2003), Webber (2001), Della (2001) e Santos (1997), demonstraram que este tratamento físico quando empregado é importante na reatividade do material. À medida que o tempo de moagem aumenta, também aumentam a reatividade e a pozolanicidade do material, em função da redução do tamanho da partícula e do aumento da área específica superficial. Porém, após certo tempo de moagem, essa relação tende a diminuir devido à dificuldade de dispersar as partículas muito finas. Esse tempo pode variar em função do processo empregado na combustão, das características da CCA obtida e do equipamento utilizado na moagem.

2.3 Materiais Cerâmicos

A história dos materiais cerâmicos é marcada pela descoberta das propriedades tecnológicas do barro ao longo da história das civilizações (ALCÂNTARA, 2008).

Os materiais cerâmicos são geralmente uma combinação de elementos metálicos e não metálicos, as suas ligações atômicas são sempre de natureza predominantemente iônica com alguma fração covalente (CALLISTER, 2002).

Como consequência do tipo de ligação, a estrutura cristalina das cerâmicas é composta por íons carregados eletricamente, cátions e ânions, e essa ligação resulta da atração mútua entre os íons negativos e positivos. Este tipo de ligação contribui para a fragilidade dos materiais cerâmicos (COSTA, 1999).

A argila é o produto utilizado como matéria-prima na produção de diversos produtos cerâmicos. As razões para isso são a plasticidade, boa resistência mecânica após a queima, técnicas simples de processamento e grande disponibilidade de material (JUNIOR, 2009).

Quimicamente a argila é formada por um conjunto de minerais compostos, principalmente, de silicatos de alumínio hidratado, denominado caulim ou caulinita, originados principalmente da decomposição de feldspatos. Sua análise química revela a existência de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido férrico (Fe_2O_3), cal (CaO), magnésia (MgO), alcális (Na_2O), anidrido carbônico (CO_2) e anidrido sulfúrico (SO_3). Em geral a sílica compõe de 40 a 80% da matéria-prima, a alumina de 10 a 40%, o óxido férrico em

quantidades inferiores a 7% e a cal em teores geralmente inferiores a 10% (ARAÚJO, RODRIGUES E FREITAS, 2000).

Segundo Casagrande (2002) a coloração do material cerâmico depende da quantidade de óxidos existentes na composição, principalmente os óxidos de ferro, que resultam em uma cor avermelhada após a queima. Esses materiais muitas vezes são empregados na construção civil em produtos como: tijolos, telhas, blocos, elementos vazados, tubos cerâmicos e argilas expandidas. O óxido de ferro também age como fundente, baixando o ponto de fusão do material.

Dessa forma, nota-se que as propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas em função das características de sua matéria-prima. Logo, a partir da escolha de diferentes matérias-primas podem-se obter materiais com diferentes propriedades (REED, 1995 apud Junior 2009).

Para Alcântara (2008) as principais características apresentadas pela matéria-prima são: a plasticidade quando umedecida, o ganho de resistência mecânica e as transformações mineralógicas provocadas pelo efeito do aquecimento durante a queima.

Segundo Meira (2001) a variação quantitativa e qualitativa da mineralogia das argilas torna complexa a classificação desses materiais, conduzindo à ideia de que não existem duas argilas iguais.

As argilas, segundo Motta et al. (2004), podem ser classificadas em dois grupos principais, baseando-se na coloração final após a queima, na mineralogia e na aplicação industrial. São eles:

- Argilas de queima avermelhada, utilizadas como matéria-prima para cerâmica vermelha e estrutural, como tijolos e placas cerâmicas de revestimentos, agregados leves, vasos, potes, peças utilitárias e de decoração de corpo avermelhado.
- Argilas cauliníticas, que apresentam cor clara após a queima e servem de matérias-primas utilizadas em cerâmica sanitária, placas cerâmicas, porcelana e refratários.

Como o foco de nosso trabalho é direcionado para materiais cerâmicos refratários, vamos nos deter nas características das argilas cauliníticas e nas propriedades mais relevantes desses materiais.

2.4 Argilas Cauliníticas

As argilas cauliníticas são argilas compostas basicamente por caulinita, apresentando, assim, propriedades refratárias.

Seguindo a classificação tecnológica, pode-se classificar as argilas cauliníticas da seguinte maneira:

Caulim ou Caulino: Caulim é um tipo de argila formada essencialmente de caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de granulometria muito fina, que possui um alto grau de pureza, geralmente apresenta cor branca após a queima e funde a aproximadamente 1800°C . Embora a caulinita seja o principal constituinte do caulim, outros elementos como alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio são encontrados (SANTOS, 2007).

Segundo da Luz et al. (2008) a argila caulim, quando utilizada para a produção de cerâmicas, além de conferir uma certa cor clara à massa cerâmica, quando exposta a temperaturas superiores a 1000°C , se converte em mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formando uma fase vítrea que contribui para o aumento da resistência mecânica e redução de deformação durante o processo de queima.

Dessa forma, a alta refratariedade da argila caulim permite seu uso em grande parte das peças refratárias, como, por exemplo, o revestimento de fornos, que é normalmente feito com uma mistura de 50% de caulim e 50% de sílica.

Argilas refratárias (*fire Clay*): Material composto basicamente de caulinita que pode suportar temperaturas acima dos 1500°C , apresenta cor castanho claro após a queima. O teor em alumina varia entre 20% até os 45% aproximadamente. Para serem refratárias estas argilas devem possuir baixo teor de ferro e mica, que tendem a combinar-se com outros elementos e baixam o ponto de fusão do material.

Argila Dura (*flint e semiflint clay*): Existem ainda argilas mais refratárias do que as *fire clays*, que são as *refractory clays*, compreendendo as argilas *flint* e *semiflint* que são mais cauliníticas e mais aluminosas. Quanto maior o teor de alumina em uma argila refratária, maior a sua refratariedade, a qual diminui com a presença de impurezas como ferro e CaO. É uma argila compacta, composta basicamente por caulinita bem cristalizada, praticamente não tem plasticidade e apresenta alta refratariedade.

Argila em bolas (*ball clay*): o nome é derivado em função da antiga técnica inglesa de cortar o material com 1 pé cúbico, que se tornava arredondado após ser rolado por

gravidade. É um material rico em matéria orgânica e altamente plástico. O material orgânico escurece a cor do material, após a cozedura apresenta cor marfim ou creme claro. As *Ball Clays* são compostas basicamente por caulinita e matéria orgânica e apresentam refratariedade inferior à do caulín.

As propriedades dos tijolos refratários variam com a densidade de formação, a temperatura de queima, o ponto de fusão, a fluência, a refratariedade, a resistência a escórias, a estabilidade frente a gases e vapores e a resistência à abrasão (NORTON, 1968).

2.5 Materiais Cerâmicos Refratários

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM), são materiais que possuem elevado ponto de fusão e, quando expostos a elevadas temperaturas, mantêm as suas características físicas e químicas sem se deformar.

São produzidos com argilas caulínicas refratárias, ricas em silicatos de alumínio e pobres em óxido de cálcio e óxido de ferro. Os materiais refratários de cerâmica mais comuns são os tijolos maciços utilizados para a execução de fornos, lareiras, churrasqueiras e chaminés (ARAÚJO, RODRIGUES E FREITAS, 2000).

Para Raad (2005) há outra modalidade de materiais refratários, como os de isolamento térmico, que possuem funções de conservação de energia calorífica como tijolos isolantes ou mantas isolantes.

De acordo com o processo de fabricação, a NBR 10237 (2001) classifica os materiais refratários em dois grupos: materiais conformados e materiais não conformados. Os materiais conformados, ou moldados, são aqueles materiais moldados antes de sua utilização, como: tijolos, blocos, placas, etc. Os materiais não conformados, ou monolíticos, são aqueles moldados no momento de sua aplicação, como os concretos e argamassas refratárias, entre outros.

Norton (1968) e Raad (2005) citam que apenas alguns elementos químicos podem ser utilizados para a fabricação de refratários, são eles: silício (Si), alumínio (Al), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cromo (Cr), zircônio (Zr), e Carbono (C). Estes elementos formam óxidos com propriedades refratárias e bom desempenho frente a altas temperaturas, como o SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e ZrO_2 . O carbono pode ser utilizado após tratamento chamado grafitação ou combinado com silício (Si), formando o carbetto de silício (SiC).

Segundo Callister (2002) os materiais refratários são divididos em quatro categorias de acordo com a composição química: argila refratária, sílica, básicos e refratários especiais.

Uma outra classificação é dada pela NBR 10237 (2001) em função da natureza química dos materiais constituintes, podendo ser divididos em silicosos ou de sílica, silico aluminosos, magnesiano-cromíticos, cromítico-magnesianos, de carbetto de silício, de grafita, de carbono, entre outros, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação NBR 10237 de cerâmicas refratárias quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes

Grupo	Classe
Ácidos	Silicosos ou de sílica
	Silico aluminosos ou de sílica-alumina
Básicos	Magnesianos ou de Magnésia
	Magnesiano-cromíticos ou de magnésia-cromita
	Cromomagnesianos ou de cromita-magnésia
	Dolomíticos ou de dolomita
	De magnésia-carbono
Neutros	Aluminosos ou de alumina
	De alumina-carbetto-carbono, de silício carbono
	Aluminosos cromíticos ou de alumina cromita
	Cromíticos ou de cromita
	De carbono
Especiais	Grafíticos ou de grafita
	De carbetto de silício
	De cordierita
	De mulita

Fonte: NBR 10237.

Tabela 4 – Classe quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes. Pag.3

Os tijolos refratários ácidos são formados principalmente por sílica e resistem a altas temperaturas (aproximadamente 1700°C) e são resistentes a escórias ricas em sílica. Porém possuem baixa resistência a escórias básicas. São utilizados geralmente em tetos de fornos para a fabricação de aço e vidro.

Nos tijolos refratários básicos, a presença de sílica é prejudicial ao desempenho em altas temperaturas. Os mais comuns são os tijolos de magnésia, fabricados pela queima da magnésia ou periclásio em temperaturas entre 1535° C e 1845° C. No grupo dos tijolos

refratários especiais estão os tijolos refratários fabricados com óxidos de elevada pureza, como a magnesita, alumina, sílica, berlíia, zircônia e mulita entre outros.

A Tabela 4 ilustra a classificação de alguns desses tipos de refratários citados na NBR 10237 quanto à sua composição química.

Tabela 4 – Classificação de alguns materiais refratários segundo a NBR 10237 quanto à composição química

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

Fonte: NBR 10237
Adaptado pelo autor

2.5.1 Materiais Cerâmicos Refratários Conformados e Não Conformados

Os materiais refratários não conformados são materiais refratários produzidos sem a necessidade de moldagem prévia. Seu custo é relativamente menor do que o dos refratários conformados em função da ausência de etapas de produção, assim como seu tempo de produção e aplicação. Como exemplos podem-se citar os concretos refratários, argamassas refratárias, plásticos refratários e revestimentos refratários (RAAD, 2005).

Os materiais refratários conformados normalmente são produzidos por métodos automatizados de prensagem, utilizando-se baixos teores de água de amassamento e processos para secagem e a manipulação. A conformação é o processo pelo qual passa o refratário que irá lhe dar sua forma física definitiva. (RAAD, 2005).

A Tabela 5 mostra a classificação quanto ao processo de conformação, de acordo com a NBR 10237.

Tabela 5 – Classificação quanto ao processo de conformação

Classe	Prensados
	Extrudados
	Moldados manualmente
	Moldados por colagem
	Moldados por vibração
	Moldados por vertimento
	Eletrofundidos

Fonte: NBR 10237.

Tabela 3 – Classe quanto ao processo de fabricação. Pág. 3

O uso mais comum de materiais refratários conformados é através de tijolos, com uso principalmente em fornos para fabricação de metais, vidros, tratamentos térmicos e geração de energia (CALLISTER, 2002).

2.6 Propriedades dos Materiais Cerâmicos Refratários

As propriedades dos materiais cerâmicos refratários estão divididas no presente trabalho em três grupos: propriedades físicas, propriedades mecânicas e propriedades térmicas.

2.6.1 Propriedades Físicas

a) Densidade de massa aparente

Segundo a NBR 6220 (2011), densidade de massa aparente é a relação entre a massa em kg de um refratário e o volume que ele ocupa (kg/m^3). Para Duarte (2005) esta propriedade expressa uma medida indireta da capacidade térmica de um refratário armazenar calor, também fornece uma informação indireta sobre a resistência à corrosão e resistência mecânica dos materiais, pois, quanto maior a densidade, menor o volume de vazios e, conseqüentemente, maior a resistência mecânica, resistência à corrosão e maior condutividade térmica.

Esta propriedade é um fator determinante de propriedades como as resistências à compressão e resistência ao impacto (BUDNIKOV, 1964).

b) Porosidade

Para a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a porosidade pode ser classificada de duas maneiras. Como porosidade aberta, em que os poros se comunicam entre si, ou porosidade fechada, onde os vazios estão isolados uns dos outros. A Figura 3 ilustra estes dois tipos de porosidade.

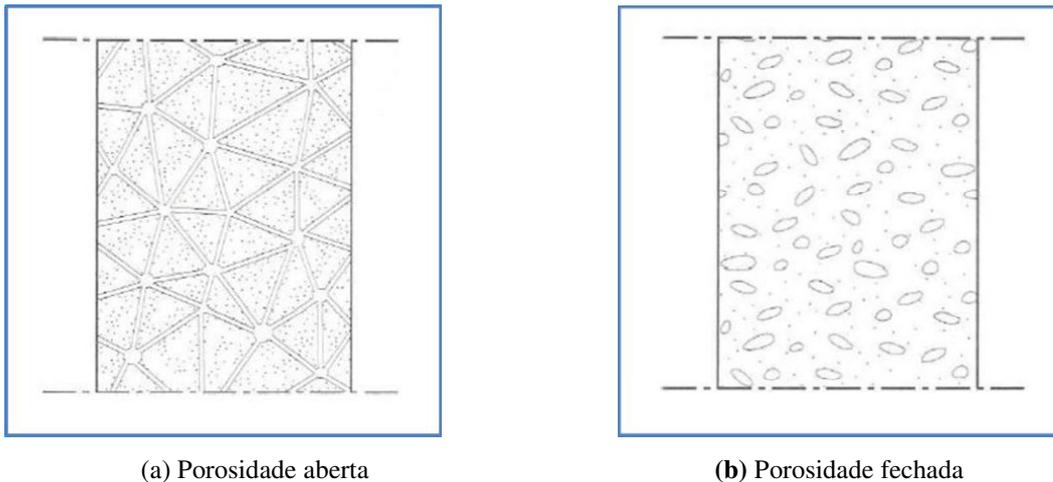


FIGURA 3 – Tipos de porosidade: (a) porosidade aberta, (b) porosidade fechada.
 FONTE: Freitas e Torres, 2008

A porosidade é uma propriedade de extrema importância no desempenho dos materiais refratários, pois afeta direta ou indiretamente outras propriedades do material como: resistência à compressão e resistência à abrasão, entre outras (RAAD, 2005).

Pascoal e Pendolfelli (2000) e Richerson (1982) apud Junior (2009) destacam que o aumento da porosidade promove a diminuição da resistência mecânica, da refratariedade sob carga e da resistência a penetração por escória no material.

Pesquisa realizada por Innocentini e Pendolfelli (1999) destaca que a porosidade é fator determinante para a durabilidade do material, pois está ligada à capacidade do mesmo em não reagir com líquidos e gases, os quais podem causar a degradação do material. Por isso, esta propriedade é de grande importância para a obtenção de materiais refratários mais duráveis.

Quanto mais poroso é um material, mais fácil é a penetração de líquidos e vapores e isso sempre vem associado a um dano ao material, exceto no caso de materiais isolantes, em que a porosidade é útil (Jones et al., 1985 apud Junior, 2009).

Yoshimura et al. (2005) cita que a porosidade aparente também influencia a dureza do material. Quanto maior a porosidade, maior a tendência para o surgimento de microtrincas na região da indentação, proporcionando maior movimentação entre as partículas durante o processo de indentação e, como consequência, a diminuição da rigidez local.

A porosidade aparente ou porosidade aberta é a medida de poros abertos existentes no refratário. Sendo assim, a absorção de água está relacionada com a porosidade aparente do material, pois a diminuição da absorção de água pode caracterizar a diminuição da porosidade aparente do corpo cerâmico. A porosidade fechada é de difícil determinação, uma vez que os

poros fechados estão localizados no interior da partícula sem comunicação com o exterior. (DUARTE, 2005).

c) Distribuição Granulométrica

Esta propriedade é importante para se determinar características como densidade e permeabilidade, entre outras. É útil para se prever o grau de empacotamento do sistema. O aumento do empacotamento do sistema através do posicionamento das partículas preenchendo os macroporos e poros capilares diminui a porosidade (DUARTE, 2005).

Algumas propriedades dos materiais cerâmicos refratários dependem do empacotamento das partículas que os constituem, como, por exemplo, a resistência mecânica e a porosidade. É possível obter cerâmicas mais densas e com maior resistência mecânica em função do menor volume de vazios obtido com a otimização do empacotamento. Segundo Oliveira et al. (2000), a correta proporção e o tamanho adequado dos materiais particulados permitem que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente, conforme se observa na Figura 4. Por outro lado, para a produção de revestimentos com baixa condutividade térmica, empacotamentos com baixa densidade são necessários.

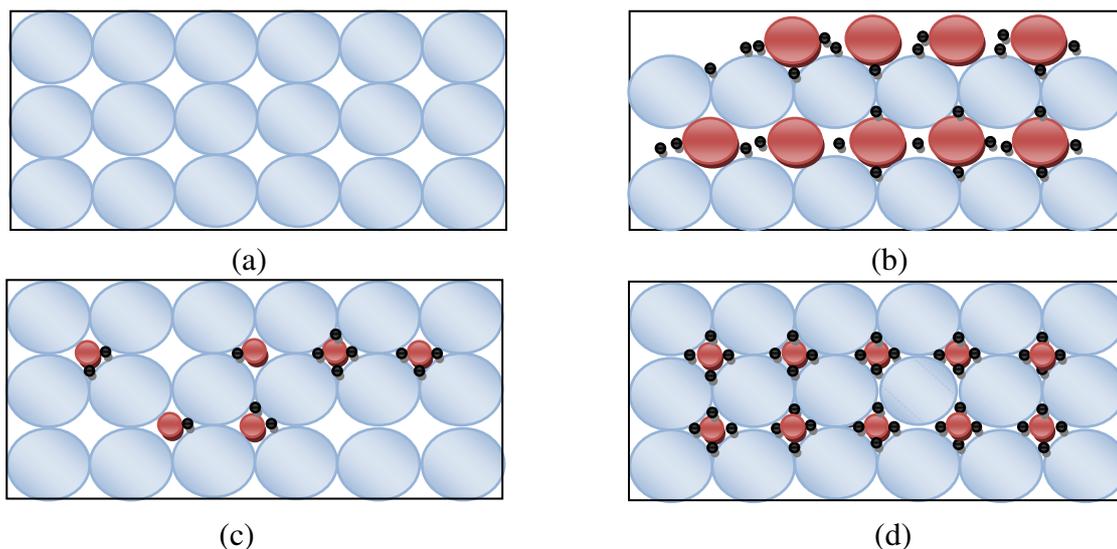


FIGURA 4 – Efeito da quantidade e tamanho das partículas no resultado do empacotamento: (a) partículas de um único tamanho; (b) distribuição inadequada de tamanhos de partículas; (c) falta de partículas pequenas; (d) máxima densidade de empacotamento teórica.

Fonte: Oliveira et al. (2000) fig 5.1: Efeito da quantidade e tamanho das partículas na eficiência de empacotamento. Pag.120. Adaptado pelo autor.

2.6.2 Fatores que influenciam no empacotamento das partículas

Conforme visto no item anterior, a distribuição granulométrica tem grande influência no empacotamento das partículas. Porém, existem outros fatores que afetam o empacotamento das partículas, como:

Morfologia: Quanto menos esférica for a forma da partícula, menor é a taxa de empacotamento de um material, devido à fricção interparticular que ocorre pelo contato das superfícies irregulares das partículas. Quanto menor o tamanho da partícula irregular, maior é este efeito em função da maior área superficial específica (OLIVEIRA et al., 2000).

O efeito da morfologia das partículas sobre a relação entre a densidade relativa e o arredondamento das partículas demonstra que a densidade relativa de um material tende a aumentar conforme as partículas tendem à forma esférica, aumentando o empacotamento do material. Em misturas de partículas utilizando-se baixas concentrações de partículas não esféricas, não é apresentada redução de densidade significativa, porém, à medida que esta concentração de partículas não esféricas aumenta, a taxa de empacotamento diminui e ocorrem a diminuição da densidade e aumento da porosidade, principalmente quando as partículas apresentam tamanhos similares (GERMAM, 1995).

Porosidade e densidade das partículas: A porosidade e densidade das partículas são outros fatores importantes de empacotamentos de materiais. Segundo Germam (1995) as partículas podem ser totalmente densas, com porosidade aberta ou fechada, conforme pode se observar na Figura 5.

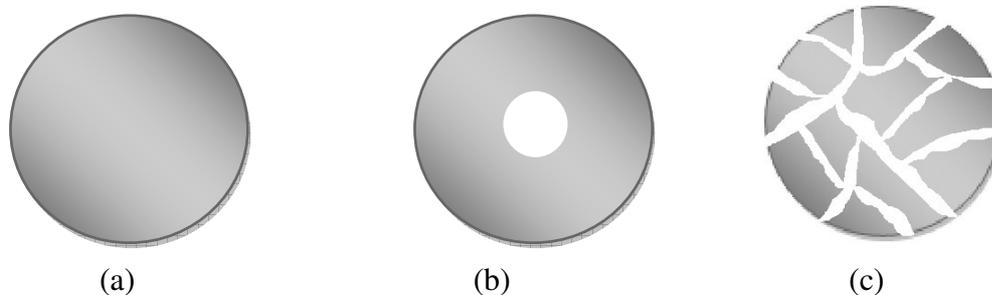


FIGURA.5 – Formas de poros das partículas: (a) Partícula densa; (b) porosidade fechada; (c) porosidade aberta. Fonte: Germam 1995. Adaptado pelo autor.

Partículas com porosidade fechada são similares às densas em termos de distribuição granulométrica, porém produzem uma densidade menor, enquanto que a porosidade aberta provoca alterações no empacotamento das mesmas, uma vez que apresentam formato irregular e, além dessa característica morfológica, apresentam maior absorção de líquido através dos poros, demandando maior quantidade de líquido na mistura e menor densidade de empacotamento. Quando houver uma diferença significativa na densidade das partículas, deve-se atentar para possíveis segregações da mistura. Este fenômeno pode gerar diferentes gradientes de empacotamento na mistura, podendo levar a diferenças de desempenho (OLIVEIRA, 2000).

Técnicas de compactação: Para que o sistema atinja seu máximo empacotamento é necessário considerar também como estas partículas irão ser colocadas em suas devidas posições. A Figura 6 ilustra como a técnica de compactação pode influenciar o empacotamento de um material com a mesma distribuição granulométrica.

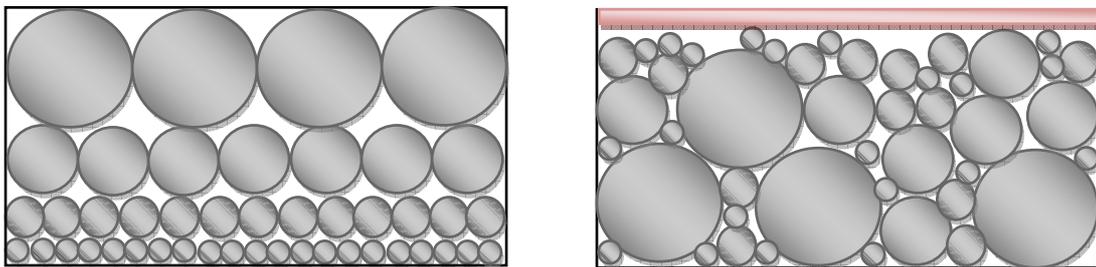


FIGURA 6 – Modelos diferentes de empacotamento para uma mesma distribuição granulométrica: (a) Camadas monodispersas; (b) empacotamento aleatório submetido a vibração. A faixa vermelha representa a redução de espaço ocupado pelas partículas em função da otimização do empacotamento.

Fonte: Oliveira et al. (2000) Pág. 132. Adaptado pelo Autor.

Ortega et al. (1999) analisaram os efeitos da técnica de compactação sobre a porosidade de compactos cerâmicos de alumina, onde encontrou diferenças entre densidade e porosidade aparente para os compactos obtidos através de diferentes técnicas de compactação, como prensagem uniaxial, prensagem isostática e colagem. Os melhores resultados obtidos foram por prensagem isostática, onde as forças de compactação ocorrem em todas as direções, levando a um empacotamento mais eficiente.

Estado de dispersão das partículas: As partículas muito finas, em geral inferiores a 1 μm , têm dificuldade de contribuir para a produção de materiais com altas densidades em função de uma maior tendência à sua aglomeração. Esse fato ocorre pelo aumento das forças de coesão interparticulares devido à grande relação entre a sua área superficial e seu volume. Esse efeito tende a coibir a ordenação espacial que leva a maiores densidades de empacotamento. Para minimizar o efeito de aglomeração, pode-se adicionar à mistura dispersantes que diminuam as forças atrativas entre as partículas (OLIVEIRA et al., 2000).

2.6.3 Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos Refratários

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos refratários estão divididas no presente trabalho em: resistência à compressão, à tração direta e à flexão, resistência à abrasão e erosão e tenacidade.

a) Resistência à Compressão, à tração direta e à flexão

Estas propriedades estão relacionadas ao fato de que, durante o processo de aquecimento no uso dos refratários, é comum o aparecimento destas tensões trativas ou compressivas devido aos efeitos de dilatação no material.

Segundo Duarte (2005) elas podem ser medidas à temperatura ambiente ou em qualquer temperatura. Contudo, a resistência a compressão obtida na temperatura ambiente não pode ser usada diretamente para prever a performance do refratário, mas fornece uma ideia aproximada de seu desempenho.

A NBR 6224 (2001) determina os procedimentos para a obtenção da resistência à compressão à temperatura ambiente.

A resistência à flexão tem seu procedimento orientado pela norma NBR 5014 (2012), para determinação desta resistência à temperatura ambiente, enquanto que para a resistência à tração não há normativa brasileira vigente para materiais refratários até o momento.

As variáveis que mais afetam a resistência mecânica do material são o tipo de ligação química, a temperatura de queima utilizada e a porosidade. A resistência à compressão é uma propriedade ligada também a outras como a resistência à abrasão e a resistência ao impacto (DUARTE, 2005).

b) Resistência à abrasão e erosão

A resistência à abrasão e à erosão são as propriedades que os materiais refratários têm de resistir ao efeito abrasivo de outros materiais como gases ou materiais duros. A resistência à abrasão se aplica ao movimento de um sólido em relação à superfície de outro sólido, enquanto que a erosão se aplica ao movimento de um fluido em relação à superfície de um sólido.

Dependem da densidade e da estrutura dos grãos do material. A temperatura em que este material está trabalhando também exerce influência sobre esta propriedade. Estudos demonstram que em temperaturas entre 700°C e 900° C a resistência à abrasão diminui devido à formação de fases vítreas; já em temperaturas entre 900°C e 1000° C o material refratário apresenta novamente a resistência à abrasão até mesmo superior à resistência na temperatura ambiente, observando-se novamente a redução desta resistência em temperaturas acima de 1000°C (BUDNIKOV, 1964).

