

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO TECNOLOGIA DOS MATERIAIS E MEIO
AMBIENTE

GABRIELE ESPINDOLA AZOLIM

INFLUÊNCIA DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE CERÂMICAS
REFRATÁRIAS FABRICADAS COM CINZA DA CASCA DE ARROZ

Alegrete

2022

GABRIELE ESPINDOLA AZOLIM

**INFLUÊNCIA DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE CERÂMICAS
REFRATÁRIAS FABRICADAS COM CINZA 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 e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier

Alegrete

2022

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

A996i Azolim, Gabriele Espindola
INFLUÊNCIA DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE CERÂMICAS
REFRATÁRIAS FABRICADAS COM CINZA DA CASCA DE ARROZ / Gabriele
Espindola Azolim.
82 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIA, 2022.
"Orientação: Marco Antonio Durlo Tier".

1. Cinza da Casca de Arroz. 2. Lodo ETA. 3. Argila Caulim.
I. Título.

GABRIELE ESPINDOLA AZOLIM

INFLUÊNCIA DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS FABRICADAS COM CINZA DA CASCA DE ARROZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Dissertação defendida e aprovada em: 24 de Outubro de 2022.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier
Orientador / UNIPAMPA

Prof. Dra. Simone Dornelles Venquiaruto
UNIPAMPA

Prof. Dr. Wladimir Hernandes Flores
UNIPAMPA

Assinado eletronicamente por **MARCO ANTONIO DURLO TIER, PROFESSOR DO MAGISTERIO**



SUPERIOR, em 26/10/2022, às 10:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/10/2022, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **SIMONE DORNELLES VENQUIARUTO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/10/2022, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0969491** e o código CRC **9D31947F**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais uma conquista, por me tornar uma pessoa forte nos momentos mais difíceis.

A empresa Helager- Indústria e Comércio Abrasivos Ltda., pela doação da Argila Caulim.

A empresa Sílica Verde do Arroz, grupo Pilecco Nobre, pela doação da Cinza da Casca de Arroz.

A minha mãe Karina, meu pai Luis, meu padrasto Fracaro e meus irmãos Arthur e Henrique por sempre me apoiarem e incentivarem em meus sonhos. Sem esse apoio tenho certeza que seria tudo mais difícil.

Ao meu companheiro de vida Lucas obrigada por sempre estar ao meu lado. A caminhada da vida é mais leve quando vivida ao seu lado.

Ao meu Orientador Professor Dr. Marco Durló Tier por toda a confiança depositada em mim. Você é um orientador excepcional, obrigada por todos os conhecimentos partilhados durante toda a trajetória. O seu apoio e paciência foram fundamentais!

Nesta caminhada tive a sorte de ter pessoas ao meu lado ajudando a concretizar o objetivo, trabalhando junto para que a execução ocorresse da melhor maneira possível. Camila e Mônica muito obrigada por todo o companheirismo e suporte.

Obrigada a todos os técnicos e professores envolvidos que não mediram esforços para a concretização deste trabalho.

RESUMO

O Rio Grande do Sul é responsável por 70% da produção nacional de arroz. A casca do arroz, com elevado potencial calorífico, é um subproduto gerado, sendo muitas vezes utilizada para geração de energia elétrica. As cinzas resultantes da queima são ricas em sílica. Visando fechar o ciclo do arroz com resíduo zero, o desenvolvimento de aplicações para a cinza da casca do arroz é de extrema importância. Neste contexto, buscando produzir cerâmicas refratárias sílico aluminosas, o Lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA), torna-se uma potencial fonte de alumina para esses compósitos por ter em sua composição quantidades elevadas de hidróxido de alumínio. A presente pesquisa tem como objetivo empregar a Cinza da Casca do Arroz (CCA) como fonte de sílica e o Lodo de Estações de Tratamento de Água (ETA) como fonte de alumina para a produção de cerâmicos sílico aluminosos e avaliar suas propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas. Os corpos de prova (CPs) foram fabricados com a substituição parcial da Argila Caulim por cinza proveniente da queima da Casca de Arroz na porcentagem de 15% em massa e por lodo ETA nas porcentagens de 5, 10, 15% em massa. As cerâmicas foram prensadas a 42,5 MPa e sinterizadas à temperatura de 1300 °C. Foram realizados ensaios físicos de retração linear de queima, variação da massa, porosidade aparente, absorção de água e densidade de massa aparente. As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio do ensaio de tração na flexão em três pontos e o ensaio de compressão. O desempenho termomecânico foi avaliado pelo ensaio de choque térmico. A adição de CCA e Lodo ETA acarretou em uma maior evidência de picos de Mulita e Cristobalita após a queima das amostras. Além disso, a formulação com substituições de 15% de CCA e 10% de Lodo ETA foi a que apresentou os melhores desempenhos em relação às propriedades físicas, mecânicas e principalmente termomecânicas.

Palavras Chave: cinza da casca de arroz, lodo ETA, argila caulim.

ABSTRACT

The state of Rio Grande do Sul, located in the south of Brazil, is responsible for 70% of the national rice production. Rice husk, with high calorific potential, is a by-product from rice processing and it is often used in to generate electricity. The ash from the burning is rich in silica. In order to have the rice cycle with zero residues, the development of applications for rice husk ash is extremely important. In this context, in the production of silica-aluminous refractory ceramics, the Sludge from a Water Treatment Station becomes a potential source of alumina since it has high amounts of aluminum hydroxide in its composition. The present research aims to use Rice Husk Ash as a source of silica and Sludge from water treatment as a source of alumina in order to production of silica-aluminous ceramics and to evaluate their physical, mechanical and thermomechanical properties. The specimens were manufactured with the partial replacement of Kaolin Clay by ash from the burning of Rice Husk in the percentage of 15% by mass and by Sludge from Water Treatment Station in the percentages of 5, 10 or 15% by mass. The ceramics were pressed at 42,5 MPa and sintered at a temperature of 1300 °C. Physical tests of linear burning shrinkage, mass variation, apparent porosity, water absorption and apparent mass density were performed. The mechanical properties were evaluated through the three-point flexural test and the compression test. The thermomechanical performance was evaluated by the thermal shock test. The addition of Rice Husk Ash and Sludge from Water Treatment Station resulted in higher evidence of Mullite and Cristobalite peaks after burning the samples. The formulation with substitutions of 15% of Rice Husk Ash and 10% of Sludge from Water Treatment Station was the one that presented the best performances in relation to physical, mechanical and mainly thermomechanical properties.

Keywords: rice husk ash, sludge from water treatment station, kaolin clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das porosidades	18
Figura 2 - Temperatura de transformação das fases cristalinas da alumina.....	27
Figura 3 - Diagrama de fases sílica-alumina.....	30
Figura 4 - Organograma da metodologia utilizada	40
Figura 5 - Argila Caulim.....	41
Figura 6 - Cinza da casca do arroz.....	42
Figura 7 - Lodo ETA.....	43
Figura 8 - Mistura Argila + Lodo ETA + Cinza da Casca do Arroz	45
Figura 9 - Prensa Hidráulica (a) e CPs moldados (b)	47
Figura 10- Estufa DeLeo.....	47
Figura 11 - Forno FQR 1300/3 (a) e CPs moldados (b).....	48
Figura 12 - Rampa de sinterização.....	49
Figura 13 - Máquina Shimadzu.....	52
Figura 14 - Máquina de corte de precisão (a) e CPs para compressão (b).....	53
Figura 15 - Curvas Granulométricas da AC, CCA, Lodo ETA	54
Figura 16 - DRX da cerâmica 100AC antes da sinterização (a) e após sinterização (b)	57
Figura 17 - DRX da cerâmica 15CCA antes da sinterização (a) e após sinterização (b).....	58
Figura 18 –DRX das cerâmicas antes e após a da sinterização	59
Figura 19 - DMA (a), PA (b) e AA(c)	62
Figura 20 - RLQ (a) e VM(b).....	64
Figura 21 – Médias e Desvios Padrão Resistência à Tração em Três Pontos.....	65
Figura 22 - CPs após o ensaio de Resistência a Tração na Flexão	66
Figura 23 - Médias e Desvios Padrão Resistência à Compressão.....	67
Figura 24. Fratura dos CPs após o Ensaio de Compressão.....	68
Figura 25 - Média RCT 1 RCT 2 Choque Térmico	70
Figura 26 - CPs após o Ensaio de Choque Térmico	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Refratariedade de alguns materiais.....	23
Tabela 2 - Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias.....	23
Tabela 3 - Classificação de alguns materiais refratários quanto à natureza química	24
Tabela 4 - Classificação de alguns materiais refratários quanto à composição química.....	25
Tabela 5 - Propriedades da Alumina	28
Tabela 6 - Composição química da Argila Caulim	41
Tabela 7 - Composição da cinza da casca de arroz	42
Tabela 8 - Composição da cinza da casca de arroz	45
Tabela 9 - Quantidade de amostras por ensaios	46
Tabela 10 - Tamanho das Partículas das Matérias Primas	55
Tabela 11 - Fluorescência de Raios X CCA, AC, Lodo ETA.....	56
Tabela 12 - DMA, PA, AA.....	62
Tabela 13 - RLQ e VM.....	64
Tabela 14 – Resistência Média a Flexão a Três Pontos	65
Tabela 15 - Resistência Média a Compressão	67
Tabela 16 - Ensaio de Choque Térmico	69
Tabela 17 – Comparação do Desempenho das Amostras nos Ensaios Mecânicos	72

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Alfa

θ – Teta

δ – Delta

γ – Gama

k – Condutividade térmica (W/m. K)

N – Fator de calibração do equipamento (W/m. K.cm)

σ_f – Resistência à flexão em três pontos (MPa)

Q – Fluxo térmico (mV)

Δx – Espessura da amostra (cm)

ΔT – Diferença de temperatura das placas quente e fria (mV)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos.....	14
1.1.2 Objetivo Geral	14
1.1.3 Objetivos Específicos	14
1.2 Justificativa da Pesquisa	14
1.3 Estrutura da Dissertação	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Materiais Cerâmicos	17
2.1.1 Principais Propriedades dos Materiais Cerâmicos.....	17
2.1.1.1 Propriedades físicas	17
2.1.1.2 Propriedades Mecânicas	20
2.1.1.3 Propriedades térmicas e termomecânicas	21
2.1.2 Materiais Cerâmicos Refratários	24
2.1.3 Cerâmicas Refratárias Sílico-Aluminosas	25
2.1.4 Matérias-primas Empregadas na Fabricação de Cerâmicas Sílico-Aluminosas	26
2.1.4.1 Argila Caulim	26
2.1.4.2 Alumina - Al_2O_3	27
2.1.4.3 Sílica - SiO_2	28
2.1.4.4 Mulita	29
2.1.5 Matérias Primas Alternativas para Produção de Materiais Cerâmicos Refratários.....	31
2.1.5.1 Cinza da Casca do Arroz (CCA)	31
2.1.5.2 Lodo Residual de estação de tratamento de água- ETA.....	32
2.1.6 Estudos Correlatos.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Caracterização das Matérias Primas	40
3.1.1 Argila Caulim	41
3.1.2 Cinza da Casca do Arroz	42
3.1.3 Lodo de Estação de Tratamento de Água (LETA).....	42
3.2 Ensaio e Preparação dos Corpos de Prova.....	43
3.2.1 Ensaio para a Caracterização das Matérias Primas.....	43
3.2.1.1 Ensaio de Granulometria	43
3.2.1.2 Fluorescência de Raios X	44
3.2.1.3 Difração de Raios X	44
3.2.1.4 Ensaio de Perda ao Fogo	44

3.2.2	Preparação dos corpos de prova.....	45
3.2.2.1	Preparação da mistura	45
3.2.2.2	Conformação dos corpos de prova.....	46
3.2.2.3	Secagem dos CPs	47
3.2.2.4	Sinterização	48
3.2.3	Ensaio Físicos	49
3.2.3.1	Retração linear de queima e variação de massa.....	49
3.2.3.2	Densidade de massa aparente.....	50
3.2.3.3	Porosidade Aparente	50
3.2.3.4	Absorção de água	51
3.2.4	Ensaio Mecânicos	51
3.2.4.1	Ensaio de resistência à tração na flexão em três pontos	51
3.2.4.2	Ensaio de resistência à compressão	52
3.2.5	Ensaio Termomecânicos.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Análise das Matérias Primas	54
4.1.1	Distribuição de Tamanho de Partícula	54
4.1.2	Fluorescência de Raios X.....	55
4.1.3	Difração de Raios X.....	56
4.2	Propriedades dos Corpos de Prova (CPs)	61
4.2.1	Propriedades Físicas.....	61
4.2.1.1	Densidade de massa, Porosidade Aparente e absorção de água	61
4.2.1.2	Retração Linear de Queima (RLQ) e Variação da Massa (VM).....	63
4.2.2	Propriedades Mecânicas.....	65
4.2.2.1	Resistência a Flexão a Três Pontos	65
4.2.2.2	Resistência a Compressão	67
4.2.3	Propriedades Termomecânicas	68
4.2.3.1	Ensaio de Choque Térmico	68
4.2.4	Resumo dos Resultados	72
5	CONCLUSÕES	73
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

O agronegócio é um dos principais pilares da economia brasileira. Devido elevada produção desse setor, há a geração de grandes quantias de resíduos agroindustriais que na maioria das vezes não possuem uma destinação adequada e acabam contribuindo para degradação do meio ambiente (MAYER, 2009).

Dentre as culturas do agronegócio, o arroz destaca-se por ser um dos cereais mais consumidos no mundo, caracterizando-se como o principal alimento para mais da metade da população mundial (WALTER *et al.*, 2008). Estima-se que a produção de arroz no Brasil foi de 10.783 milhões de toneladas na safra 2021/2022, enquanto o Rio Grande do Sul produziu 7.654 milhões de toneladas, sendo responsável por aproximadamente 70% da produção nacional de arroz (CONAB /Irga, 2022).

O beneficiamento do arroz gera um subproduto, a casca de arroz (CA) que corresponde a cerca de 23% do peso inicial. Por ser um material com alto poder calorífico, a CA é uma ótima fonte de biomassa. Quando casca de arroz é queimada em condições controladas de temperatura e tempo, a cinza da casca do arroz (CCA) possui um alto teor de sílica (90-96%), tornando uma opção de aditivo para a fabricação de cerâmicas, concretos e polímeros (LARRARD *et al.*, 1992).

Diversas pesquisas estão sendo realizadas buscando alternativas sustentáveis para a utilização da CCA em cerâmicos refratários. O aproveitamento da cinza da casca do arroz no desenvolvimento desses materiais encoraja e fundamenta a reciclagem. Dentre as aplicações da CCA em cerâmicos, a fabricação de refratários para a utilização na indústria siderúrgica expressa um grande potencial (DELLA *et al.*, 2001)

A combinação da sílica com a alumina gera compostos cerâmicos sílico aluminosos, os quais caracterizam-se por possuir alta resistência à fratura, excelente desempenho ao choque térmico, baixa expansão e condutividade térmica (SOARES, 2007; ANGGONO, 2005; HERCULANO, 2007; SERRA, 2016;). Visando a obtenção dessa alumina o lodo de estação de tratamento de água (ETA) torna-se uma alternativa sustentável.

O lodo ETA é gerado a partir do processo de tratamento de água, mais especificamente na fase de decantação e filtração. Devido a sua composição, com quantidades elevadas de hidróxido de alumínio-alumina é considerado um grande problema para as instituições que gerenciam tais sistemas. Na maioria das vezes, o lodo ETA é descartado diretamente nos corpos hídricos e no solo, causando impactos ambientais.

Diante deste cenário, este trabalho visa a incorporação da cinza da casca de arroz como fonte de sílica e o lodo ETA como de alumina na fabricação de cerâmicas refratária sílico-aluminosas. As análises físicas, mecânicas e termomecânicas serão realizadas para verificar se os compósitos fabricados a partir de dois resíduos com potencial risco ao meio ambiente terão propriedades satisfatórias para o emprego como material comercial.

1.1 Objetivos

1.1.2 Objetivo Geral

Desenvolver e analisar as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas dos materiais compósitos refratários sílico-aluminosos com substituição parcial da argila refratária por cinza da casca de arroz (CCA) e a incorporação do lodo residual de estação de tratamento de água (ETA).

1.1.3 Objetivos Específicos

- Realizar a substituição da argila caulim pela cinza da casca do arroz em teor de 15% e a incorporação de lodo de ETA em teores em massa de 0 %, 5%, 10% e 15% para a produção de materiais cerâmicos refratários em nível laboratorial;
- Avaliar as propriedades físicas: retração linear de queima, variação de massa, porosidade aparente, absorção de água, densidade de massa;
- Avaliar as propriedades mecânicas: resistência a compressão e tração na flexão em 3 pontos;
- Avaliar as propriedades termomecânicas: resistência ao choque térmico.

1.2 Justificativa da Pesquisa

A preocupação das empresas em reduzir o impacto ambiental de suas atividades é crescente. Por esse motivo, surgiu o movimento para uma Engenharia Verde, termo denominado para práticas de comercialização e uso de processos e produtos, que sejam viáveis sob o ponto de vista econômico e minimizem a geração de resíduos prejudiciais para a saúde humana e o meio ambiente (NEWELL, 2010).

Um dos princípios mais marcantes dessa Engenharia é buscar matérias-primas que sejam inerentemente seguras e que minimizem o esgotamento de recursos naturais. Neste contexto, levando em consideração que o Rio Grande do Sul (RS) é o maior produtor de arroz do Brasil, e que essa produção gera uma quantidade enorme da Casca do Arroz (fonte de sílica), torna-se indispensáveis pesquisas focadas no aproveitamento desse resíduo.

Outro resíduo com potencialidade tóxica, e que muitas vezes é descartado incorretamente em leitos de rios, é o lodo resultante do tratamento de estações águas de abastecimento (ETA). Segundo pesquisas, esse resíduo pode ser usado como matéria prima para a fabricação de cerâmicas sílico aluminosas, por conter hidróxido de alumínio em sua composição.

Neste contexto, a combinação de Sílica (SiO_2) e Alumina (Al_2O_3) é amplamente utilizada em refratários, pois gera mulita, fase cristalina que possui elevada refratariedade, boa resistência ao choque térmico, alto módulo de ruptura, à erosão e a ataques químicos (ARANTES et al., 2016). No entanto, só é possível obter essa fase através da reação da grande maioria dos silicatos de alumínio em altas temperaturas (SADIK ET AL., 2014).

Durante a tentativa de obter-se a mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa, ocorre o fenômeno de cristobalização. Esse fenômeno é recorrente e deve ser mais estudado, para que suas propriedades sejam conhecidas.

Deste modo, se comprovada a eficiência da incorporação da sílica proveniente da CCA (resíduo gerado pela queima da casca do arroz) e a utilização do lodo de ETA como fonte de alumina em materiais cerâmicos sílico aluminosos, implicará na fabricação de materiais com melhores propriedades mecânicas e termomecânicas e que utilizam matérias primas que minimizam o impacto ambiental, ou seja, materiais sustentáveis.

1.3 Estrutura da Dissertação

A pesquisa desenvolvida neste trabalho está apresentada em cinco seções:

(a) Seção 1: Introdução e Objetivos

É a seção que ocorre uma breve contextualização do tema de pesquisa, a justificativa para realização da pesquisa e os objetivos almejados;

(b) Seção 2: Revisão Bibliográfica

Para um melhor embasamento da pesquisa, a revisão bibliográfica traz um detalhamento teórico sobre os assuntos do estudo;

(c) Seção 3: Materiais e Métodos

Nesta seção ocorre o detalhamento das matérias primas, a explicação dos métodos empregados para a produção das cerâmicas refratárias sílico-aluminosas, além dos ensaios utilizados;

(d) Seção 4: Resultados e Discussão

Apresentação e discussão dos principais resultados obtidos pelas análises experimentais;

(e) Seção 5: Considerações Finais

Por meio desta seção final, apresenta-se as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cerâmicos

A história dos materiais cerâmicos é marcada pela descoberta das propriedades tecnológicas do barro (ALCANTARA, 2008). Oriunda do grego “keramikós” (argila), cerâmica é o nome destinado a produtos fabricados tendo a argila como matéria prima.

A argila é uma rocha constituída basicamente por minerais argilosos e não argilosos, além de matéria orgânica e impurezas. Caracteriza-se por ser um material de origem natural, terroso com granulometria fina e que, quando umedecida, adquire plasticidade, quando seca se torna rígida e consistente, e quando submetida a queima em temperaturas superiores a 800 C, adquire elevada dureza (SANTOS, 1989; VIEIRA COELHO *et al.*, 2007).

Considerando-se que a cerâmica possui como matéria prima a argila, o processamento térmico é de fundamental importância na sua fabricação, pois é nessa etapa que são obtidas as transformações na estrutura e na composição, visando atingir as características desejadas, como por exemplo, a resistência mecânica (SANTOS, 1989).

Os materiais cerâmicos consistem quimicamente na combinação de elementos metálicos e não metálicos, formados de Óxidos, Nitretos e Carbetos. As ligações atômicas são de natureza predominantemente iônica e alguma fração covalente. Assim, elas são muito duras e conseqüentemente, susceptíveis à fratura frágil (BOCH; NIÈPCE, 2007).