Para Duarte (2005) os materiais que apresentam maior resistência mecânica são os materiais com maior resistência à abrasão.

Frequentemente a dureza é proporcional à resistência à abrasão e à erosão da superfície do material e, conseqüentemente, a sua durabilidade.

c) Tenacidade

A tenacidade de um material representa sua capacidade de absorver energia até sua fratura (CALLISTER, 202).

Nos materiais cerâmicos em geral, devido às ligações iônicas e/ou covalentes, ordem à longa distância e planos de deslizamento independentes, esses materiais apresentam fragilidade com baixa tenacidade e ductilidade. Em muitos casos são adicionadas fibras de vidro para se aumentar a tenacidade e a resistência mecânica. A tenacidade em materiais cerâmicos refratários é importante para aumentar a resistência à degradação em serviço, aumentando sua tolerância a fissuras (BECHER, 1991).

Outra maneira de se aumentar a tenacidade é através da microestrutura do material, por meio da interação de uma fissura propagante com a microestrutura (LAWN, 1993).

Em muitos cerâmicos cristalinos as fissuras ocorrem nos contornos de grãos. Ganhos de tenacidade são obtidos resultantes do aumento do tamanho do grão, pois isso implica em aumentar a distância que as fissuras têm que percorrer até encontrarem uma ligação, o que conduz a um aumento de tenacidade (HARMER, CHAN, MILLER, 1992).

2.6.4 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos materiais cerâmicos refratários estão divididas no presente trabalho em: refratariedade, expansão e retração térmica e resistência ao choque térmico.

a) Refratariedade

A refratariedade é a capacidade que o material apresenta de resistir aos efeitos das altas temperaturas sem que atinja seu ponto de fusão (RAAD, 2005).

A norma NBR 6222 (1995) especifica os procedimentos para a medição da refratariedade dos materiais, através do Cone Pirométrico Equivalente (CPE), que consiste em avaliar o comportamento do refratário em relação ao amolecimento da amostra em alta temperatura. Uma amostra do material em forma de cone é aquecida a uma taxa pré-definida, em altas temperaturas esta amostra sofre amolecimento, e em função da viscosidade começa a escorrer do topo do cone em direção à base. A temperatura na qual o material começa a escorrer é considerada como ponto de amolecimento padrão do material ou a refratariedade do mesmo.

A Tabela 6 apresenta a refratariedade de alguns materiais, e a Tabela 7, o ponto de fusão de alguns compostos refratários.

TABELA 6 – Refratariedade de alguns materiais.

Material refratário	Refratariedade (°C)
Quartzito	1730-1750
Produtos de alta alumina	1780-2000
Produtos de Magnesita	Acima de 2300
Argila refratária	1580-1750
Caulim	1740-1770
Produtos semiácidos	1610-1710
Produtos de cromo-magnesita	Acima de 2000
Produtos de dolomita	Acima de 2000
Produtos de chamote	1610-1750

FONTE: Budnikov,1964 apud Raad (2005)

TABELA 7 – Pontos de fusão de alguns compostos refratários

Composto	Ponto de fusão (°C)	Composto	Ponto de fusão (°C)	Composto	Ponto de fusão (°C)
SiO ₂	1713	2CaO.SiO ₂	2130	Cr ₂ O ₃	2300
Al ₂ O ₃	2050	3CaO.SiO ₂	1930	Fe ₂ O ₃	1560
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1910	MgO.Al ₂ O ₃	2135	FeO.Fe ₂ O ₃	1538
MgO	2800	ZrO ₂	2715	MgO.Fe ₂ O ₃	1570
CaO	2570	ZrO ₂ .SiO ₂	2430	MgO.Cr ₂ O ₃	2330
MgO.CaO	2300	BeO	2610	FeO.Cr ₂ O ₃	2250
MgO.SiO ₂	1557	ThO	3050	SiC*	2700
2MgO.SiO ₂	1890	ThO ₂	1850	C*	3500

No carbeto de silício e no carbono ocorre sublimação na temperatura indicada, não há fusão.

Fonte: Budnikov,1964 apud Raad (2005)

A refratariedade depende da composição química do material, conforme pode se observar na Tabela 7, na qual os compostos com características refratárias apresentam elevados pontos de fusão.

b) Expansão e Retração Térmica

Os materiais refratários quando expostos a altas temperaturas ou resfriados sofrem variações de composição de suas fases, recristalizações e sinterizações. Esse fato provoca

variações no volume do material que podem afetar o comportamento do material durante os seu uso.

A expansão quando excessiva gera alterações na forma e na distribuição das tensões do material, enquanto que a retração pode gerar o colapso da estrutura e a desintegração prematura da mesma. As expansões ou retrações, quando ocorridas por tempo prolongado, podem gerar deformações permanentes na estrutura devido à formação de fases estáveis no material (BUDNIKOV, 1964).

Durante a queima do material no forno, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários, ocorre um processo de formação de fases líquidas no interior do material. O aumento de temperatura provoca a redução da viscosidade destas fases líquidas, facilitando o deslocamento para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram, resultando na diminuição do volume de poros e na retração da peça (Junior, 2009).

Segundo Alcântara (2008), um material muito plástico geralmente apresenta elevada retração. Geralmente uma plasticidade muito alta é uma propriedade indesejável, pois produz trincas ou empenamentos, podendo comprometer as peças na fase de secagem ou na queima.

Em geral os refratários aquecidos abaixo de sua temperatura de queima tendem a voltar à sua dimensão original. Esta propriedade é denominada expansão térmica reversível, pois durante o aquecimento no material não ocorre nenhuma alteração que já não tenha sofrido durante o processo de queima.

A propriedade de dilatação térmica reversível é determinada através da NBR 6637 (1995), caracterizada por um parâmetro denominado coeficiente de expansão térmica, válido para materiais que possuam expansão térmica aproximadamente linear.

Para Duarte (2005), durante o uso do refratário, pode haver variações adicionais em suas dimensões, geralmente pequenas mas permanentes, através da requeima desses materiais. Isso pode ocorrer por vários fatores, como o refratário não ter sido queimado por tempo suficiente ou não ter sido queimado em temperatura suficiente.

c) Resistência ao choque térmico

A resistência ao choque térmico é a propriedade que o material refratário possui de resistir às tensões internas geradas pelo aquecimento e resfriamento no material. Essas tensões

são responsáveis pelo surgimento de fissuras e trincas, interferindo na vida útil do material. Esta propriedade está relacionada com a condutividade térmica do material. Quanto maior a condutividade térmica, menor a tensão desenvolvida no sistema em função da homogeneidade da distribuição das tensões no sistema (QUINTELA et al., 2001 apud RAAD, 2005).

A determinação da resistência ao choque térmico é especificada pela NBR 13202 (1997) através da determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água.

d) Influência do Ciclo de Queima

O objetivo principal da queima é consolidar o formato definido pelo processo de conformação. Busca-se nas chamadas massas cerâmicas tradicionais uma composição química que, em elevadas temperaturas, parte da massa se transforme em um líquido viscoso e ocupe os espaços vazios entre as partículas refratárias, reduzindo a porosidade e aproximando as partículas. Conseqüentemente, esse fato causa a retração no material. Logo, as duas principais variações sofridas pelos corpos cerâmicos durante a queima são a diminuição da porosidade e a retração (MELCHIADES, QUINTEIRO E BOSCHI, 1996).

Essas propriedades podem ser analisadas pelas curvas de gresificação do material, que são a representação gráfica simultânea das variações de absorção de água e retração linear da peça, como a temperatura de queima. Ainda para os autores, se variarmos a composição da massa, as condições de processamento e/ou a temperatura de queima (ou a rampa de aquecimento) do forno, os resultados finais encontrados podem ser bastante diferentes. Dessa forma, a temperatura imposta nos fornos ao longo dos processos de queima desempenha um papel importante na qualidade final do material (NICOLAU, 2012).

Para Borgert (1999), além da temperatura de queima outros fatores relacionados ao ciclo de queima também influenciam no produto final, como a velocidade de queima, resfriamento e a atmosfera no interior do forno durante o processo.

Segundo Melchiades, Quinteiro e Boschi (1997), não há uma regra geral para as propriedades finais dos materiais e seu comportamento durante a queima. Para cada massa cerâmica é preciso avaliar seu comportamento durante a queima, estabelecer uma faixa de variação admissível e controlar as variáveis para que o produto final fique dentro dos limites desejados. As características finais dos produtos variam, mas de uma forma geral as mais

importantes são: as dimensões, a forma, a absorção de água, o tamanho médio e a distribuição do tamanho dos poros, resistência mecânica, expansão térmica e a cor de queima.

e) Fases Cristalinas após a Sinterização

Segundo Bergman e Bragança (2004), os materiais sinterizados têm suas propriedades influenciadas pelas fases vítrea e cristalina presentes, sendo as fases cristalinas, entre elas a mulita, preponderantes na resistência mecânica final e tenacidade das peças.

A mulita é uma fase cristalina encontrada após a sinterização em altas temperaturas na forma de um mineral silicato-aluminoso ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), onde a proporção estequiométrica corresponde a 71,8 % de Al_2O_3 e 28,2 % de SiO_2 .

É um importante constituinte dos materiais refratários, cerâmicas brancas e cerâmicas industriais. Pode ser obtida a partir de materiais que apresentem em sua composição óxidos de silício e óxido de alumínio, e as argilas e minerais são algumas das matérias primas utilizadas (da Silva et al., 2012).

No caso dos materiais cerâmicos é obtida por sinterização de materiais ricos em silicatos de alumínio (argilas caulínicas, cianita, andalusita e silimanita), que em temperaturas elevadas formam essa fase cristalina com a liberação da sílica, que reage com a alumina calcinada formando então a mulita (ABCERAM, 2013).

Dentre as propriedades mais importantes apresentadas pela mulita estão a elevada resistência mecânica, baixa condutividade térmica, baixa reatividade química, baixa expansão e a excelente resistência a altas temperaturas. Tecnicamente é importante em função de apresentar pequena variação de suas propriedades termomecânicas quando submetida a significativas variações de temperatura (Piccinini, Thim, Brunelli, 2006).

Magliano e Pandolfelli (2010) reportam que a mulita obtida pela sinterização da alumina e sílica em temperaturas elevadas, entre 1200 °C e 1600°C, é muito utilizada em materiais cerâmicos refratários em função de suas propriedades. A síntese da mulita pode ser feita com material já presente na matéria-prima ou com a adição do material pré-formado de fontes sílico-aluminosas. Nesse sentido, a utilização de sílicas e aluminas de alta reatividade favorece a formação de mulita (mulitização), reduzindo a temperatura de obtenção desta fase.

Por volta da temperatura de 1200°C ocorre a formação de cristobalita, devido à cristalização da sílica. Em temperaturas superiores, os picos de cristobalita vão reduzindo a

intensidade e vão surgindo os picos de mulita. Em temperaturas superiores a 1500°C os picos de cristobalita desaparecem completamente, enquanto que os picos de mulita têm sua intensidade aumentada.

Os resultados da pesquisa de Magliano e Pandolfeli (2010) demonstram que em baixas temperaturas a formação da mulita ocorre em pequenas quantidades, sendo predominante a formação de cristobalita. A mulitização em larga escala ocorre em temperaturas superiores a 1450°C. Porém, a temperatura em que ocorre a mulitização está relacionada também com a estequiometria entre a proporção de alumina e sílica, podendo variar de um material para outro, variando, assim, também a temperatura de obtenção da mulita.

Ainda segundo Magliano e Pandolfeli (2010), a mulita é formada a partir da interdifusão dos íons alumínio e silício. Durante a reação ocorre a formação de um líquido metaestável sílico-aluminoso que se enriquece gradativamente em íons alumínio à medida que a temperatura aumenta, até que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida, a nucleação ocorra e haja o crescimento dos grãos. No fim do processo é obtido um sólido contendo mulita e fase vítrea residual é obtida. Este produto final depende da temperatura de tratamento térmico, da reatividade dos agentes precursores e da proporção de sílica e alumina utilizadas. O autor sugere o uso de fontes de alta reatividade para a obtenção da mulita que proporcionem a mulitização em temperaturas cada vez mais baixas, reduzindo o custo de produção e antecipando assim a formação da mulita.

Nesta revisão bibliográfica observou-se que entre as propriedades mais importantes para a fabricação de materiais cerâmicos refratários estão a porosidade, resistência mecânica, dureza superficial e resistência ao choque térmico. O que vem ao encontro do que busca este trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma abaixo apresenta, esquematicamente, o procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho.

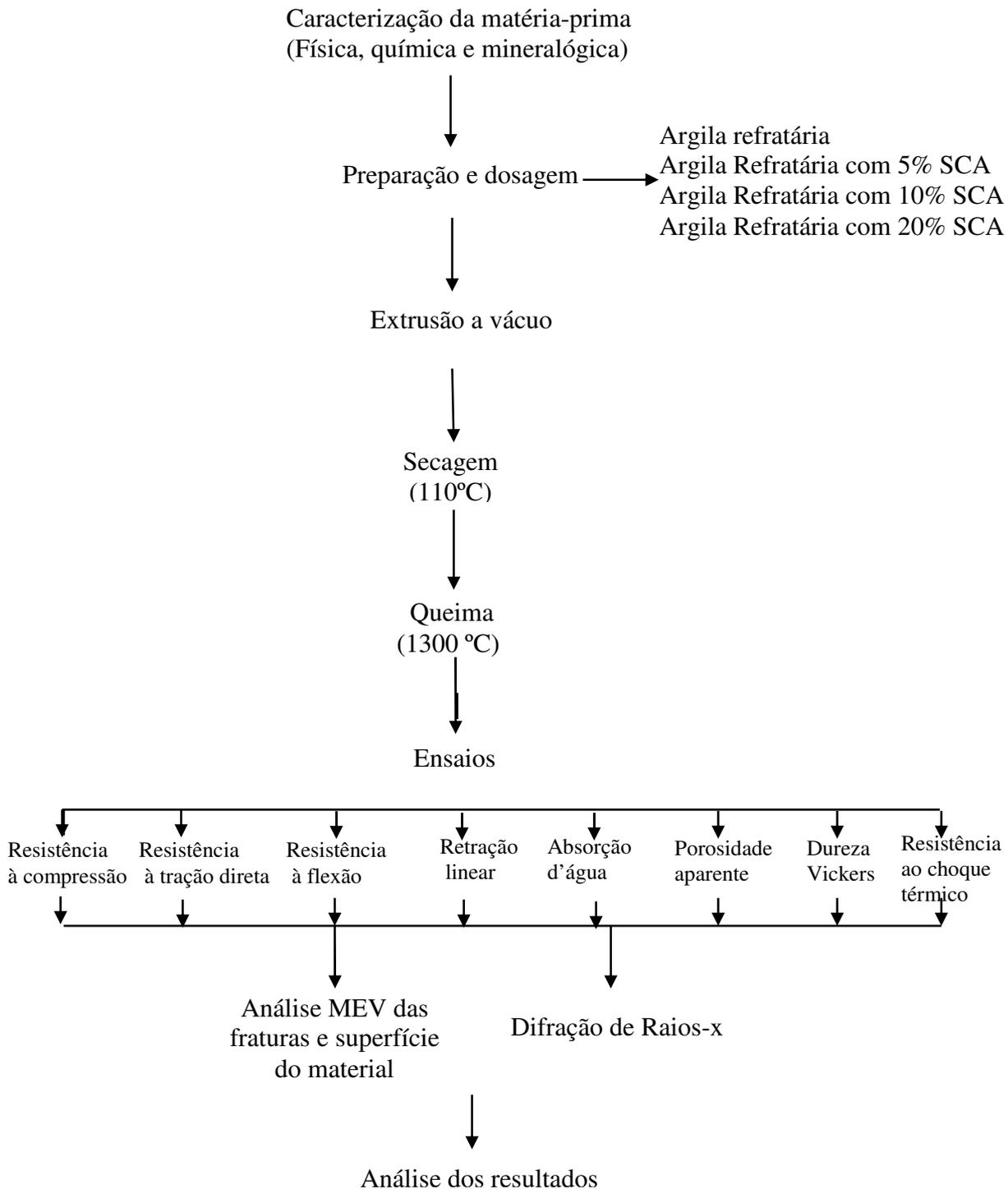


FIGURA 7 – Fluxograma do planejamento experimental

3.1 Obtenção e Caracterização da Matéria-Prima

Inicialmente foi obtida, junto à Geradora de Energia Elétrica de Alegrete Ltda (GEEA), a sílica produzida pelo processo de geração de energia através da queima da casca de arroz. Atualmente esse material é comercializado pelo Grupo Pilleco Nobre com o nome comercial de Sílica Nobre. Essa sílica é obtida através da combustão da casca de arroz em leito fluidizado e o processo de queima conta com um sistema de automação e controle de temperatura que permite a extração da sílica da casca de arroz com estrutura predominantemente amorfa.

A argila refratária utilizada na pesquisa é originária da região de Vargem Grande do Sul/SP, próxima ao sul de Minas Gerais, fornecida pela empresa Helager Indústria e Comércio Ltda. A argila antes de ser comercializada passa por um tratamento conforme a Figura 8.

Após a matéria-prima chegar da jazida, ela passa por um processo de lavagem para retirada de material orgânico, posteriormente é seca à temperatura de 350°C por um tempo de 12 horas em forno rotativo comum. Depois da secagem, passa por um processo de peneiramento onde as partículas que ficam retidas se destinam à moagem para desaglutinação e retornam ao peneiramento, para posteriormente serem embaladas.

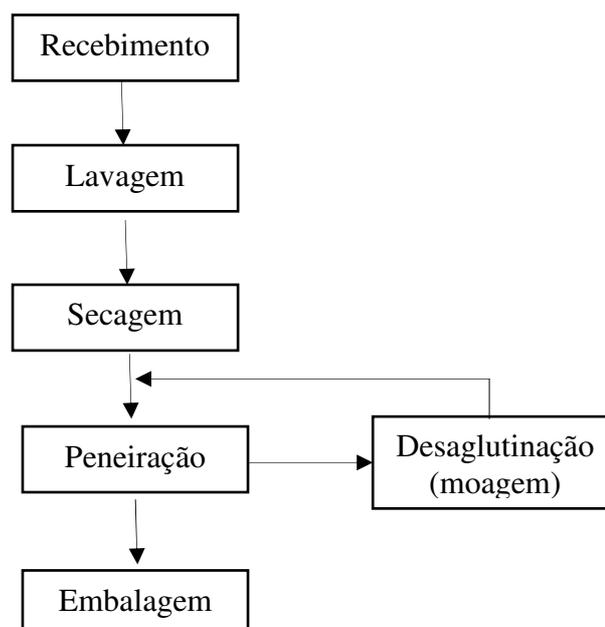


FIGURA 8 – Pré-tratamento da argila refratária utilizada na pesquisa

A Fig. 9 apresenta uma amostra da sílica da casca de arroz e da argila refratária utilizada no trabalho.



(a)

(b)

FIGURA 9 – Argila refratária e Sílica da casca de arroz: (a) argila refratária; (b) Sílica da casca de arroz (SCA)

3.1.1 Análise Química da Matéria-Prima

a) Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

As análises químicas da sílica e da argila refratária utilizadas foram realizadas pelo método de espectrometria de fluorescência de raios-X. O método baseia-se no fato de que a absorção dos raios-X pelo material provoca a excitação dos átomos e permite uma radiação secundária chamada fluorescência. Estes raios emitidos têm um comprimento de onda característico para cada material que constitui a amostra, na proporção dos elementos presentes.

b) Difração de Raios-X

Foi utilizado o método de difração de raios-X. Empregou-se para a análise da mineralogia das misturas antes e após a queima um Difrátômetro $\theta 2\theta$ marca Rigaku modelo Ultima IV com geometria Bragg Brentano, no laboratório de física do Campus de Bagé da Unipampa. Foram analisadas as amostras para a argila refratária sem substituição e com

substituição parcial por SCA. Também foi realizada a análise da SCA utilizada na pesquisa. A Figura 10 ilustra o equipamento utilizado para as difrações de raios-X.



FIGURA 10 - Difratômetro de raios-x

3.1.2 Análise Física da Matéria-Prima

a) Granulometria

Para a sílica foi realizado ensaio de granulometria a laser no laboratório de Física da Unipampa no Campus Bagé, com a intenção de se determinar o diâmetro das partículas. Para a argila refratária, o ensaio de granulometria foi realizado por peneiramento e sedimentação conforme a NBR 7181 (1984), no laboratório de solos da Unipampa. Não foi possível determinar a granulometria da argila refratária pela técnica a laser em função de a sua granulometria ser muito fina, o que dificultou a dispersão das partículas.

3.2 Preparação e Dosagem

Para se determinar os percentuais de sílica a serem substituídos na argila refratária, procurou-se inicialmente analisar o empacotamento entre a mistura granular, buscando a

otimização de misturas granulares secas em função da máxima compactidade. Para isso foi utilizado o simulador computacional MEC COPPE 1.0, desenvolvido pela UFRJ.

3.2.1 Apresentação do simulador computacional MEC COPPE 1.0

O programa MEC COPPE 1.0 foi desenvolvido utilizando o modelo de empacotamento compressível (MEC). Segundo Formagini (2005), o MEC “é um modelo que permite correlacionar o máximo empacotamento possível de materiais granulares secos, empilhando todos os seus grãos um a um, sem alterar a sua forma, com um procedimento físico de compactação dos grãos a partir de um protocolo de empacotamento de índice K.”.

Na guia de dados deve ser informado o “Padrão de classes”, que considera a entrada do padrão de classes das peneiras a serem utilizadas e as propriedades dos materiais, o que possibilita a entrada das propriedades dos materiais a serem utilizados como granulometria, massa específica e compactidade experimental.

A Figura 11 mostra o esboço de um exemplo de gráfico onde pode-se observar a análise da compactidade, em relação às frações volumétricas de cada matéria-prima.

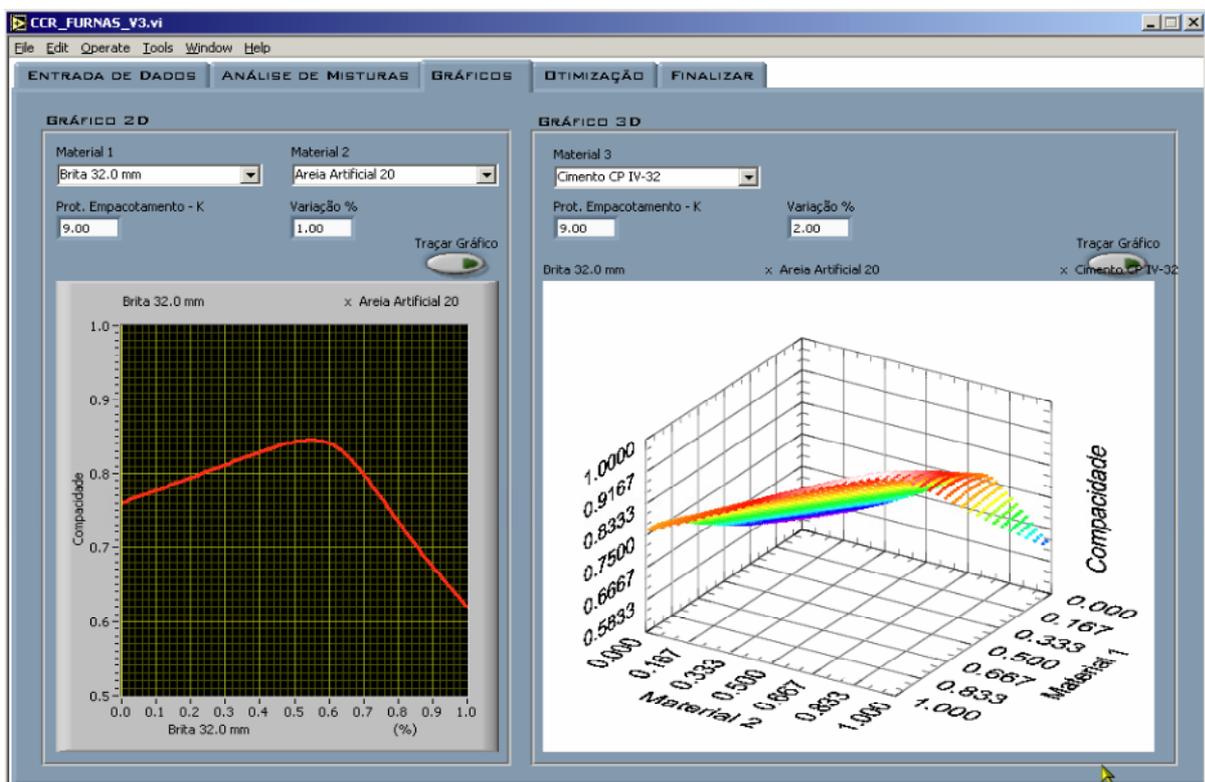


FIGURA 11 – Exemplo de gráficos *software* MEC COPPE 1.0
Fonte: Manual MEC COPPE 1.0

3.2.2 Determinação da compacidade entre a mistura granular – Ensaio de demanda d'água

Para a determinação da compacidade da argila refratária e da SCA foi utilizado o método da demanda d'água, utilizado para materiais com partículas de diâmetro menor que 100 μm , conforme proposto por De Larrard (1999). Esse ensaio tem por objetivo obter uma pasta com o máximo empacotamento das partículas, proporcionado pela adição progressiva de água à mistura, até que se atinja a condição de pasta saturada. O ensaio para determinação da compacidade da argila refratária foi realizado na COPPE/UFRJ utilizando-se:

- a) Batedeira industrial, conforme a Figura 12;
- b) Balança com precisão de 0,01 g;
- c) Pissete de capacidade para 500 mL;
- d) Espátula.



FIGURA 12 – Misturador de bancada utilizado para ensaio de demanda de água

Para a sílica da casca de arroz este ensaio foi realizado na UFSM/RS utilizando o mesmo método. O procedimento foi realizado adicionando-se água à matéria-prima em estado seco, até que se formasse uma pasta homogênea. Esta massa de água necessária para passar o material em estado seco até atingir a forma homogênea é a demanda d'água do material. Sendo esta a quantidade de água necessária para preencher os poros do material granular seco adicionada de um pequeno volume excedente entre os grãos, que permite a fluidez do material granular.

Até ocorrer o empacotamento do material granular, este passa por diferentes fases, influenciadas fortemente pelas forças de superfícies e intermoleculares, como: forças de Van

der Walls, eletrostáticas e pontes líquidas, cuja força originada do campo gravitacional depende do tamanho das partículas.

A primeira fase do empacotamento corresponde ao material no estado seco, mostrado nas Figuras 13(a) e 14(a). Conforme se adiciona água à mistura, inicia-se o estado denominado pendular, Figuras 13(b) e 14(b), onde a água se condensa entre os contatos dos grãos e se inicia a formação de pontes líquidas entre os grãos. O número de pontes líquidas aumenta à medida que se adiciona água à mistura e a tensão superficial tende a unir os grãos. O material segue nesta fase até o instante em que as superfícies de todos os grãos são molhadas por completo pela água, que é marcada pela presença de bolhas de ar no interior da mistura. Esta fase é denominada funicular, mostrada nas Figuras 13(c) e 14(c) abaixo. A quarta e última fase, denominada de estado capilar, ocorre quando há a saturação da mistura, quando os vazios são totalmente preenchidos pela água. A partir deste estágio um pequeno incremento de água irá tornar a mistura mais fluida, diminuindo a compacidade. O ponto determinante como demanda d'água do material encontra-se no início do estado capilar, mostrado nas Figuras 13 (d) e 14(d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 13 – Fase de empacotamento das partículas – Determinação da compacidade da sílica da casca de arroz através do ensaio de demanda d'água. (a) estado seco; (b) estado pendular; (c) estado funicular; (d) estado de demanda d'água.

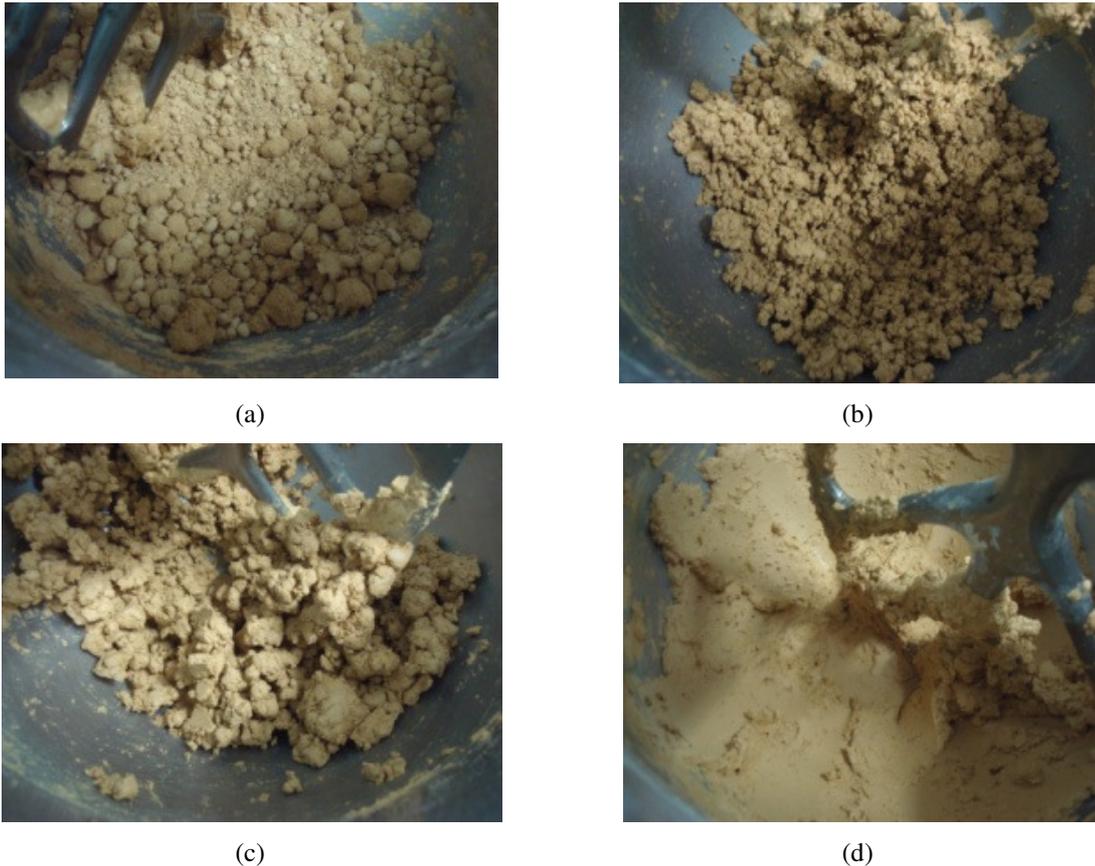


Figura 14 – Fase de empacotamento das partículas – Determinação da compacidade da argila refratária através do ensaio de demanda d’água. (a) estado seco; (b) estado pendular; (c) estado funicular; (d) estado de demanda d’água.

O teor de água da mistura é dado pela equação (1):

$$a_m = \frac{M_{\text{água}}}{M_s} \quad (1)$$

Onde:

a_m = Teor de água da mistura

$M_{\text{água}}$ = Massa de água adicionada a mistura

M_s = Massa da mistura no estado seco

Após a determinação do teor de água correspondente à demanda d’água, a compacidade do material foi determinada através da equação (2) :

$$C = \frac{1}{1 + m_{e_1} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_1}} \quad (2)$$

Onde:

m_{e_1} = massa específica do material 1 (g/cm³)

m_{e_2} = massa específica do material 2 (g/cm³)

M_1 = massa do material 1 (g/cm³)

M_2 = massa do material 2 (g/cm³)

M_{H_2O} = massa de água ao atingir o ponto de saturação (g)

3.2.3 Determinação dos Índices de Plasticidade (IP)

Os ensaios para determinação do limite de plasticidade e do limite de liquidez foram realizados segundo a NBR 7180 (1984) e NBR 6459 (1984) respectivamente. Através desses ensaios foi determinado o índice de plasticidade da argila refratária utilizada e para as misturas com diferentes percentuais de sílica da casca de arroz.

O limite de liquidez, o limite de plasticidade e o índice de plasticidade (Limites de Atterberg) são propriedades tecnológicas importantes para a utilização de argilas no processo industrial para a fabricação de materiais cerâmicos.

A relevância desses parâmetros está na importância da plasticidade na conformação do material por extrusão.

Sabe-se que a sílica altera a plasticidade do material. Logo, a determinação desses parâmetros é de extrema importância para avaliar os efeitos dos diferentes percentuais de sílica da casca de arroz a serem utilizados.

O ensaio para determinação do índice de plasticidade iniciou-se rolando, sobre a face esmerilhada da placa, uma amostra de solo com um teor de umidade inicial próximo do limite de liquidez, até que duas condições fossem simultaneamente alcançadas.

A primeira condição é que o rolinho feito com a argila refratária tivesse um diâmetro igual ao do cilindro de referência de 3 mm e um comprimento de 10 cm.

A segunda condição foi observar o surgimento de fissuras nesta amostra. O teor de umidade do rolinho, nesta condição, representa o limite de plasticidade da argila, determinado através da equação (3):

$$LP = \frac{\text{massa úmida} - \text{massa seca}}{\text{massa seca}} \times 100 \quad (3)$$

Esta é a quantidade de líquido presente no material onde se inicia a consistência plástica do material e conseqüentemente a capacidade de moldagem por extrusão.

O limite de liquidez foi determinado obtendo-se cinco pares de valores de umidade diferentes *versus* número de golpes situados, estes últimos, entre 5 e 38. Os dados foram representados graficamente e traçada a reta que melhor se ajustou os pontos. A umidade correspondente à projeção de 25 golpes sobre a reta traçada foi considerada o limite de liquidez.

Sendo esta a quantidade de água no material onde termina a fase plástica do material e o mesmo passa a se comportar como um líquido.

O índice de plasticidade foi apresentado como o intervalo de umidade em que o material demonstra consistência plástica, calculado por:

$$IP = LL - LP \quad (4)$$

Onde:

IP = Índice de plasticidade

LL = Limite de liquidez

LP = Limite de plasticidade

A Figura 15 mostra os equipamentos utilizados nos ensaios para a determinação dos Índices de plasticidade (IP).



FIGURA 15 – Equipamentos para determinação dos Limites de Atterberg – limite de liquidez, limite de plasticidade e Índice de plasticidade

3.3 Produção das amostras cerâmicas refratárias

A moldagem das amostras cerâmicas refratárias consistiu em três etapas: a preparação das argilas para extrusão, a extrusão dos corpos de prova e a secagem.

3.3.1 Preparação das argilas para extrusão

Toda a matéria-prima foi previamente seca em estufa na temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 24 horas antes de ser homogeneizada e posteriormente acondicionada em recipientes plásticos vedados.

Com a umidade inicial controlada, foi realizada a incorporação de água em quantidades previamente estipuladas. Inicialmente foi utilizado o percentual de 24% em peso. Esse valor foi adotado baseado em experimentação prévia através dos índices de plasticidade, contudo o material não apresentou plasticidade adequada para conformação na extrusora. A água foi adicionada continuamente até se chegar ao valor de 35%, que proporcionou a plasticidade adequada para a extrusão.

A incorporação de água foi realizada utilizando-se um borrifador em uma espátula para revolver o material. O material foi misturado até que se obteve um material homogêneo.

Posteriormente as matérias-primas foram acondicionadas em recipientes plásticos por mais de 24 horas para assegurar a homogeneização da umidade no material. Após as 24 horas o material foi considerado pronto para extrusão.

3.3.2 Extrusão dos corpos de prova – extrusão e secagem

O equipamento utilizado para extrusão dos corpos de prova foi uma extrusora de miniaturas marca Verdés, do laboratório de solos da URCAMP, em Bagé/RS, com capacidade volumétrica de 20 m³/h e corpo em ferro fundido, conforme a Figura 16. O equipamento possui bomba de vácuo de 1,5 CV e potência instalada de 4 CV, pressão de trabalho de 28 Kg/cm³ e produção volumétrica de 0,14 m³/h.



FIGURA 16 – Extrusora de laboratório utilizada para moldagem dos corpos de prova

Previamente à extrusão, foi coletada uma amostra do material a ser conformado e imediatamente pesada e seca para a determinação da umidade real no processamento.

Durante a extrusão, o material foi submetido à etapa de corte manual. Utilizou-se um gabarito para padronizar as dimensões finais dos corpos de prova para as seguintes dimensões:

Largura inicial: 3,13 cm

Espessura inicial: 2,14 cm

Comprimento inicial: 10,0 cm

Após o corte, os corpos de prova foram identificados, pesados e medidos. Os mesmos foram acondicionados sobre panos úmidos e cobertos para evitar a perda de umidade acelerada, o que poderia causar defeitos e imperfeições como o encanoamento das peças (Figura 17). Para cada uma dos traços estudados foram extrudados aproximadamente 50 corpos de prova.

O processo inicial de secagem levou 20 dias para eliminar a água proveniente da preparação da massa, de forma lenta e gradual, e assim evitar tensões e defeitos nas peças. Durante o processo inicial de secagem os corpos de prova foram pesados e medidos a cada 3 dias, para controlar a perda de umidade e a retração dos mesmos.

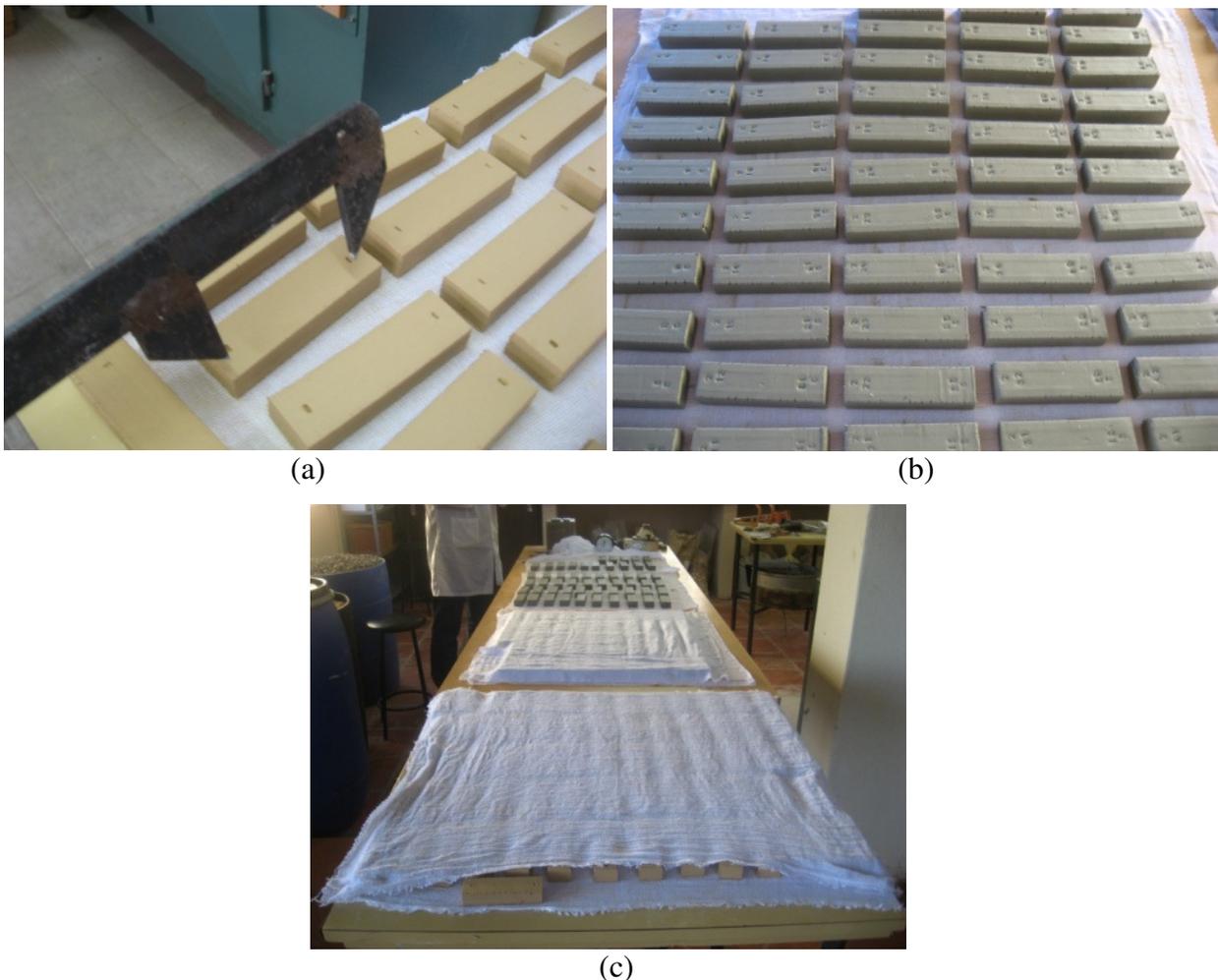


FIGURA 17 – Identificação e secagem dos corpos de prova: (a) marcação para medida de retração; (b) identificação; (c) secagem inicial.

Após a secagem inicial, o material foi colocado em estufa na temperatura de $105 \pm 10^\circ \text{C}$ pelo período de 24 horas (Figura 18).



FIGURA 18 – Material seco em estufa

3.3.3 Queima

Após a secagem os corpos de prova receberam tratamento térmico em temperatura similar à queima de refratários comerciais.

A temperatura de queima de 1300°C foi adotada com base na bibliografia que sugere o uso desta temperatura para se obter menor porosidade e maior módulo de ruptura, assim como elevado grau de multização no material. Em temperaturas mais elevadas Bergmann e Bragança (2004) reportam a ocorrência do aumento de porosidade e do diâmetro dos poros em função da liberação de gases resultantes da precipitação e dissolução de fases cristalinas. O forno utilizado foi um forno simulador de queima cerâmica da marca INTI, com capacidade de aquecimento até 1400°C .

Utilizou-se uma rampa de aquecimento com três patamares, conforme mostrado na Figura 19, baseado na pesquisa realizada por Pereira et al (2002). No primeiro patamar foi utilizada uma taxa de aquecimento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 150°C , onde a amostra permaneceu por 10 min para eliminação da umidade superficial. Após, foi utilizada a taxa de aquecimento de $3^\circ \text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 500°C onde permaneceu por 10 minutos para eliminação dos gases originados da combustão e reações químicas do material. Posteriormente foi utilizada a taxa de aquecimento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1300°C , permanecendo nesse patamar por 30 minutos. O resfriamento foi feito de forma natural dentro do forno, após o seu desligamento.

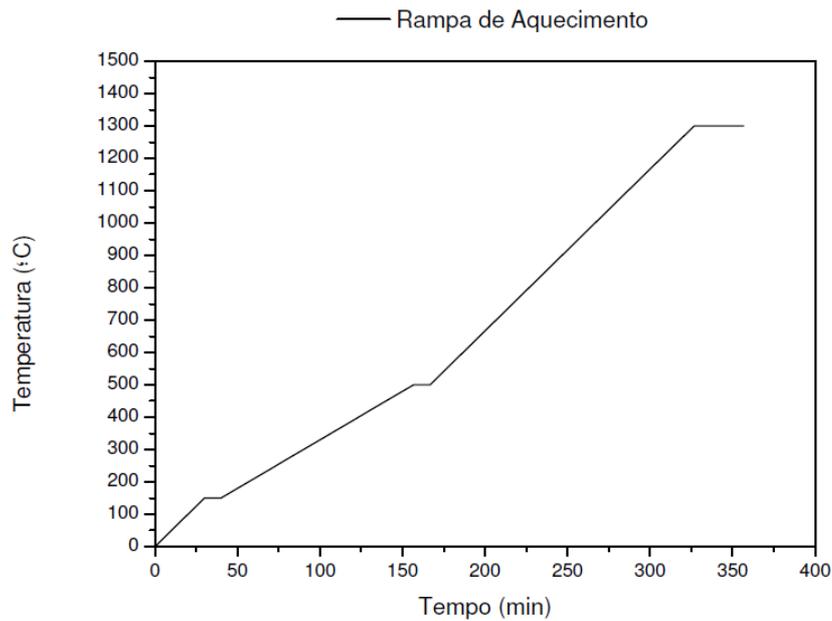


FIGURA 19 – Ciclo térmico utilizado

A rampa de aquecimento foi adotada após testes preliminares que indicaram a rampa que apresentou melhores resultados quanto à superfície, resistência e deformação dos corpos de prova.

Durante o processo de queima foi constatado que não houve variação maior que 1°C entre a temperatura programada para a rampa de aquecimento e a temperatura real no forno, conforme mostrado na Figura 20. A linha vermelha ilustra a temperatura real, enquanto que a linha azul representa a temperatura programada.

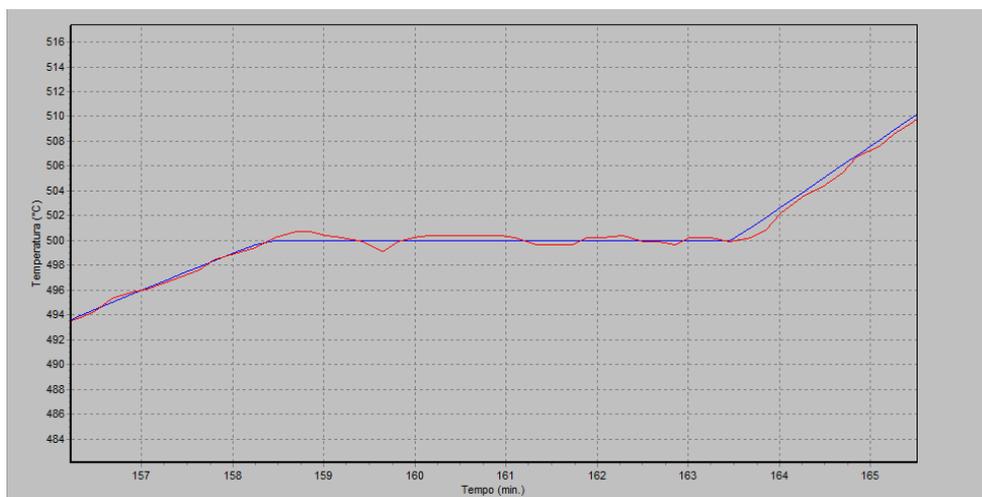


Fig. 20 – Trecho da rampa de aquecimento durante a queima

3.4 Análise física das amostras

Posteriormente à queima das amostras, os corpos de prova foram analisados quanto à absorção de água, porosidade aparente, densidade e retração linear.

3.4.1 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado conforme orientações da NBR 6220 (2011), onde a capacidade de absorção de água está relacionada com a quantidade de água em porcentagem que o corpo absorve após a queima, de acordo com a equação (5).

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s) \times 100}{P_s} \quad (5)$$

Onde:

AA = Absorção de água (em %)

P_u = peso do corpo de prova saturado (em g)

P_s = peso do corpo de prova seco (em g)

3.4.2 Porosidade Aparente

O ensaio de porosidade aparente foi realizado obedecendo a orientações da NBR 6220 (2011); os resultados apresentam o volume de poros abertos do corpo de prova em relação ao seu volume total.

A porosidade aparente é determinada através da equação (6):

$$PA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

PA = Porosidade aparente (em %)

Pu = peso do corpo de prova saturado (em g)

Ps = peso do corpo de prova seco (em g)

Pi = peso do corpo de prova imerso em água(em g)

3.4.3 Densidade de Massa Aparente

A densidade de massa aparente é expressa pelo quociente do peso do corpo de prova seco (em g) pelo seu volume aparente (em cm³). Também foi determinada pela NBR 6220 (2011) através da equação (7) :

$$D.M.A = \frac{P_s}{v.a.} \quad (7)$$

Onde:

D.M.A = Densidade de Massa aparente (g/cm³)

Ps = Peso do corpo de prova seco (em g)

v.a. = Volume aparente (em cm³)

Para a realização dos ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade de massa aparente foram utilizados um equipamento de banho-maria com termostato digital, balança com precisão de 0.01g, estufa para secagem do material e balança hidrostática, conforme ilustra a Figura 21.



(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 21 – Equipamentos utilizados para ensaio de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente. (a) Equipamento de banho-maria (b) Balança Hidrostática (c) balança (d) estufa

3.4.4 Retração Linear de queima

Após a secagem e a queima das amostras, suas dimensões foram medidas para verificar a retração térmica linear nestas fases do processo, utilizando-se um paquímetro digital com resolução de 0,05 mm. A retração linear de queima foi calculada através da seguinte equação:

$$RLQ(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

RLQ = Retração Linear de queima (%)

Co = Comprimento inicial (cm)

Cf = Comprimento final (cm)

Para cada análise a retração linear foi determinada através da média aritmética dos valores de dez corpos de prova.

3.4.5 Temperatura de Fusão estimada

A estimativa da temperatura de fusão da massa cerâmica foi obtida através da equação de Schuen, segundo Santos (2007) e Couvignou (2007), para verificar se o percentual de substituição de argila por SCA não compromete o uso do material como refratário devido à diminuição do seu ponto de fusão.

A equação 9 representa a equação de Schuen.

$$T_{\text{fusão}} \approx (360 + \%Al_2O_3 - RO)/0,228 \quad (9)$$

Onde:

T = Temperatura de fusão aproximada (em ° C)

$\%Al_2O_3$ = Percentual de alumina presente no material

RO = Somatório dos percentuais dos óxidos presentes na composição do material (SiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, TiO₂, MnO e CuO)

Para a obtenção da composição química das misturas com 5%, 10% e 20% de substituição de argila por SCA, foi utilizado um analisador portátil por Fluorescência de raios-X (XRF) marca Olympus modelo Delta Professional.

3.5 Ensaios Mecânicos e Termomecânicos

No presente trabalho os ensaios mecânicos foram divididos em: resistência à compressão, à tração direta, à flexão, tenacidade à tração direta e dureza superficial. O ensaio termomecânico realizado foi o ensaio de resistência ao choque térmico.

3.5.1 Resistência à Compressão

Este ensaio foi realizado seguindo as orientações da NBR 6224 (2001). A resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA) foi determinada através da equação 10.

$$\sigma_c = \frac{P}{A} \quad (10)$$

Onde:

σ_c = Resistência à compressão à temperatura ambiente (em MPa)

P = carga atingida no momento da ruptura (em N)

A = Seção transversal do corpo de prova (em mm²)

Para a realização do ensaio utilizou-se uma prensa da marca Emic com capacidade de carga de 200 KN, conforme a Figura 22. O ensaio foi instrumentalizado com LVDT marca HBM modelo WA-10 e sistema de aquisição de dados HBM *spider* para a leitura do deslocamento em função da carga aplicada.

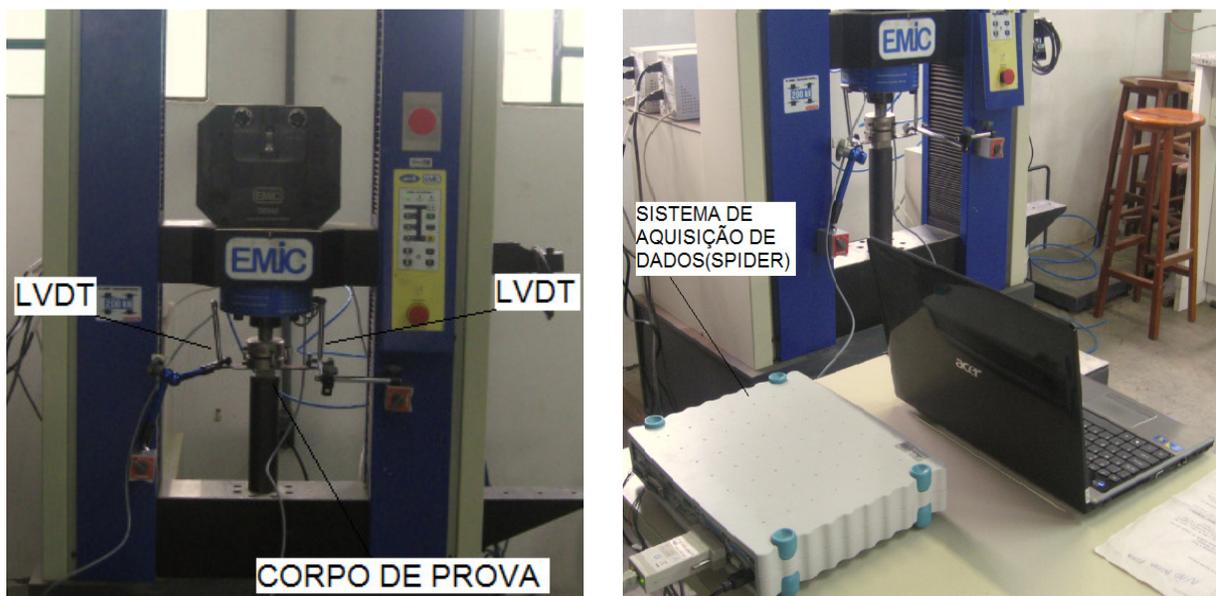


FIGURA 22 – Instrumentação do ensaio de resistência à compressão

O ensaio foi realizado em triplicata. As dimensões dos corpos de prova utilizados para este ensaio estão apresentadas na Figura 23.

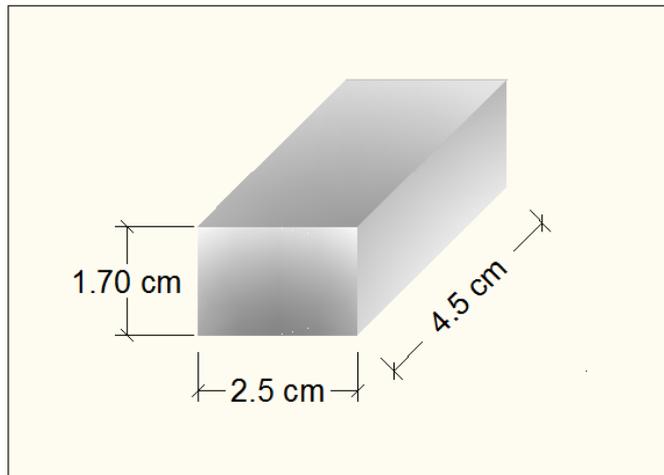


FIGURA 23 – Dimensões de corpo de prova para ensaio à compressão

Os corpos de prova foram previamente capeados nas duas faces para o nivelamento da superfície, evitando assim o rompimento da amostra por cisalhamento, causada por eventuais irregularidades na superfície.