2.1.1 Principais Propriedades dos Materiais Cerâmicos

As propriedades dos materiais cerâmicos podem ser divididas em propriedades físicas, mecânicas, e térmicas.

2.1.1.1 Propriedades físicas

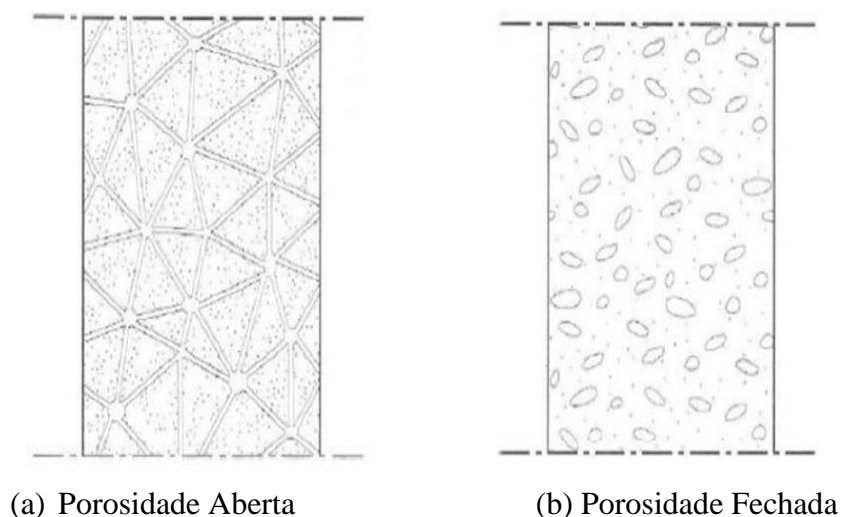
Algumas das principais propriedades físicas são: porosidade, densidade aparente, distribuição granulométrica e permeabilidade.

Porosidade

Os efeitos da porosidade nas propriedades dos materiais cerâmicos vêm sendo estudado desde a década de 50, uma vez que a sua principal técnica de processamento é a tecnologia do pó que resulta em uma fração de poros residuais involuntários, em decorrência da limitação do processo de densificação na sinterização (YOSHIMURA *et al.*, 2005).

De acordo com a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC), a porosidade pode ser classificada em porosidade aberta e porosidade fechada. A porosidade aberta ocorre quando os poros se comunicam entre si (Figura 1-a) e a porosidade fechada quando os vazios estão isolados uns dos outros (Figura 1-b).

Figura 1 - Classificação das porosidades



Fonte: Freitas, Torres (2008)

A porosidade aberta ou porosidade aparente é a medida de poros abertos existentes no refratário. A absorção de água está diretamente relacionada com a porosidade aparente, pois a diminuição da absorção pode indicar a diminuição da porosidade. Duarte (2005) enfatiza que quando a porosidade é fechada é difícil a sua determinação, uma vez que os poros localizam-se no interior da partícula sem comunicação com o exterior.

A porosidade pode afetar diretamente ou indiretamente outras propriedades e está ligada com a capacidade do material em reagir com líquidos e gases, o que pode ocasionar na degradação, sendo assim, um fator de extrema importância para a obtenção de materiais duráveis (RAAD, 2005) (PENDOLFELLI, 1999).

A diminuição da porosidade também influencia na diminuição do isolamento térmico e na refratariedade (SMITH; HASHEMI, 2010). As cerâmicas porosas estão sendo utilizadas em diversas aplicações que exigem isolamento térmico, como na produção de vidros, isolamento acústico e também como coletores de partículas sólidas em filtros (ARANTES *et al.*, 2016). Segundo Callister (2008), o aumento da porosidade acarreta na diminuição do módulo de elasticidade. Isso acontece, devido a possibilidade dos poros reduzirem a área de

seção transversal do material além de poderem atuar como concentradores de tensões, reduzindo a resistência à flexão.

A porosidade ótima depende das condições de serviço e deve ser projetada conforme a aplicação pretendida (CALLISTER JR., 2008). Existem duas propriedades importantes que podem ser influenciadas pela porosidade do material:

(a) Propriedades térmicas:

A porosidade exerce grande influência sobre a condutividade térmica. Quanto maior for o volume de poros, onde a transferência de calor é lenta, menor será a condutividade térmica do material. Essa relação se explica pelo fato do ar estar estagnado nos poros internos, promovendo uma convecção gasosa ineficiente apresentando assim, baixos valores de condutividade térmica (CALLISTER JR., 2008).

(b) Propriedades mecânicas:

De maneira geral, pode-se afirmar que o aumento de volume dos poros é prejudicial à tensão máxima suportada por refratários cerâmicos. Isso ocorre porque, normalmente, os poros atuam como concentradores de tensão e também promovem uma redução na área transversal sob ação dos esforços mecânicos (BARSOUM, 2003).

Assim, quando a tensão junto a um poro atinge um valor crítico, inicia-se a propagação de trincas, uma vez que não há absorção de energia suficiente pelo material. Os poros abertos são mais prejudiciais à resistência mecânica, uma vez que diversas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais (RICHERSON, 2006). Neste sentido, poros com estrutura esférica, como os resultantes de ar aprisionado durante o processamento, são mais favoráveis.

Densidade Aparente

A densidade aparente é um dos importantes parâmetros de processo para que o produto final atinja as especificações desejadas, assim como os aspectos dimensionais. Essa propriedade depende da plasticidade, da umidade, do empacotamento do pó e da pressão de prensagem. De acordo com a NBR 6220 (ABNT, 2011) a densidade aparente, ou densidade de massa aparente é definida pela relação entre o peso do material refratário e o volume que o mesmo ocupa (kg/m^3).

Através dessa propriedade é aferida indiretamente a capacidade térmica (aptidão para armazenar energia térmica por densidade), a resistência mecânica e a corrosão dos materiais

(DUARTE, 2005). Além disso, essa propriedade associa-se às características de resistência à tração, absorção de água e retração linear (CAMPRENGHER, 2005).

Distribuição Granulométrica

As propriedades dos revestimentos cerâmicos, estão diretamente ligadas às características da massa, dentre estas, destaca-se a distribuição, o tamanho, o formato e o arranjo das partículas.

Deste modo, pode-se dizer que a distribuição granulométrica da massa cerâmica interfere diretamente na estabilidade dimensional à medida que o tamanho, a rugosidade, o formato e a homogeneização do pó determinam o preenchimento do molde de prensagem e posteriormente, determinam os pontos de contato entre as partículas onde ocorrem as reações de sinterização (PRADO *et al.*, 2008).

Para mensurar essa propriedade é necessário um ensaio de granulometria o qual é determinado por técnicas sofisticadas baseadas em raio X ou método laser ou por peneiramento, e assim é possível obter vários parâmetros, dentre estes, densidade e permeabilidade (NBR 6946, 2001).

Permeabilidade

A permeabilidade é um dos parâmetros mais utilizados para descrever o comportamento de um material poroso. Assim, a porosidade aparente e a permeabilidade apresentam uma equiparação com a resistência do material e a penetração de metais e escórias (DUARTE, 2005).

A avaliação da permeabilidade mostra a quantidade relativa de poros abertos intercomunicáveis na amostra, medindo a vazão de ar por meio de uma determinada seção do material. Raad (2008) evidencia que para aplicação em refratários, a permeabilidade e a porosidade devem atingir valores ótimos, caso contrário pode acarretar em uma menor durabilidade aos materiais.

2.1.1.2 Propriedades Mecânicas

As principais propriedades mecânicas são: resistência a compressão e resistência a tração na flexão.

Resistência à Compressão

Este ensaio avalia o comportamento dos materiais frágeis e consiste na aplicação uniaxial da carga compressiva em um corpo de prova. Segundo a NBR 11222 (ABNT, 2010), os resultados são expressos através da relação entre a deformação linear obtida pela medida da distância entre as placas que comprimem o corpo de prova, em função da carga de compressão aplicada em cada instante.

A resistência à compressão é um importante parâmetro para determinar as características dos refratários e depende das características de mistura do molde, homogeneidade de estrutura e boa queima. Essa resistência pode ser medida a temperatura ambiente ou em qualquer temperatura em que haja equipamento adequado de avaliação. À temperatura ambiente a resistência mecânica não pode ser usada diretamente para prever a “performance” do refratário, mas oferece uma boa estimativa do grau de formação das ligações ocorridas durante o processo de fabricação (DUARTE,2005). Além disso, indica ainda a habilidade do material a resistir ao manuseio e ao transporte.

Resistência à tração na flexão

A norma NBR 5014 (ABNT, 2012), determina a resistência à tração na flexão a temperatura ambiente. Durante o ensaio monitora-se a carga aplicada e a deflexão no material em regime elástico de deformação até a fratura.

O ensaio é amplamente aplicado em materiais frágeis e duros, pois são materiais caracterizados por trabalhar no regime elástico de deformação. Segundo Raad (2008), a resistência à tração na flexão é uma propriedade importante para refratários, pois quando esses materiais são expostos a elevadas temperaturas os mesmos dilatam-se gerando deformações durante o processo de aquecimento e resfriamento.

2.1.1.3 Propriedades térmicas e termomecânicas

As principais propriedades térmicas e termomecânicas são: resistência a compressão e resistência a tração na flexão.

Expansão Térmica

A expansão térmica, além de estar ligada com o arranjo espacial do material, depende da ligação entre os átomos; quanto mais forte a ligação menor será a expansão (KINGERY,

1976). Deste modo, quando os materiais refratários passam por aquecimento e recebem energia, as ligações entre os átomos se distanciam devido ao aumento das vibrações atômicas. O resultado disso é a expansão térmica, ou seja, aumento em suas dimensões.

Refratários aquecidos à temperatura abaixo da temperatura de queima geralmente apresentam expansão térmica reversível, a qual acontece quando nenhuma variação de natureza permanente ocorre durante o aquecimento, ou seja, o material volta a seu tamanho original após o aquecimento (DUARTE, 2005). No entanto, Raad (2008) enfatiza que quando a expansão é muito grande e irreversível gera mudanças na distribuição das cargas no material. Assim, Cotta (2014) salienta que conhecer o coeficiente de expansão de cada material é fundamental para dimensionar as juntas de dilatação no projeto de montagem do revestimento refratário (COTTA, 2014).

Resistência ao choque térmico

Os materiais cerâmicos são caracterizados por apresentarem comportamento frágil, gerando uma limitada confiabilidade, devido a sua tendência de falha por fadiga e choque térmico. Por esse motivo o aperfeiçoamento dessa propriedade é o ponto chave para muitas demandas de aplicação na engenharia (ASTM, 2003).

A resistência ao choque térmico pode ser definida como a capacidade do material refratário de resistir a variações de temperatura repetidas durante um intervalo de tempo sem sofrer rupturas ou romper-se. Expor o material ao choque térmico pode causar fissuras, trincas e deixá-lo mais frágil.

Raad (2008) salienta que a resistência ao choque térmico é diretamente influenciada pela condutividade térmica do material. Quanto maior for essa condutividade, mais homogênea será a distribuição de tensões e assim, menor será a tensão máxima desenvolvida no sistema.

Refratariedade

Budnikov (1964) define a refratariedade como a propriedade que um material tem de resistir a altas temperaturas sem se fundir completamente. A refratariedade de um material está relacionada de forma direta com pureza das substâncias primárias constituintes e sua composição química (RAAD, 2008). A Tabela 1 aponta os índices de refratariedade de alguns materiais com propriedades refratárias, enquanto o ponto de fusão está relacionado na Tabela 2 para algumas matérias primas constituintes dos principais refratários.

Tabela 1 - Refratariedade de alguns materiais

Material Refratário	Refratariedade (°C)
Quartzito	1730-1750
Produtos de alta alumina	1780-2000
Produtos de Magnesita	Acima 2300
Argila Refratária	1580-1750
Caulim	1740-1770
Produtos Semi-ácidos	1610-1710
Produtos Cromo-Magnesita	Acima de 2000
Produtos de Dolomita	Acima de 2000
Produtos de Chamote	1610-1750

Fonte: Budnikov (1964)

Tabela 2 - Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias

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	TiO ₂	1850	C*	3500

Fonte: Budnikov (1964).

Uma das particularidades dos refratários é que esses não possuem um ponto de fusão constante como as substâncias de composição única. Isto acontece devido ao fato dos refratários possuírem uma ampla distribuição granulométrica juntamente com uma composição complexa, resultando em uma estrutura heterogênea. Deste modo, existem partes sólidas com baixos pontos de fusão e outras com altos, tendo então, um ponto inicial de formação de líquido e por fim, um ponto final de fusão. A refratariedade do material indica a sua temperatura de amolecimento (NAKAWAGA, 1998).

Essa propriedade é determinada indiretamente pelo ensaio do cone pirométrico equivalente (PCE), seguindo a norma ABNT NBR ISO 528: 2014. A amostra denominada como “cone”, tem a forma de tronco-piramidal com 3 lados (30 mm de altura, 8 mm de largura em cada um dos lados da base inferior e 2 mm nos lados da base superior). O material é submetido a altas temperaturas sofrendo amolecimento devido a viscosidade reduzida. Com

o peso do mesmo ocorre o escoamento da estrutura, aumentando a base inferior. A temperatura na qual o material começa a ceder e o topo do cone desce ao nível da base é denominado como o ponto de amolecimento padrão do material, ou seja, a refratariedade do mesmo (BUDNIKOV, 1964).

2.1.2 Materiais Cerâmicos Refratários

As argilas refratárias são a principal matéria prima das cerâmicas com potencial de refratariedade. Essas cerâmicas apresentam baixa condutibilidade (SANTOS, 1989; PETRUCCI, 2003; MARGEM, 2008).

A NBR 8826 (2019) é a norma que define os termos técnicos relativos aos minerais, matérias primas, processos, tratamentos e equipamentos empregados na fabricação de materiais refratários. Segundo essa norma, refratário é o material que pertence ao grupo dos materiais cerâmicos, que podem ser naturais ou artificiais, conformados ou não conformados, geralmente não metálicos, que mantém a forma física e retém a identidade química quando submetido a elevadas temperaturas.

A NBR 10237 (2014) classifica os materiais refratários em relação à natureza química da sua matéria prima predominante (Tabelas 3 e 4), separando-os em quatro grupos principais: ácidos, básicos, neutros e especiais. Para o presente trabalho, o interesse são os refratários ácidos, mais especificamente sílico-aluminosos os quais são classificados quanto ao teor de alumina (Al_2O_3), variando de 22% a 46%, mais a presença de sílica (SiO_2). Todos os demais óxidos presentes na matéria prima são considerados impurezas, principalmente o óxido de ferro (Fe_2O_2) (NUNES, 2017).

Tabela 3 - Classificação de alguns materiais refratários quanto à natureza química

Grupo	Classe
Ácidos	Sílicos Sílico-aluminosos
Básicos	Magnesianos Magnésia-cromita Cromo-magnesianos Dolomíticos
Neutros	Aluminosos Cromíticos De Carbono
Especiais	De carbeto de silício De cordierita De mulita

Fonte: Adaptado de NBR 10237 (2014).

Tabela 4 - Classificação de alguns materiais refratários quanto à composição química

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

Fonte: Adaptado de NBR 10237 (2014).

Conforme Sadik et al.(2014), os refratários sílicos-aluminosos contêm baixos teores de óxido de ferro e álcalis. São os de maior demanda, pois são mais baratos quando comparados aos refratários especiais. São utilizados em aplicações como suportes refratários, isolamento térmico, fornos de laboratórios, indústrias químicas e indústrias relacionadas à fabricação de alimentos. Quanto à forma, o mais comum são os tijolos fabricados por prensagem uniaxial (PETRUCCI, 2003) para a aplicação em revestimentos de fornos de beneficiamento de metais, fabricação de vidros e para os tratamentos térmicos (CALLISTER, 2008).

2.1.3 Cerâmicas Refratárias Sílico-Aluminosas

A demanda por refratários de sílica-alumina é cada vez maior, e sua produção obrigatoriamente abrange a síntese de mulita. O motivo da alta demanda deste material, está relacionado ao custo ser relativamente menor se comparado com outros materiais refratários como refratários especiais (SADIK *et al.*, 2014).

Cerâmicos refratários sílico-aluminosos apresentam dois constituintes primordiais: óxido de silício e alumina, que varia entre 22 e 46%. As suas propriedades são influenciadas pela qualidade da matéria prima, pela queima e pelo processo de mistura (MISRA, 1961). O teor de alumina (Al_2O_3) influencia diretamente na propriedade refratária do material (Modesto, 2003), sendo que o aumento do teor de alumina aumenta a refratariedade e a temperatura de amolecimento (MARI, 1998). Os demais óxidos, em especial o óxido de ferro, são tidos como impurezas, por atuarem como fundentes (MOTA, 2010).

Existe uma larga faixa de proporções nas quais a sílica e alumina podem ser combinadas. Os pontos de fusão da alumina e da sílica são de 2050°C e 1723°C respectivamente, podendo ser usados como óxidos refratários individualmente (MARI, 1998). Além disso, a temperatura mais baixa a qual o ponto de fusão ocorre no sistema sílica-alumina é de 1595°C , o qual corresponde a mistura de 5,55% de alumina e 94,5% de sílica, que é a composição eutética. Outro eutético entre mulita e alumina ocorre na temperatura de 1840°C quando o conteúdo de alumina é 77,4%.

2.1.4 Matérias-primas Empregadas na Fabricação de Cerâmicas Sílico-Aluminosos

Nesta seção serão abordadas as matérias primas empregadas na fabricação de cerâmicas Sílico aluminosas tais como: Argila Caulim, Alumina e Sílica.

2.1.4.1 Argila Caulim

O termo caulim é utilizado para denominar a rocha que contém a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como principal constituinte. Essa rocha possui granulometria fina e é constituída de material argiloso com baixo teor de ferro, de cor quase branca (GRIM, 1958). Possui alto grau de pureza e após a queima funde a aproximadamente a 1800°C .

Segundo Santos (2007) embora a caulinita seja o principal constituinte da argila caulim, outros elementos são encontrados tais como: alumínio, silício, oxigênio e hidrogênio. 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 assim, uma fase vítrea que contribui para o aumento de resistência mecânica e redução de deformação durante o processo da queima.

Devido à alta refratariedade que a argila caulim promove, seu uso é empregado em grande parte de peças refratárias, como por exemplo, em revestimentos de fornos, quando é normalmente feito com uma mistura de 50% de caulim e 50% de sílica (LUZ *et al.*, 2008).

2.1.4.2 Alumina - Al_2O_3

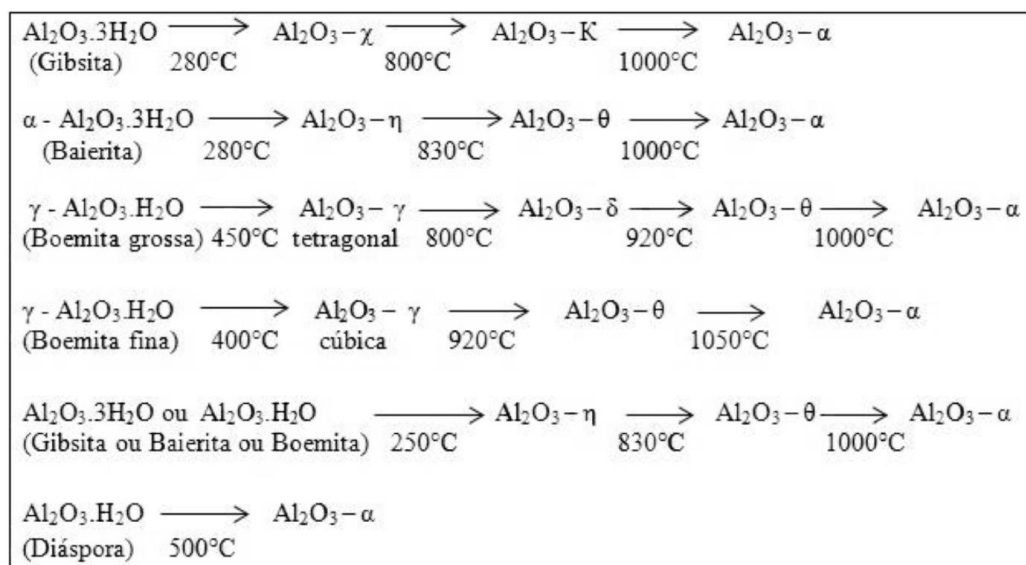
Os metais mais abundantes na crosta terrestre são o alumínio, o cálcio e o ferro. O alumínio não é encontrado na natureza na sua forma metálica, pois se combina rapidamente com o oxigênio formando uma variedade de minerais (CHRISTOPHER, 2005).

Para obtenção do óxido de alumínio, chamado de alumina (Al_2O_3), utiliza-se a bauxita através do processo Bayer (SILVA e FARIA, 2014). Deste modo, sabendo que a alumina é proveniente de minerais torna-se necessário estudos para entender suas fases. Alves (2017) concluiu que a alumina possui diferentes fases cristalinas, denominadas aluminas de transição. Essas transformações podem oscilar de acordo com as fontes precursoras, tamanho de partículas, presença de impurezas, pelas condições de sinterização, entre outros fatores.