3.5.2 Resistência à Flexão em três pontos

A resistência à flexão foi analisada por testes de flexão a três pontos, seguindo orientações da NBR 5014 (2012) e determinada pela equação 12.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2ah^2} \quad (11)$$

Onde:

σ_f = Resistência à flexão a três pontos (em MPa)

P = Carga atingida no momento da ruptura (em N)

L = Distância entre os apoios (em mm)

a = Largura do corpo de prova (em mm)

h = Altura do corpo de prova (em mm)

O ensaio foi realizado utilizando-se uma máquina de ensaio universal marca Shimadzu, com capacidade de carga de 5 KN, conforme a Figura 24.



FIGURA 24 – Ensaio de resistência à flexão em três pontos: (a) Equipamento utilizado (b) Corpo de prova sendo ensaiado

Para a determinação da resistência à flexão foram utilizados os resultados de três corpos de prova para cada mistura. A Figura 25 ilustra as dimensões dos corpos de prova utilizados para o ensaio de flexão em três pontos.

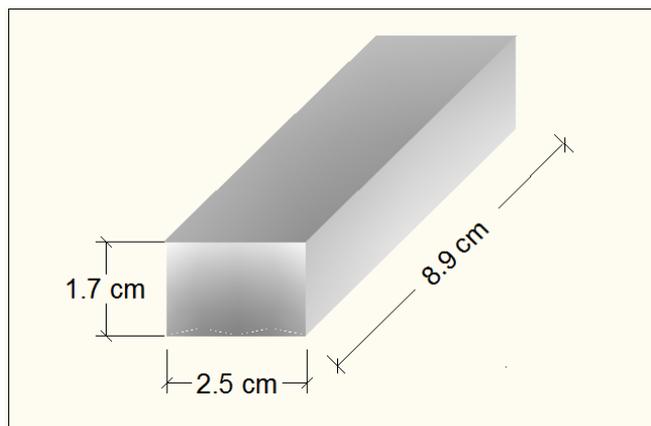


FIGURA 25 – Dimensões dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à flexão em três pontos

Posteriormente ao ensaio de flexão, foi realizada com as amostras do ensaio a preparação com metalização para a análise dos mecanismos de fratura e da microestrutura dos corpos de prova, através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), no Laboratório da

Unipampa, Campus Alegrete. As amostras foram metalizadas com ouro no laboratório do PPGE3M da UFRGS.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO MA10 Marca Zeis, do Laboratório de Microscopia da Unipampa, com análise química pontual por sistema de energia dispersa em espectroscopia de raios-x (EDS), conforme a Figura 26.



(a)

(b)

FIGURA 26 – Ensaio de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV): (a) Equipamento utilizado; (b) Amostra no interior do equipamento

3.5.3 Resistência à Tração direta

A resistência à tração direta foi determinada utilizando-se o mesmo equipamento empregado para o ensaio de resistência à compressão e apresentado na Figura 22.

Como não há normativa brasileira vigente para este ensaio foi adaptado o ensaio de resistência à tração direta realizado em concreto, elaborado por Marangon (2011).

Os corpos de prova para este ensaio foram instrumentados com *Strain Gages* de 30mm, uniaxial, e sistema de aquisição de dados HBM *spider* para a leitura da deformação real em função da carga aplicada até a ruptura. A Figura 27 mostra esta instrumentação.



FIGURA 27 – Instrumentação do ensaio de resistência à tração direta: (a) *Strain gage* colado no corpo de prova (b) Corpo de prova sendo tracionado.

Foi produzido um acessório para prender o corpo de prova na garra pneumática do equipamento, o qual pode ser visualizado na Figura 28(b).



FIGURA 28 – Ensaio de resistência direta à tração: (a) Equipamento utilizado (b) Acessório de fixação do corpo de prova à garra pneumática.

As dimensões dos corpos de prova utilizados para este ensaio foram as mesmas dos corpos de prova empregados para o ensaio de flexão em três pontos.

A velocidade adotada para este ensaio foi de 0,1 mm/min. O ensaio se realizou em triplicata para cada mistura.

3.5.4 Tenacidade à Tração Direta

A tenacidade à tração direta foi calculada através da área sob a curva tensão x deformação da origem, até o ponto de ruptura em que a tensão representa a carga máxima.

Foram calculados valores de tenacidade (área sob a curva tensão x deformação) para as diferentes misturas utilizadas.

A tenacidade à tração direta foi obtida por meio da equação (12):

$$T = \frac{A}{b.h} \quad (12)$$

Onde:

A = Área sob a curva

T = Tenacidade até a deformação máxima (KJ/m²)

b = largura da seção transversal da amostra

h = altura da seção transversal da amostra

3.5.5 Choque térmico

Este ensaio foi realizado seguindo as especificações da NBR 13202 (1997).

Para o aquecimento dos corpos de prova até a temperatura de 1200 °C foi utilizado o mesmo forno adotado para a queima. Para cada ciclo os corpos de prova permaneceram na temperatura de 1200°C por 10 minutos, sendo imediatamente removidos e lançados na água em tanque, onde permaneceram por 5 minutos. Após, foram removidos e, depois de 5 minutos na temperatura ambiente, foram levados novamente ao forno para um novo ciclo.

A Figura 29 ilustra o procedimento realizado.

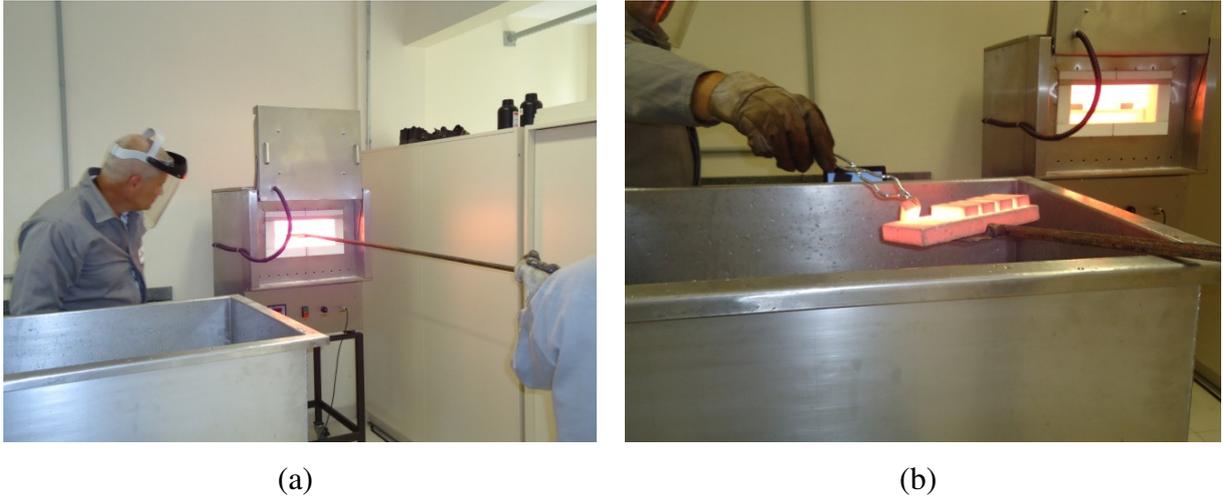


FIGURA 29 – Ensaio de Resistência ao choque térmico. (a) Material sendo retirado do forno; (b) material sendo colocado no tanque de resfriamento com água.

A resistência ao choque térmico foi determinada através da equação (13):

$$r.c.t = A/B \quad (13)$$

Onde:

A é o número do ciclo onde surgiu a primeira trinca;

B é o número do ciclo onde ocorreu a ruptura total do corpo de prova.

3.5.6 Dureza

Para cada amostra foram realizadas três indentações. A escala utilizada foi a escala Vickers, uma vez que foi a única escala que alcançou os valores de dureza do material testado.

Nessa escala, a determinação da dureza está baseada nas dimensões da impressão causada na superfície do material pela carga aplicada pelo penetrador de diamante de formato piramidal e seção quadrada, conforme ilustrado na Figura 30.

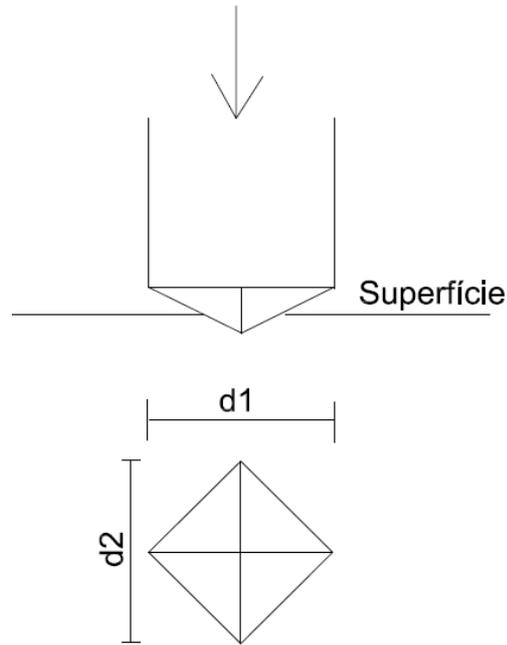


FIGURA 30 – Técnica de medição de dureza de superfície - Escala Vickers

A dureza da superfície do material é calculada através da equação 14:

$$H_v = \frac{2P \operatorname{sen} \Theta / 2}{d^2} \quad (14)$$

Onde:

H_v = Dureza Vickers (GPa)

P = carga aplicada (kg)

Θ = ângulo de inclinação do penetrador

d = comprimento médio da diagonal da impressão

Antes das medições as amostras foram embutidas em baquelite, utilizando-se uma embutidora Fortel, modelo EF 30, conforme mostra a Figura 31(a). Para a realização da medição da dureza foi utilizado um microdurômetro da marca Buehler modelo Micromet 6010, com carga de indentação de 1 kg, como mostra a Figura 31(b).

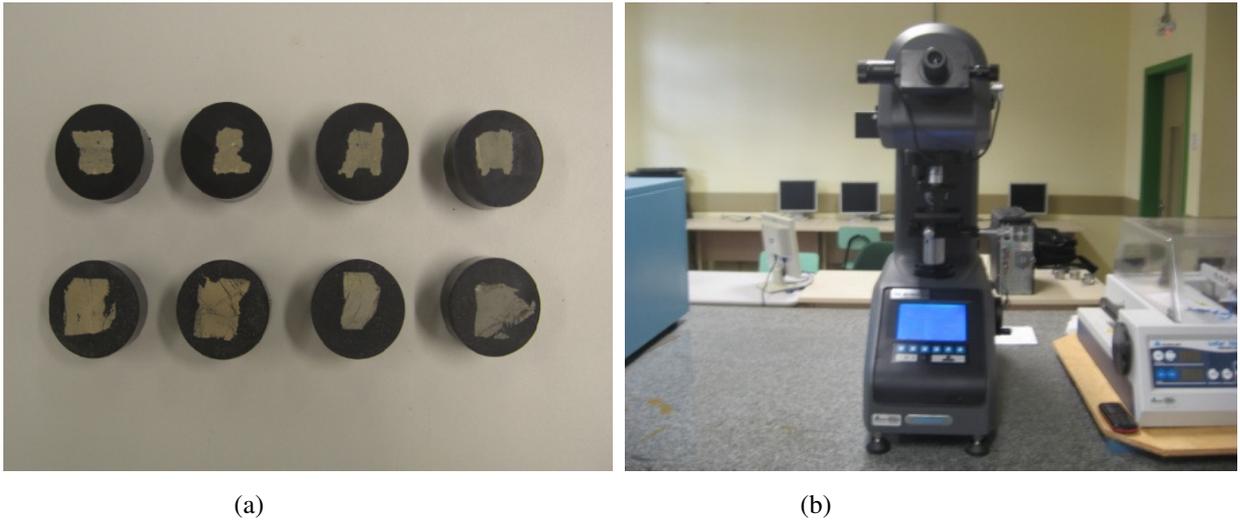


FIGURA 31 – Ensaio de dureza superficial. (a) Corpos de prova embutidos (b) Microdurômetro

4. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados, os resultados obtidos através dos ensaios realizados nos corpos de prova das diferentes misturas utilizadas.

As amostragens foram realizadas em triplicata para cada ensaio.

4.1 Análise química da Matéria-Prima

Nesta seção são demonstrados os resultados da análise química e mineralógica da argila refratária e da SCA.

4.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

O resultado da composição química das matérias-primas utilizadas é apresentado na Tabela 8. Observa-se que, segundo a classificação da NBR 10237, quanto à composição química, a argila refratária utilizada no presente trabalho é uma argila sílico-aluminosa classe SA-4, em função do seu teor de alumina encontrado.

Tabela 8 – Composição química das matérias-primas utilizadas

SCA		Argila refratária	
Elemento	(%)	Elemento	(%)
SiO ₂	91,48	SiO ₂	57,83
CaO	0,36	CaO	0,13
MgO	0,32	MgO	0,36
Fe ₂ O ₃	0,05	Fe ₂ O ₃	2,25
Al ₂ O ₃	ND	Al ₂ O ₃	27,52
Na ₂ O	0,04	Na ₂ O	<0,001
K ₂ O	1,40	K ₂ O	1,87
TiO ₂	0,003	TiO ₂	0,38
MnO	0,32	MnO	<0,01
SO ₃	0,15		
P ₂ O ₅	0,45		
Perda ao fogo	3,50	Perda ao fogo	8,63

4.1.2 Difração de Raios-X

A Figura 32 apresenta o espectro de difração para a SCA indicando uma estrutura predominantemente amorfa.

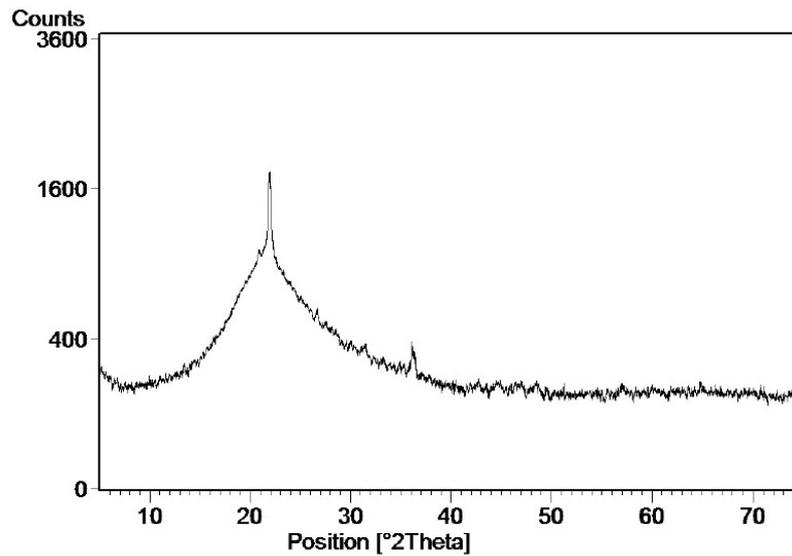


FIGURA 32 – Difração de raios-X da SCA

Esta estrutura deve-se ao fato de o método de produção utilizar a queima da casca de arroz com temperatura controlada.

A Figura 33 ilustra os resultados da difração de raios-X para as argilas refratárias antes da queima com e sem substituição pela SCA.

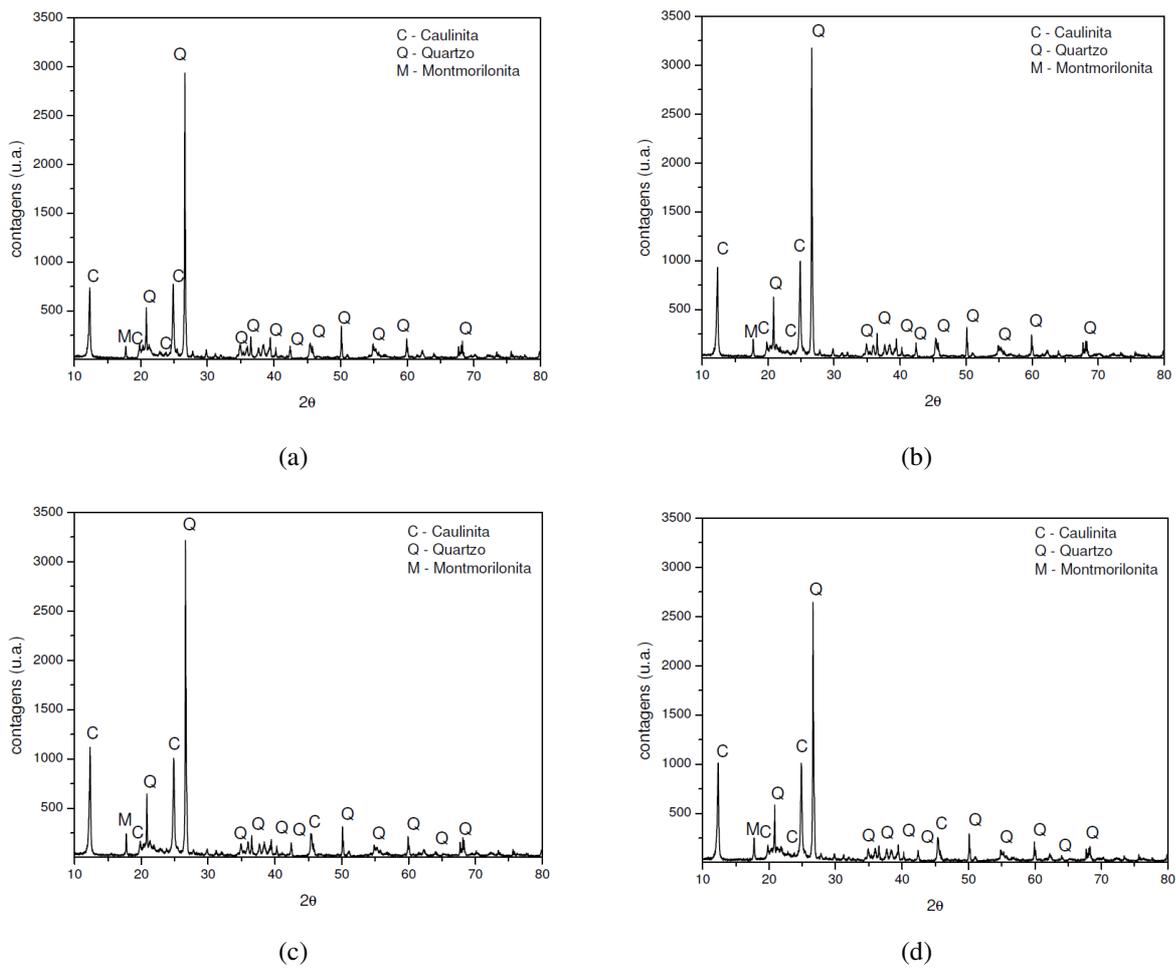


FIGURA 33 – Difrações de raios-x antes da queima. (a) Argila refratária; (b) Argila refratária com 5% de SCA; (c) Argila refratária com 10% de SCA; (d) Argila refratária com 20% de SCA.

Para as amostras da argila refratária com e sem adições de SCA antes da queima, o material apresentou basicamente a composição de quartzo e caulinita, exibindo um pico de montmorillonita provavelmente resultante dos elementos químicos como Ca, Na, Al e Mg presentes na composição química do material, os quais formam este silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratados na forma de $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$.

4.2 Análise física da matéria-prima

Esta seção traz a caracterização física da argila refratária e da SCA, através da granulometria.

4.2.1 Granulometria

A Figura 34 apresenta as curvas granulométricas da argila refratária e da SCA utilizadas.

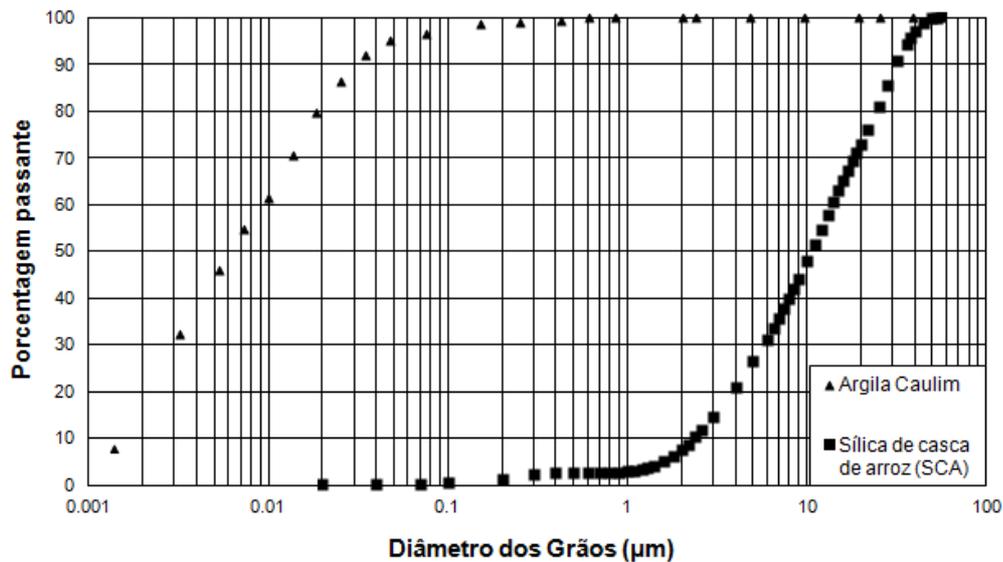


FIGURA 34 – Curva Granulométrica da Sílica da casca de arroz e da argila refratária

A SCA apresentou um diâmetro médio das partículas de 13,53 µm, sendo de uma granulometria maior que a argila refratária, a qual apresentou um diâmetro médio de aproximadamente 0,01 µm, conforme pode se observar na Figura 34. A argila refratária se mostrou bastante fina, com uma composição granulométrica de: 19% de argila, 77% de silte, 3% de areia fina e 1% de areia média. Essa composição granulométrica foi obtida através do ensaio de sedimentação realizado.

4.2.2 Temperatura de fusão estimada

Utilizando-se os resultados dos ensaios de fluorescência de raios-x foram calculados os valores dos coeficientes de Schuen para as massas cerâmicas, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 – Coeficientes de Schuen (°C)

Óxidos presentes	Material			
	Argila refratária	Argila Refratária+5% sílica	Argila Refratária+10% sílica	Argila Refratária+20% sílica
Al₂O₃	27,52	27.65	27.35	26.93
SiO₂	57,83	60.32	60.32	63.44
Fe₂O₃	2,25	2.98	2.77	2.32
K₂O	1,87	1.76	2.6	1.14
TiO₂	0,38	0.36	0.38	0.35
MgO	0,36	0.35	0.37	0.34
MnO	0,01	0.04	0.06	0.02
CaO	0,13	0.1	0.1	0.11
Na₂O	0,001	0.001	0.001	0.001
RO	62,70	65.811	66.891	67.721
Temperatura de fusão aproximada	1.424,65	1411.575	1405.522	1400.039

Observa-se que a substituição da argila refratária pela SCA baixou o ponto de fusão do material. Para o teor de 20% de substituição, estima-se que o ponto de fusão baixou aproximadamente 24°C. Não comprometendo, contudo, o seu uso como refratário, devido ao seu elevado ponto de fusão.

4.3 Fabricação das amostras

Esta seção mostra a determinação da compacidade da mistura granular entre a argila refratária e a SCA utilizando-se o *software* MEC COPPE 1.0, assim como os resultados dos índices de plasticidade.

a) Determinação da compacidade entre a mistura granular

A Tabela 10 apresenta os resultados da compacidade individual das matérias-primas utilizadas.

Tabela 10 – Compacidade das Matérias-Primas

Matéria-Prima	Compacidade
Sílica da casca de arroz (SCA)	0,495
Argila refratária	0,468

A argila refratária apresentou uma compacidade menor que a da sílica da casca de arroz. Os resultados foram obtidos através do ensaio de demanda de água realizado para a argila refratária e a SCA.

De posse dos valores de compacidade individuais dos materiais utilizados, foi realizada a simulação computacional do empacotamento da mistura granular seca, conforme demonstrado na Figura 35.

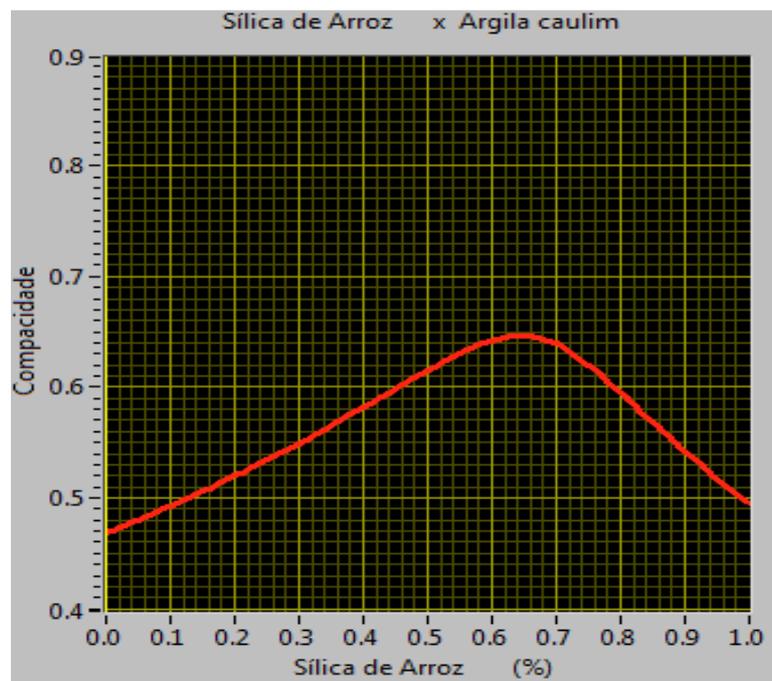


FIGURA 35 – Empacotamento da mistura granular – Programa MEC COPPE 1.0

A compacidade máxima da argila refratária utilizada com adição da sílica da casca de arroz ocorre quando esta adição está em aproximadamente 65%, atingindo uma compacidade de 0.645. Enquanto que a argila sem a adição da sílica da casca de arroz apresenta uma compacidade de 0.468.

Esse acréscimo de sílica resulta em uma diminuição da plasticidade da argila utilizada em função do acréscimo de sílica na mistura. A plasticidade é imprescindível para a conformação do material na extrusora.

b) Determinação dos Índices de Plasticidade (IP)

Segundo os ensaios realizados para a determinação do índice de plasticidade da argila refratária utilizada e com substituição parcial por sílica da casca de arroz, observou-se que o material apresentou plasticidade adequada para conformação até o limite de 20% dessa substituição.

A Figura 36 mostra a impossibilidade de determinar os limites de liquidez e plasticidade para a mistura com mais de 20% de substituição de argila refratária por SCA. A Figura 36(a) mostra que não foi possível determinar o limite de plasticidade em função de o material não conseguir atingir a bitola padrão, por romper-se antes de atingir a espessura determinada. Quanto ao limite de liquidez não foi possível a sua determinação em função de o material ficar quebradiço, conforme mostra a Figura 36(b) no aparelho de Casagrande.

Mesmo variando o teor de umidade, não foi possível a determinação dessas propriedades para teores de substituição maiores que 20%.



(a)



(b)

Figura 36 – Determinação dos índices de plasticidade para teores de substituição de argila refratária por SCA maiores que 20%

Os resultados encontrados são demonstrados na Tabela 11, onde observa-se que com a adição da sílica houve uma diminuição da plasticidade da argila utilizada.

Tabela 11 – Índices de Plasticidade

Mistura	LP	LL	IP	Variação IP %
Argila refratária	19,07	38,55	19,49	-
Argila refratária com 5% de SCA	19,87	38,37	18,50	-5,07
Argila refratária com 10% de SCA	22,26	37,41	15,15	-22,26
Argila refratária com 15% de SCA	26,22	37,35	11,13	-42,89
Argila refratária com 20% de SCA	26,93	37,19	10,26	-47,35

Verificou-se que as amostras são consideradas altamente plásticas, por apresentarem índices de plasticidades superiores a 15%. No entanto, as amostras com adição de mais de 10% de sílica mostraram índice de plasticidade entre 7-15%, logo são consideradas de média plasticidade (ABNT – NBR 7180, 1984).

Conclui-se que, mesmo que o empacotamento da mistura aumente até o teor de 65% de substituição de argila por sílica da casca de arroz, esse teor limitou-se a 20% em função da plasticidade da mistura. Portanto, foram adotados os percentuais de 5%, 10% e 20% de sílica da casca de arroz como substituição parcial.

Adotou-se uma nomenclatura para as misturas com substituição parcial da argila refratária por SCA, conforma mostra a Tabela 12.

Tabela 12 – Nomenclatura para as misturas utilizadas

Mistura	Sigla
Argila refratária	AR
Argila refratária com 5% de SCA	AR 5SCA
Argila refratária com 10% de SCA	AR 10SCA
Argila refratária com 20% de SCA	AR 20SCA

c) Absorção de água, porosidade aparente e densidade

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos com os ensaios de absorção de água, porosidade aparente, densidade e retração linear após a queima das amostras.

Tabela 13

Resultados de absorção de água, porosidade aparente, densidade e retração linear

Misturas	Absorção de água (%)	Porosidade aparente(%)	Densidade (g/cm ³)	Retração Linear(%)
AR	1.07 ± 0.05	2.55 ± 0.13	2.22 ± 0.002	13.46 ± 0.17
AR 5SCA	0.91 ± 0.11	2.07 ± 0.26	2.21 ± 0.006	13.75 ± 0.18
AR 10SCA	0.44 ± 0.03	1.01 ± 0.08	2.21 ± 0.01	13.78 ± 0.33
AR 20SCA	0.16 ± 0.02	0.37 ± 0.06	2.22 ± 0.01	13.78 ± 0.26

A análise dos resultados obtidos com o ensaio de absorção de água e porosidade aparente permitiu identificar que, conforme se aumentou o teor de substituição de argila pela SCA, houve um decréscimo de absorção de água e porosidade aparente (Figura 37).

Quanto à densidade não houve uma variação significativa com a substituição pela sílica, em função de a massa específica da sílica (2,03 g/cm³) ser menor que a massa específica da argila refratária (2,73 g/cm³) utilizada como matriz. Observa-se que a densidade obtida com 20% de substituição de sílica foi a mesma que a obtida com a argila refratária. Logo, nota-se que, mesmo utilizando-se um material mais leve, não houve redução da densidade, provavelmente pela melhora do empacotamento da mistura granular.

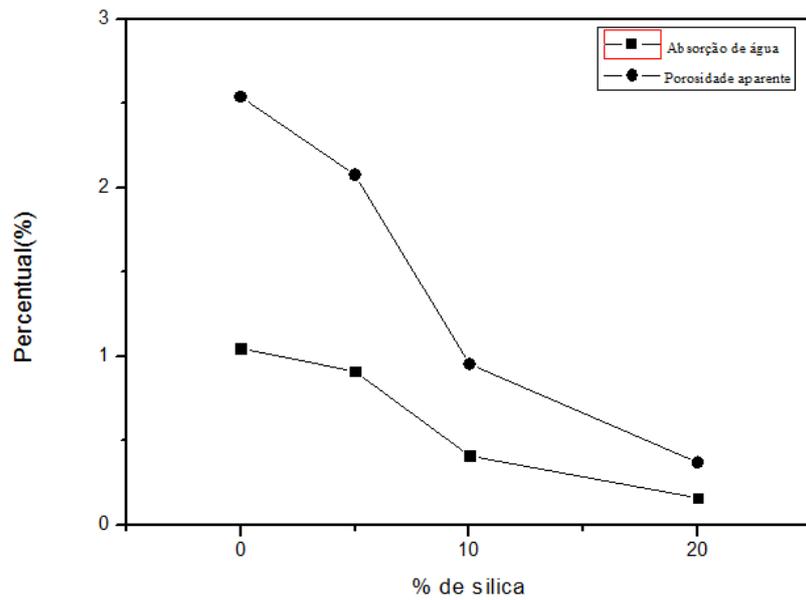


Figura 37 – Absorção de água e porosidade aparente

Não foi identificada variação de retração linear nos corpos de prova para as diferentes misturas utilizadas após a queima. Porém, no processo de secagem inicial dos corpos de prova observou-se que houve uma diminuição na retração conforme se aumentou o teor de sílica, como se pode observar na Figura 38.

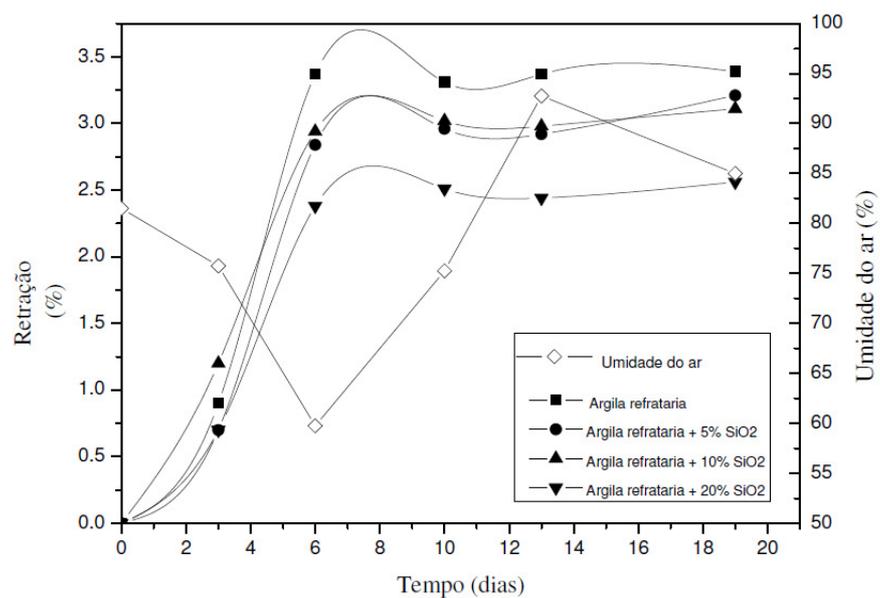


Figura 38 – Retração linear antes da queima

Observa-se que a retração ocorrida acompanhou a variação da umidade relativa do ar até a sua estabilização. Os dados da umidade relativa do ar foram obtidos no laboratório e confirmados junto ao INMET (Instituto Nacional de Meteorologia). Sugere-se que a sílica diminui a retração nos materiais cerâmicos refratários antes da queima. O que leva a crer que, em temperaturas mais baixas de queima, provavelmente ocorra uma diminuição na retração conforme se aumenta o teor de sílica na mistura. A Tabela 14 apresenta a diminuição da retração ocorrida antes da queima.

Tabela 14 – Resultados de retração antes da queima, densidade e teor de umidade de moldagem

Misturas	Retração(%)	Densidade(g/cm ³)	Teor de umidade(%)
AR	3.38 ± 0.066	1.90 ± 0.005	35.08 ± 0.274
AR 5SCA	3.21 ± 0.163	1.89 ± 0.005	35.53 ± 0.207
AR 10SCA	3.11 ± 0.097	1.88 ± 0.008	35.62 ± 0.211
AR 20SCA	2.56 ± 0.156	1.88 ± 0.004	35.45 ± 0.142

A variação de densidade deve-se ao fato de a massa específica da sílica (2,03g/cm³) ser menor que a massa específica da argila refratária (2,73 g/cm³). Além disso, em função do de o tempo do processo de extrusão variar, ocorre também uma pequena perda de umidade de moldagem, podendo afetar a massa específica. O aquecimento da máquina durante a moldagem leva a uma pequena perda de umidade.

d) Difração de Raios-X

Após a sinterização a 1300 °C, os materiais resultantes apresentaram transformações em suas fases mineralógicas. A composição mineralógica das misturas mostrou basicamente as fases de mulita e quartzo, e a partir da mistura da SCA ocorreu o surgimento de um pico de cristobalita, conforme mostra a Figura 39.

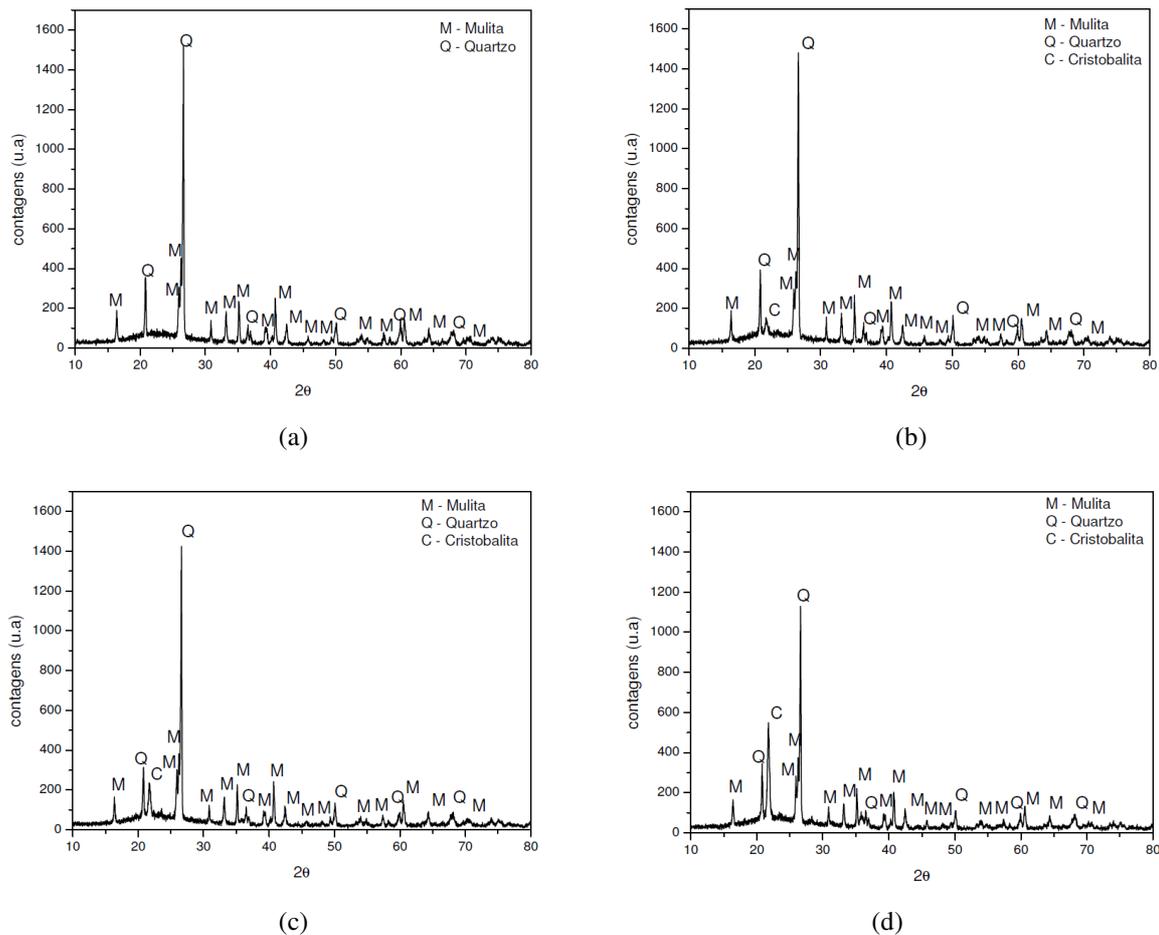


FIGURA 39 – Difrações de raios-X após a queima. (a) Argila refratária; (b) Argila refratária com 5% de SCA; (c) Argila refratária com 10% de SCA; (d) Argila refratária com 20% de SCA.

Observa-se que após a queima foram identificadas as seguintes fases mineralógicas: quartzo, mulita e cristobalita. A presença do quartzo deve-se provavelmente ao fato de a temperatura de sinterização utilizada de 1300° C e/ou o tempo de sinterização utilizado serem insuficientes para que ocorresse a transformação desta fase.

A presença da mulita deve-se ao fato de que a reação ocorrida entre a alumina e a sílica presente na mistura atingiu a estequiometria dessa fase cristalina, a qual corresponde a $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Já a cristobalita ocorre em função da cristalização da sílica livre, a qual aumentou seu pico conforme se aumentou o teor de substituição da argila pela SCA. Logo, percebe-se que a SCA não reagiu com os demais elementos químicos formando mulita, uma vez que os picos de mulita permaneceram inalterados com a substituição de argila pela SCA.

Para que ocorra a formação de mulita sugere-se a inserção de alumina para buscar a estequiometria necessária para a sua formação.

4.4 Propriedades mecânicas e termomecânicas

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à compressão, à tração direta, à flexão e de dureza superficial. Assim como o resultado do ensaio de resistência ao choque térmico.

4.4.1 Resistência a Compressão

A Figura 40 e a Tabela 15 apresentam os resultados do ensaio de resistência à compressão. Observa-se que houve um aumento de resistência nas misturas com 10% e 20% de SCA.

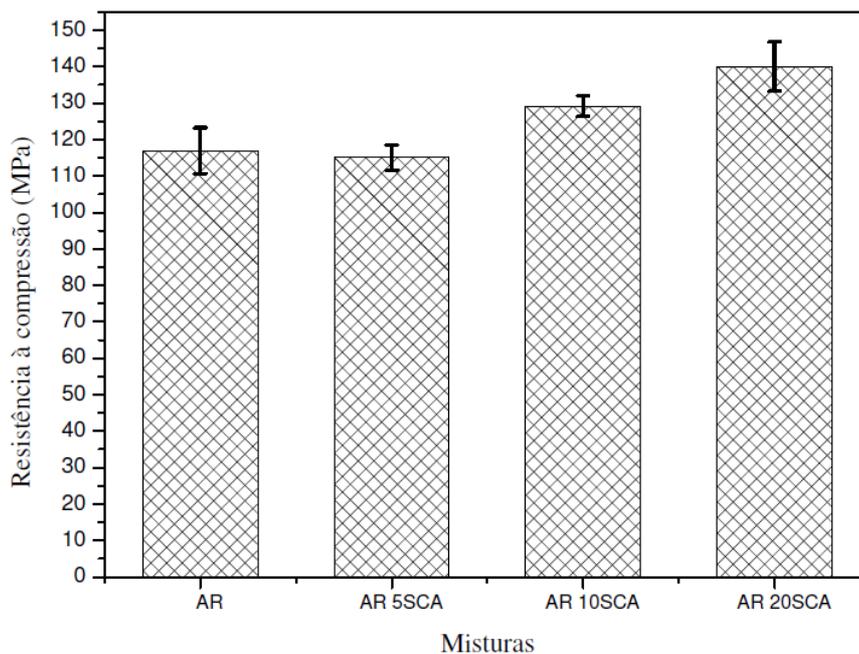


Figura 40 – Resistência à compressão

Tabela 15 – Resultados de resistência à compressão

Misturas	Resistência média à compressão (Mpa)	Coefficiente de variação(CV(%))
AR	116.93 ± 6.27	5.36
AR 5SCA	115.10 ± 3.47	3.01
AR 10SCA	129.20 ± 2.83	2.19
AR 20SCA	140.06 ± 6.77	4.83

A resistência média à compressão variou de 116.93 MPa na argila refratária para 140.06 MPa na mistura com 20% de sílica da casca de arroz. Resultando em um acréscimo de resistência à compressão de 19,77%. Enquanto que para a mistura com 10% de SCA esse aumento de resistência foi de 10,50%.

4.4.1.1 Comportamento à Compressão

Curvas típicas de carga x deslocamento referentes aos materiais ensaiados à compressão são mostradas na Figura 41. A curva A-A' se refere à amostra contendo 20% de SCA, a curva B-B' se refere à amostra com 10% de SCA, a curva C-C' se refere à amostra com 5% de SCA e a curva D-D' se refere à amostra contendo somente argila refratária.

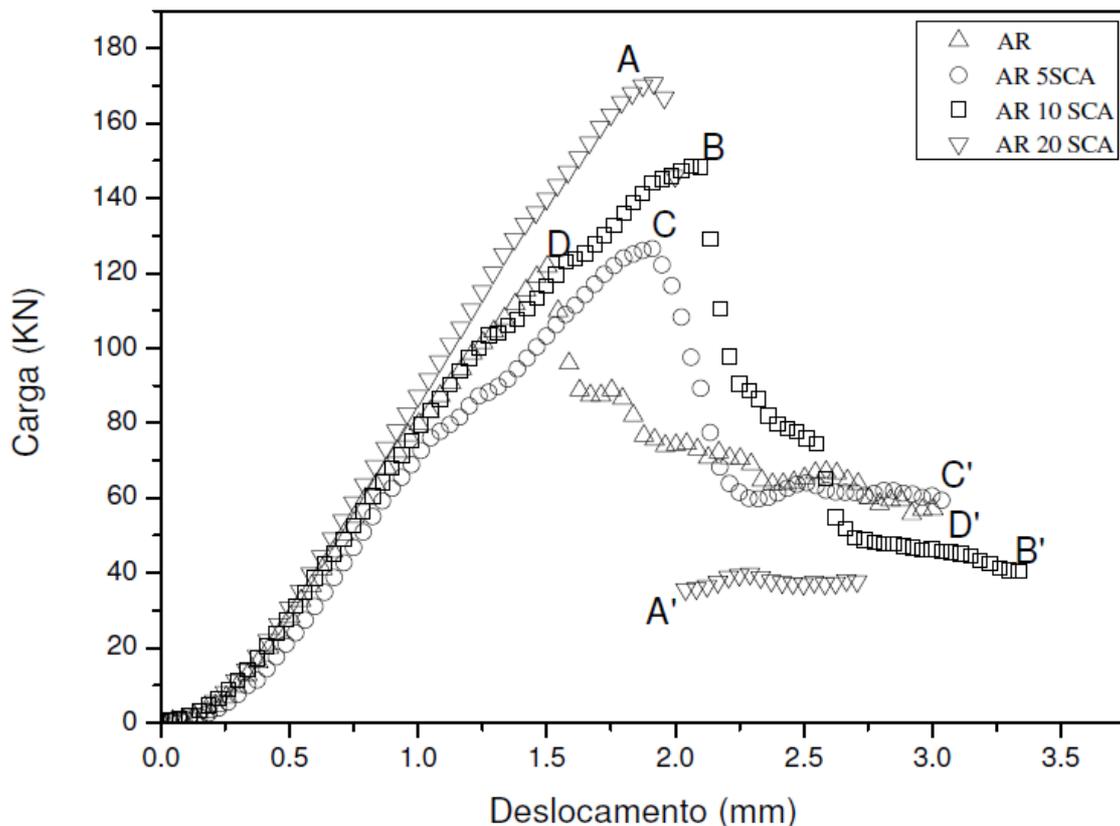


FIGURA 41 – Curvas típicas obtidas no ensaio de compressão

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão demonstram que o material com 20% de SCA apresentou uma ruptura de forma mais frágil. Observa-se que no trecho A-A' a curva apresenta um ângulo maior entre a reta tangente à curva em relação à

abscissa do que nos trechos B-B', C-C' e D-D'. Esse fato sugere que a ruptura para a mistura com 20% de sílica da casca de arroz, apesar do ganho de resistência, ocorre de maneira mais frágil. Sugere-se também que essa característica se deve ao fato de que, em função do melhor empacotamento da estrutura, há um menor volume de poros presentes no material, sendo assim, ocorre um menor fissuramento do material à medida que o corpo de prova vai sendo carregado. Com isso o fissuramento ao longo do carregamento é menor e o material rompe de forma mais frágil.

A Figura 42 mostra os corpos de prova após o ensaio de compressão. Observou-se que os corpos de prova com 20% de SCA apresentaram uma menor quantidade de pó, provavelmente por uma melhor sinterização ocorrida durante a queima.

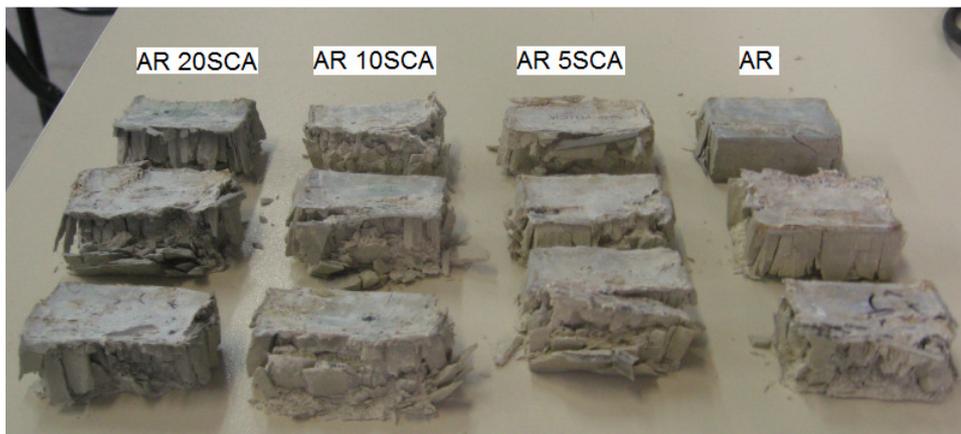


FIGURA 42 – Corpos de prova rompidos à compressão

4.4.2 Resistência à Tração direta

A Figura 43 e a Tabela 16 apresentam os resultados obtidos através do ensaio de resistência à tração direta. Existe uma tendência a um aumento da média da resistência para as misturas com substituição de 10% e 20% de SCA. Porém, levando em conta o desvio padrão, pode-se considerar que esse aumento ocorreu apenas para a mistura com 20% de substituição.

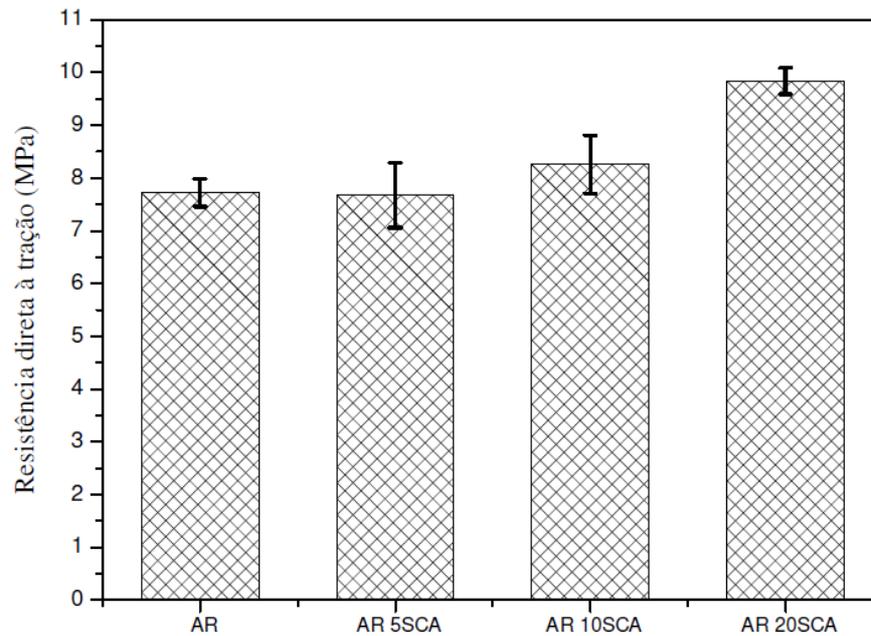


Figura 43 – Resistência à tração direta

Tabela 16 – Resultados da resistência à tração direta

Misturas	Resistência direta à tração média (MPa)	Coefficiente de variação(CV(%))	Módulo de Elasticidade(MPa)	Coefficiente de variação(CV(%))
AR	7.72 ± 0.26	3.38	0.06 ± 0.08	13.60
AR 5SCA	7.67 ± 0.61	8.02	0.05 ± 0.04	8.83
AR 10SCA	8.25 ± 0.54	6.63	0.06 ± 0.08	13.60
AR 20SCA	9.83 ± 0.25	1.51	0.06 ± 0.08	13.60

A tensão média máxima de ruptura à tração direta variou de 7,72 MPa na composição com argila refratária para 9.83 Mpa na mistura de argila com 20% de SCA. Resultando em um acréscimo de resistência à tração direta de 27,33%. Os módulos de elasticidade apresentaram-se bastante similares, em torno de 0,06 MPa, não foi identificado variação significativa conforme se variou o teor de SCA na mistura.

4.4.2.1 Comportamento à Tração direta

A Figura 44 apresenta as curvas típicas obtidas no ensaio de tração, onde se observa a sua forma de ruptura frágil.

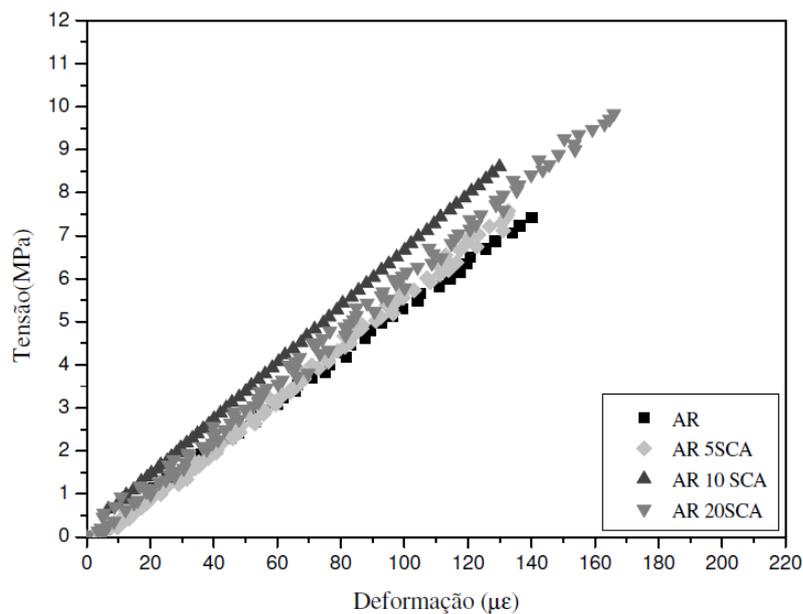


FIGURA 44 – Curvas típicas obtidas no ensaio de tração direta

Os corpos de prova ensaiados à tração direta romperam em seu terço médio diretamente sem fissuração prévia. A Figura 45 mostra a forma de fratura típica dos corpos de prova ensaiados à tração direta. Observou-se que o rompimento ocorreu no terço médio dos corpos de prova.



FIGURA 45 – Forma de fratura típica dos corpos de prova ensaiados à tração direta

4.4.2.2 Tenacidade à tração direta

Através das curvas de tensão x deformação obtidas através do ensaio de tração direta, foram obtidos os valores de tenacidade (área sob a curva). A Figura 46 e a Tabela 17 mostram os resultados encontrados.

Observa-se um aumento na tenacidade para a mistura com 20% de substituição da argila pela SCA. Para a mistura com 10% e 5% de substituição ocorreu um aumento no valor da média da tenacidade. Porém, considerando o desvio padrão não é possível afirmar que ocorreu um aumento de resistência.