Por meio dos resultados obtidos por Drodza (2012) e Alves (2017) (Figura 4), observou-se que com a exceção da Diáspora (a qual se obteve a fase α da alumina por volta dos 500 °C), em todas as reações a fase α da alumina é encontrada por volta de 1000 °C, temperatura acima da qual o material se apresenta de forma cristalina.

Dentre as características do óxido de alumínio pode-se citar: elevada dureza, inércia química, estabilidade térmica, resistência a abrasão e baixa condutividade térmica que o tornam uma excelente opção para uso em ambientes agressivos. Porém, em comparação a outras cerâmicas avançadas, apresenta desempenho inferior se comparado a resistência à tração, flexão, impacto e choque térmico (SILVA e FARIA, 2014).

Figura 2 - Temperatura de transformação das fases cristalinas da alumina



Fonte: Alves (2017)

Referente às características da alta dureza e resistência a altas temperaturas, a alumina é empregada em uma variedade de produtos isolantes e refratários (CHRISTOPHER, 2005). Pode-se afirmar que a refratariedade dos sílico-aluminosos é influenciada principalmente pelo aumento do teor de óxido de alumínio. Contudo, esta propriedade não depende apenas do teor de alumina, mas do teor total dos materiais fundentes presentes na composição química (NAKATA *et al.*, 1987). A Tabela 5 apresenta algumas das propriedades da alumina.

Através da análise da Tabela 5 é possível perceber que existe uma grande faixa nos valores de propriedades, atestando o fato de que as cerâmicas de alumina são dependentes dos parâmetros de processo tais como: a temperatura de sinterização, atmosfera de sinterização, impurezas, patamar de sinterização e outros fatores intrínsecos e extrínsecos (SILVA e FARIA, 2014).

Tabela 5 - Propriedades da Alumina

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

Fonte: Adaptado de Silva e Faria (2014)

2.1.4.3 Sílica - SiO₂

O dióxido de silício, também conhecido como sílica (SiO₂), encontra-se na natureza na forma pura, hidratada ou mineral (CALLISTER, 2008). É um constituinte comum nas argilas, fazendo parte da composição de praticamente todos os refratários que utilizam argila como fonte precursora (ISAIA, 2010).

Em decorrência do diminuto diâmetro de suas partículas a sílica é um precursor fundamental para a produção de eletrônicos, cerâmicas e materiais poliméricos (LIOU, 2004). Callister (2008) enfatiza que a sílica é utilizada como matéria prima na fabricação de refratários, vidros, isolantes térmicos e abrasivos.

Segundo MARINHO (2016), a introdução de pequenas quantidades de sílica em cerâmicas refratárias favorece a formação in-situ de mulita, resultando em uma melhora na

microestrutura. Além disso, Sadik (2014), demonstrou que, diferente da maioria dos materiais cerâmicos, aqueles compostos por sílica, resistem satisfatoriamente em temperaturas elevadas, o que possibilita o seu emprego em situações em que há a necessidade do uso em temperaturas próximas da temperatura de fusão do material.

Existem três formas cristalinas polimórficas para a sílica: quartzo (α ou β) que é a mais frequente, tridimita (α ou β) e cristobalita (α ou β) e assim, cada fase tem uma faixa de temperatura para sua estabilidade (KINGERY *et al.*, 1976). O Quartzo Inferior (α) é estável abaixo da temperatura de 573 °C, o Quartzo Superior (β) é estável entre 573 e 867 °C, a Tridimita entre 867 e 1470 °C, enquanto a Cristobalita é estável entre 1470 e 1710 °C. Acima de 1710 °C a Sílica se encontra no estado líquido (SMITH, 2012).

De acordo com os estudos De Aza *et al.* (2011), a Tridimita apresenta menores alterações de volume quando comparada ao Quartzo, possuindo uma forma menos abrupta quando associadas às transformações entre as formas de baixa e alta temperatura ($\alpha \leftrightarrow \beta$). Assim, é uma das fases polimórficas de interesse nos refratários.

2.1.4.4 Mulita

A combinação de Alumina (Al_2O_3) e Sílica (SiO_2) é largamente utilizada em refratários, pois gera a Mulita, a qual é caracterizada por ser uma fase cristalina que possui propriedades como elevada refratariedade, alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, à erosão e ataques químicos (ARANTES *et al.*, 2016).

Seu modo de cristalização permite que seja formada uma massa de grãos interligados, produzindo uma cerâmica dura e com boa resistência à fluência, além de se manter estável até 1850 °C (SCHACHT, 2004). Sua obtenção se torna possível por meio da reação da grande maioria de silicatos de alumínio em altas temperaturas (SADIK *et al.*, 2014). No entanto, a temperatura de multização é dependente da condição de mistura das matérias primas (VIEIRA, *et al.*, 2007).

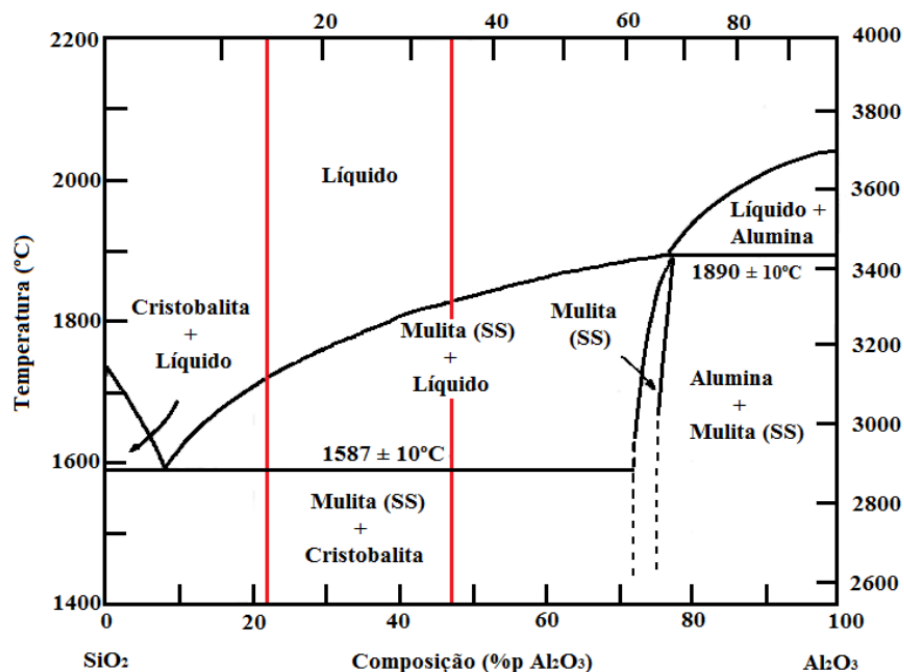
A incorporação da Mulita em materiais cerâmicos é possível por duas maneiras: a primeira pela introdução do pó de Mulita na mistura, limitada em virtude da alta estabilidade química da fase, o que dificulta a sinterização do material e a segunda, mais atrativa, pela sua fabricação *in-situ*, via estado sólido, decomposição térmica ou fase líquida (MOTA, 2010; MARINHO, 2016). Neste caso, a sinterização e a multização acontecem concomitantemente (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

Analisando o diagrama de fase do sistema sílico-alumina apresentado na Figura 3, é possível visualizar que a mulita é a única fase cristalina intermediária estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ na faixa de 70,4 a 74 % em massa de Al_2O_3 (SHACKELFORD e DOREMUS, 2008). Porém a mulita metaestável pode ser obtida na faixa de 74 a 83,6% de Al_2O_3 (GONÇALVES *et al.*, 2009).

Por meio da sinterização reativa de fontes sílico aluminosas, obtém-se a mulita, quando os íons de Al^{3+} difundem-se para o interior das camadas de SiO_2 formadas durante a decomposição da caulinita ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$), caracterizando a mulitização como um processo lento e termicamente ativo (MEDEIROS *et al.*, 2016).

A mulitização em larga escala ocorre, em temperaturas superiores a $1450\text{ }^\circ\text{C}$. A formação de mulita em baixas temperaturas se dá em pequenas quantidades e com a formação conjunta de cristobalita (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). Após a temperatura de $1450\text{ }^\circ\text{C}$, os íons Al^{3+} provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando assim um líquido sílico-aluminoso. Aumentando-se a temperatura, a difusão dos íons continua e o líquido se enriquece gradativamente em íons de alumínio até os íons de silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase, iniciando-se a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação.

Figura 3 - Diagrama de fases sílica-alumina



Fonte: Callister, 2008.

Referente a multização *in-situ*, busca-se cada vez mais a redução de temperatura de formação, já que a temperatura influencia diretamente no custo da produção. O processo de redução da temperatura é facilitado quando se utiliza fontes de alumina e sílica de alta reatividade. Desta forma, há a formação de líquido em temperaturas inferiores e a formação de mulita ocorre previamente (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010). Menezes *et al.* (2008) ressaltam que precursores altamente reativos são empregados tal como sílica obtida da casca de arroz e a alumina com dimensões sub micrométricas e nanométricas (menores do que 10 µm). Assim, ocorre o aumento na intimidade da mistura entre os precursores da mulita, assim como na cinética do processo de síntese por se tratar de partículas muito reativas.

2.1.5 Matérias Primas Alternativas para Produção de Materiais Cerâmicos Refratários

Nesta seção serão abordadas as matérias primas alternativas que foram empregadas nesta pesquisa: Cinza da Casca do Arroz e o Lodo de Estação de Tratamento de Água.

2.1.5.1 Cinza da Casca do Arroz (CCA)

O arroz absorve sílica do solo e a acumula dentro de sua estrutura durante sua formação e crescimento. Boa parte dessa sílica se concentra na casca do cereal, o que gera uma estrutura muito resistente às condições do meio ambiente, protegendo o grão (BOATENG *et al.*, 1990). De acordo com os resultados obtidos por Boateng *et al.* (1990) a Casca do Arroz (CA) é composta por celulose (40-45%), lignina (20-25%), cinza (15-20%) e água (8-15%). Devido a sua característica abrasiva e conteúdo quase nulo de proteínas digestíveis, não é apta para alimento animal.

Dentre as características da casca do arroz, pode-se destacar o elevado volume, baixa densidade e biodegradação lenta. Desta forma, quando depositada ocupa grandes áreas resultando em um enorme dano ao meio ambiente (DELLA *et al.*, 2005).

A fim de minimizar esses danos, a casca de arroz possui diversas possibilidades de uso, conforme citado por POUHEY (2006):

- (a) Uso na construção civil: Em blocos e telhas associadas a argilas e concreto com baixa densidade. Produzem-se materiais com bom isolamento térmico e leves;
- (b) 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;
- (c) Na agropecuária: Em tratamento de solos como fertilizante e corretivo. Utiliza-se também como baias de animais;

- (d) Para geração de energia térmica como biomassa: devido ao seu alto poder calorífico, surgiu como alternativa de combustível para indústrias de beneficiamento de arroz, substituindo a lenha, proporcionando o aproveitamento do material.

Por meio da geração de calor como biomassa, a queima da casca de arroz resulta em um novo resíduo agroindustrial, a Cinza da Casca de Arroz (CCA), muitas vezes descartada em aterros, gerando problemas ambientais como poluição de mananciais de água do ar e do solo, em função da presença de carbono residual na sua composição (FOLETTTO *et al.*, 2005).

Quando o processo de queima não é controlado, são geradas cinzas com sílica cristalina, tornando-se um resíduo sem valor agregado e com alto potencial de contaminação ambiental (BLISSET *et al.*, 2017). Deste modo, a CCA obtida sem o controle da temperatura é denominada de cinza da casca de arroz residual (HOPPE, 2008). No entanto, quando a queima ocorre em condições controladas, no intervalo de 450 a 700°C geram-se cinzas com elevado teor de sílica no estado amorfo, e assim, de alta reatividade (FERRO *et al.*, 2007).

A queima controlada da CCA torna-se fundamental para obtenção de sílica amorfa, com baixo carbono residual e área superficial elevada e uniforme. Segundo Houston (1972), a coloração do produto indica o teor de carbono presente: coloração preta indica alto teor de carbono, coloração acinzentada baixo teor de carbono enquanto a coloração branca ou levemente rosada indica uma CCA isenta de carbono.

Por ser um material rico em sílica, a CCA pode ser utilizada na fabricação de materiais refratários, pois apresenta propriedades como alto ponto de fusão, alta porosidade e baixa densidade, além da grande disponibilidade e do baixo custo (DELLA *et al.*, 2001).

Devido a elevada quantidade de resíduos produzidos pela indústria arrozeira e conseqüentemente o seu acúmulo durante o processamento do produto final, a reutilização da CCA contribui para a preservação ambiental e a redução de custos no produto.

2.1.5.2 Lodo Residual de estação de tratamento de água- ETA

Os sistemas de tratamento de água são compostos por adutoras, floculadores, decantadores, filtros e reservatório e as etapas de tratamento se dividem em coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação (DI BERNARDO, 1993):

- (a) Coagulação: Etapa na qual a água entra na sua forma bruta quando são adicionados sais de alumínio e ferro que atuam como coagulantes. A coagulação é o processo de

desestabilização das partículas coloidais permitindo assim, que se agreguem em forma de flocos (METCALF; EDDY, 2003).

- (b) Floculação: Ocorre após a coagulação. Com a água em movimento, as partículas sólidas se aglutinam em flocos maiores (DI BERNARDO, 2003).
- (c) Decantação: Considerada como um efeito físico de transporte, por ação da gravidade, empuxo e resistência ao movimento. Os flocos com impurezas e partículas ficam depositadas no fundo dos tanques, separando-se da água (BENVINDO *et al.*, 2002).
- (d) Filtração: Nesta etapa, a água que passa pela decantação é conduzida às unidades filtrantes (formadas por carvão, areia, pedras de diferentes tamanhos). É o processo no qual há a retenção das partículas sólidas suspensas na água com intuito da remoção de microorganismos e demais substâncias indesejáveis (CLEASBY; LOGSDON, 1999).
- (e) Desinfecção: É a fase do tratamento em que o cloro ou ozônio é aplicado na água para eliminar microorganismos causadores de doenças. Consiste então, na destruição ou inativação de organismos patogênicos ou de outros organismos indesejáveis (CUBILLOS, 1981).
- (f) Fluoretação: Utiliza-se flúor na água, cuja finalidade é prevenir a formação de cárie dentária (AMAZONAS, 2006).

Esse sistema de tratamento de água gera um resíduo, denominado lodo ETA. Esse lodo é originado, na maioria das vezes, na fase de decantação e filtração (HAMODA *et al.*, 2004). A sua composição varia de acordo com a qualidade da água bruta e conforme os produtos químicos utilizados durante o tratamento da água (SARON; LEITE, 2001).

Constituído principalmente de materiais orgânicos e inorgânicos oriundos da água bruta, tais como algas, bactérias, vírus, partículas orgânicas em suspensão, colóides, areias, argilas, siltes, cálcio, magnésio, ferro e manganês o lodo também apresenta hidróxidos de alumínio em quantidades elevadas, resultantes da adição de produtos químicos e alguns polímeros condicionantes empregados no processo de tratamento (GRADIN; ALÉM SOBRINHO; GARCIA JR, 1993) (BIDONE; MARQUES, 2000).

A Norma NBR 10004 (ABNT, 2004) classifica o lodo ETA como um resíduo de classe IIA não inerte devido aos contaminantes químicos e concentrações de sólidos maiores que 2,5µm. Em razão de sua composição química (cobre, chumbo, cádmio, cromo, zinco,

níquel e altas porcentagens de alumínio), o lodo de ETA necessita de uma disposição final adequada, porém o que acontece na maioria das vezes é o descarte em corpos d'água mais próximos (JUNIOR,2009).

Devido às buscas de alternativas para reaproveitamento e por possuir alta porcentagem de alumínio, o lodo ETA pode ser empregado na fabricação de materiais cerâmicos (BARROSO; CORDEIRO, 2001). A reutilização dos resíduos gerados pelas ETAs na fabricação de cerâmicos refratários sílico-aluminosos pode resolver o problema de descarte e diminuir a quantidade de massa argilosa consumida o que, conseqüentemente, reduz o custo da matéria prima para produção da cerâmica. Além disso, de forma simultânea, diminui as atividades extrativas de argila, o que reduz os danos ambientais (PAIXÃO *et al.*, 2008).

2.1.6 Estudos Correlatos

Diversos estudos foram feitos abordando substituições e adições sustentáveis em compósitos de matriz cerâmica a fim de diminuir o impacto ambiental de certos materiais.

Em 1973 Metha foi o precursor nos estudos sobre o emprego da cinza da casca do arroz (CCA) em concreto. Em 1997, Dondi *et al.*, realizaram uma pesquisa sobre a potencial da reciclagem de resíduos industriais na produção de cerâmicas e observaram que as cerâmicas a base de argila são capazes de tolerar a presença de resíduos dos setores industrial, urbano e agrícola. Como principais benefícios destaca-se o aumento de porosidade (o que torna os materiais mais leves), a redução da retração e a redução da resistência mecânica.

Andreola *et al.*, (2000) utilizaram a CCA como fonte de sílica na fabricação de cerâmicas com pigmentos. Os autores analisaram a porcentagem de 5 a 10 % de CCA em massa, e obtiveram os melhores resultados com 5%. As amostras com CCA apresentaram pigmentos estáveis com uma cor amarela intensa, comprovando que esta é capaz de produzir o pigmento amarelo de zircônio.

Sobrosa (2014) estudou o efeito da substituição parcial em massa da argila refratária por sílica da casca de arroz em proporções em massa de 5%, 10% e 20%, analisando as propriedades mecânicas e termomecânicas. Conforme o aumento da substituição da argila por sílica, obteve-se um melhor empacotamento da mistura granular e, conseqüentemente, uma melhora nas propriedades mecânicas das amostras. Por outro lado, o material apresentou-se mais frágil, com menor resistência ao choque térmico. A absorção de água e porosidade aparente diminuíram conforme aumentou a substituição da argila pela sílica. As amostras com 10% de substituição de argila por sílica foram as que apresentaram melhores propriedades

mecânicas e termomecânicas, com um aumento de resistência mecânica 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.

Stochero (2015) fabricou materiais cerâmicos refratários com volume de 80% de argila caulim, 20% de sílica da casca de arroz e fibras de aço em teores volumétricos de 3%, 6% e 9%. Observou-se que com a substituição de argila pela sílica, foi obtida maior resistência mecânica e maior tenacidade, possivelmente devido a diminuição da porosidade e pelo aumento da vitrificação. O melhor desempenho relacionado a ductilidade aconteceu na cerâmica com 9% de fibra, devido ao seu maior grau de deformação até o momento de ruptura. Os materiais com 3% de fibra e 6% de fibra apresentaram os melhores desempenhos frente ao choque térmico. Na análise da mineralogia do material após a sinterização, observou-se a formação de picos de mulita. Com a substituição da argila pela sílica foram identificados picos de cristobalita.

Silva (2017) empregou fibras metálicas com o intuito de aumentar a resistência ao choque térmico e a ductilidade dos materiais cerâmicos. Os corpos de prova foram moldados com a adição de sílica de casca de arroz em volume de porcentagens de 15 e 20% e substituição de 1 e 2% (em volume) de fibra de aço refratário. Observou-se que a substituição da argila pela sílica resultou em uma maior resistência mecânica e tenacidade, possivelmente devido a diminuição da porosidade e pelo aumento da vitrificação. A cerâmica com 2% de fibra apresentou a maior ductilidade e maior resistência ao choque térmico.

Nunes (2017) desenvolveu novos materiais cerâmicos refratários, a partir do aproveitamento da CCA e microfibras cerâmicas com intuito de melhorar a resistência ao choque térmico. Utilizou-se o método de prensagem uniaxial (20MPa), com a substituição em volume da argila refratária por sílica da casca de arroz (20% em volume), e microfibras cerâmicas (20% em volume) ou fibras de aço (1,9%, 3,8% e 5,6% em volume). A sinterização ocorreu na temperatura de 1300°C. Constatou-se que o uso da CCA resultou em uma microestrutura com baixa porosidade, aumento na retração da queima (12%) e aumento na resistência à compressão (254%). Relacionado a cerâmica com 20% de cinza, a adição de 5,6% de fibras aumentou a porosidade das amostras em 767%, reduziu a retração da queima em 64,1%, reduziu a condutividade térmica em 10,1% e resultou em um aumento significativo da resistência ao choque térmico.

Silva (2019) desenvolveu compósitos cerâmicos sustentáveis a partir da utilização da CCA (10% em volume) como fonte de sílica e a Wollastonita (5%, 10%, 20% em volume) como fonte de alumina. A substituição da argila pela CCA resultou em um aumento da absorção de água e da porosidade aparente e uma redução na retração linear de queima enquanto a incorporação das microfibras resultou em um decréscimo na resistência à compressão e um acréscimo na resistência à flexão.