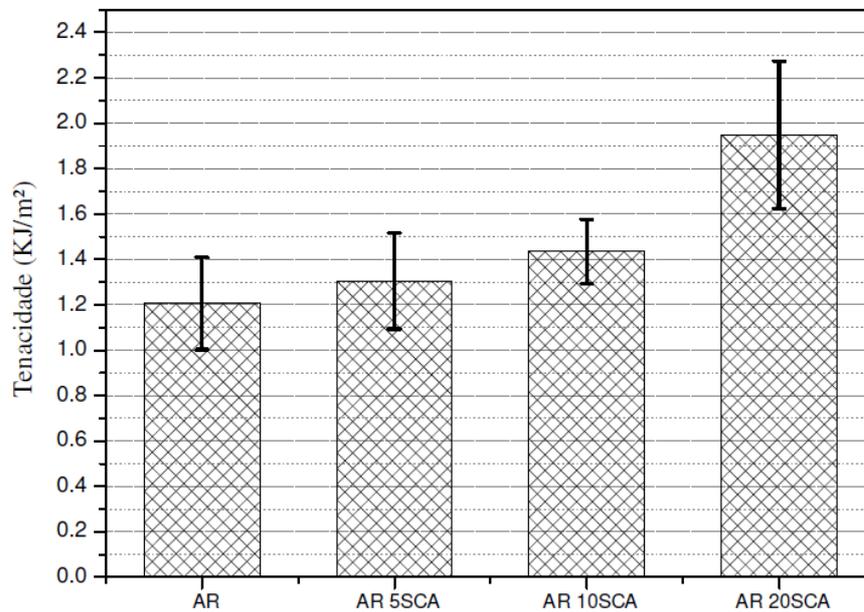


FIGURA 46 – Tenacidade à tração direta

Tabela 17 – Resultados de tenacidade à tração direta

Misturas	Tenacidade média (KJ/m ²)	Coefficiente de variação(CV(%))
AR	1.20 ± 0.20	16.85
AR 5SCA	1.30 ± 0.21	16.21
AR 10SCA	1.43 ± 0.14	9.86
AR 20SCA	1.94 ± 0.32	16.69

Ocorreu um aumento na média da tenacidade de 1,20 KJ/m² na mistura contendo apenas argila refratária para 1,94 KJ/m² na mistura com 20% de SCA. Considerando-se o desvio padrão, este acréscimo na tenacidade encontrado foi de 15,2% para a mistura com 20% de substituição.

4.4.3 Resistência à Flexão a três pontos

A Figura 47 e a Tabela 18 apresentam os resultados obtidos através do ensaio de resistência à flexão a três pontos. Observa-se um aumento de resistência à flexão nos traços utilizando-se 10% e 20% de SCA. No traço utilizando 5% de SCA não houve alteração significativa.

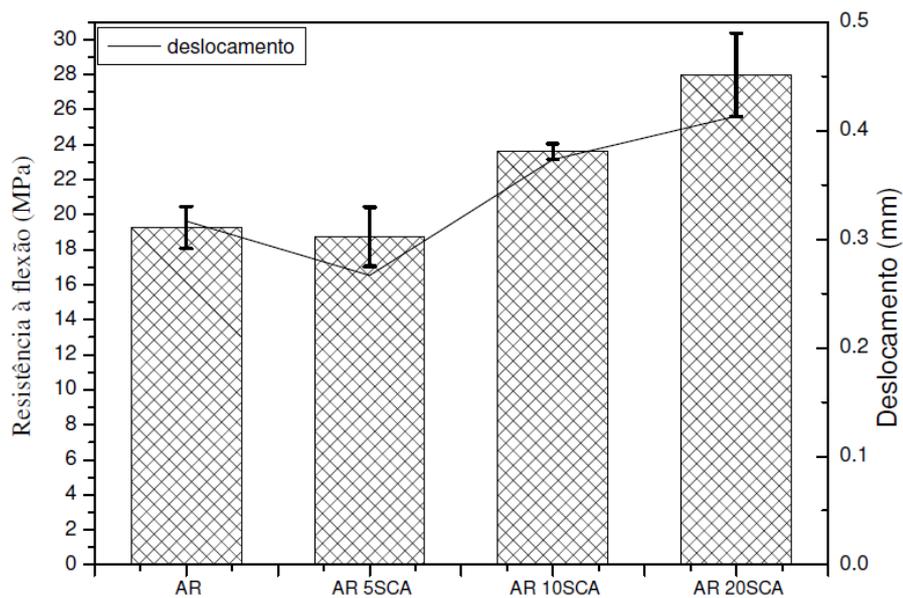


Figura 47 – Resistência à flexão

Tabela 18 – Resultados de resistência à flexão

Misturas	Resistência média à flexão(MPa)	Coefficiente de variação(CV(%))	Deslocamento (mm)
AR	19.26 ± 1.20	6.23	0.31
AR 5SCA	18.73 ± 1.69	9.02	0.26
AR 10SCA	23.60 ± 0.44	1.87	0.37
AR 20SCA	27.98 ± 2.36	8.45	0.41

Observa-se que a resistência média à flexão variou de 19,26 MPa na argila refratária para 27,98 MPa no material com 20% de SCA, ocorrendo um aumento de 45,27% na resistência à flexão. Para 10% de substituição esse aumento ficou em 2,53%.

Conforme visto no capítulo anterior, o empacotamento do material tem grande importância na resistência mecânica dos materiais cerâmicos. A melhora deste empacotamento foi demonstrada no item anterior conforme se substituiu a argila pela sílica proveniente da queima da casca de arroz.

4.4.3.1 Comportamento à flexão

Curvas típicas carga x deslocamento referentes aos materiais cerâmicos ensaiados sob flexão são mostradas na Figura 48.

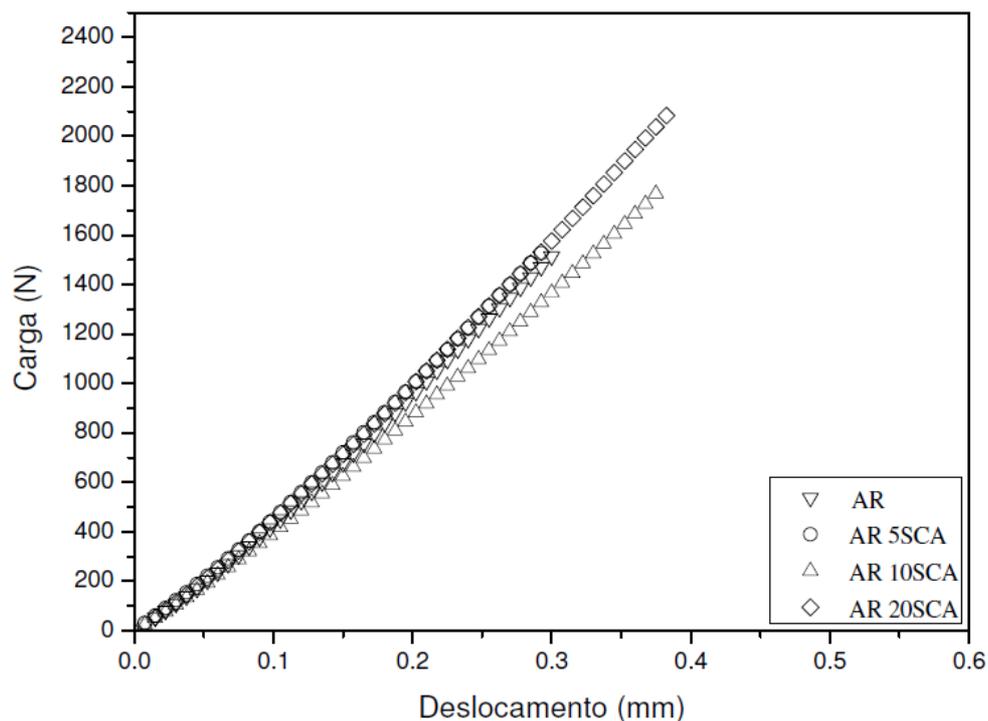


Figura 48 – Curvas típicas carga x deslocamento obtidas do ensaio de flexão

Observa-se que a ruptura em todos os casos ocorreu de forma frágil. A sílica da casca de arroz em percentuais de 10% e 20% proporcionou uma deformação mais elevada em

relação à argila refratária sem adição, além de carga mais elevada antes da ruptura. Quanto ao módulo de elasticidade não houve variação significativa.

A Figura 49 mostra a forma de ruptura dos corpos de prova ensaiados à flexão a três pontos, onde se observa uma fratura semelhante para as diferentes misturas utilizadas, ocorrendo sempre no ponto de momento máximo.

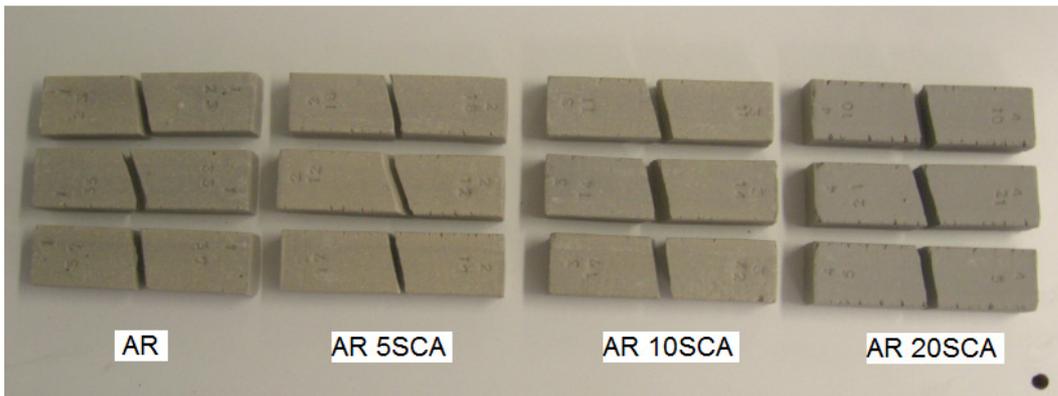


FIGURA 49 – Forma de fratura dos corpos de prova ensaiados à flexão

4.4.4 Dureza

A Figura 50 e a Tabela 19 apresentam os resultados obtidos através do ensaio de dureza superficial.

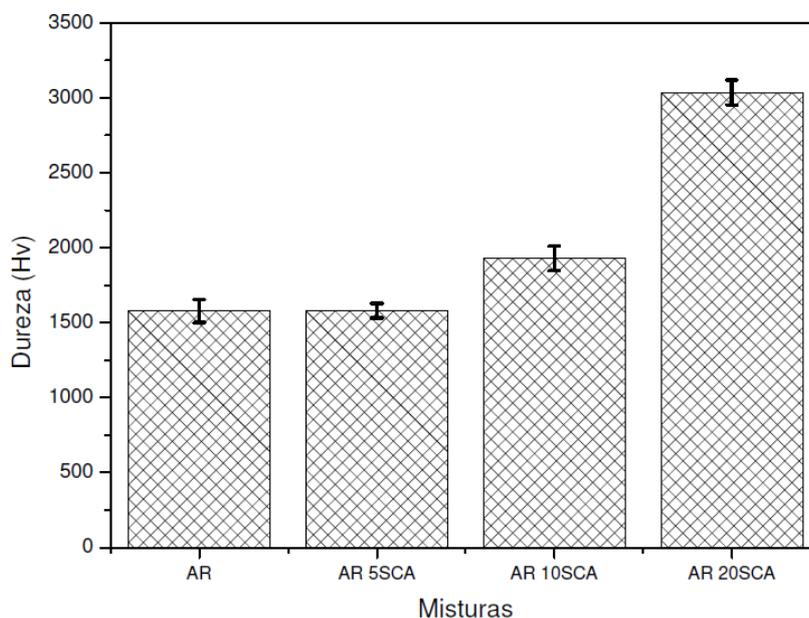


FIGURA 50 – Resultado do ensaio de dureza – Escala Vickers

Tabela 19 – Resultados do ensaio de dureza superficial

Misturas	Dureza Vickers (Gpa)	Coefficiente de variação(CV(%))
AR	7.73 ± 0.37	4.90
AR 5SCA	7.74 ± 0.23	3.01
AR 10SCA	9.45 ± 0.40	4.25
AR 20SCA	14.88 ± 0.41	2.76

Observa-se que houve um aumento na dureza para as misturas com 10% e 20% de substituição de argila por SCA, enquanto que para a mistura com 5% de SCA não houve variação significativa. Estes resultados são das amostras da superfície dos corpos de prova sem lixamento, para não alterar a superfície original.

É importante enfatizar que com a superfície lixada não foi possível realizar a medição da dureza, pois os resultados foram além escala Vickers. Possivelmente pela remoção de camadas soltas da superfície do material, tenha-se observado um valor superior de dureza.

A Figura 51 mostra a indentação na amostra da superfície em um dos corpos de prova, obtida por microscopia óptica.

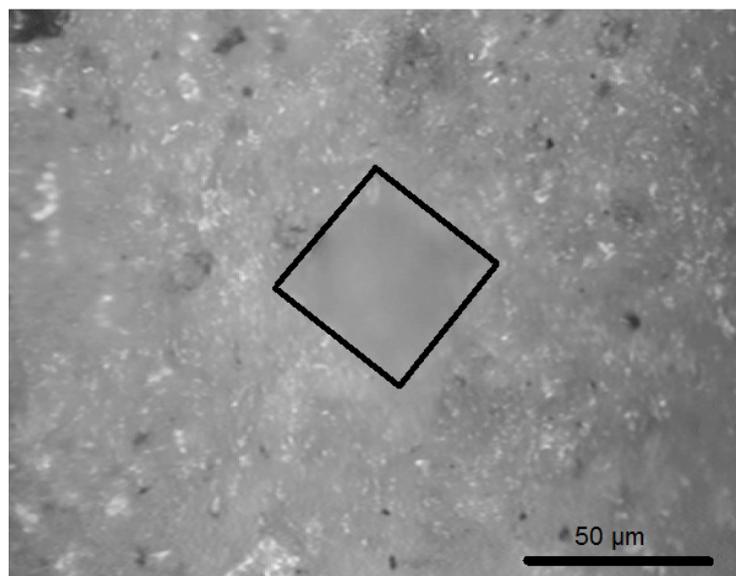


FIGURA 51 – Micrografia obtida por microscopia óptica de uma indentação Vickers na superfície da amostra

O material apresentou elevada dureza em todas as misturas, visto que foi necessária a utilização da 1 kg de carga para uma adequada visualização da indentação, sendo esta a

capacidade máxima do equipamento. Com base nos resultados dos ensaios realizados, observa-se que houve um aumento de 92,40% na dureza para o material com 20% de sílica e 22,26% para o material com 10% de adição.

Um dos motivos destes elevados valores de dureza obtidos pode ser a baixa porosidade da superfície. Quanto maior a porosidade, maior é o espaço de movimentação das partículas, o que proporciona maior movimentação entre as partículas durante a indentação. Os resultados de porosidade superficial encontrados foram próximos de zero.

4.4.5 Resistência ao Choque térmico

A Tabela 20 apresenta os resultados de resistência ao choque térmico das diferentes amostras, obtidos através da equação (13).

Tabela 20 – Resultados do ensaio de choque térmico

Misturas	Resistência média ao choque térmico (r.c.t)	nº do ciclo da primeira trinca	nº do ciclo de ruptura
Argila refratária	0.46		
CP A – AR		3	8
CP B – AR		4	9
CP C - AR		4	7
Argila refratária com 5% de SCA	0.47		
CP A – AR 5SCA		3	7
CP B – AR 5SCA		4	12
CPC – AR 5SCA		4	6
Argila refratária com 10% de SCA	0.47		
CP A – AR 10SCA		4	7
CP B – AR 10SCA		4	10
CP C – AR 10SCA		3	7
Argila refratária com 20% de SCA	0.73		
CP A – AR 20SCA		3	3
CP B – AR 20SCA		3	5
CP C – AR 20SCA		3	5

Observou-se através dos resultados dos ensaios realizados que os corpos de prova da mistura com 20% de substituição de argila por SCA romperam mais bruscamente. Uma das amostras com 20% de SCA rompeu diretamente sem apresentar trincas previamente. Para essa mistura o intervalo do ciclo entre a primeira trinca e para a ruptura da amostra também foi menor. A mistura com 20% substituição apresentou maior fragilidade e menor resistência ao choque térmico.

A Figura 52 mostra as fraturas de cada mistura, onde pode ser observar uma maior fissuração para as amostras de argila refratária e com 5% e 10% de SCA, enquanto que para as amostras com 20% de substituição a fissuração antes da ruptura é menor, o que demonstrou uma ruptura mais frágil.

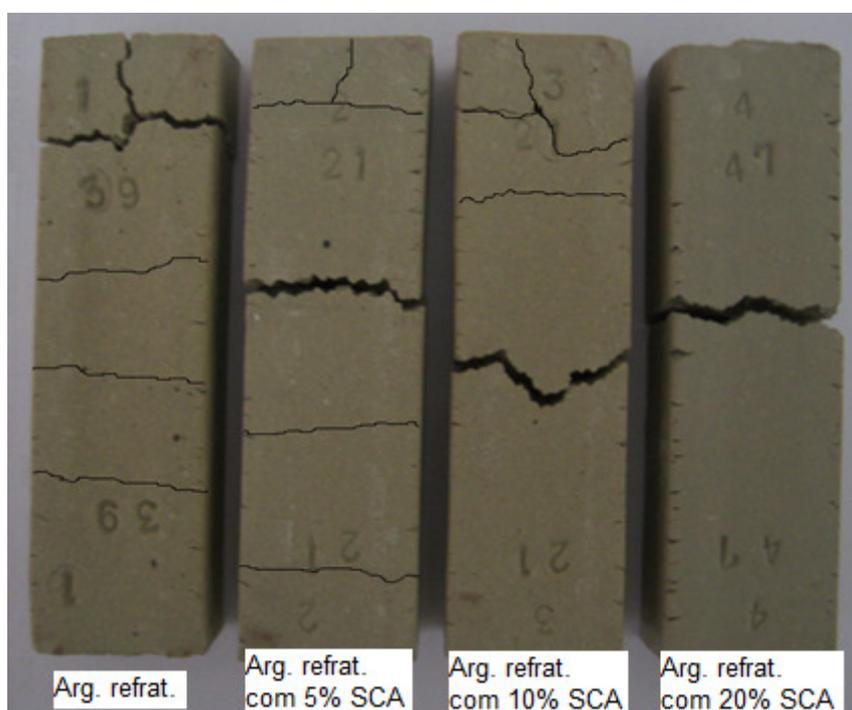


FIGURA 52: Casos típicos de fissuramento e ruptura das amostras com diferentes misturas

Sugere-se que a existência de maior porosidade, ou seja, de defeitos microestruturais nas amostras contendo somente argila com 5% e 10% de substituição por SCA potencializam o surgimento de tensões internas e a propagação de trincas. Enquanto que na mistura com 20% de sílica esta porosidade é menor e conseqüentemente a propagação de trincas também é menor.

Esse fato também pode estar ocorrendo pela diferença do coeficiente de expansão térmica das fases cristalinas presentes, contribuindo para a geração de defeitos durante o

tratamento térmico. Quanto maior a condutividade térmica, mais homogênea é a distribuição de tensões e, conseqüentemente, menor é a tensão desenvolvida pelo sistema.

Quanto à forma de fratura destes materiais observa-se uma propagação de trinca na forma de zigue-zague, conforme demonstrado na Figura 53. Os materiais contendo somente argila com 5% e 10% de SCA apresentaram uma superfície de fratura mais rugosa e com trajetória mais longa, sugerindo também uma maior energia total de fratura e, conseqüentemente, uma maior resistência ao choque térmico.

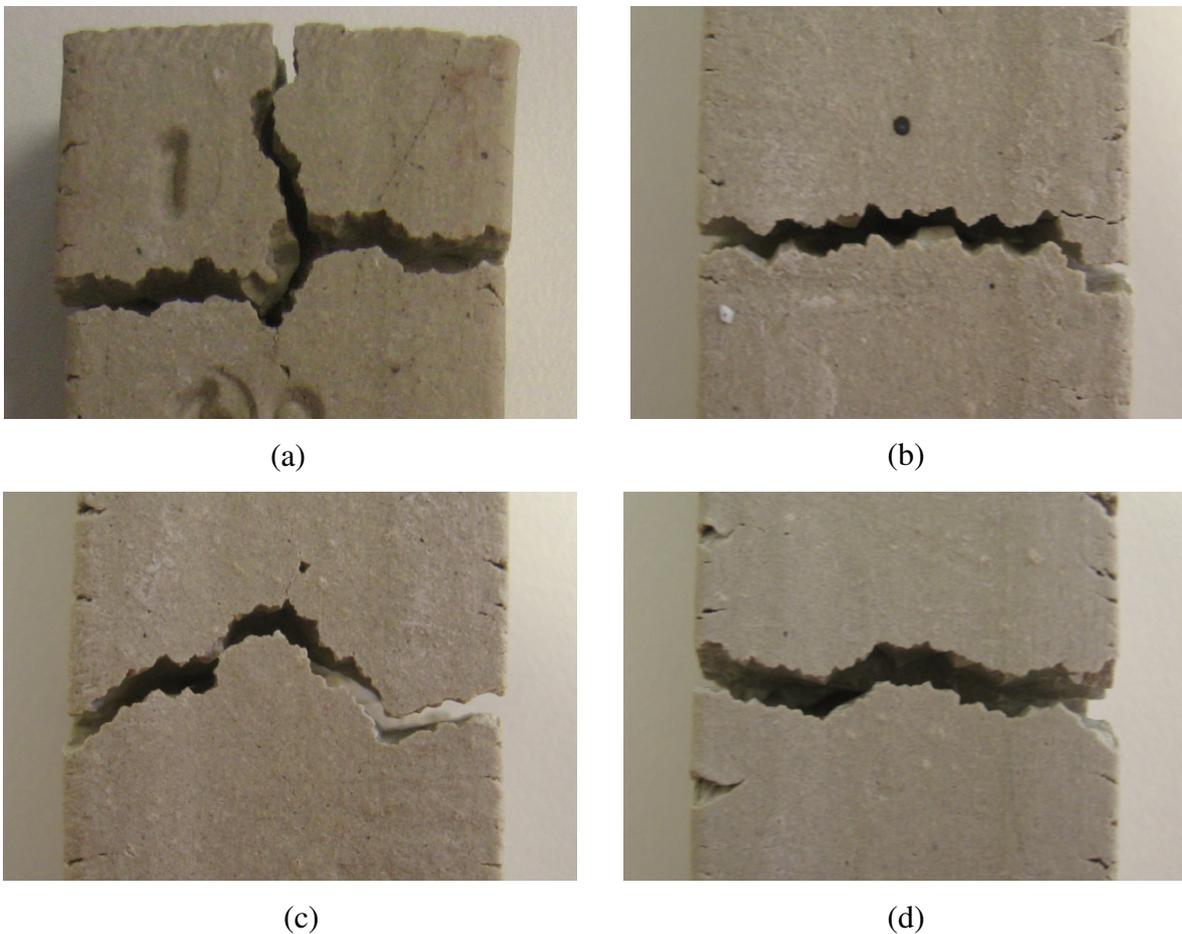


FIGURA 53: Formas de fratura ao choque térmico: (a) Argila refratária; (b) Argila refratária com 5% SCA; (c) Argila refratária com 10% SCA; (d) Argila refratária com 20% SCA.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As Figuras 54 a 57 apresentam as imagens obtidas na superfície de fratura dos corpos de prova para as diferentes misturas utilizadas.

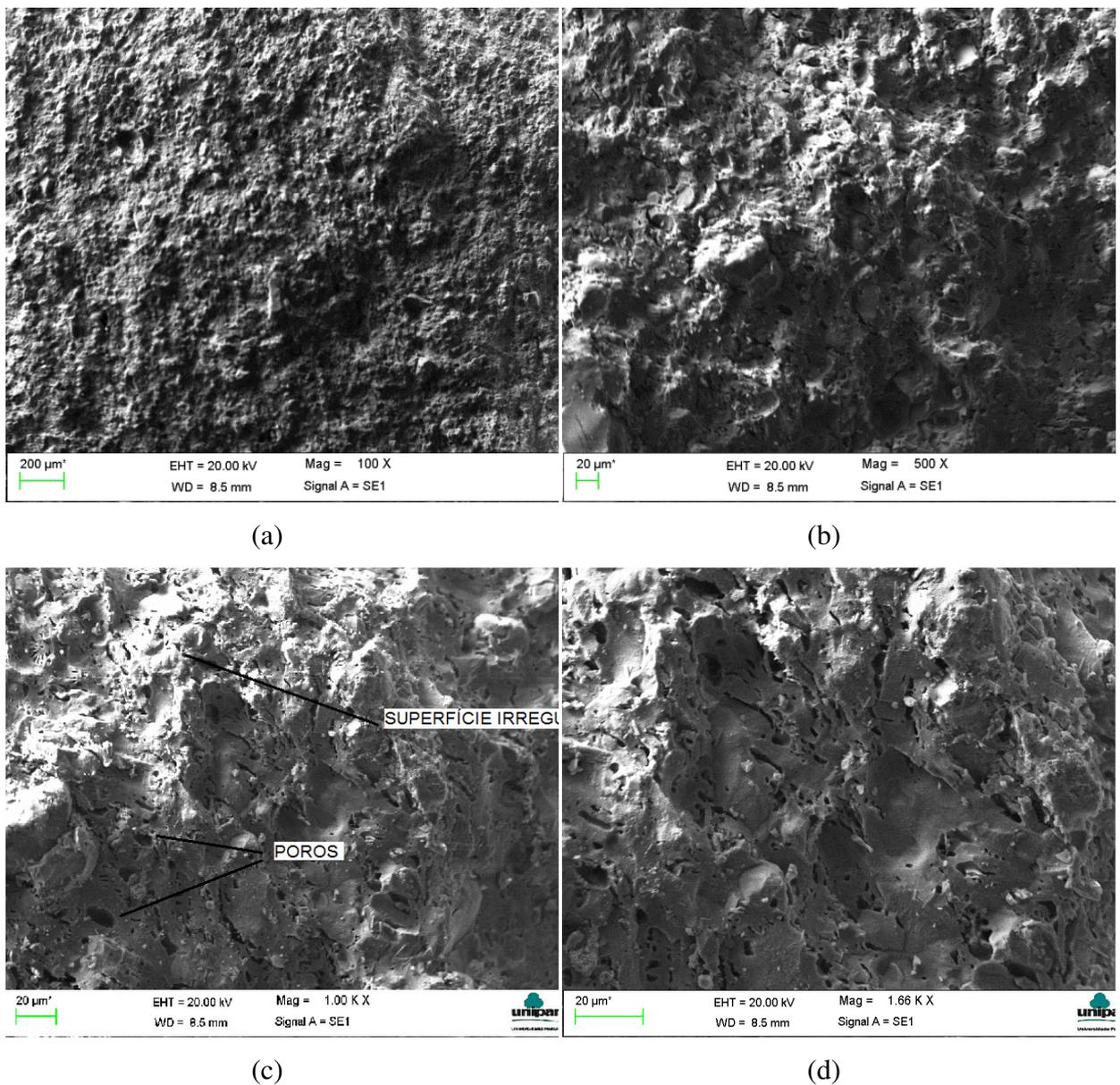


Figura 54 – Fotomicrografia em MEV da superfície de ruptura da amostra com argila refratária sem substituição por SCA: (a) Magnificação 100x; (b) Magnificação 500x; (c) Magnificação 1000x; (d) Magnificação 1660x.