Quevedo (2020) avaliou as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas de materiais cerâmicos refratários produzidos com a incorporação da CCA (10% em volume) e da alumina calcinada (10, 20 e 30% em volume) em sua matriz. Observou-se que quando se empregou 10% de CCA houve um aumento de 3,1% na resistência à compressão e uma redução de 16,5% na resistência à flexão. O uso de Alumina calcinada no percentual de 30 % resultou em aumento de 30,1% na resistência à compressão, 11,6 % na resistência à flexão, além de uma redução de 16,5 % na retração linear de queima e uma melhora na resistência ao choque térmico, fato explicado pela maior porosidade (20,9 %), enquanto os aumentos das resistências à compressão e flexão foram explicados pelas novas fases, em especial, Corundum ($Al_2O_3 - \alpha$).

Cosin *et al.*, (2004), caracterizaram um lodo proveniente de uma ETA e estudaram seu potencial como constituinte de massas para cerâmica vermelha utilizando-se uma argila “taguá” (argila de cor avermelhada rica em óxido de ferro). Os corpos de prova (CP) cerâmicos foram moldados, contendo entre 0 e 90% de lodo seco e queimados em 800, 900 ou 1000 °C. Os resultados obtidos, quando confrontados com as normas ABNT indicam potencial de uso até uma incorporação de 20%.

Wolff *et al.*(2015), usaram resíduos sólidos de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) de uma fábrica de celulose para a fabricação de cerâmica e concluíram que o lodo ETA pode ser utilizado como substituto da argila na formação de massas cerâmicas para a produção de revestimentos internos ou acústicos. Porém, Paixão et al., (2008) concluíram que o valor máximo recomendado é de 5% de lodo de ETA em massa para não ocorrer a redução das propriedades mecânicas do cerâmico seco, devido ao aumento da porosidade aparente em consequência da absorção de água.

Petterle, (2018) produziu placas obtidas a partir da argila caulim e com diferentes proporções de sílica de casca de arroz (14%, 16%, 18%, 20%) e lodo de ETA (10%, 20% e 30%). O autor salienta que a sílica provoca um aumento da fase vítrea, reduz a fase porosa, condutividade térmica e aumenta a resistência mecânica, enquanto a lodo ETA aumenta a

formação de mulita e cristobalita, aumenta a porosidade e diminui a resistência térmica e mecânica.

Petterle (2018) concluiu que as placas cerâmicas contendo 72% argila caulim, 18% sílica de casca de arroz e 10% de ETA apresentaram o menor valor de condutividade térmica na placa cerâmica após queima, e a maior resistência à compressão de 189,97 MPa. Em função dessas propriedades termomecânicas, as placas cerâmicas com esta formulação foram aplicadas como revestimento em uma parede de alvenaria em escala real com dimensões 1,20 m de largura x 2,20 m de altura, sendo submetida ao ensaio de calor e choque térmico (ABNT NBR 15575). O desempenho da durabilidade indicou que a placa cerâmica contendo esta formulação tem potencial para ser utilizada como revestimento em fachadas de edifícios.

Através dos resultados obtidos nas pesquisas citadas é possível concluir que há potencial de se produzir cerâmicas sílico aluminosas com propriedades satisfatórias por meio da incorporação de Cinza de Casca de Arroz como fonte de sílica e Lodo de ETA como fonte de alumínio. O presente trabalho busca averiguar qual seria o traço ideal destes resíduos para que o material cerâmico consiga atingir as propriedades ótimas.

A UNIPAMPA – Campus Alegrete destaca-se por possuir uma forte linha de pesquisa referente a cerâmicas com substituição de Cinza da Casca do Arroz como fonte de Sílica. E por isso, grande parte destes estudos correlatos são trabalhos já realizados na instituição. Também é importante reforçar que em função do ineditismo do tema, existe uma dificuldade para se encontrar na literatura trabalhos correlatos para a comparação dos resultados.

Quadro 1 – Estudos Correlatos

Autores	Ano	Pesquisa	Observações
Metha	1973	Substituição de Cimento Portland por CCA em concretos	Primeira patente no assunto
Andreola <i>et al.</i>	2000	Utilizaram a CCA como fonte de sílica na fabricação de cerâmicas com pigmentos.	Os autores analisaram a porcentagem de 5 a 10 % de CCA em massa, e obtiveram os melhores resultados com 5%.
Cosin <i>et al.</i>	2004	Caracterizaram um Lodo ETA, os corpos de prova (CP) cerâmicos foram moldados, contendo entre 0 e 90% de lodo.	Os resultados obtidos, quando confrontados com as normas ABNT indicam potencial de uso até uma incorporação de 20%.

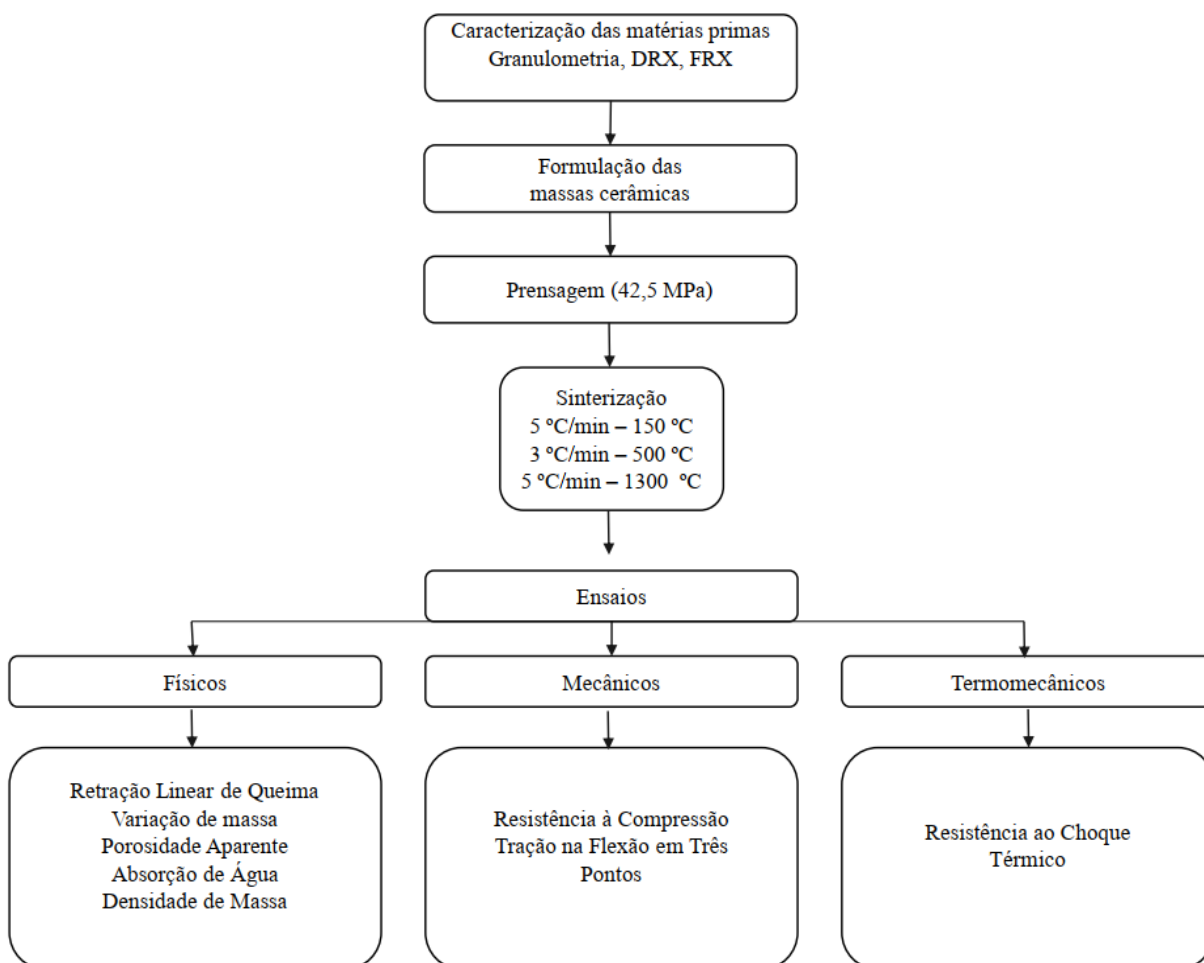
Sobrosa	2014	Estudou o efeito da substituição parcial em massa da argila refratária por sílica da casca de arroz em proporções em massa de 5%, 10% e 20%, analisando as propriedades mecânicas e termomecânicas.	Com o aumento da substituição da argila por sílica o material apresentou-se mais frágil, com menor resistência ao choque térmico. As amostras com 10% de substituição de argila por sílica foram as que apresentaram melhores propriedades mecânicas e termomecânicas
Stochero (2015)	2015	Fabricou materiais cerâmicos refratários com volume de 80% de argila caulim, 20% (em volume) de sílica da casca de arroz e fibras de aço em teores volumétricos de 3%, 6% e 9%.	O melhor desempenho relacionado a ductilidade aconteceu na cerâmica com 9% de fibra, devido ao seu maior grau de deformação até o momento de ruptura. Os materiais com 3% de fibra e 6% de fibra apresentaram os melhores desempenhos frente ao choque térmico.
Wolff <i>et al.</i>	2015	Usaram resíduos sólidos de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) de uma fábrica de celulose para a fabricação de cerâmica.	Concluíram que o lodo ETA pode ser utilizado como substituto da argila na formação de massas cerâmicas para a produção de revestimentos internos ou acústicos
Silva	2017	Empregou fibras metálicas com o intuito de aumentar a resistência ao choque térmico e a ductilidade dos materiais cerâmicos. CPs foram moldados com a adição de sílica de casca de arroz em volume de porcentagens de 15 e 20% e substituição de 1 e 2% (em volume) de fibra de aço refratário.	Como resultado observou-se que a substituição da argila pela sílica resultou em uma maior resistência mecânica e tenacidade, possivelmente devido a diminuição da porosidade e pelo aumento da vitrificação. A cerâmica com 2% de fibra apresentou a maior ductilidade e maior resistência ao choque térmico.

Nunes	2017	Desenvolveu novos materiais cerâmicos refratários, a partir do aproveitamento da CCA (20% em volume) e microfibras cerâmicas (1,9%,3,8% e 5,6% em volume)	A cerâmica com 20 % de cinza, a adição de 5,6% de fibras aumentou a porosidade das amostras em 767 %, reduziu a retração da queima em 64,1%, reduziu a condutividade térmica em 10,1% e resultou em um aumento significativo da resistência ao choque térmico.
Petterle	2018	Produziu placas obtidas a partir da argila caulim e com diferentes proporções de sílica de casca de arroz (14%, 16%, 18%, 20%) e lodo de ETA (10%, 20% e 30%).	As placas cerâmicas contendo 72% argila caulim, 18% sílica de casca de arroz e 10% de ETA apresentaram o menor valor de condutividade térmica na placa cerâmica após queima, e a maior resistência à compressão de 189,97 MPa.
Silva	2019	Desenvolveu compósitos cerâmicos sustentáveis a partir da utilização da CCA (10% em volume) como fonte de sílica e a Wollastonita (5%, 10%, 20% em volume) como fonte de alumina.	A substituição da argila pela CCA pelos diferentes percentuais de microfibra resultou em um aumento da absorção de água e da porosidade aparente e uma redução na retração linear de queima enquanto a incorporação das microfibras resultou em um decréscimo na resistência à compressão e um acréscimo na resistência à flexão.
Quevedo	2020	Avaliou as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas de materiais cerâmicos refratários produzidos com a incorporação da CCA (10% em volume) e da alumina calcinada (10, 20 e 30% em volume) em sua matriz.	O uso de Alumina calcinada no percentual de 30 % resultou em aumento de 30,1% na resistência à compressão, 11,6 % na resistência à flexão, além de uma redução de 16,5 % na retração linear de queima e uma melhora na resistência ao choque térmico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a metodologia, as matérias primas e os equipamentos que foram empregados na produção dos compósitos cerâmicos sílico aluminosos. Os ensaios aos quais os materiais foram submetidos são descritos e explicados nesta seção. A Figura 4 representa a sequência adotada para a realização da pesquisa.

Figura 4 - Organograma da metodologia utilizada



Fonte: Autora (2022)

3.1 Caracterização das Matérias Primas

Nesta seção serão caracterizadas as seguintes matérias primas: Argila Caulim, Cinza da Casca do Arroz e Lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA).

3.1.1 Argila Caulim

A Argila Caulim (AC), Figura 5, foi doada pela empresa Helager Indústria e Comércio Abrasivos Ltda., localizada no norte de São Paulo, na região de Vargem Grande do Sul. Na Tabela 6 encontra-se a caracterização química da AC feita pela própria Indústria. Salienta-se que uma nova análise foi feita por meio do ensaio de FRX. A escolha desta classe de argila, deve-se à pequena concentração de óxido de ferro em sua composição, o que acarreta benefícios para a refratariedade.

De acordo com informações do fabricante, esse material após ser extraído da jazida, é submetido ao processamento de lavagem para a retirada da matéria orgânica, e posteriormente ocorre a secagem a uma temperatura de 350 °C, em forno rotativo por um período de 12 horas. Após o processo da lavagem e secagem, ocorre a etapa de moagem e peneiramento com intuito de desaglutinar e padronizar o tamanho das partículas resultando em uma densidade 2,73 g/cm³ e 7,75% de perda de fogo.

Figura 5 - Argila Caulim



Fonte: Autora

Tabela 6 - Composição química da Argila Caulim

Elemento	% Massa
SiO ₂	56,36
Al ₂ O ₃	27,17
FeO ₂	2,84
CaO	< 0,01
Na ₂ O	< 0,01

Fonte: Helager Indústria e Comércio Abrasivo Ltda

3.1.2 Cinza da Casca do Arroz

A Cinza da Casca de Arroz (CCA), Figura 6, doada pela empresa Sílica Verde do Arroz do grupo Pilecco Nobre, com sede em Alegrete- RS, apresentou densidade de 2,03 g/cm³ e perda de fogo de 4,32 %.

Esse material é produzido pelo processo de geração de energia por meio da queima da casca do arroz em temperatura controlada (750°C) em leito fluidizado. A Cinza da Casca do Arroz possui aproximadamente de 92,77% sílica, e sua caracterização química está descrita na Tabela 7.

Figura 6 - Cinza da casca do arroz



Fonte: Autora

Tabela 7 - Composição da cinza da casca de arroz

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
SiO ₂	92,77	Cl	0,275
K ₂ O	1,888	SO ₃	0,091
P ₂ O ₅	0,704	Fe ₂ O ₃	0,05
CaO	0,673	Eu ₂ O ₃	0,036
MnO	0,38		

Fonte: Autora

3.1.3 Lodo de Estação de Tratamento de Água (LETA)

O lodo ETA, Figura 7, provém da Estação de Tratamento de Água (ETA) do município de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul –RS, onde trata-se em média 5000 m³ /dia de água, atendendo em torno de 33.548 habitantes (IBGE, 2018).

A ETA de Caçapava do Sul-RS é convencional, e assim, ocorre durante o tratamento de água, a correção do PH, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. Pasini, (2018) salienta que essa correção de pH é realizada com a adição de cal hidratada e a coagulação é feita por sulfato de alumínio. O lodo gerado é proveniente dos filtros e dos decantadores nos processos de limpeza dos mesmos. A quantidade de resíduo gerado por mês é de aproximadamente 300m³.

Figura 7 - Lodo ETA



Fonte: Autora

3.2 Ensaio e Preparação dos Corpos de Prova

Nesta seção, será descrita a preparação dos corpos de prova e os ensaios desenvolvidos nesta pesquisa.

3.2.1 Ensaio para a Caracterização das Matérias Primas

Os ensaios desenvolvidos para caracterização das matérias primas foram: Ensaio de Granulometria, Fluorescência de Raio-X, Difração de Raios X e Ensaio de Perda ao Fogo.

3.2.1.1 Ensaio de Granulometria

Para realizar o ensaio de granulometria, utilizou-se um analisador de tamanho de partícula de dispersão a laser, modelo Mastersizer 2000, marca Malvern. Este equipamento se encontra no Laboratório de Nanobiotecnologia da Unipampa - Campus Uruguaiana e utiliza água como dispersante. Essa técnica é a mais adequada pois apresenta leituras da ordem de 0,01 μm , enquanto o método convencional por peneiramento limita-se até 1 μm .

3.2.1.2 Fluorescência de Raios X

Com o objetivo da identificação da composição química realizou-se o ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX), através de espectrômetro portátil Bruker, modelo S1 Turbo SD localizado no Laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minerais- LATRAM, da Unipampa, Campus Caçapava do Sul.

3.2.1.3 Difração de Raios X

Para análise da mineralogia das matérias primas empregou-se o método de Difração de Raios-X (DRX) através de Difratorômetro θ - 2θ , Rigaku, modelo Ultima IV, localizado no laboratório de física da Unipampa- Campus Bagé. A identificação das fases foi realizada por meio do software X-pert Highscore e do banco de dados ICSD.

3.2.1.4 Ensaio de Perda ao Fogo

A Argila Caulim (AC) foi caracterizada quanto à perda de fogo pela empresa (Helager Indústria e Comércio Abrasivos Ltda). A cinza da casca do arroz e o Lodo de ETA foram caracterizados no Laboratório de Química da Unipampa - Campus Alegrete, seguindo-se as orientações da CEMP 120 (ABIFA, 2015) e calculada pela Equação (1).

$$PF = \frac{(MA - MR)}{MA} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- PF – Perda ao fogo (%);
- MA – Massa da amostra (g);
- MR – Massa do resíduo (g).

As matérias primas foram secas em uma estufa a 105 °C, até a uniformidade da massa. Pesou-se $1 \pm 0,0020$ g da amostra e transferiu-se para o cadinho (previamente tarado). Após isso, colocou-se o conjunto em mufla a 950 °C e se calcinou a amostra até atingir a constância de massa, a cada verificação de massa, as amostras foram resfriadas em dessecador.

3.2.2 Preparação dos corpos de prova

A preparação dos corpos de prova está dividida em: preparação da mistura, conformação dos corpos de prova, secagem dos corpos de prova e sinterização.

3.2.2.1 Preparação da mistura

Para a fabricação dos corpos de prova (CPs) as formulações foram misturadas manualmente (Figura 9) e, após isso, adicionou-se água. Foram investigadas 5 composições diferentes, conforme a Tabela 8.

Figura 8 - Mistura Argila + Lodo ETA + Cinza da Casca do Arroz



Fonte: Autora

Tabela 8 - Composição da cinza da casca de arroz

Nomenclatura	Cerâmica Refratária
100AC	100% Argila Caulim
15CCA	85% Argila Caulim 15% Cinza da Casca do Arroz
15CCA5LETA	80% Argila Caulim 15% Cinza da Casca do Arroz 5% Lodo de ETA
15CCA10LETA	75% Argila Caulim 15% Cinza da Casca do Arroz 10% Lodo de ETA
15CCA15LETA	70% Argila Caulim 15% Cinza da Casca do Arroz 15% Lodo de ETA

Fonte: Autora (2022)

A substituição de 15% em massa de Cinza da Casca do Arroz teve embasamento nos resultados de Sobrosa (2014). O autor teve como melhores resultados mecânicos e termomecânicos as amostras com substituição de 10% e 20% de CCA. Assim, tornou-se necessário investigar os resultados com 15% de substituição, um valor intermediário das porcentagens já analisadas.

Referente ao valor de 5% 10% e 15% de lodo ETA, baseou-se nos estudos de Petterle (2018) e Cosin *et al.*, (2004). Os referidos pesquisadores reportam que o máximo de substituição de lodo ETA para que as propriedades mecânicas e termomecânicas não fossem afetadas era de 20 %.

O teor de umidade em massa foi de 7%, pois nesta condição as amostras apresentaram-se menos quebradiças e sem arestas vivas, proporcionando uma boa trabalhabilidade e uniformidade da mistura.

3.2.2.2 Conformação dos corpos de prova

A realização da conformação dos CPs foi em prensa hidráulica uniaxial (Figura 10 a), da marca Instron, modelo HVL 5545, com capacidade de 1500 KN localizada no Laboratório da Engenharia Civil, Unipampa - Campus Alegrete.

As moldagens para ensaios físicos, mecânicos e de choque térmico, foram realizadas com uma matriz de aço macho-fêmea para dimensões finais de 151x30x20 mm (Figura 9b). Para uma análise estatística apropriada, foram fabricadas amostras para cada composição conforme a Tabela 9.

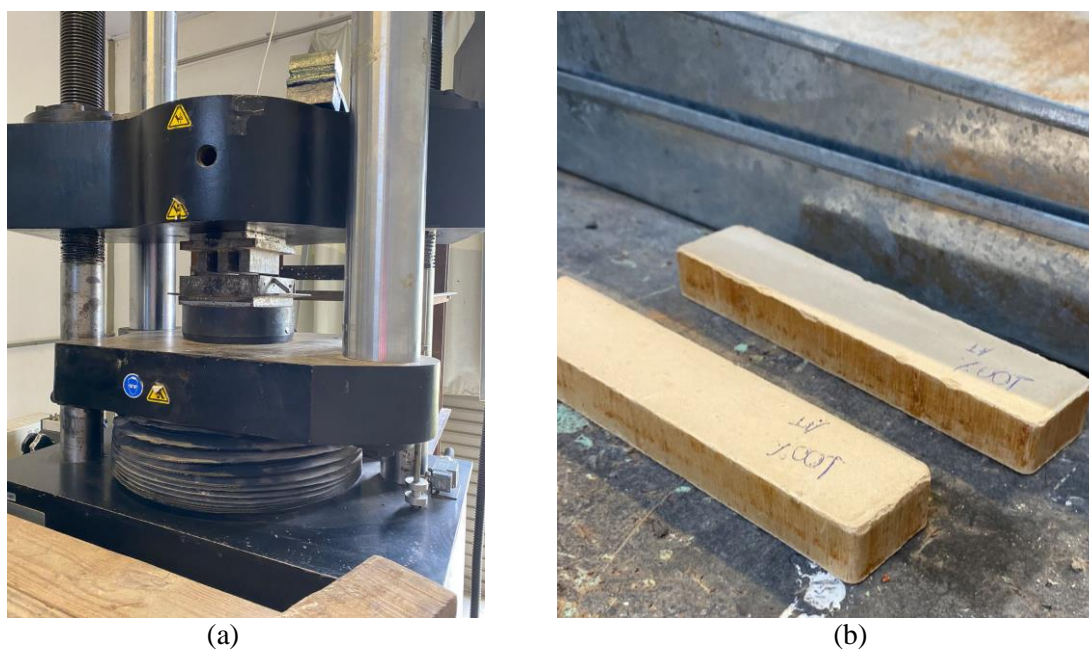
Tabela 9 - Quantidade de amostras por ensaios

Nomenclatura	Quantidade por composição
Ensaio Físicos	4 CPs
Ensaio Mecânicos	6 CPs (4 ensaios tração na flexão, 2 ensaios de compressão (6 amostras cortadas por composição))
Ensaio Termomecânicos	4 CPs

Fonte: Autora (2022)

A pressão de compactação foi de 42,5 MPa, pois segundo Quevedo (2020) é a pressão que gera cerâmicos com melhores propriedades termomecânicas. A velocidade empregada foi de 2mm/min. Após a etapa de conformação cada um dos CPs foi pesado, medido e identificado.

Figura 9 - Prensa Hidráulica (a) e CPs moldados (b)



Fonte: Autora

3.2.2.3 Secagem dos CPs

A secagem foi sequencial em estufa (Figura 10), baseando-se no trabalho de Nieswald (2021). Empregou-se as temperaturas de 25°C, 35°C, 50°C e 105°C por 24 horas em cada patamar a fim da eliminação da umidade de forma lenta, evitando tensões internas e consequentemente defeitos nas peças.

Figura 10- Estufa DeLeo



Fonte: Autora.

3.2.2.4 Sinterização

A sinterização dos corpos de prova ocorreram na temperatura de 1300 °C. O forno utilizado foi o Inti, modelo FQR 1300/3 (Figura 11a), com potência de 15,6 kW e capacidade de aquecimento de até 1350 °C. Utilizou-se tijolo refratário para apoio dos CPs, com intuito de minimizar possíveis empenamentos (Figura 11b).

Os valores para a realização da rampa de aquecimento com patamares, tomou como base o trabalho de Sobrosa (2014), Stochero (2015), Nunes (2017) e Quevedo (2020).

Conforme a Figura 12, a taxa de aquecimento, iniciou em 5 °C/min até a temperatura de 105 °C, a fim de eliminar a umidade superficial, após isso a taxa passou para 3°C/min até a temperatura de 550 °C, para eliminação dos gases originários da combustão e reações químicas do material. Posteriormente a taxa de aquecimento voltou para 1 °C/min até atingir a temperatura de 600 °C.

Após 600 °C a taxa de aquecimento foi de 5°C/min até atingir 1300°C, permanecendo 2 horas. O resfriamento foi realizado de forma natural dentro do forno após seu desligamento.

Figura 11 - Forno FQR 1300/3 (a) e CPs moldados (b)



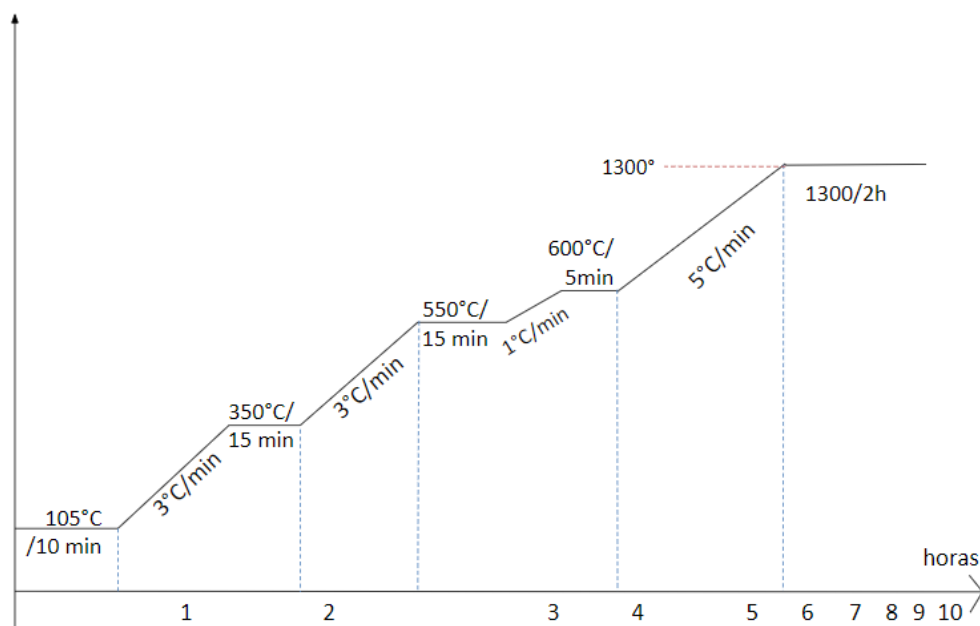
(a)



(b)

Fonte: Autora

Figura 12 - Rampa de sinterização



Fonte: Adaptado de Ibanes e Sandoval (1996).

3.2.3 Ensaios Físicos

3.2.3.1 Retração linear de queima e variação de massa

A retração linear e a variação da massa dos CPs foram avaliados após cada temperatura de sinterização através da Equação 2. As dimensões foram obtidas com o auxílio do parquímetro digital.

$$RLQ = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- RLQ – Retração linear de queima (%);
- Co – Comprimento inicial (mm);
- Cf – Comprimento final (mm).

A variação de massa, através da perda de massa ao fogo (PMF), foi calculada através da Equação 3.

$$VM = \frac{M_o - M_f}{M_o} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

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

3.2.3.2 Densidade de massa aparente

A densidade de massa aparente, foi definida pela relação entre a massa do CP seco pelo volume aparente, de acordo com a Equação 4.

$$DM = \frac{Ms}{va} \quad (4)$$

Onde:

- DM – Densidade de Massa Aparente (g/cm³);
- Ms – Massa do corpo de prova seco (g);
- va – Volume Aparente (cm³).

3.2.3.3 Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) é obtida pela razão entre o volume de poros em relação ao seu volume total. É calculada conforme a Equação 5.

$$PA = \frac{(Mu - Ms)}{(Me \times va)} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

- PA – Porosidade aparente (%);
- Mu – Massa do corpo de prova saturado (g);
- Ms – Massa do corpo de prova seco (g);
- Me – Massa específica da água (g/cm³);
- va – Volume Aparente (cm³).

3.2.3.4 Absorção de água

A absorção de água é obtida ao quociente entre a massa de líquida absorvida pelo CP após a queima em relação à massa do CP seco. Calculada a partir da Equação 6.

$$AA = \frac{(Mu - Ms)}{Ms} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

- AA – Absorção pelo líquido saturante (%);
- Mu – Massa do corpo de prova saturada (g);
- Ms – Massa do corpo de prova seco (g).

Para execução do ensaio físico Absorção de Água (AA) utilizaram-se as orientações da norma NBR 16661 (ABNT, 2017).

3.2.4 Ensaios Mecânicos

3.2.4.1 Ensaio de resistência à tração na flexão em três pontos

Para a realização do ensaio utilizou-se uma máquina universal da marca Shimadzu, com capacidade de carga de 5kN (Figura 13). A velocidade do ensaio foi de 0,15 mm/min.

A execução deste ensaio seguiu as orientações da norma NBR 5014 (ABNT, 2012), e a resistência à compressão foi calculada através da equação 7. No ponto de aplicação da carga, a superfície superior do CP é submetida a um estado de compressão, enquanto a superfície inferior está sob tração.

Os limites de resistência à tração dos materiais cerâmicos valem aproximadamente um décimo de suas resistências à compressão.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2AB^2} \quad (7)$$

Onde:

- σ_f – Resistência à tração na flexão em três pontos (MPa);
- F – Carga atingida no momento da ruptura (N);
- L – Distância entre os apoios (mm);
- a – Largura do corpo de prova (mm);
- b – Altura do corpo de prova (mm).

Figura 13 - Máquina Shimadzu



Fonte: Autora.

3.2.4.2 Ensaio de resistência à compressão

Conforme as orientações da norma NBR 10059-2 (ABNT,2014), obteve-se a resistência à compressão, utilizando uma prensa da marca Instron com capacidade de carga 1500 kN e velocidade de 0,2 mm/min. O cálculo da tensão está expresso na equação 8:

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad (8)$$

Onde:

- σ_c – Resistência à compressão (MPa);
- F – Carga atingida no momento da ruptura (N);
- A – Área da seção do corpo.

Os 6 CPs por composição foram cortados a partir dos CPs com Geometria 51x30x20 mm (2 CPs de cada composição de 51x30x20 resultaram em 6 CPs de composição de 25x20x30) com o auxílio de uma máquina de corte de precisão da marca Buehler- IsoMET 4000 (Figura 14a), de modo a se ajustarem às dimensões de 25x20x30 m (Figura 15 b).

Figura 14 - Máquina de corte de precisão (a) e CPs para compressão (b)



Fonte: Autora.

Os CPs foram cobertos com duas placas de teflon, para diminuir o impacto dos pratos metálicos do equipamento durante a realização do ensaio.

3.2.5 Ensaio Termomecânicos

O Ensaio do Choque Térmico foi realizado seguindo as especificações da norma NBR ISO 13202 (ABNT, 2015) modificado, trocando a temperatura de aquecimento de 1200 °C para 500 °C. A temperatura de 500 °C foi definida por Quevedo (2020) após testes preliminares que indicaram que a temperatura de 1200 °C é muito severa e não permite a comparação, pois todos os CPs rompem no primeiro ciclo de ensaio.

Seguindo as recomendações de Quevedo (2020), após o resfriamento, os CPs permaneceram ao ar livre por 10 min e posteriormente levados novamente a mufla (30 min) a 500°C para um novo ciclo até ocorrer a ruptura completa do CP. Foram utilizados 4 CPs de cada formulação para a execução deste ensaio, como sugerido pela norma. A resistência ao choque térmico foi calculada através das Equações 9 e 10.

$$RCT\ 1 = \frac{A}{B} \quad (9)$$

$$RCT\ 2 = \frac{(A)}{(B \times 2)} \quad (10)$$

Onde:

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos na análise das matérias primas e corpos de prova cerâmicos através dos ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos.

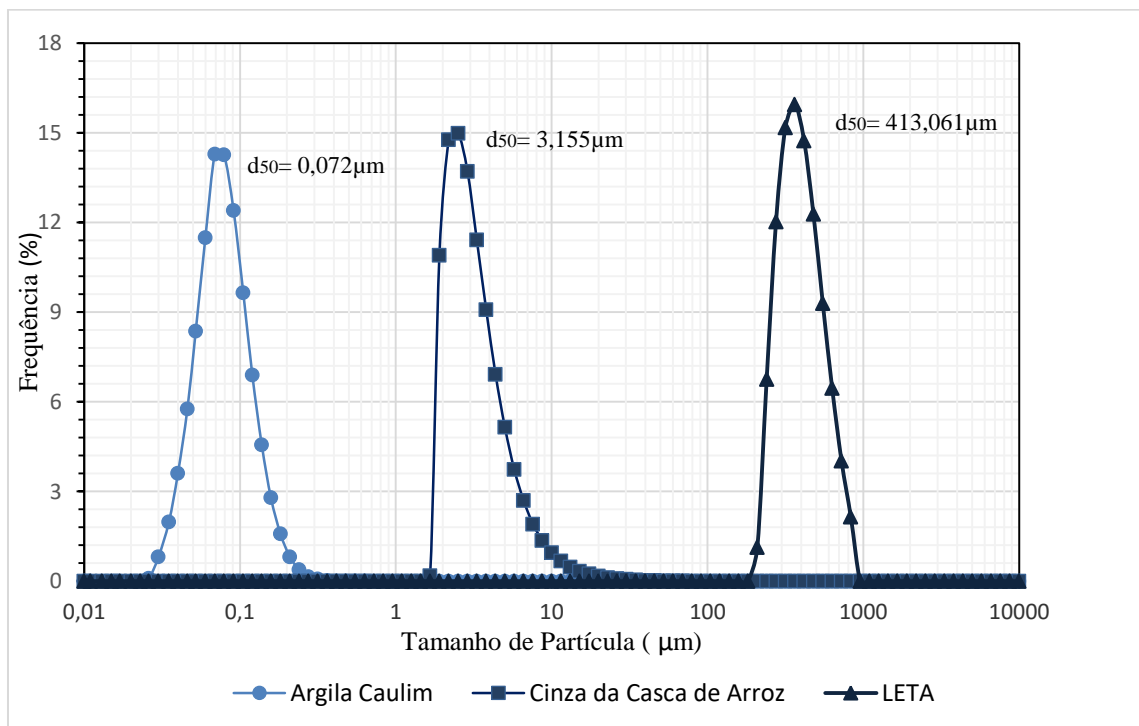
4.1 Análise das Matérias Primas

As análises das matérias primas são: Distribuição de Tamanho de Partícula, Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X.

4.1.1 Distribuição de Tamanho de Partícula

A Figura 15 ilustra as curvas granulométricas da Argila Caulim (AC), Cinza da Casca de Arroz (CCA) e Lodo de Estação de Tratamento de Água (Lodo ETA). Os tamanhos de partícula d_{10} (diâmetro mínimo), d_{50} (diâmetro médio) e d_{90} (diâmetro máximo) estão dispostos na Tabela 10.

Figura 15 - Curvas Granulométricas da AC, CCA, Lodo ETA



Fonte: Autora.

Tabela 10 - Tamanho das Partículas das Matérias Primas

Tamanho de Partículas (μm)	Argila Caulim	Cinza da Casca de Arroz	Lodo ETA
d_{10}	0,044	2,166	283,362
d_{50}	0,072	3,155	413,061
d_{90}	0,121	6,377	663,260

Fonte: Autora.

É possível verificar que a Argila Caulim e a Cinza da Casca do Arroz, apresentam uma granulometria inferior à peneira ABNT nº 200 ($0,074\text{mm} = 74 \mu\text{m}$), tratando-se de materiais finos. No entanto, verifica-se que a argila possui uma granulometria significativamente inferior que a CCA o que auxilia para a combinação de tamanhos diferentes de partículas finas na mistura.

O Lodo ETA apresentou uma granulometria maior. Seu diâmetro médio foi de $0,413 \text{ mm}$ e o seu máximo de $0,663 \text{ mm}$ (valor expressivamente superior se comparado com as partículas de AC e CCA). Essa diferença na distribuição granulométrica entre as matérias primas (partículas médias do lodo e finas da AC e CCA) acarretou em benefícios relacionados ao controle de contração, densidade e homogeneidade da microestrutura de corpos cerâmicos antes e depois da queima (OLHERO ET AL., 2004). Sobrosa (2014) acrescenta que uma granulometria adequada das matérias primas permite que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Com o preenchimento desses vazios é possível obter microestruturas mais densas e com maior resistência mecânicas (QUEVEDO, 2020).

4.1.2 Fluorescência de Raios X

Utilizou-se o ensaio de fluorescência de Raios X para identificar a composição química da Cinza da Casca do Arroz (CCA), da Argila Caulim (AC) e do Lodo de Estação de Tratamento de Água (Lodo ETA), conforme a Tabela 11.

O percentual de sílica (SiO_2) da Cinza, foi de $92,777 \%$ valor acima da CCA empregada nos trabalhos de Stochero (2015) e Nunes (2017). A Argila Caulim apresentou $60,112 \%$ de sílica, valor acima do informado pela Helager Indústria e Comércio Abrasivos Ltda., enquanto o Lodo apontou um valor $30,918\%$ de sílica, superior ao valor encontrado por Pasini (2018).

Tabela 11 - Fluorescência de Raios X CCA, AC, Lodo ETA

	CCA	AC	Lodo ETA
Oxido	% massa	% massa	% massa
SiO ₂	92,777	60,112	30,918
P ₂ O ₅	0,704	0,462	2,774
SO ₃	0,091	N.D.	0,418
Cl	0,275	0,193	0,151
K ₂ O	1,888	1,690	0,939
CaO	0,673	0,101	0,833
TiO ₂	<L.D.	0,295	0,487
MnO	0,380	0,011	0,275
Fe ₂ O ₃	0,055	2,253	19,827
CuO	<L.D.	<L.D.	0,012
ZnO	<L.D.	<L.D.	0,183
Br	<L.D.	N.D.	N.D.
Rb ₂ O	<L.D.	<L.D.	0,013
SrO	<L.D.	<L.D.	0,01
Eu ₂ O ₃	0,036	N.D.	0,109
MgO	N.D.	N.D.	0,149
Al ₂ O ₃	N.D.	27,169	41,075
V ₂ O ₅	N.D.	<L.D.	0,015
ZrO ₂	N.D.	0,023	0,032
BaO	N.D.	0,037	0,059
Yb ₂ O ₃	N.D.	<L.D.	0,01
PbO	N.D.	<L.D.	0,011
L.O.I.	3,10	7,60	1,7

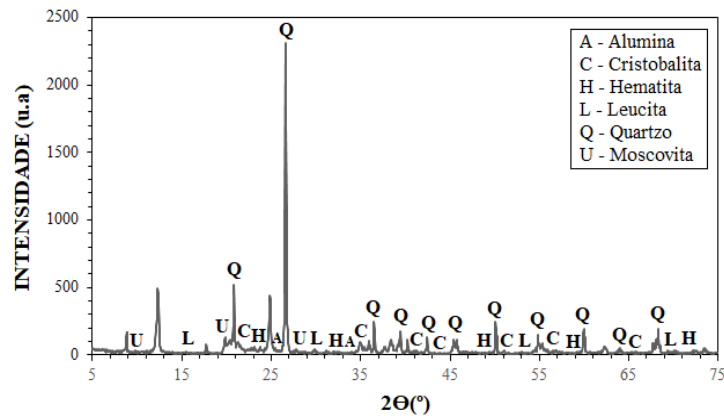
Fonte: Autora (2022)

O Lodo ETA apresentou 41,08 % de Óxido de Alumínio (Al₂O₃) e 19,83% de Óxido de Ferro (Fe₂O₃), valores muito superiores aos obtidos por Pasini (2018): 28,70% de Al₂O₃ e 10,40% de Fe₂O₃. O óxido de ferro é considerado como uma impureza, pois contribui para diminuir a refratariedade da cerâmica (NEWELL, 2010).

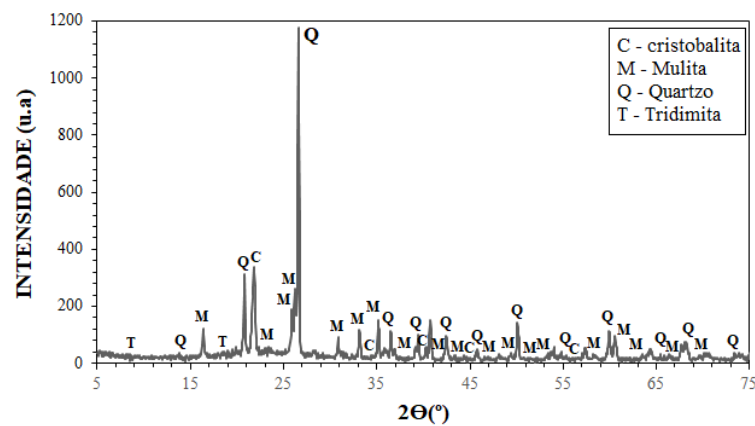
4.1.3 Difração de Raios X

O difratograma da AC antes da sinterização (Figura 16a) mostra picos de Quartzo SiO₂ (referência 01-078-1253) e picos menores de Cristobalita SiO₂ (referência 01-076-0934), Hematita Fe₂O₃ (referência 01-073-0603), Leucita KAlSi₂O₆ (referência 01-076-2298), Moscovita KAl₃Si₃O₁₁ (referência 00-046-0741) e Alumina Al₂O₃ (referência 00-029-1486). A Moscovita e Leucita se explicam pela presença de Óxido de Potássio (K₂O) na Argila.