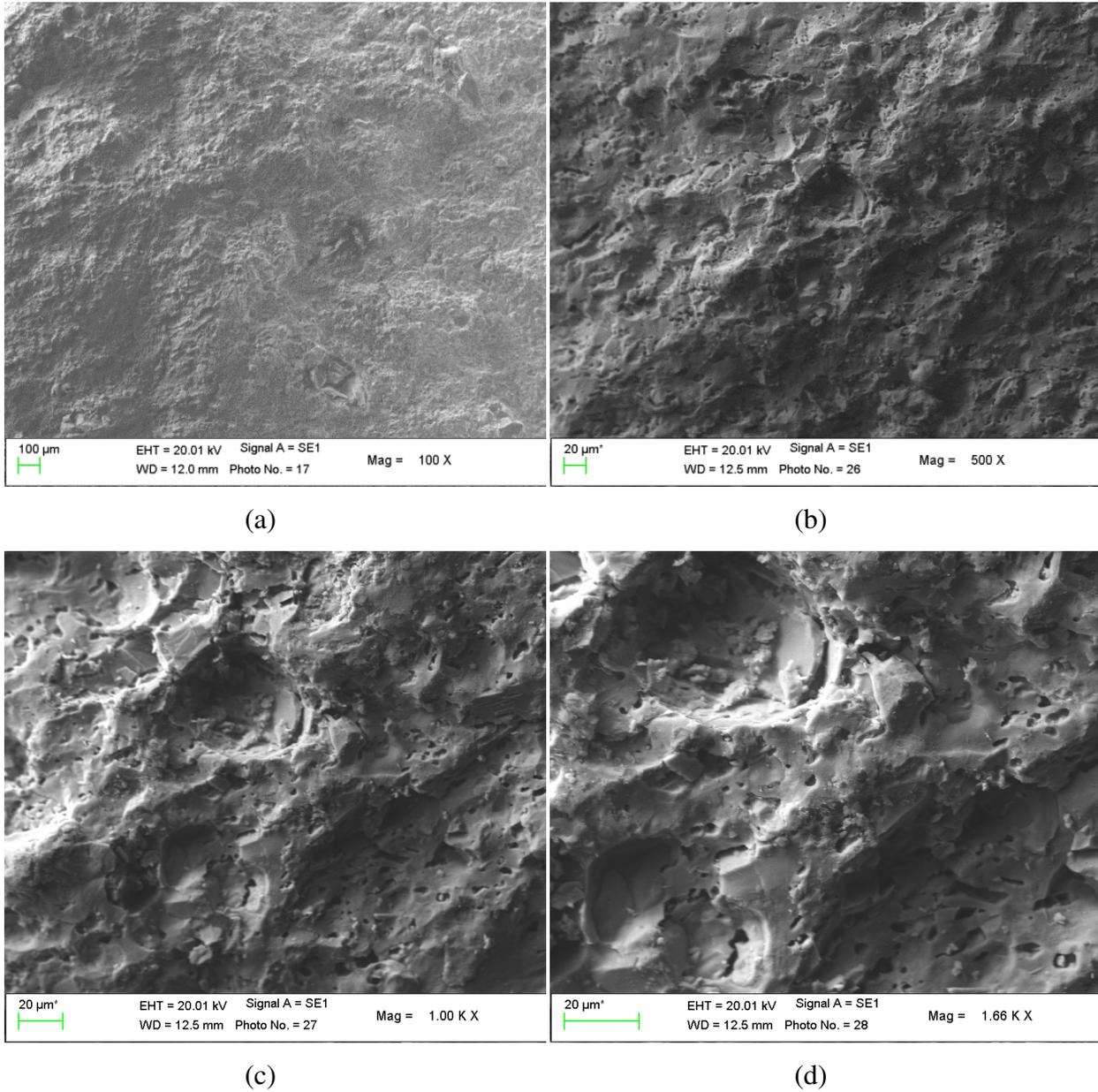


Figura 55 – Fotomicrografia em MEV da superfície de ruptura da amostra com argila refratária com 5% de substituição por SCA: (a) Magnificação 100x; (b) Magnificação 500x; (c) Magnificação 1000x; (d) Magnificação 1660x

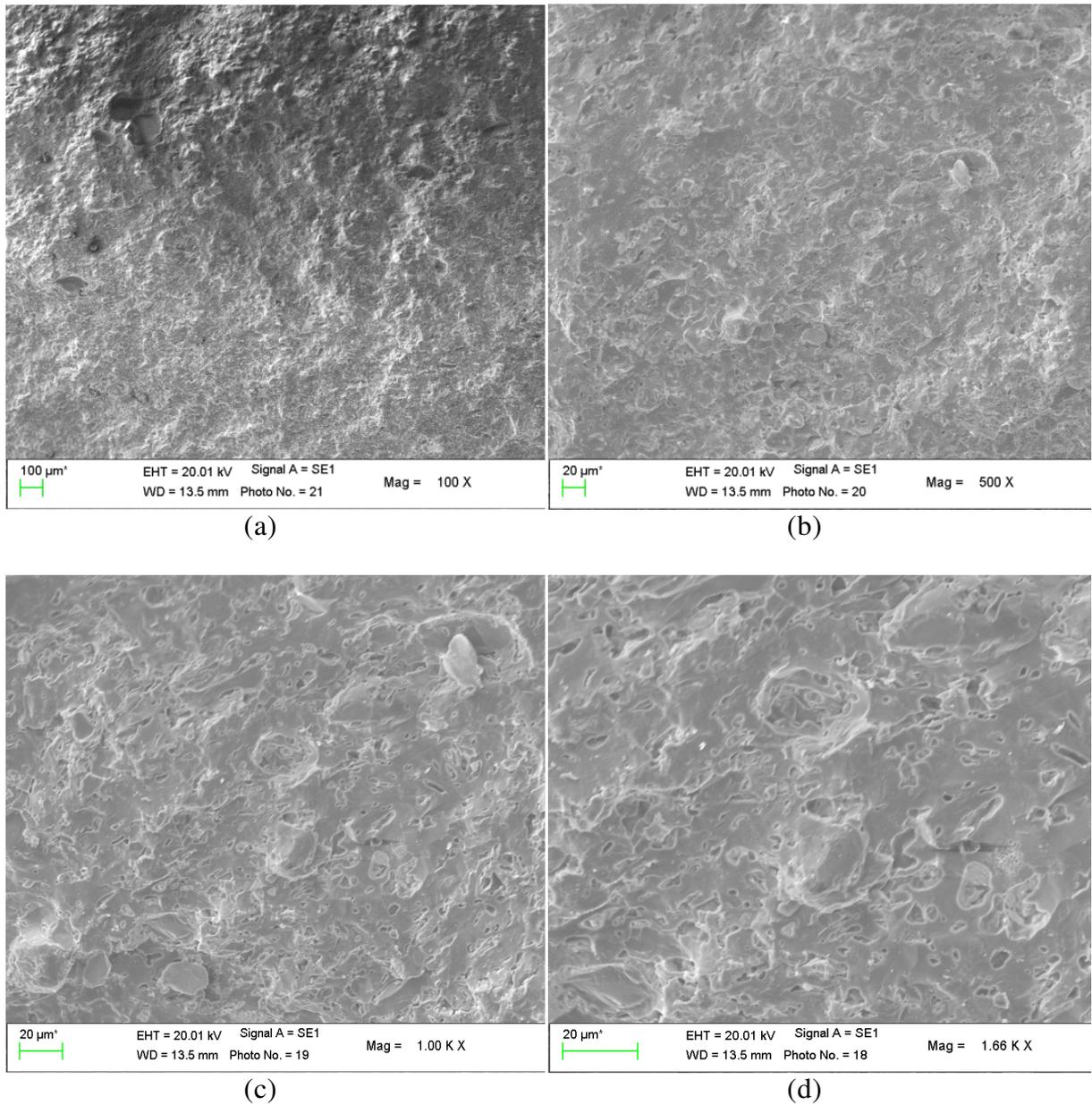


Figura 56 – Fotomicrografia em MEV da superfície de ruptura da amostra com argila refratária com 10% de substituição por SCA: (a) Magnificação 100x; (b) Magnificação 500x; (c) Magnificação 1000x; (d) Magnificação 1660x.

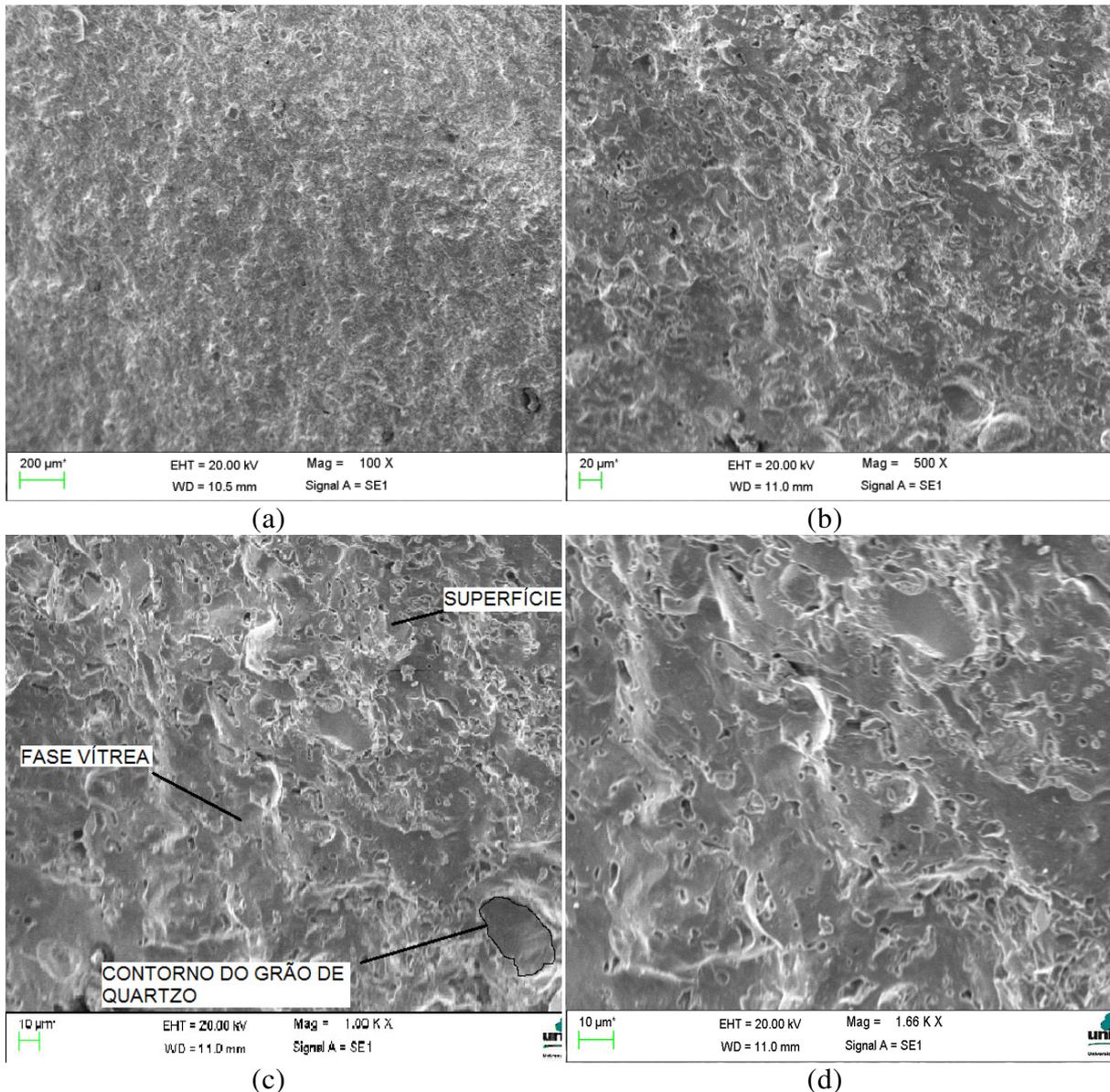


Figura 57 – Fotomicrografia em MEV da superfície de ruptura da amostra com argila refratária com 20% de substituição por SCA: (a) Magnificação 100x; (b) Magnificação 500x; (c) Magnificação 1000x; (d) Magnificação 1660x

A análise do MEV demonstra a microestrutura interna dos materiais produzidos somente com a argila refratária e os materiais com as substituições por SCA. Observa-se no material com as substituições de 10% e 20% por SCA, conforme Figuras 54 a 57, uma maior matriz vítrea que atua como um aglomerante ligando todas as partículas. Nota-se também um menor volume de poros, o que corrobora com o fato do melhor empacotamento encontrado na simulação computacional realizada. Outro fato observado é a superfície mais regular obtida com o incremento de 10% e 20% de SCA em função de uma vitrificação mais expressiva obtida, embora em alguns pontos não tenha sido suficiente para envolver algumas partículas

da amostra. A porosidade tende a diminuir no momento em que a fase vítrea tende a aumentar. Sugere-se que esta menor porosidade aparente ocorre pela melhora do empacotamento da mistura granular e pela maior reação entre o líquido formado durante a sinterização e a fase cristalina.

A análise da microestrutura basicamente revelou a presença de partículas de quartzo e poros. Sendo as principais fases encontradas o quartzo, a mulita e a fase vítrea. Nota-se também a presença de poros aprisionados na fase vítrea. O contorno dos grãos ocorre de forma visível em função de diferença do coeficiente de expansão linear do quartzo e do vidro, enquanto que para o quartzo esse coeficiente é de $23 \times 10^{-6}K^{-1}$, para o vidro esse coeficiente é de $3 \times 10^{-6}K^{-1}$, logo, durante o resfriamento ocorrem diferentes relaxamentos nas tensões com o conseqüente fissuramento no contorno do grão.

A presença das trincas periféricas, as partículas de quartzo e a porosidade influenciam a resistência mecânica do material, sendo assim, uma maior fase vítrea colabora para o desempenho mecânico do material em função de menor porosidade e menor fissuramento entre os grãos de quartzo quando não totalmente envolvidos.

Foi realizada também a análise da superfície do material. Nas superfícies dos corpos de prova das diferentes misturas utilizadas não foi encontrada variação significativa. As amostras apresentaram-se similares para as diferentes misturas e isentas de porosidade, o que corrobora com os resultados encontrados no ensaio de absorção de água, os quais foram próximos de zero.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Após a realização dos ensaios pôde-se observar que a argila refratária utilizada como matéria-prima limitou o uso da SCA como substituição parcial em até 20% em função da perda de plasticidade ocorrida na mistura. Embora a compacidade da mistura entre a argila refratária e a SCA tenha aumentado conforme se aumentou o percentual de substituição de argila por SCA até o valor de aproximadamente 65%, apresentado na Figura 35 através da simulação de empacotamento obtida através do *software* MEC COPPE 1.0, este percentual de 20% de substituição foi o valor máximo possível em função da plasticidade necessária para a extrusão.

Utilizando-se outro método de conformação em que a plasticidade não seja tão importante como, por exemplo, por prensagem, se poderia aumentar o percentual de substituição da argila pela SCA, obtendo-se, assim, um melhor empacotamento. Outra possibilidade seria a utilização de outra argila refratária com maior plasticidade. Porém, para isso a simulação de empacotamento deveria ser realizada novamente em função de que a mudança de argila altera a granulometria.

Outro fator importante a ser analisado referente ao percentual de substituição da argila refratária pela SCA é a refratariedade do material. Conforme demonstrado na Tabela 9, através da equação de Schuen, pode-se observar que até o percentual de 20% de substituição da argila pela SCA não houve uma queda significativa para o ponto de fusão, diminuindo de aproximadamente 1424°C para 1400°C, provavelmente em função da diminuição do teor de alumina na mistura causada pela substituição da argila pela SCA. Para maiores valores de substituição de argila pela SCA seria mais adequada uma argila refratária com alto teor de alumina, para não ocorrer a diminuição do ponto de fusão de maneira que comprometa o uso do material como refratário.

A elevada temperatura de sinterização utilizada resultou em uma porosidade aparente e absorção de água próximo a zero para os diferentes corpos de prova, com valores mais baixos conforme se aumentou o teor SCA. Aliada a esta característica está a maior durabilidade do material em função de menor penetração de gases e líquidos, que podem diminuir a sua vida útil. Não foram observadas mudanças significativas na retração linear para os diferentes corpos de prova após a queima, contudo, sugere-se que em temperaturas de sinterização mais baixas possa ocorrer uma diminuição na retração linear, já que, durante o

processo de secagem dos corpos de prova antes da queima, foi constatado que ocorreu uma diminuição na retração dos mesmos conforme se aumentou o teor de SCA na mistura.

Foi observado um aumento nas resistências mecânicas dos materiais com 10% e 20% de substituição de argila por SCA. Sugere-se que um dos fatores que causaram este aumento de resistência foi o melhor empacotamento ocorrido na mistura. É importante enfatizar que, nos materiais cerâmicos, um maior empacotamento resulta em um material com menor porosidade e maior densidade. Estas características estão ligadas a um aumento de resistência mecânica, conforme demonstrado por Yoshimura et al (2005).

A forma de ruptura dos materiais com 10% e 20% de substituição de argila pela SCA apresentou-se de forma mais frágil, conforme mostrado na Figura 41 do ensaio à compressão, o que corrobora com o fato de menor porosidade, pois não há acomodação no material durante a compressão e o rompimento acontece de forma mais brusca.

Uma maior tenacidade (capacidade de absorção de energia) à tração direta para a mistura com 20% de substituição de argila por SCA foi observada. Sugere-se que este aumento de tenacidade seja devido à diminuição da porosidade e pelo aumento do tamanho do grão causado pela maior fase vítrea encontrada, conforme demonstrado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica (MEV). Sabe-se que a fase vítrea atua como um aglomerante ligando as partículas.

Acredita-se que a porosidade observada através da microscopia na superfície de fratura dos corpos de prova foi uma porosidade fechada, uma vez que nos ensaios de absorção de água e porosidade aparente os valores encontrados foram próximos de zero. Na análise da superfície dos corpos de prova através da microscopia eletrônica também não foi constatada porosidade aparente, e esses resultados indicam que a porosidade observada é fechada. Provavelmente a elevada temperatura de sinterização utilizada (1300 °C) provocou a formação de fase vítrea na superfície do material, o que praticamente a isentou de porosidade.

Outra característica observada na análise por microscopia eletrônica de varredura foi uma maior planicidade nas superfícies de ruptura das amostras com teores de substituição de 10% e 20% de argila por SCA, assim como uma maior fase vítrea envolvendo os grãos de quartzo e uma menor porosidade interna.

Observou-se também um aumento da dureza superficial nas misturas com 10% e 20% de substituição de argila por SCA, conforme demonstrado na Tabela 19. A dureza é outra propriedade ligada à resistência mecânica, o que vem ao encontro com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, pois, conforme aumentou a resistência mecânica também ocorreu um aumento na dureza superficial, como também encontrado por Mineiro (2008).

Pode-se associar a dureza superficial à resistência à abrasão e à erosão, as quais estão ligadas à durabilidade do material pela capacidade de resistir ao efeito abrasivo em sua superfície. Logo, nota-se um aumento na durabilidade dos materiais com 10 % e 20% de SCA pelo aumento da dureza superficial e conseqüentemente da resistência à abrasão e erosão.

Por outro lado, o material com 20% de substituição de argila por SCA se apresentou mais frágil, conforme mostra a Tabela 20, através dos resultados do ensaio de choque térmico. Logo, o material com 20% de substituição de argila por SCA apresentou-se mais duro, mais resistente, porém, mais frágil.

Através da difração de raios-x, nota-se que a adição da SCA favoreceu o surgimento da cristobalita, mantendo inalterados os picos de mulita. A cristobalita surge através da cristalização da sílica livre, à medida que se aumenta a temperatura de sinterização a presença da cristobalita e do quartzo tendem a desaparecer. Portanto, em temperaturas mais elevadas de sinterização esta mineralogia ainda deve ser alterada, conforme resultados encontrados por Bragança e Bergmann (2004) utilizando matéria prima similar à deste trabalho.

As regiões amorfas que aparecem nas difrações sugerem que não houve a total reação dos elementos presentes, pelo fato de que o tempo ou temperatura utilizados não foram suficientes para a formação de uma fase em quantidade que favorecesse a difusão dos mesmos. Logo, a utilização de outro tempo de sinterização ou temperatura seria necessária para que ocorresse um maior número de reações entre os componentes, assim como nas fases de quartzo e cristobalita.

Para buscar a formação de mulita também seria necessária a realização de outras temperaturas de sinterização e/ou ainda a inserção de outra fonte de alumina na mistura para proporcionar a estequiometria ideal para a formação da mulita, a qual é de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, conforme trabalho realizado por Magliano e Pandolfelli (2010).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova dos materiais cerâmicos refratários produzidos, algumas conclusões sobre as propriedades mecânicas e termomecânicas desses materiais, de sua elaboração e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir.

6.1 Conclusões

- O empacotamento do cerâmico refratário foi otimizado conforme ocorreu o aumento da substituição da argila refratária por SCA até o valor de 65. Porém, através dos índices de plasticidade observou-se que só foi possível uma substituição por SCA até o valor de 20% em função da perda de plasticidade no material resultante.

- Após a sinterização a 1300° C não foi observada variação na retração linear, possivelmente pela elevada temperatura utilizada. A absorção de água e porosidade aparente encontrada foram menores conforme se aumentou a substituição da argila por SCA na mistura, resultando assim em um material menos poroso superficialmente.

- Uma maior resistência mecânica foi encontrada para os cerâmicos refratários com substituição de 10% e 20% de argila por SCA.

- Para o material com 20% de substituição também foi encontrada uma maior tenacidade à tração direta.

- Para os valores de 10% e 20% de substituição da argila por SCA foi encontrado um aumento na dureza superficial do material.

- Após a sinterização dos corpos de prova não foi encontrado aumento da fase cristalina denominada mulita, a qual, através de suas características, poderia atribuir ainda melhores propriedades mecânicas e termomecânicas ao material resultante.

- O aumento do teor de SCA aumentou a presença de cristobalita, ocasionada pela cristalização da sílica livre, sendo necessária uma maior temperatura de sinterização para a transformação dos picos de cristobalita, ou o acréscimo de alumina na mistura para atingir a estequiometria ideal para que ocorra essa transformação.

- O material resultante com substituição de 20% de argila por SCA apresentou-se mais frágil. Os ensaios de resistência ao choque térmico mostraram que o material com 20% de substituição por SCA rompeu com um menor número de ciclos e com intervalo de ciclos

menores, enquanto que para os materiais com 5% e 10% de substituição não houve variação quanto a essa propriedade.

- O material com 10% de substituição de argila por SCA foi o material em que se obtiveram melhores propriedades mecânicas e termomecânicas, pois apresentou um aumento de resistência mecânica e de durabilidade sem diminuir sua resistência ao choque térmico, uma vez que esta é uma importante propriedade dos materiais cerâmicos refratários, em função das frequentes variações bruscas de temperaturas a que são expostos.

- Fica constatada, também, a possibilidade de uso da SCA produzida pela GEEA como adição para produção de materiais cerâmicos refratários, uma vez que apresenta composição química e mineralógica adequada para este fim.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Mais estudos devem ser conduzidos para avaliar de maneira mais ampla o uso da SCA produzida pela GEEA na produção de materiais cerâmicos refratários, de forma que se possa obter melhores resultados e um maior percentual de adição desse material. Entre algumas sugestões podem ser citadas as seguintes:

- a) Utilizar uma argila refratária com maior plasticidade e maior teor de alumina, o que proporcionaria um maior percentual de adição de SCA na mistura, mantendo-se a plasticidade mínima para a extrusão do material e o ponto de fusão do material elevado.
- b) Realizar a sinterização do material utilizando-se tempos e temperaturas diferentes das empregadas no presente trabalho. Temperaturas menores para analisar a absorção de água e retração através de curvas de gresificação e temperaturas maiores para analisar o comportamento da microestrutura do material e suas fases cristalinas resultantes.
- c) Adicionar alumina na mistura para buscar a formação de mulita em maior quantidade e em temperaturas de sinterização mais baixas. Assim espera-se obter um material de melhor qualidade e com menor custo energético. Sugere-se a utilização da alumina do lodo de estações de tratamento de esgoto, pelo seu baixo custo e apelo ambiental.

- d) Utilizar fibra de aço galvanizado na mistura para produção de materiais cerâmicos refratários, buscando uma inibição na propagação de trincas e fissuras e um aumento de tenacidade.
- e) Analisar as propriedades térmicas dos materiais cerâmicos refratários produzidos com adição da SCA como condutividade e dilatação térmica, para ajudar na interpretação dos resultados de ensaio de choque térmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459**: Solo – Determinação do limite de liquidez – Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7180**: Solo - Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 7181**: Solos- Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – classificação – Rio de Janeiro, 1994.

_____. **NBR 6221**: Materiais refratários - Determinação da densidade de massa real. Rio de Janeiro, 1995.

_____. **NBR 6222**: Material refratário - Determinação do cone pirométrico equivalente. Rio de Janeiro, 1995.

_____. **NBR 6637**: Materiais Refratários: Determinação da dilatação térmica linear reversível. Rio de Janeiro, 1995.

_____. **NBR 13202**: Materiais Refratários – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 13817**: Placas Cerâmicas para revestimento – Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 13185**: Materiais refratários densos - Determinação da resistência à erosão à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 1999.

_____. **NBR 6224**: Materiais refratários densos conformados – Determinação da resistência a compressão a temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 6946**: Materiais refratários - Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não-conformados. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR 13201**: Materiais refratários conformados - Determinação do escoamento. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 11222**: Materiais refratários densos não-conformados - Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 6220**: Materiais refratários densos conformados — Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida. Rio de Janeiro, 2011.

_____. **NBR 9642**: Materiais refratários — Determinação da resistência à flexão a quente. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR ISO 5014**: Produtos refratários conformados densos e isolantes — Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2012.

ABCERAM. Sítio da Associação Brasileira de Cerâmica <http://www.abceram.org.br>.

ABRANTES, A. **Alvenarias Isolantes e Resistentes. Novos Produtos Cerâmicos**. Universidade Fernando Pessoa. Porto, 2006.

AGOPYAN, Vahan. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: uso de fibras vegetais**. São Paulo, 1991, 99 pag., Tese de livre docência. Escola politécnica, Departamento de Eng. Civil, Universidade de São Paulo.

ALCÂNTARA, M.A.de M. **Materiais de Construção Civil**. Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista. 2008.

ANEEL, Sítio da Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoGeracaoTipo.asp?tipo=5&ger=Combustivel&principal=Biomassa> Acesso em 21 de janeiro de 2013.

ARAÚJO, R.C.L., RODRIGUES, E.H.V., FREITAS, E.G.A. **Materiais de Construção**. Rio de Janeiro. Ed. Universidade Rural. 2000.

ARAÚJO, Cátia R.L. de; MACIEL, Cristiane P.; MARQUES, Dilva C.; **Manual para elaboração e normalização de trabalhos acadêmicos – conforme normas de ABNT**. Bagé; Universidade Federal do Pampa, Sistema de Bibliotecas, 2010.

BARBOSA, M.B. **Utilização de Resíduos de cinza de casca de arroz e borracha de pneus em concreto de alto desempenho**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 2006.

BARBOSA, M.B., et al. **Estudo comparativo das propriedades mecânicas do CAD com resíduos de borracha de pneu e cinza de casca de arroz de diferentes composições morfológicas**, 48º congresso brasileiro do concreto, IBRACON 2006.