Figura 16 - DRX da cerâmica 100AC antes da sinterização (a) e após sinterização (b)



(a) DRX da cerâmica refratária 100AC antes da sinterização



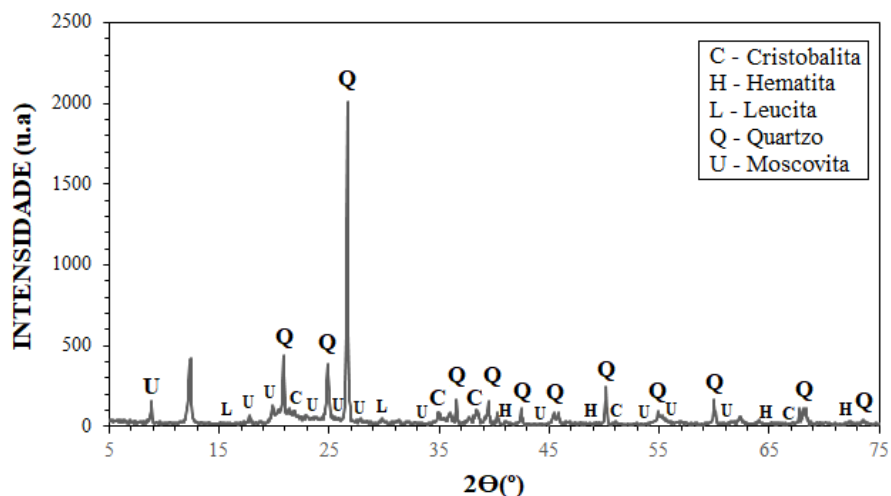
(b) DRX da cerâmica refratária 100AC após sinterização

Fonte: Autora (2022)

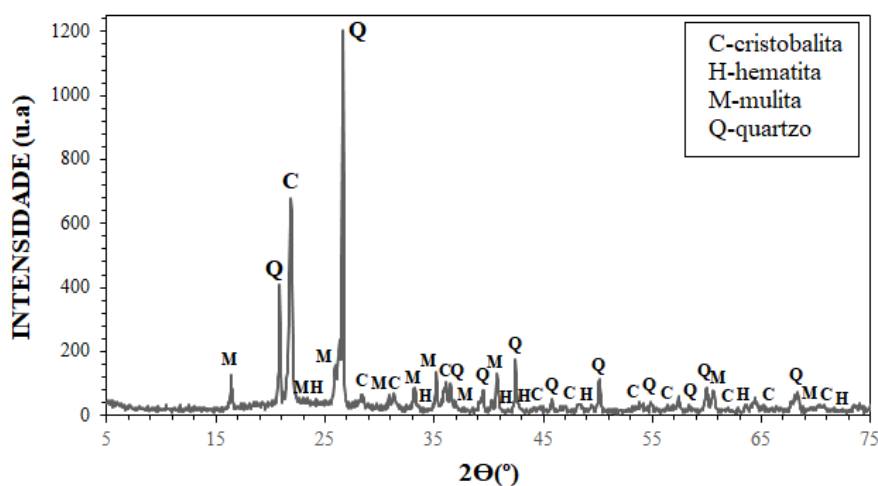
Após a sinterização Figura 16b, observou-se a redução da intensidade dos picos de Quartzo SiO_2 (referência 01-078-1253), fenômeno também observado por Nunes (2017) e Quevedo (2020). Medeiros et al., (2016), explica este fato pelo mecanismo da fase líquida rica em sílica, onde o Quartzo sofre dissolução para formação de novas fases químicas Mulita e Cristobalita. Percebe-se que o tempo e a temperatura não foram suficientes para a completa transformação do Quartzo. Além dos picos de Quartzo SiO_2 (referência 01-078-1253) foi possível identificar Mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (referência 01-079-1275) e Cristobalita SiO_2 (referência 01-076-0934), e picos menores de Tridimita SiO_2 (referência 01-083-1949).

A substituição de 15% em massa de Cinza da Casca do Arroz (CCA) na mistura (15CCA), Figura 17a, resultou em picos acentuados de Quartzo SiO_2 (referência 01-078-1253), e picos menores de Cristobalita SiO_2 (referência 01-076-0934), Hematita Fe_2O_3 (referência 01-073-0603), Leucita KAlSi_2O_6 (referência 01-076-2298) e Moscovita $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (referência 00-046-0741).

Figura 17 - DRX da cerâmica 15CCA antes da sinterização (a) e após sinterização (b)



(a) DRX da cerâmica refratária 15CCA antes da sinterização



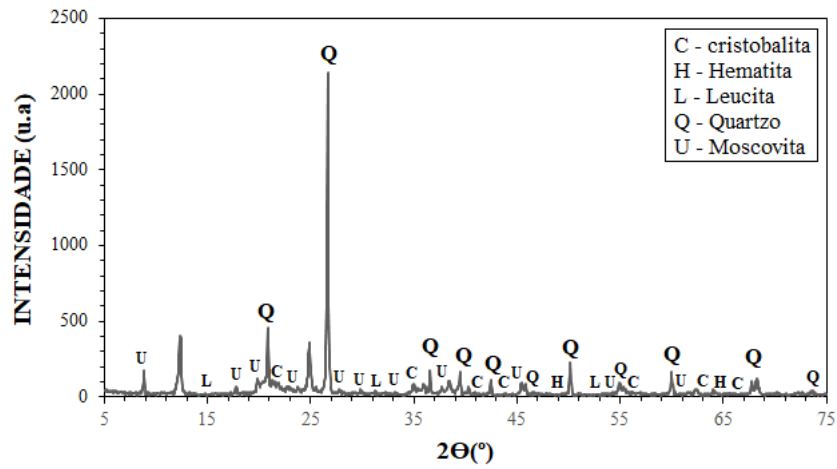
(b) DRX da cerâmica refratária 15CCA após sinterização

Fonte: Autora (2022)

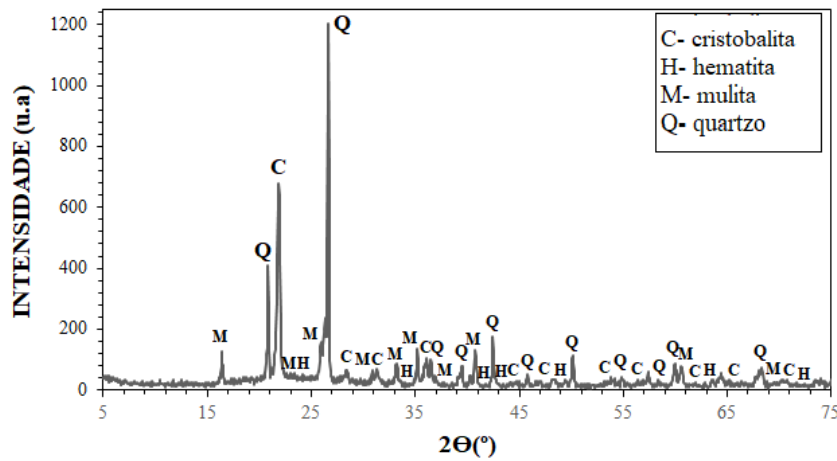
Após a queima (Figura 17b) houve redução da intensidade dos picos de Quartzo SiO_2 (referência 01-078-1253). Além disso, houve a formação de Mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (referência 01-079-1275) e um aumento na intensidade dos picos de Cristobalita SiO_2 (referência 01-076-0934) e Hematita Fe_2O_3 (referência 01-073-0603).

Com a adição do Lodo ETA em 5% (15CCA5LETA), 10% (15CCA10LETA), e 15% (15CCA15LETA), em massa (Figura 18a, c, e), notou-se a presença de picos de Quartzo SiO_2 (referência 01-078-1253) em alta intensidade e picos menores de Cristobalita SiO_2 (referência 01-076-0934), Hematita Fe_2O_3 (referência 01-073-0603), Leucita KAlSi_2O_6 (referência 01-076-2298) e Moscovita $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (referência 00-046-0741).

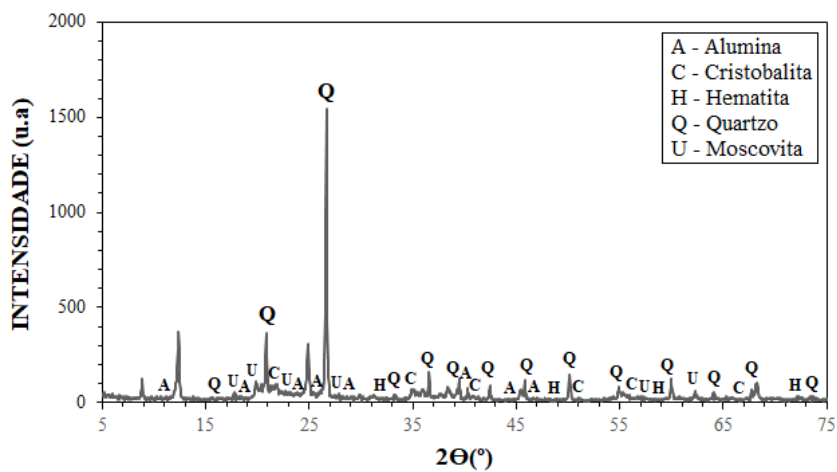
Figura 18 –DRX das cerâmicas antes e após a da sinterização



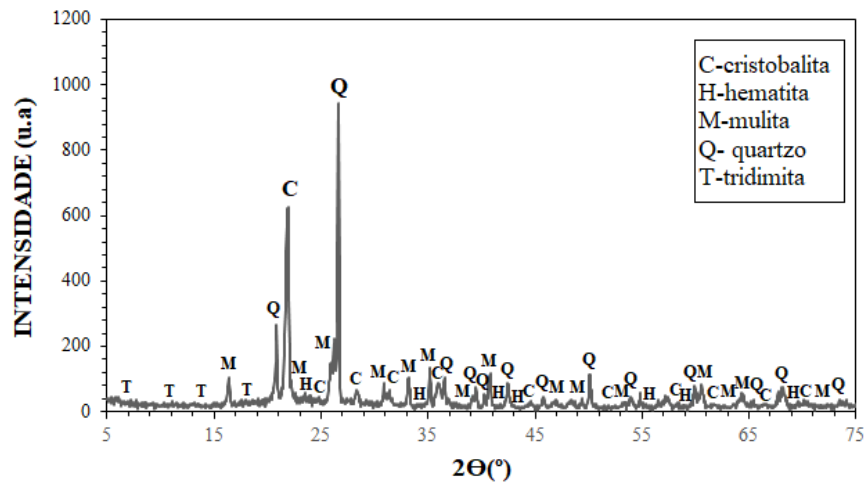
(a) DRX da cerâmica refratária 15CCA5LETA antes da sinterização



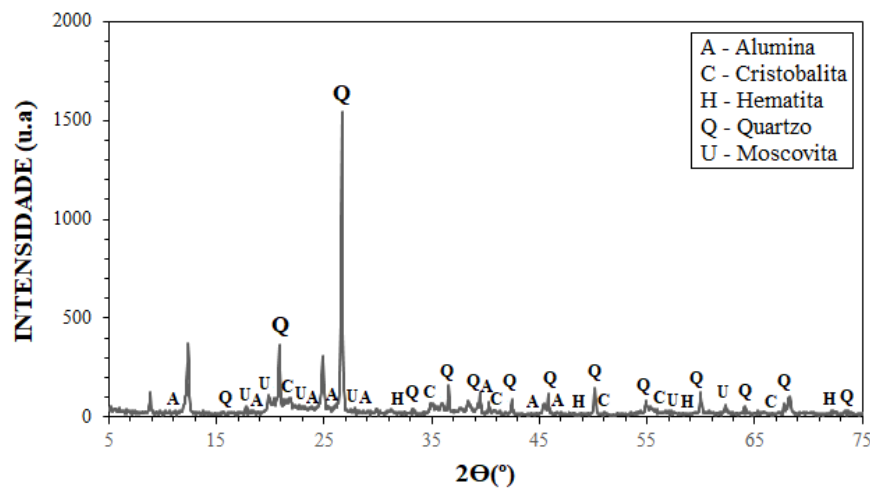
(b) DRX da cerâmica refratária 15CCA5LETA após sinterização



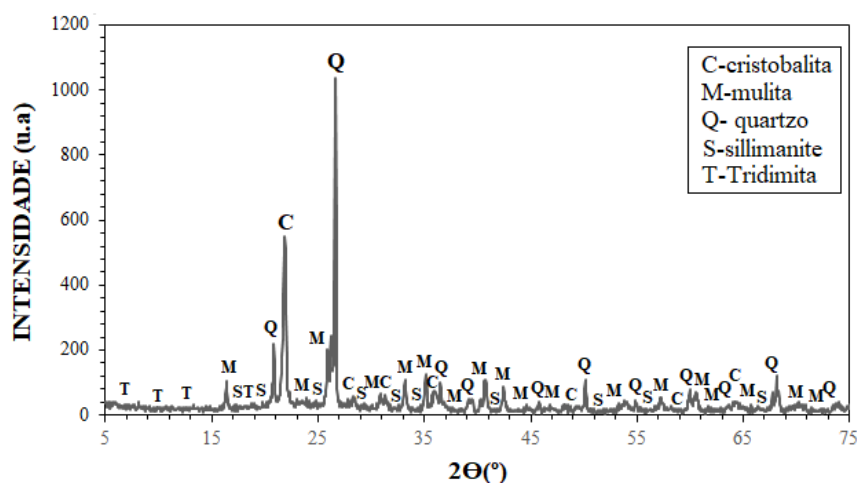
(c) DRX da cerâmica refratária 15CCA10LETA antes da sinterização



(d) DRX da cerâmica refratária 15CCA10LETA após sinterização



(e) DRX da cerâmica refratária 15CCA15LETA antes da sinterização



(f) DRX da cerâmica refratária 15CCA15LETA após sinterização

Após a sinterização (Figura 18b, d, f), observou-se a redução da intensidade do pico de Quartzo e a formação de picos de Mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (referência 01-079-1275), Cristobalita e Quartzo. Os picos de Cristobalita e quartzo apresentaram menor intensidade em comparação a antes da queima. Observou-se também a presença de picos de Hematita Fe_2O_3 (referência 01-073-0603), provavelmente devido a presença de Óxido de ferro na composição da Argila Caulim (2,25%) e, em especial, no lodo ETA (19,827%)

Nas composições 15CCA10LETA e 15CCA15LETA, observou-se pequenos picos de Tridimita SiO_2 (referência 01-083-1949) após a sinterização, e picos de Sillimanite Al_2SiO_5 (00-001-0627) para a composição com 15% de lodo ETA.

A presença das fases Mulita e Cristobalita observadas depois da sinterização era esperada (Figura 3). A quantidade de sílica presente na Argila, Lodo ETA e CCA pode ter sido a causa do valor expressivo de Cristobalita, pois, de acordo com ANDREOLA *et al.* (2013), a partir de 900 °C começa ocorrer a nucleação e o crescimento dessa fase.

Referente a formação de mulita pode-se afirmar que a reação ocorrida entre a sílica e a alumina presentes nas misturas atingiram a estequiometria dessa fase cristalina. Conforme Sembiring e Simanjuntak (2012), a reação da mulita ocorre a partir de 1000° C, porém depende muito das características das matérias primas. Outros autores, como Sahnoune *et al.*, (2008), relataram que a partir de 1300° C a Mulita secundária começa a se formar e quando atinge 1450° C a formação de mulita é clara, mas não completa, coexistindo ainda Cristobalita e Alumina. Quando a temperatura atinge 1550 °C a formação de mulita é completa, contendo apenas seus picos na difração de raios X.

4.2 Propriedades dos Corpos de Prova (CPs)

Foram analisadas as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas dos CPs.

4.2.1 Propriedades Físicas

Foram investigadas a retração linear de queima (RLQ), variação da massa (VM), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade de massa (DM).

4.2.1.1 Densidade de massa, Porosidade Aparente e absorção de água

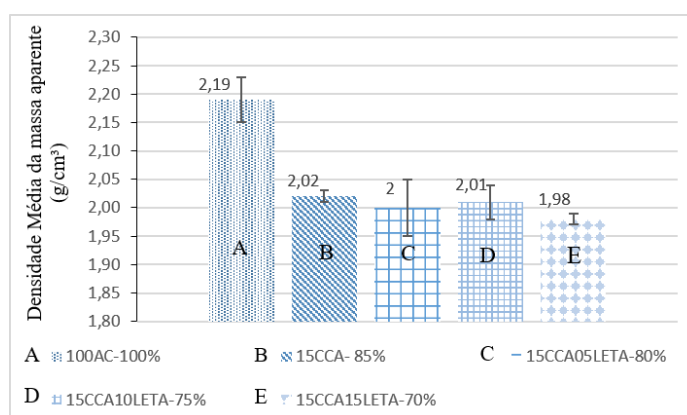
A Tabela 12 e a Figura 19 apresentam as médias e os desvios padrões da densidade de massa (DMA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) das formulações estudadas.

Tabela 12 - DMA, PA, AA

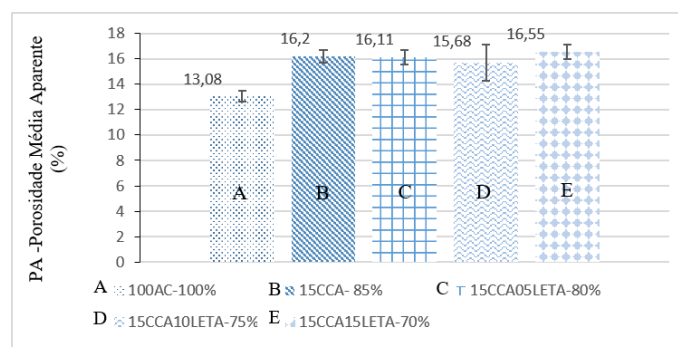
Composição	DMA-Densidade da massa aparente (g/cm ³)	PA- Porosidade Aparente (%)	AA-Absorção de água (%)
100AC-100%	2,19 (±0,04)	13,08 (±0,43)	5,98 (±0,27)
15CCA- 85%	2,02 (±0,01)	16,20 (±0,50)	4,57 (±0,28)
15CCA05LETA-80%	2,00 (±0,01)	16,11 (±0,55)	4,95 (±0,31)
15CCA10LETA-75%	2,01 (±0,03)	15,68 (±1,41)	7,81 (±0,82)
15CCA15LETA-70%	1,98 (±0,01)	16,55 (±0,59)	8,35 (±0,33)

Fonte: Autora (2022)

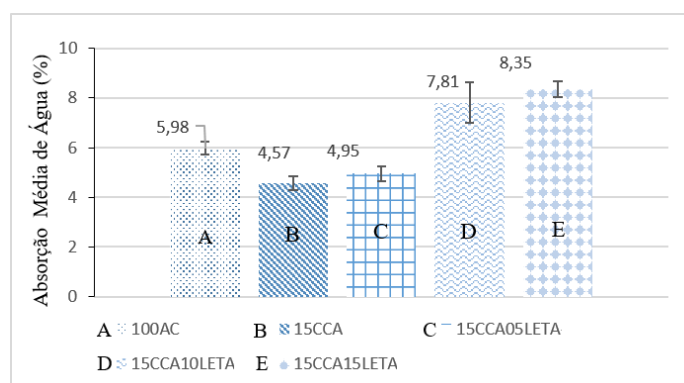
Figura 19 - DMA (a), PA (b) e AA(c)



(a) DMA



(b) PA



(c) AA

Fonte: Autora (2022)

A variação da DM entre os CPs foi pequena. Os valores estão compatíveis com Petterle (2018) e Quevedo (2020). Mota (2010) reportou que a maioria dos cerâmicos refratários apresentam densidades aparentes que variam entre 2,10 e 3,30.

A amostra 15CCA apresentou um aumento de 23,85 % na PA em relação à 100AC, enquanto a substituição de lodo ETA nas composições 15CCA05LETA, 15CCA10LETA resultou em aumentos de 23,16% e 19,87%, respectivamente. A amostra 15CCA15LETA atingiu o maior valor de PA, 26,56% superior a composição 100CA. Petterle (2018) que empregou lodo ETA e Quevedo (2020) que utilizou Alumina Calcificada para fabricação de cerâmicas sílico-aluminosas obtiveram valores de PA próximos aos observados neste estudo.

A faixa de variação da porosidade para a maioria dos refratários industriais situa-se entre 12% e 28% (REFRATORIES MANUAL, 1994). Deste modo, verifica-se que a porosidade de todas as formulações cerâmicas encontram-se neste intervalo mencionado.

A Absorção de Água (AA) variou de 4,57% a 8,35%. O uso de CCA resultou em uma redução de 23,6% na AA em relação a composição 100AC. Com o acréscimo de Lodo ETA a AA aumentou, em especial para as cerâmicas com 10 e 15% de Lodo ETA alcançando o valor de 8,35% para a amostra 15CCA15LETA, valor 70,89% maior do que a cerâmica 100AC.

Deste modo, observou-se que com o acréscimo da CCA a AA diminuiu, porém com a adição do Lodo ETA essa propriedade passa a aumentar significativamente.

4.2.1.2 Retração Linear de Queima (RLQ) e Variação da Massa (VM)

A Retração Linear de Queima (RLQ) e a Variação de Massa (VM) foram obtidas através da média do comprimento (mm) e da massa (g) inicial e final (antes e após a queima) de 10 CPs de cada composição. A Tabela 13 e a Figura 20 apresentam os resultados.

A composição 15CCA apresentou uma retração um pouco mais elevada (2,63%) comparada com a cerâmica 100AC. No entanto, a incorporação do lodo ETA resultou em uma diminuição da RLQ, em especial para as amostras 15CCA10LETA e 15CCA15LETA. Esse fenômeno pode estar associado com a lenta dissolução e taxa de difusão do alumínio e a com a consequente menor ocupação dos vazios (aumento da porosidade) (Ma *et al.*, 2019).

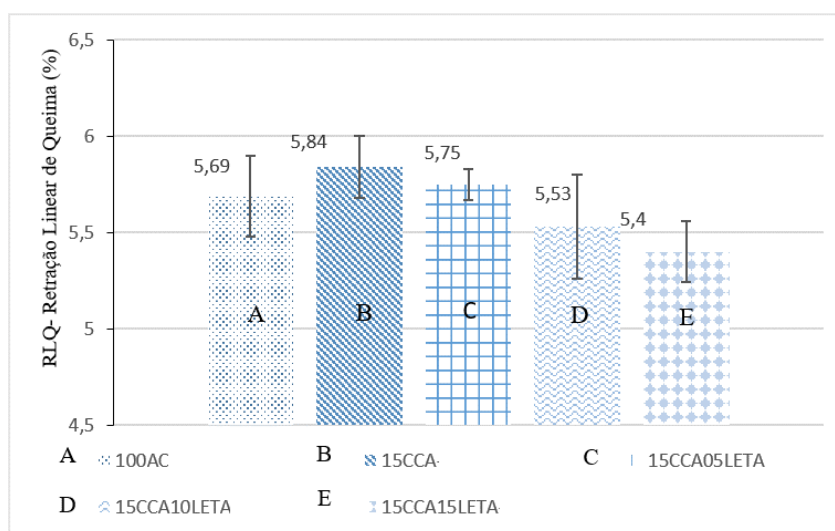
Os CPs 100AC foram os que apresentaram os maiores valores de variação da massa (VM). Esse fato pode ser explicado pelo valor de perda ao fogo da AC (7,75%). Segundo Savazzini *et al.* (2016) a VM da argila está relacionada à desidroxilação da Caulinita. Por outro lado, a redução da VM com as adições de CCA e o Lodo ETA (5%,10% e 15%) pode ser explicado devido às novas fases cristalinas formadas após a sinterização.

Tabela 13 - RLQ e VM

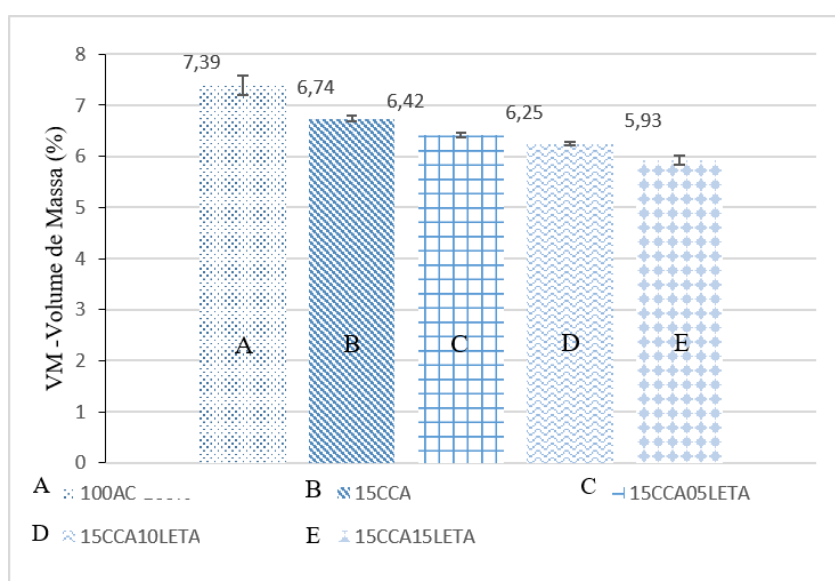
Composição	RLQ- Retração Linear de Queima (%)	VM- Variação da Massa (%)
100AC	5,69 ($\pm 0,21$)	7,39 ($\pm 0,19$)
15CCA	5,84 ($\pm 0,16$)	6,74 ($\pm 0,06$)
15CCA05LETA	5,75 ($\pm 0,08$)	6,42 ($\pm 0,04$)
15CCA10LETA	5,53 ($\pm 0,27$)	6,25 ($\pm 0,04$)
15CCA15LETA	5,40 ($\pm 0,16$)	5,93 ($\pm 0,09$)

Fonte: Autora (2022)

Figura 20 - RLQ (a) e VM(b)



(a) RLQ



(b) VM

Fonte: Autora (2022)

4.2.2 Propriedades Mecânicas

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à tração na flexão em três pontos e resultados dos ensaios de resistência à compressão.

4.2.2.1 Resistência a Flexão a Três Pontos

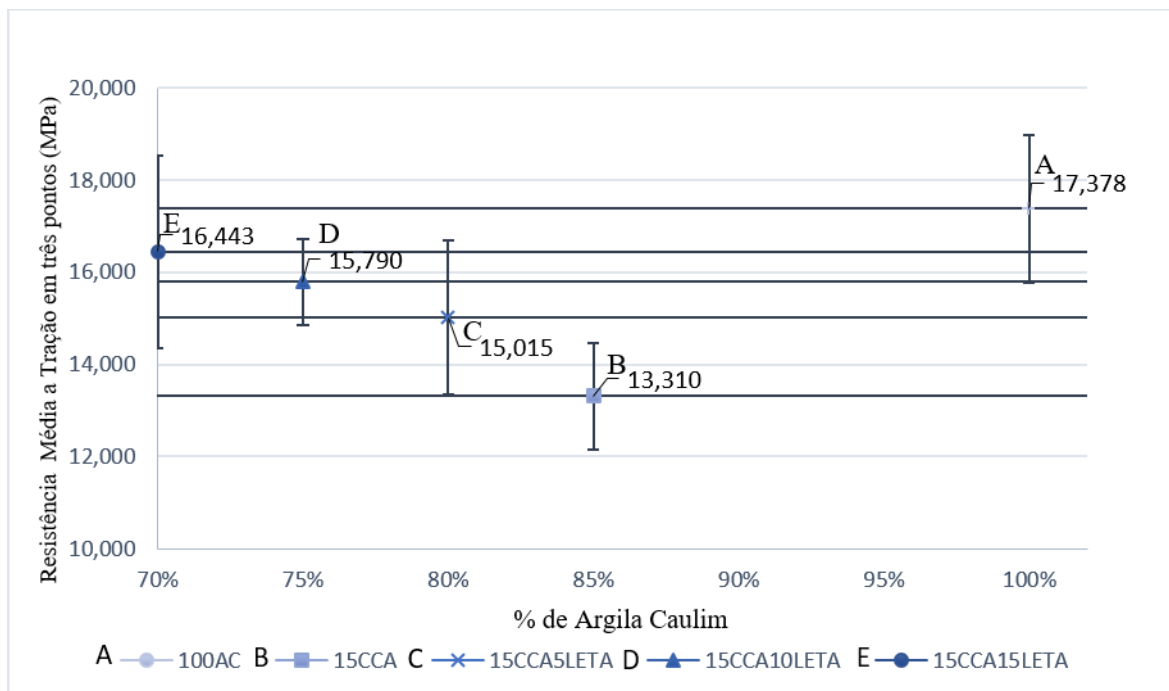
A Tabela 14 e a Figura 21 apresentam os resultados médios de resistência à tração na flexão em três pontos para cada uma das formulações avaliadas.

Tabela 14 – Resistência Média a Flexão a Três Pontos

Composição	RFTA-Resistência a Tração Média (MPa)	Desvio Padrão	Coef. de Variação (%)
100AC-100%	17,378	1,612	9,275
15CCA- 85%	13,310	1,160	8,715
15CCA05LETA-80%	15,015	1,678	11,177
15CCA10LETA-75%	15,790	0,937	5,932
15CCA15LETA-70%	16,443	2,102	12,783

Fonte: Autora (2022)

Figura 21 – Médias e Desvios Padrão Resistência à Tração em Três Pontos



Fonte: Autora (2022)

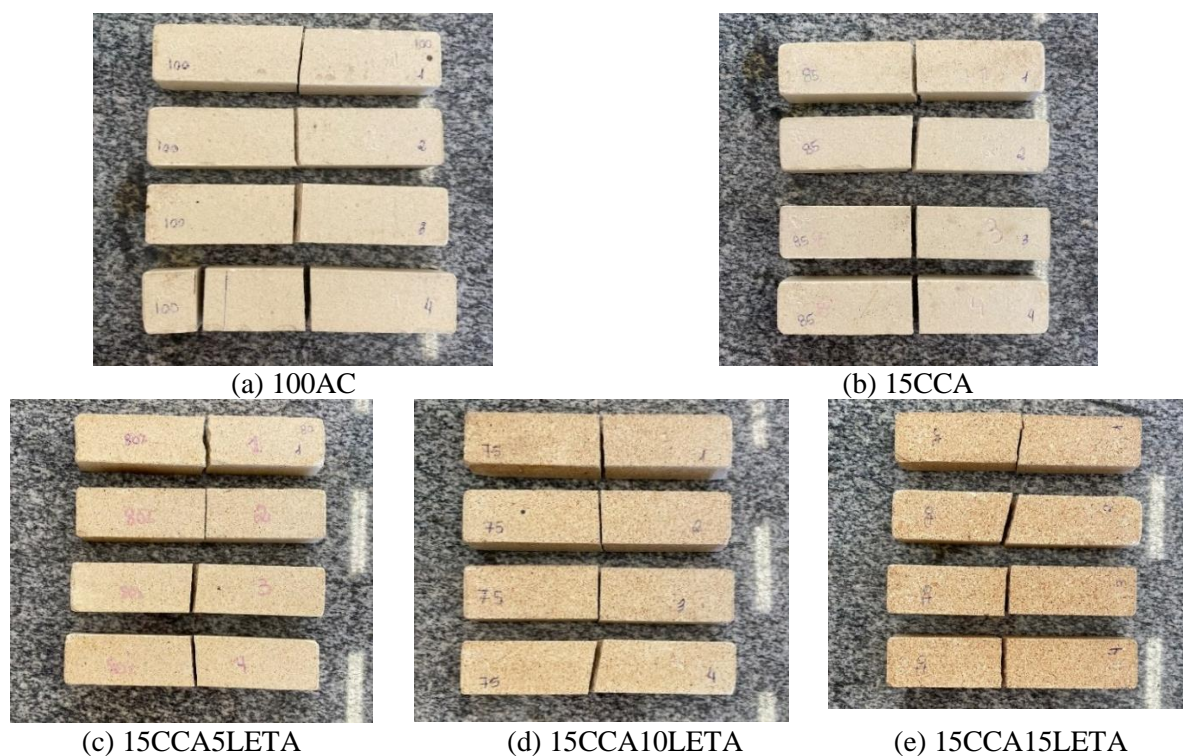
É possível verificar que a composição 100AC foi a que apresentou maior resistência à flexão (17,378 MPa) comportamento que pode ser explicado pela menor porosidade. Callister (2008) salienta que a porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência a flexão porque os poros diminuem a área da seção transversal e atuam como concentradores de tensão.

Com a substituição de CCA notou-se que a resistência a flexão diminuiu em 23,40% (13,310 MPa). No entanto, com a substituição do Lodo ETA houve um aumento progressivo da resistência a flexão em relação amostra com adição da cinza (15CCA). Esse aumento foi de 18,63% para composição 15CCA10LETA e 23,54% para 15CCA15LETA.

Por mais que a Porosidade Aparente tenha aumentado com o acréscimo do lodo ETA, houve um aumento de resistência a flexão. Esse fato pode ser justificado pela diminuição dos picos de quartzo e um aumento da intensidade de picos de Cristobalita e Mulita.

A Figura 22 mostra os modos de fratura das cerâmicas no ensaio. É possível verificar que as fissuras ocorreram no terço central dos CPs (com exceção de 1 CP), local o qual o momento é máximo. As cerâmicas não apresentam patamar de escoamento, rompem-se abruptamente. Assim, observou-se que a superfície de fraturas dos CPs apresenta-se planas, o que comprova a fragilidade do material.

Figura 22 - CPs após o ensaio de Resistência a Tração na Flexão



Cunha-Duncan *et al.*, (2003) apontam que a faixa de resistência a flexão dos refratários situa-se entre 10 MPa e 40 MPa à temperatura ambiente, sendo que, para maioria das aplicações os refratários devem suportar o seu próprio peso. Sendo assim, as composições analisadas encontram-se dentro desta faixa de aplicação.

4.2.2.2 Resistência a Compressão

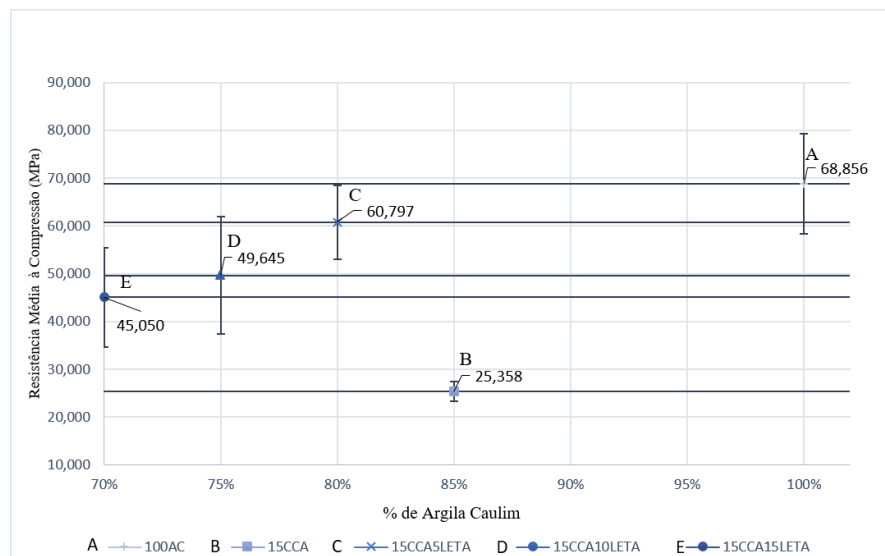
A Tabela 15 e a Figura 23 apresentam os resultados da resistência à compressão dos CPs estudados. Observa-se que com a substituição da CCA em 15% houve uma redução significativa na resistência a compressão, de 68,856 MPa para 25,358 MPa, equivalente a uma redução de 63,4%. Esse fato pode estar associado a maior porosidade e as fases cristalinas das amostras, uma vez que a composição com 100AC apresentou picos de maior intensidade para a Mulita e Cristobalita do que a composição 15CCA.

Tabela 15 - Resistência Média a Compressão

Composição	Resistência a Compressão (MPa)	Desvio Padrão	Coef. de Variação (%)
100AC-100%	68,856	10,462	15,194
15CCA- 85%	25,358	2,088	8,235
15CCA05LETA-80%	60,797	7,709	12,681
15CCA10LETA-75%	49,645	12,257	24,689
15CCA15LETA-70%	45,050	10,375	23,030

Fonte: Autora (2022)

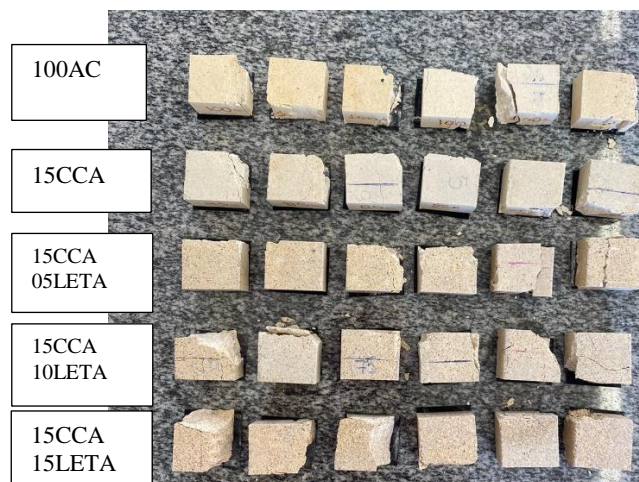
Figura 23 - Médias e Desvios Padrão Resistência à Compressão



Fonte: Autora (2022)

A Figura 24 mostra o modo de fatura à compressão uniaxial dos CPs, indicando uma fratura frágil através de trincas macroscópicas.

Figura 24. Fratura dos CPs após o Ensaio de Compressão



Fonte: Autora (2022)

Apesar do Lodo ETA possuir uma porcentagem expressiva de hidróxido de ferro (19,827%), ele promoveu um ganho expressivo na resistência a compressão, se comparado com a amostra de 15CCA: 139,75% para a amostra 15CCA5LETA, 95,77% para 15CCA10LETA e 77,65% para a amostra 15CCA15LETA. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento dos picos associados às fases de Mulita e Cristobalita.

De modo similar ao trabalho de Quevedo (2020), constatou-se que a porosidade tem uma influência maior no ensaio de flexão do que no ensaio de compressão. Amaral (2016) destaca que os materiais cerâmicos apresentam maior resistência à compressão do que na tração uma vez que na compressão os poros tendem a fechar e reduzir o fator de concentração. O contrário acontece no ensaio de tração quando a solicitação tende a abrir os poros.

4.2.3 Propriedades Termomecânicas

Nesta seção os resultados do ensaio de choque térmico serão analisados.

4.2.3.1 Ensaio de Choque Térmico

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos pelo ensaio de Choque Térmico. A resistência ao Choque Térmico pelo índice RCT1 permite avaliar a sobrevida do material após a formação da primeira trinca. Deste modo, quanto menor o seu valor, maior é a sobrevida.

Tabela 16 - Ensaio de Choque Térmico

Cerâmicas	CP	Ciclo da primeira trinca (A)	Ciclo da Fratura (B)	RCT 1 (A/B)	RCT 2 (A)/(B ²)
100 AC	1	1	1	1,000	1,000
	2	1	1	1,000	1,000
	3	1	1	1,000	1,000
	4	1	4	0,250	0,063
MÉDIA		1	1,750	0,813	0,766
15CCA	1	1	2	0,500	0,250
	2	1	2	0,500	0,250
	3	2	8	0,250	0,031
	4	1	2	0,500	0,250
MÉDIA		1,25	3,438	0,516	0,324
15CCA5LETA	1	1	4	0,250	0,063
	2	1	4	0,250	0,063
	3	1	3	0,333	0,111
	4	1	4	0,250	0,063
MÉDIA		1	3,667	0,278	0,079
15CCA10LETA	1	2	8	0,250	0,031
	2	1	10	0,100	0,010
	3	1	9	0,111	0,012
	4	1	9	0,111	0,012
MÉDIA		1,2	6,933	0,198	0,039
15CCA15LETA	1	1	3	0,333	0,111
	2	1	7	0,143	0,020
	3	1	5	0,200	0,040
	4	1	7	0,143	0,020
MÉDIA		1	5,500	0,205	0,048

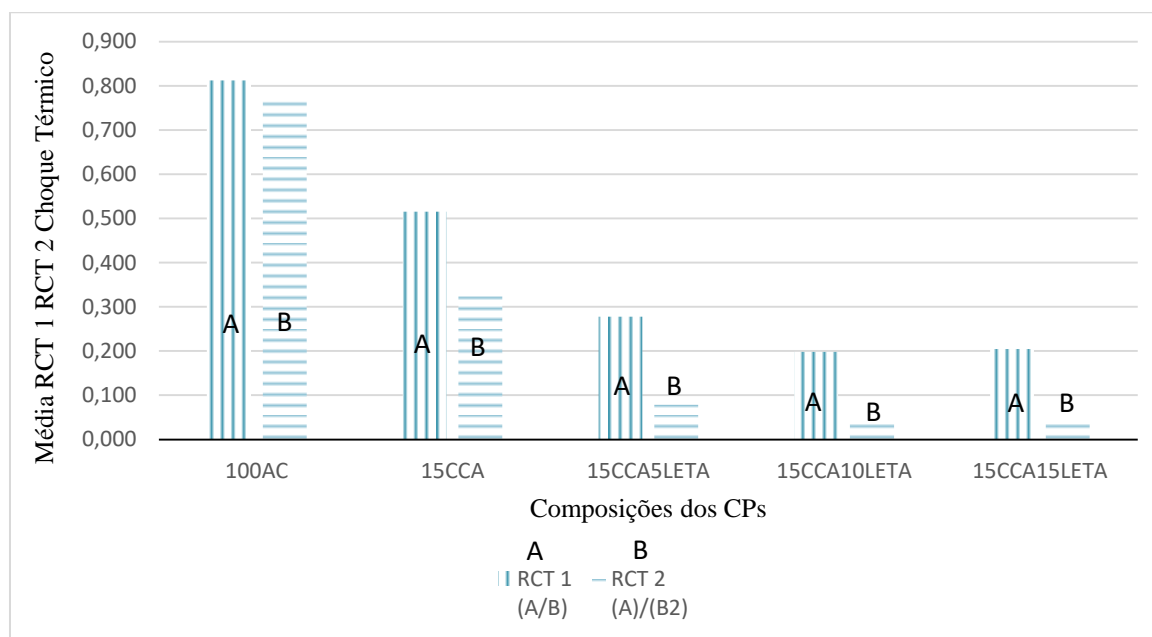
Fonte: Autora (2022)

Segundo Quevedo (2020), a Resistência ao Choque Térmico com base na sobrevida dos CPs (RCT1) apresenta limitações, pois amostras com desempenhos diferentes podem apresentar o mesmo índice. Como exemplo hipotético, pode-se considerar duas composições com RCT1=0,5, sendo que uma apresentou a primeira trinca com 4 ciclos e rompeu com 8 e outra apresentou o primeiro ciclo com 8 e rompeu com 16 ciclos. Neste caso, o índice é igual para os dois casos.