BECHER, P. F.. “**Microstructural Design of Toughened Ceramics**”, J. Am. Ceram. Soc., 74, pp. 255-69, 1991.

BORGERT, J.B. **A influência da queima na variação da tonalidade de revestimentos cerâmicos**. Cerâmica industrial, 4 (1-6), janeiro/dezembro, 1999.

BRAGANÇA, S.R.; BERGMAN, C.P. **Microestrutura e propriedades de porcelanas**. Rev. Cerâmica, 50, pag. 291-299, 2004.

BUDNIKOV, P. P. **The Technology of Ceramics and Refractories**. First Edition. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London. 1964.

CALMOM, João L.; **Resíduos industriais e agrícolas**. São Paulo: Ibracon, 2007

CALLISTER, W.D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC Editora. 5ª edição. 2002.

CAMPBELL, J.W.P.; PRYCE, W. **História Universal do Tijolo**. Caleidoscópio. Lisboa, 2005.

CASAGRANDE, M.N., **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

COLLATO, Décio; VIECILI, Fábio A.; ARNDT, Josué A.; JESUS, Ronan T.; **Utilização da sílica da casca de arroz na produção de concreto usinado em central**. In: 53º Congresso Brasileiro do concreto, 2011, Florianópolis. Anais do 53º Congresso Brasileiro de Concreto: Ibracon, 2011.

COSTA, E.M.da; **Materiais Cerâmicos**, PUCRS, Porto Alegre, 1999.

COUTO,S.C.C. do. **Utilização de hidrófugos de superfície em materiais cerâmicos. Influência na secagem**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, 2010.

CUNHA, JOSE C. C., et al. **Relatório do projeto de pesquisa “aproveitamento energético da casca de arroz”**.Porto Alegre: CIENTEC – FINEP, 1986.

DAFICO, D.A.; PRUDÊNCIO Jr.,L.R. **Um estudo visando a identificação das condições de queima da casca de arroz para produção de pozolana branca**. IX encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente construído. Foz do Iguaçu, PR,2002.p.1671-1680.

Da LUZ, A.B.; CAMPOS, A.R. CARVALHO, E.A.; BERTOLINO, L.C.; SCORZELLI,R.B. **Rochas e minerais Industriais – Usos e especificações**. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2ª edição. 2008.27 p.

Da LUZ, A.B.; D. E.C. **Caulim: Um mineral industrial Importante**. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993. 29 p.

DE LARRARD, F., **Formulation et Proprietes des Betons a Tres Hautes Performances**. These de Doctorat de l’Ecole Nationale des Ponts et Chaussees, Rapport de Recherche LPC N° 149, March 1988, Paris.

DE LARRARD, F. **Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach**. Modern Concrete Technology Series, vol. 9, E&FN SPON, London, 421 p. 1999.

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, pag. 778-782, 2001.

DELLA,V.P.;KUHN,I;HOTZA,D. **Reciclagem dos resíduos agroindustriais: cinza da casca de arroz como fonte alternativa de sílica**. Cerâmica Industrial, v 10, nº 2, pag.22-25, 2005.

DELLA,V.P. at al; **Estudo comparative entre a sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza da casca de arroz**. Rev. Química nova,v.29,nº6,p.1175,2006.

DUARTE, A.K. **Encapsulamento Cerâmico de Resíduos de Materiais Refratários. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Minas.** Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

DIN EN 993-15. **Methods of test for dense shaped refractory products. Part 15: Determination conductivity by the hot wire(parallel) method.** Berlin, 2005.

FOLLETO,E.L.;HOFFMANN,R.;HOFFMANN,R.S.;PORTUGAL,U.L.P.;JAHN,S.L.
Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz-Revista Química Nova, Vol. 28,nº 6,pag. 1055-1060,2005.

FONSECA,M.R.G.,**Isolantes térmicos fabricados a partir da cinza da casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura.** Tese de Doutorado,Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia de Minas, metalurgia e de materiais, Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1999, 120p.

FORMAGINI, S.; **Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de alto desempenho.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro,2005,259 p.

FREITAS, C. M. de M.. **Caracterização e Desenvolvimento de Microestrutura de Matrizes de Concretos Refratários de Baixo Teor de Cimento.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1993.

FREITAS,V.;TORRES,M.; **Humidade Ascensional.** Ed. FEUP edições. 2008.

FURASTÉ,P.A **Normas Técnicas para o Trabalho Científico:Explicitação das normas da ABNT.**15ª ed. Porto Alegre: s.n.,2010.

GERMAM,R.M. **The role of particle packing density in powder injection molding.** In: Brookes, C.A. Reviews on powder metallurgy and physical ceramics, 1992.v.5, p.81-110

GOMES, A. M. **Caracterização de Argamassas Tradicionais Utilizadas nos Revestimentos Exteriores dos Edifícios.** Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior Técnico. Lisboa. 1995.

GOMES,J. SILVA, M.F, MENEZES, R.R.; GONÇALVES, W.P.; NEVES,G.A.; BRASILEIRO,M.I.; SANTANA,L.N.L. **Obtenção de pós-mulita – Nanométricos e**

Submicrométricos. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECIMAT. Joinville – SC – Brasil, 2012.

HARMER, M. P.; CHAN, H.; MILLER, G.. “**Unique Opportunities for microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites**”, J. Am. Ceram.Soc., 75 [7], pp. 1715-28, 1992.

HOPPE,A.E. **Carbonatação em concreto com cinza da casca de arroz sem moagem.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria.2008.

HOUSTON, D.F.;**Rice Chemistry and Technology**, American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul: USA,1972.

YOSHIMURA,H.M.; MOLISANI.A.L.; SIQUEIRA,G.R.; de CAMARGO,A.C.; NARITA,N.E.; CESAR,P.F.; GOLDENSTEIN, H. **Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas na alumina de elevada pureza.** Rev. Cerâmica nº51. Pag. 239-251, 2005.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estatística da produção Agrícola.** 2013.79 p.

INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. **Considerações sobre a Estimativa da Permeabilidade em Concretos Refratários através das Equações de Darcy e Forchheimer.** UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 1999.

INNOCENTINI, M. D. M.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Permeabilidade de Concretos Refratários Multifuncionais.** UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2001.

INMET, Sítio do **Instituto nacional de Metereologia.** Disponível em <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>. Acesso em 25 de novembro de 2013.

ISAIA, Geraldo Cechella. **Entraves e perspectivas para o uso de elevados teores de cinza volante e cinza de casca de arroz em concreto estrutural.** In: **Reciclagem e Reutilização de Resíduos como Material de Construção Civil**, Workshop. USP - São Paulo, 25-26 nov.,1996. Anais. São Paulo, EPUSP/ANTAC, 1997, p. 45-50.

IUPAC, Sítio da **International Union of pure and applied chemistry.** Disponível em www.iupac.org. Acesso em 23 de janeiro de 2014.

JAMES,J.; RAO,M.S.; **Termochim. Acta**,97,329,1976.

JUNIOR,V.M.T..**Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de lodo de estações de tratamento de água, microesferas de vidro de jateamento, sais de neutralização de ácidos de baterias e areias de fundição.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2009.

KINGERY,W.D.,UHLMANN,D.R.,BOWEN,H.K..**Introduction to ceramics.** 2^a ed., John Wiley & Sons,USA,1976, cap. 1,2,3,1032 p.

KRISHNARAO,M.P.;GOOKHINDI,M.M.; **Distribution of silica in rice husks and its effect on the formation of silicon carbide.** Ceramics International.v. 8..p. 246-249,1992.

LAWN, B. “**Fracture of Brittle Solids**”, 2nd Ed., Cambridge University Press, 1993.

MAGLIANO, M.V.M; PANDOLFELLI, V.C. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão.** Rev. Cerâmica,56, pag. 368-375, 2010.

MALLOL, E.J.E; MONFORT,G.; CANTAVELLA, E.V. **Racionalização de energia em fornos de revestimentos cerâmicos.** Cerâmica Industrial, 5(1), janeiro/fevereiro, 2000.

MAYER,F.D.;HOFFMANN,R.,RUPPENTHAL,J.E. **Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz-XIII SIMPEP,** Bauru, São Paulo, 2006.

MARANGON, E.. **Caracterização Material e Estrutural de concretos autoadensáveis reforçados com fibras de aço.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil, 2011.

MEIRA, J.M.L. **Argilas: O que são, suas propriedades e classificações.** Comunicações Técnicas. Visa Consultores. Portugal, Lisboa. Janeiro, 2001.

MELCHIADES,F.G.; QUINTEIRO,E.;BOSCHI,A.O. **A curva de gresificação: Parte I.** Cerâmica Industrial, 01 (04/05), Agosto/Dezembro, 1996.

MELCHIADES,F.G.; QUINTEIRO,E.;BOSCHI,A.O. **A curva de gresificação: Parte II.** Cerâmica Industrial, 02 (01/02), Janeiro/Abril, 1997.

METHA, P.K., **Properties of blended cements made from rice husk ash.** ACI Journal. Set.1977.p440-442.

MEHTA, P.K.; **Rice husk ash: a unique supplementary cementing material**. Ottawa: Canada Centre for Mineral and Energy Technology. p 407-431 (advances and concrete technology) 1992.

MINEIRO, S.L.. **Processamento e Caracterização física e mecânica de cerâmica de Zircônia-ítrea total e parcialmente nanoestruturadas**. Tese de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2008.

MOTTA J. F.M; ZANARDO A.; CABRAL Jr. M.; TANNO L.C.; CUCHIERATO G. **As Matérias-Primas Plásticas Para a Cerâmica Tradicional: Argilas e Caulins**. Cerâmica Industrial V.9 n.2, São Paulo, março/abril 2004, p 33-46.

NASCIMENTO, Z. D. do. **Efeito do Cálcio no Desgaste das Placas Refratárias de Válvula Gaveta de Distribuidor no Processo de Lingotamento Contínuo**. Dissertação de Mestrado do curso de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT – Rede Temática em Engenharia de Materiais da UFOP, CETEC e UEMG. Ouro Preto / MG. 2007.

NICOLAU, V.de P. **A importância da curva de queima em fornos cerâmicos**. Cerâmica industrial, 17(2), março/abril 2012.

NORTON, F. H. **Refractories**. Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company. USA. 1968.

OLIVEIRA, I.R de; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C.; **Dispersão e empacotamento das partículas**. São Paulo: Ed. Fazendo Arte, 2000. 224 p.

ORTEGA,F.S.; PILEGGI, R.G., SEPULVEDA, P., PANDOLFELLI,V.C. **Optimizing particle packing in dry and fluid consolidation of powders**. American Ceramic Society Bulletin, v.8, n.8, p. 106 – 111, 1999.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. **Bauxitas Refratárias: Composição Química, Fases e Propriedades** – Parte II. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP. 2000.

PEREIRA, R.; TORRES,A.A.;AKIYOSHI,M.M.; PANDOLFELLI,V.C. **Avaliação das taxas de aquecimento em materiais refratários: comparação entre simulações físicas e cálculos computacionais**. Revista cerâmica, 48 (306), 2002.

POUEY, M.T.F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, 2006.

PRADO, Ulisses Soares do; BRESSIANE, José Carlos; **The Brazilian Ceramic and Refractory Industry in the Last Decade**. Interceram-International Ceramic review. July.Vol 62.2013.

PRUDÊNCIO Jr, L.R.; SANTOS,S.;DAFICO,D.A. **Utilização de resíduos na construção Habitacional**. Coletânea Habitare – vol 4, Rocha,J.C.& John, V.M. Porto Alegre,2003.

ISAIA, G.C.; **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas a corrosão da armadura**. Tese (Doutorado)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo,1995.

ISAIA, Geraldo C.; **Materiais de Construção Civil e princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Ibracon, 2007,2v.

JAMES, J.;RAO,M.S. **Characterization of silica in rice husk ash**. American Ceramic Soc.Bull.,65.1986,p.1177-80.

PEDROZO,E.C.; **Estudo da utilização de cinza da casca do arroz residual em concretos estruturais: uma análise da durabilidade aos cloretos**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria,2008.

PICCININI, R.B.; THIM,G.P.; BRUNELLI,D.D. **Estudo de mulita por espectroscopia de Luminescência**. Anuais do 12º encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XII ENCITA, 2006.

RAAD, H.J. **Influência das Condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminosos**. Pós Graduação em Construção Civil. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

REAL,C.;ALCALA,M.D.,CRIADO,J.M.; **Preparation of silica from Rice husks**. Journal American Ceramic Society. v.79,pag.2012-2016,1996.

REGO, J.H.S., **Estudo de aglomerantes compostos por cimento portland comum (CPI) e as cinzas de CA amorfa e cristalina**. In: 46º Congresso Brasileiro do Concreto, 2004a;Florianópolis. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Concreto: Ibracon, 2004a.

RIBEIRO, F.H.;ARANTE,J.;CASSOL,V. **Avaliação da influência da cinza da casca de arroz produzida no Estado do Tocantins nas propriedades do concreto nos estados plásticos e endurecido**. 47º Congresso Brasileiro do Concreto. Anais: Recife, 2005.p.206-217.

RIBEIRO,R.A.C.. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal-mecânico**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

ROY, D.M.; SCHEETZ, B.E.; SILSBEE,M.R. **Processing of optimized cements and concrets via particle packing**. Journal of Materials education, v.15,p.1-16,1993.

SALAS,J.,ALVAREZ,M.,VERAS,J. J.Cem.Comp. Lightweight Concr.9,177,1987.

SANTOS,P. de S..**Tecnologia das argilas, aplicada as argilas Brasileiras**.Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SANTOS, Sílvia. **Estudo da viabilidade de utilização da cinza da casca de arroz residual em argamassas e concretos**. Dissertação de Mestrado – Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

SANTOS, W.N.dos. **O método do fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície**. Revista Cerâmica, v. 48, p. 86-91, 2002.

_____. dos. **Métodos transientes de troca de calor na determinação das propriedades térmicas de materiais cerâmicos: II – o método do fio quente**. Revista Cerâmica, v 51 , p. 371-380,2005b.

SANTOS, O.C. **Influência da adição de rejeitos cerâmicos nas propriedades de cerâmica vermelha da região do Recôncavo Baiano**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, M.F.da; COSTA, D.L.da, GOMES,J.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R.; LIRA, H.L.; GUIMARÃES, I.O.; SANTANA,L.N.L. **Mistura de caulim e resíduo de alumina como fonte alternativa de obtenção de mulita**. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECIMAT. Joinville – SC – Brasil, 2012.

SOBRAL, HERNANI S., **Reologia e Trabalhabilidade dos Concretos**. Associação Brasileira de Cimento Portland, No 62, Sao Paulo, 1990, 76 paginas.

SOUZA, S.P. **Tecnologia das argilas**. Ed. Blucher. São Paulo. V.1, 1975.

SOUZA, L.D.A;HARIMA E.; LEITE, J.Y.P.. **Rejeito de Caulim de APL de Pegmatito do RN/PB – uma fonte promissora de cerâmica branca**. Ver. Holos, Ano 23, vol 3.

SENSALE, G.R.B., **Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com cinza de casca de arroz.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

SILVA, C.R.; **Aplicação do conceito de maturidade em concreto com adição de cinza de casca de arroz.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2004.

SILVA, Jr. **Obtenção de Xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação botton-up para produção de materiais em eletrônica.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 59 pag., 2009.

SOUZA, G. de S., WANDER, A.E., GAZZOLA, R., SOUZA, R. de S. **Evolução da produção e do comércio internacional do arroz e projeção de preços.** Pesquisa operacional para o desenvolvimento, Rio de Janeiro, v.2, nº 1, pag. 1 – 86, 2010.

SWANSON, P.; FAIRBANKS, C.; LAWN, B.; MAI, Y.W.; HOCKEY, B.. **“Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: I, Experimental study on Alumina”**, J. Am. Ceram. Soc., 70 [4] pp. 279-89, 1987.

VIEIRA, A., A., P., **Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2005.

VIEIRA, F.L. ET al, **Comparativo da determinação do teor de amorfismo da Cinza da casca de arroz (CCA) através de difração de raio X e método químico.** 47º Congresso Brasileiro de concreto. Anais: Recife, 2005. p.372-381.

WEBER, S.L., **Metodologia para obtenção de sílica de elevada reatividade para uso em concreto de alto desempenho a partir do processamento de cinza da casca de arroz.** Dissertação de mestrado – Curso de pós graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

MESQUITA, D. **Viabilidade técnico econômica do tijolo de face à vista em fachadas de edifícios em Portugal.** Lisboa, Instituto Superior Técnico, 2007.

SANTOS, W.N. dos. **O método do fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície.** Revista Cerâmica, v. 48, p. 86-91, 2002.

ANEXO

Neste anexo estão os gráficos contendo as curvas individuais dos corpos de prova ensaiados a compressão, tração direta e flexão em três pontos.

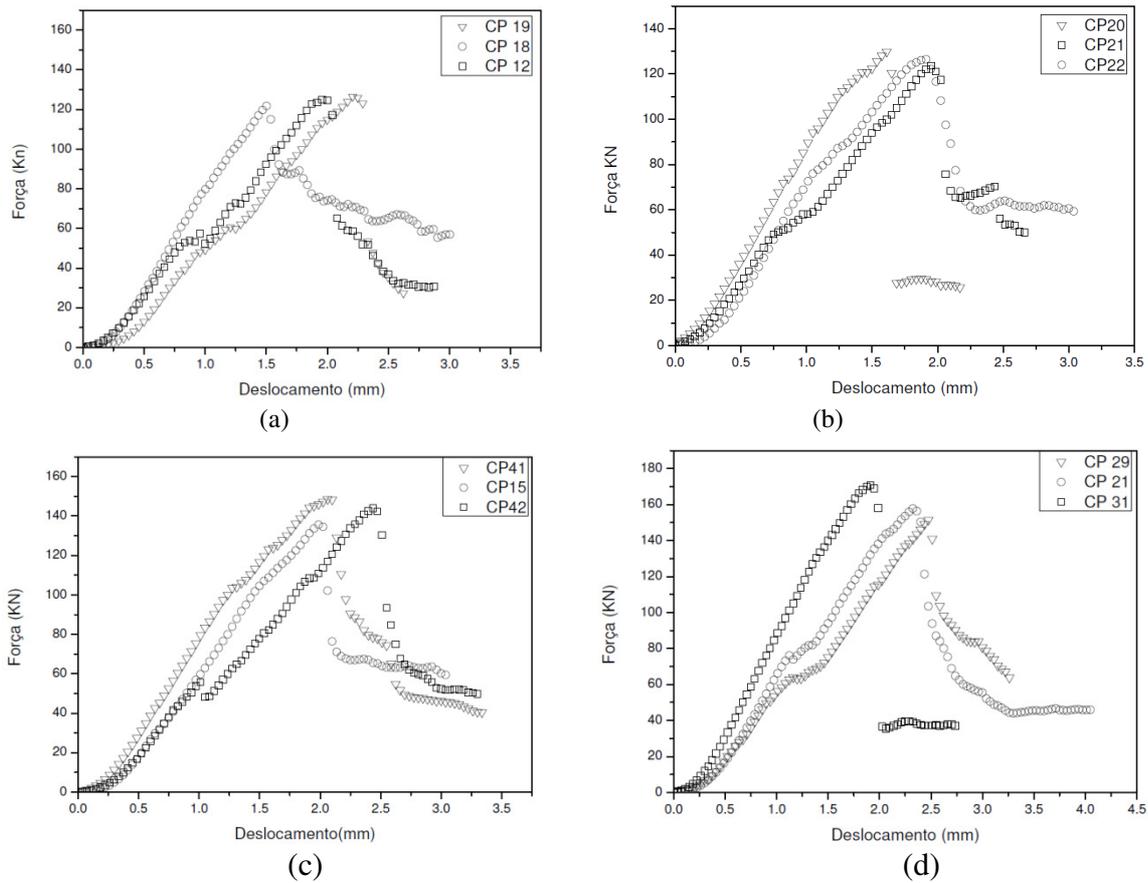


FIGURA 0.1 – Gráficos obtidos do ensaio de compressão realizado: (a) Argila refratária; (b) Argila refratária com 5% SiO₂; (c) Argila refratária com 10% SiO₂; (d) Argila refratária com 20% SiO₂.

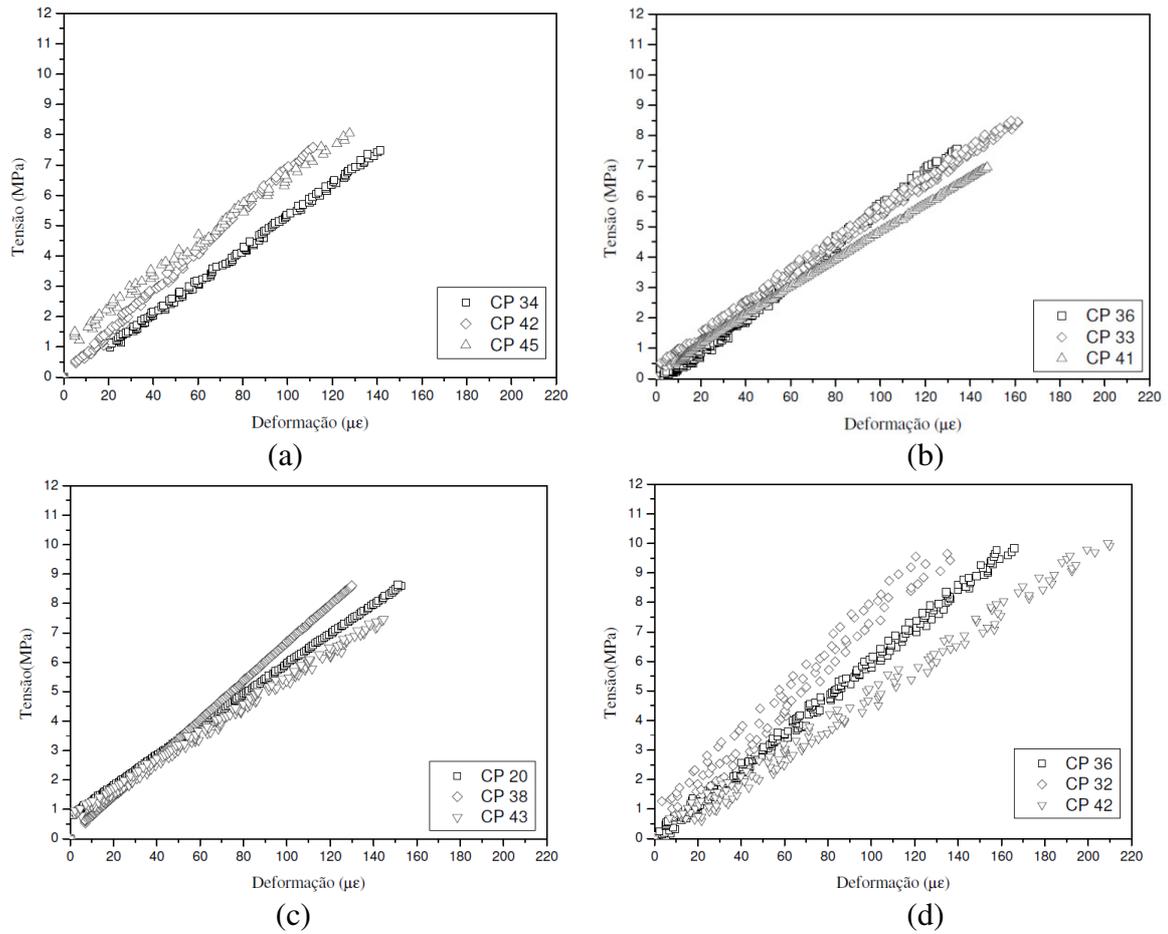


FIGURA 0.2 – Gráficos obtidos do ensaio de tração direta realizado: (a) Argila refratária; (b) Argila refratária com 5% SiO₂; (c) Argila refratária com 10% SiO₂; (d) Argila refratária com 20% SiO₂.

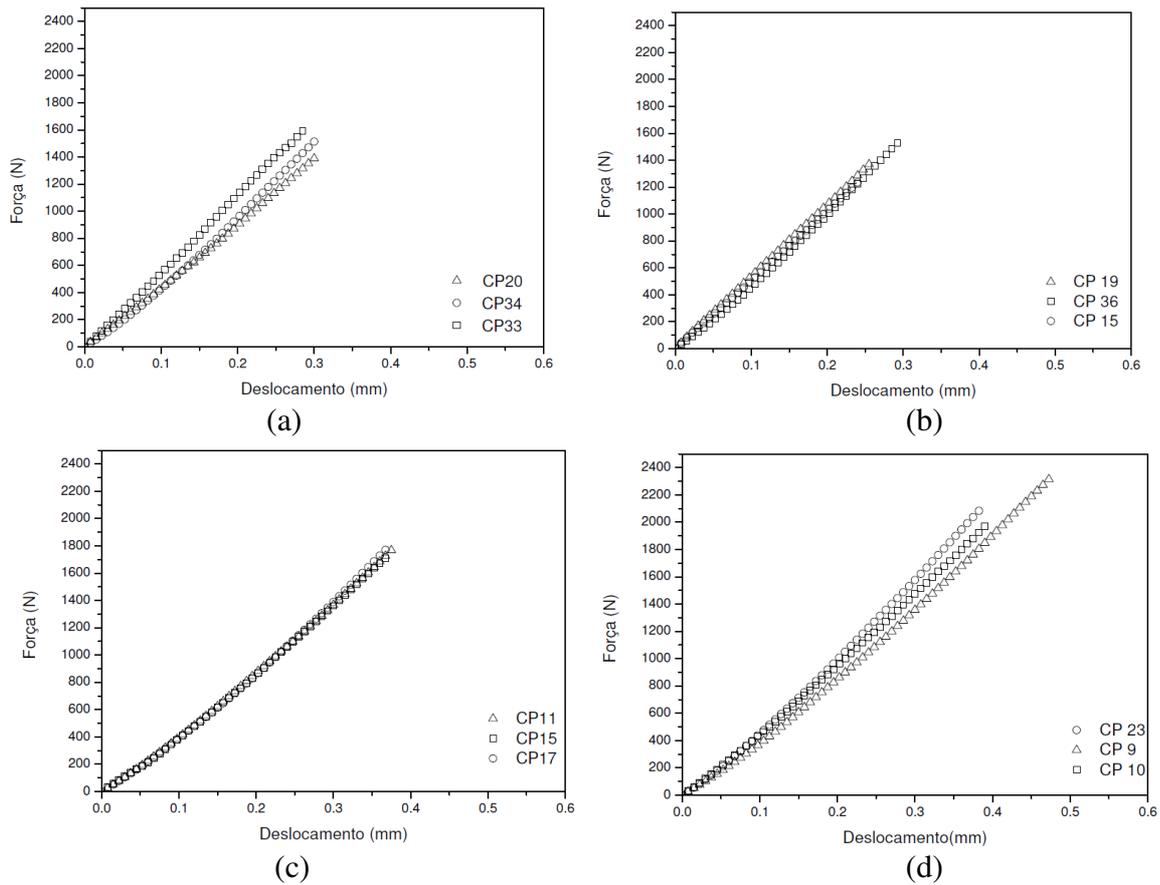


FIGURA 0.3 – Gráficos obtidos do ensaio realizado a flexão em três pontos: (a) Argila refratária; (b) Argila refratária com 5% SiO₂; (c) Argila refratária com 10% SiO₂; (d) Argila refratária com 20% SiO₂.