Por esse motivo, Quevedo desenvolveu o índice RCT2, que além da sobrevida, também é sensível ao número dos ciclos de ruptura. Da mesma forma que o índice RCT 1, quando menor o valor, melhor o desempenho da amostra frente ao choque térmico.

A Figura 25 ilustra os resultados do ensaio de Choque Térmico, com base nos índices RCT1 e RCT2. É notório que os melhores desempenhos ocorreram com as composições que possuem Lodo ETA em sua formulação (15CCA5LETA, 15CCA10LETA, 15CCA15LETA).

Figura 25 - Média RCT 1 RCT 2 Choque Térmico



Fonte: Autora (2022)

A substituição de CCA em 15% e, de forma especial, o uso do Lodo ETA resultou em uma melhora sensível no desempenho ao choque térmico tanto no número de ciclos para a formação da primeira trinca quanto no número de ciclos para a ruptura (sobrevida).

Destaca-se que o melhor desempenho ocorreu para a cerâmica 15CCA10LETA, fato explicado pela maior porosidade das amostras com a substituição da argila pela CCA e pelo Lodo ETA.

Askel (2003) analisou o comportamento alumina-mulita ao Choque Térmico, reportando que quando as trincas se propagam entre os grãos e se deparam com os poros, ocorre a redução do fator de concentração de tensões na ponta de trinca.

A Figura 26 apresenta as fraturas que cada formulação cerâmica apresentou no final do ensaio de choque térmico. Observa-se que as amostras apresentam uma fratura do tipo zigue-zague. Esse tipo é resultante de uma maior energia total de fratura, pois exhibe trincas cujas trajetórias são mais longas.

Figura 26 - CPs após o Ensaio de Choque Térmico



(a) 100AC

(b) 15CCA



(c) 15CCA5LETA

(d) 15CCA10LETA



(e) 15CCA15LETA

4.2.4 Resumo dos Resultados

A tabela 17 apresenta um ranking do primeiro a quinto lugar onde o primeiro corresponde ao maior valor obtido no respectivo ensaio, enquanto o quinto lugar expressa o menor valor.

O realce em verde indica qual das misturas estudadas apresenta o melhor desempenho frente a propriedade avaliada (Resistência a Compressão, Resistência a Tração na Flexão e a Resistência ao Choque Térmico), enquanto a cor vermelha indica o pior desempenho.

Tabela 17 – Comparação do Desempenho das Amostras nos Ensaio Mecânicos

Composição	PROPRIEDADES AVALIADAS			
	Porosidade	Resistência a Compressão	Resistência a Tração na Flexão	Resistência ao Choque térmico
100AC	5°	1°	1°	5°
15CCA	2°	5°	5°	4°
15CCA5LETA	3°	2°	4°	3°
15CCA10LETA	4°	3°	3°	1°
15CCA15LETA	1°	4°	2°	2°
Legenda		Melhor desempenho		
		Pior desempenho		

Fonte: Autora (2022)

Analisando-se a tabela 17 é possível constatar a influência relevante do Lodo ETA nas propriedades mecânicas de cerâmicos refratários sílico-aluminosos. A adição em substituição do Lodo ETA resultou em ganhos significativos da resistência a compressão, resistência a tração e do choque térmico, em especial nos percentuais de 10 e 15%.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo investigou a influência da incorporação em substituição à Argila Caulim, de Cinza de Casca do Arroz em 15% em massa e Lodo de Estação de Tratamento de Água em 5%, 10%, 15% em massa nas propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas de cerâmicas refratárias sílico aluminosas.

O foco principal da pesquisa foi desenvolver cerâmicas mais sustentáveis com a utilização da CCA como fonte de sílica e o Lodo ETA como fonte de Alumina para melhorar as propriedades mecânicas e termomecânicas. De acordo com os resultados encontrados é possível apresentar as seguintes conclusões:

- O resíduo agroindustrial (CCA) empregado nesta pesquisa demonstrou potencial para ser utilizado como precursor cerâmico, sendo uma fonte natural e renovável de sílica, assim como o Lodo ETA, como fonte de alumina, apesar de possuir uma porcentagem significativa de hidróxido de ferro.
- Os CPs fabricados somente com Argila Caulim (100AC), apresentaram em suas fases cristalinas Quartzo, Cristobalita e Mulita, após a sinterização.
- Ao adicionar por substituição Cinza da Casca do Arroz os picos de Mulita apareceram em maior quantidade e intensidade. Além disso, houve uma redução expressiva na intensidade do pico de Quartzo.
- A substituição em adição do Lodo ETA resultou em maior evidência de picos de Mulita e Cristobalita após queima.
- As composições com percentuais de 5, 10, 15% resultaram em uma tendência de diminuição da retração linear da queima (RLQ). Observou-se ainda, que as composições com 10% (15CCA10LETA) e 15% (15CCA15LETA) de lodo ETA apresentaram uma retração menor que a composição com 100% de Argila Caulim (100AC).
- As substituições de CCA (15%) e o Lodo ETA (5%,10% e 15%) resultaram em reduções da variação de massa, fato que pode ser explicado devido às novas fases cristalinas que se formaram após a sinterização.
- Houve um aumento da porosidade aparente com a substituição de CCA e Lodo ETA. A composição com 15% de Lodo ETA e 15% de CCA (15CCA15LETA) atingiu o maior valor, 26,56% a mais se comparado com a amostra de 100% de Argila Caulim.

- A composição com 100% de Argila Caulim (AC) foi a que apresentou menor porosidade (13,08%) e maior resistência a flexão na tração de três pontos (17,378MPa).
- A Absorção de água diminuiu com o acréscimo da CCA, porém com a adição do Lodo ETA essa propriedade aumentou significativamente.
- Comparado com a amostra com 100% de argila (100AC), a substituição de 15% de CCA (15CCA) resultou em uma diminuição da resistência a flexão em 23,40% (13,310 MPa). No entanto, com a adição do Lodo ETA em 5% (15CCA5LETA), 10% (15CCA10LETA) e 15% (15CCA15LETA) houve um aumento de 12,80% ,18,63% e 23,54% respectivamente na resistência a flexão.
- A adição da Cinza da Casca de Arroz em 15% resultou em uma redução significativa na resistência a compressão de 68,856 MPa para 25,358 MPa. No entanto, a adição do lodo ETA compensou parcialmente a redução em relação a amostra com substituição de 15% de cinza (15CCA) a adição de 5% de Lodo ETA (15CCA5LETA) resultou em um ganho de 139,75%, com 10% de Lodo ETA (15CCA10LETA) 95,77%, e 15% de Lodo ETA (15CCA15LETA) 77,65%.
- A temperatura de 500°C foi adequada para se comparar a Resistência ao Choque térmico do material investigado, uma vez que resultou em índices RCTs diferentes para as distintas formulações cerâmicas.
- O uso do Lodo ETA em 5%,10% e 15% resultou em ganhos significativos na resistência ao choque térmico, fato que pode ser associado com a maior porosidade do material. As amostras 15CCA10LETA e 15CCA5LETA foram que apresentam os melhores desempenhos. A fratura ocorreu em ziguezague, resultante de uma maior energia, exibindo trincas cujas trajetórias são mais longas.
- O Lodo ETA utilizado nesta pesquisa em percentuais de 5,10 e 15% em massa, apesar de possuir uma porcentagem de 19,83% de óxido de ferro (considerado como impureza), não impediu que resultados satisfatório fossem obtidos: aumento da resistência a tração na flexão, compressão e choque térmico em comparação a amostras com 15% de Cinza da Casca de Arroz.
- De modo geral a cerâmicas 15CCA10LETA, foi a formulação que resultou no melhor desempenhos em relação as propriedades físicas, mecânicas e térmicas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através das análises dos resultados dessa pesquisa, seguem algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Realizar e analisar o ensaio de Refratariedade para as mesmas composições desta pesquisa;
- Realizar e analisar o ensaio de Condutividade Térmica para as mesmas combinações desta pesquisa;
- Purificar o Lodo ETA de forma a reduzir o óxido de ferro e aumentar os teores de Alumina;
- Realizar um estudo das propriedades mecânicas após cada ciclo do ensaio de choque térmico, intercalando o ensaio de compressão aos ciclos de choque térmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, F. H.; ADNAN, A.; CHOY, C. K. **Geotechnical Properties of a Chemically Stabilized Soil from Malaysia with Rice Husk Ash as na Additive. Geotechnical and Geological Engineering**, vol.10, n.2. p.117 - 134, Amsterdam, 1992. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00881147>. Acesso em: 20 janeiro 2022.

ALCÂNTARA, M.A.de M. **Materiais de Construção Civil**. Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista. 2007.

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

AMAZONAS, C. S. **A saúde bucal através da fluoretação nas águas de abastecimento público**, 2006.

ANDREOLA, F.; COSTA, L.M. & OLSZEWSKI, N. **Influência da cobertura vegetal de inverno e da adubação orgânica e, ou, mineral sobre as propriedades físicas de uma terra roxa estruturada**. R. Bras. Ci. Solo, 24:857-865, 2000.

ARANTES, V. L.; DE SOUSA, Lucíola L.; SALOMÃO, R. **Sinterização de Cerâmicas Porosas à Base de Mulita para Uso em Altas Temperaturas**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016. Disponível em: <http://metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/07-019TT.pdf>. Acesso em: 20 janeiro 2022.

AKSEL, C. **The effect of mullite on the mechanical properties and termal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials**. *Ceramics International* 29, p.183 – 188, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202001037>. Acesso em: 08 outubro 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**. Classificação dos Resíduos Sólidos.. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10059-2**: Produtos refratários prensados densos – Determinação da resistência à compressão a frio. Rio de Janeiro, 2014.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **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.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5014**: Produtos refratários conformados densos e isolantes — Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2012.

ASTM INTERNATIONAL; **Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching**; C 1525 03; 2003.

BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. **Problemática dos Metais nos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. in: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, João Pessoa. ABES, 2001.

BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria 2.914 de dezembro de 2011, que Dispõe sobre os **procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 19 janeiro de 2022.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis, 2003.

BENVINDO, A.L; LINS F.F Tratamento de Minérios. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral; 3ª Edição, Rio de Janeiro, 2002.

BOATENG, A. A.; SKEETE, D. A. **Incineration of Rice Hull for Uses as a Cementitious Material. The Guyana Experience**. Cement and Concrete Research, vol.20, n.5, p. 795 – 802, USA, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/000888469090013N>. Acesso em: 23 janeiro 2022.

BOCH, P; NIÈPCE, J-C. Ceramic Materials: Processes, **Properties and Applications**. 1a ed. Newport Beach, USA: ISTE USA, 573p, 2007.

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

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução: Sergio Murilo S. soares. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPREGHER, N. **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico**. 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química, Florianópolis, 2005.

CHRISTOPHER W. S.; **Raw materials for glass and ceramics**; New York; John Wiley & Sons, pag 22-25, 2005

CLEASBY, J.L., LOGSDON, G.S. **Granular bed and precoat filtration**. In: **american public health association letterman**, r. d. Water quality and treatment. A handbook of community water supplies, 1999.

COTTA, Luiza Santos; RODRIGUES, Christianne Garcia. **Avaliação de Revestimento Refratário no Processo Siderúrgico**. Revista E-xacta, Belo Horizonte: Editora UniBH , v. 7, n. 1, p.185-203, 2014. Disponível em: . Acesso em: 17 janeiro 2022.

CUBILLOS, A.. *Calidad y Control de La polucion del Agua*. Mérida: CIDIAT/Centro Interamericano de Desarrollo Integral de Aguas y Tierras, 1981. DE ANDRADE SILVA, M. S.; Döll, M. M. R.; Wiecheteck, G. K.; Rodrigues, R. N. S. **Estimativa da quantidade de lodo produzido no tratamento de água do tipo convencional e Actiflo®–comparação de metodologias**. In: 8º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais, Ponta Grossa, 2013.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. **Fratura de refratários**. *Cerâmica*, vol.49, n. 312, p. 199 – 215. São Paulo, 2003. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132003000400003&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 01 outubro 2022

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.

DE AZA, A. H.; PENA, P., CABALLERO, A.; DE AZA, S. **Los diagramas de equilibrio de fases como una herramienta para el diseño y comprensión del comportamiento em servicio de los materiales refractarios**. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol.50, p. 279-290, 2011. Disponível em: <http://digital.csic.es/handle/10261/44011>. Acesso em: 21 janeiro 2022.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Caracterização de Cinza de Casca de Arroz para uso como Matéria-Prima na Fabricação de Refratários de Sílica**. *Química Nova*, vol. 24, n. 6, pp. 778–782, 2001. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600013. Acesso em: 20 janeiro 2022.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. ABES, 1993.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. São Carlos, SP: ABES: Rima, 2003.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. **Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production – A Review**. *Tile & Brick Int.* vol.13, n. 3, p. 218-225, 1997. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Michele_Dondi/publication/235005528_Recycling_of_industrial_and_urban_wastes_in_brick_production_A_review/links/09e415104378b97a000.pdf. Acesso em: 20 janeiro 2012.

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, Bolo Horizonte, 2005.

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

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A.; WIEBECK, H. **Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6**. *Polímeros*, vol.17, n.3, p. 240 -243, 2007. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282007000300014&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 20 janeiro 2022.

FOLETTTO, E. L et al. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Química Nova, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

GONÇALVES, G. E.; SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; COSTA, G. M. da.; BRITO, W. de.; DIAS, J. A.; GARCIA, F. A. C. **Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz**. Revista Esc. Minas, vol.62, n.3, p.367-372, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672009000300016&Ing=pt&nrm=isso. Acesso em: 20 janeiro 2022.

GRANDIN, S. R.; ALEM SOBRINHO, P.; GARCIA JR., A. D. **Desidratação de lodos produzidos em estações de tratamento de água**. In: congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 17. 1993, Natal. Anais..Natal: ABES, 1993. v.2, p.324-341.

GRIM, R. E. (1958). Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill, (**Geological Science Series**), p. 29.

HAMODA, M. F; AL-GHUSAIN, I; AL-MUTAIRI, N.Z. **Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse**. Desalination Volume 164, 15 April 2004, Pages 203–211.

HELLER L., **Saneamento e Saúde**, OMS – Organização Mundial da Saúde. Brasília,1997.

HOPPE, A. E. **Carbonatação em concreto com cinza de casca de arroz sem moagem**. 2008. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Santa Maria - RS, 2008.

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

IBAÑES, A.;SANDOVAL, F. **La Coccion Rápida**. Boletín de la Sociedad Española, v. 35, n. 6, pp. 433-438, nov./dez, 1996.

IBGE – Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística – **Censo 2018**. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em 02 jan de 2022.

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

JUNIOR, V.M.T. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de lodo de estações de tratamento de água, microsferas 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.

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

KINGERY, W.D.,**Introduction to Ceramics**, John Wiley and Sons, 2ª ed., 1976.

MA, J.; XI, X.; HE, C.; CHEN, W.; TIAN, W.; LI, J.; WANG, C.; LUO, B.; SHUI, A.; HUA, K. **High-performance macro-porous alumina-mullite ceramic membrane supports**

fabricated by employing coarse alumina and colloidal silica. *Ceramics International*, vol.45, p. 17946 -17954, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219314968>. Acesso em 07 outubro 2022.

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

MARGEM, J. I. *Caracterização E Incorporação De Lodo De Decantação De Estação De Tratamento De Água (E.T.A.) Em Cerâmica Vermelha. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. 2008.*

MARI, E.A., *LOS MATERIALES CERÁMICOS*, Libreria y Editorial Alsina, Buenos Aires, 378p, 1998.

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

MEDEIROS, S. G., DUTRA, R. P. S., GRILO, J. P. F., MARTINELLI, A. E., PASKOCIMAS, C. A., & MACEDO, D. A. *Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio. Cerâmica*, vol. 62, p. 266-271, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v62n363/1678-4553-ce-62-363-00266.pdf>. Acesso em: 23 janeiro 2022.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio*. (Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate). *Cerâmica*, vol. 54, p. 245-252, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v54n330/a1554330.pdf>. Acesso em: 20 janeiro de 2022.

METCALF; E. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Editores: Tchobanoglus, G.; Burton, L. F.; Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, 2003.

MISRA, Manohar L. *Refractories, their manufacture, properties and uses*. ML Misra, 1961.

MODESTO, C. et al. *Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais. Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 4, p. 14-18, 2003.

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

NAKAGAWA, Z. *Refractories Handbook: Testing of refractories*. Japão, 1998. 577p.

NEWELL, J. *Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

NUNES, A.S. *Desenvolvimento de cerâmicas refratárias com substituição da argila refratária por sílica da casca de arroz, microfibras cerâmicas e fibras de aço*:

caracterização das propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Orientador: Marco Tier. 2017. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Pampa. Alegrete - RS, 2017. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/bitstream/riu/1950/1/Alessandro%20da%20Silva%20Nunes%20-%202017.pdf>. Acesso em: 14/01/2022.

OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. **Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions.** Powder Technology, vol. 139, n. 1, p. 69-75, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591003003279>. Acesso em: 09 outubro 2022.

OLIVEIRA G. E., J. N. F. Holanda, **Cerâmica 50** (2004).

PAIXÃO, L. C. C.; YOSHIMURA, H. N.; ESPINOSA, D. C. R. et al., **"Effect of addition of high iron content sludge from water treatment plant on a clay-based ceramic"**, vol.54, 329, 2008 p.63-76.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção**. Ed 12. São Paulo: Globo, 2003.

PETTERLE, A. R.; SANTIAGO, G. G.; CHONG, W.; SOMENSI, L.; TAMBORIM, S. M. **Placas Cerâmicas contendo lodo de ETA e Cinza de Casca de Arroz: Correlação de suas propriedades físico-químicas com sua microestrutura.** Quim. Nova, vol. 41, No. 10, p.1117-1126, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v41n10/0100-4042-qn-41-10-1117.pdf>. Acesso em: 1 janeiro 2022.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** Orientador: Denise C. C. Dal Molin. 320 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2006. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/7733/000554896.pdf?sequence=1>. Acesso em: 21 janeiro 2022.

PRADO, A. ; ZANARDO, A.; ZANARDO, A.; MANEGAZZO, A.; MORENO, M..**Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha.** Cerâmica Vol. 54, 332, p. 466-471 (2008).

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.

AMERICAN FOUNDRY SOCIETY. **Refractories Manual**, 2nd Edition, Illinois, Inc., 169p, 1994.

RICHERSON. D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design.** 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

SADIK, C.; AMRANI, I. E. E.; ALBIZANE, A. **Recent Advances in Silica-Alumina Refractory: A Review.** Journal of Asian Ceramic Societies. 2014.

SAHNOUNE, F et al. Algerian kaolinite used for mullite formation. Applied Clay Science, v. 38, n. 3-4, p. 304-310, 2008.

SARON, A.; LEITE, V. M. B. **Quantificação de lodo em estação de tratamento de água.** In: Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, João Pessoa, ABES, 2001.

SANTOS, P. D. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda, v. 1, 1989.

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

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

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 Pósgraduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

SCHACHT, C.A. **Refractories Handbook.** New York: Marcel Dekker, 2004.

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

SILVA, A. P. da; BIDONE, F. R. A.; MARQUES, D. M. L. M. **Avaliação da lixiviação de alumínio e da produção de ácidos graxos voláteis em reatores anaeróbios utilizados para estudar a disposição final de lodos de ETAs em aterros sanitários.** In: congresso interamericano de engenharia sanitária, Porto Alegre. Anais, 2000.

SILVA, M. V.; FARIA, R.J. Review. **Efeito da adição de dopantes nas propriedades do beta – Al_2TiO_5 .** Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas – MG, 2014.

SMITH, W. F; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciências dos materiais.** Porto Alegre. AMGH, 2010.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais.** 5ª edição, AMGH Editora Ltda., 2012.

TEBBUTT, T.H.Y. **Principles Of Water Quality Control**, 5th ed. OXFORD: Butterworth Heinemann, 1998.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F. de; PINATTI, D. E. **Caracterização da massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ.** Cerâmica, v. 46, n.297, 2000.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. **Arroz: composição e características nutricionais.** Ciência Rural, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

WOLFF, E.; SCHWABE, W. K.; CONCEIÇÃO, S. V. **Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics.** **Journal of Cleaner Production**, vol.96, p. 282 - 289, 2015.