

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

FELIPE CARVALHO DE CAMPOS

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE ARROZ E HIDRÓXIDO DE
ALUMÍNIO NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS A BASE DE ARGILA
ENRIQUECIDA COM ALUMINA**

**Alegrete
2023**

FELIPE CARVALHO DE CAMPOS

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE ARROZ E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS A BASE DE ARGILA ENRIQUECIDA COM ALUMINA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Civil da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Civil.

Orientador: D.Sc. Ana Paula Garcia

Coorientador: Eng. Me. Marcelo de Jesus Dias de Oliveira

**Alegrete
2023**

FELIPE CARVALHO DE CAMPOS

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE ARROZ E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO
NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS A BASE DE ARGILA ENRIQUECIDA COM
ALUMINA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de
Engenharia Civil da Universidade
Federal do Pampa, como requisito
parcial para obtenção do Título de
Bacharel em Engenharia Civil.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 13 de junho de 2023.

Banca examinadora:

Profa. Dra. ANA PAULA GARCIA - UNIPAMPA - Orientadora

Eng. Me. MARCELO DE JESUS DIAS DE OLIVEIRA - UNIPAMPA - Coorientador

Prof. Dr. EDERLI MARANGON - UNIPAMPA

Prof. Dr. MARCO ANTONIO DURLO TIER - UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **MARCELO DE JESUS DIAS DE OLIVEIRA, ENGENHEIRO-AREA**, em 15/07/2023, às 10:04, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANA PAULA GARCIA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/07/2023, às 13:49, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCO ANTONIO DURLO TIER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/07/2023, às 11:06, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **EDERLI MARANGON, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/07/2023, às 20:20, 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 **1185366** e o código CRC **44CD543C**.

RESUMO

O arroz é um dos grãos mais produzidos e consumidos no mundo fazendo parte da cultura e da economia de muitos países. Dentre esses países, o Brasil é considerado um grande produtor do cereal, em especial a região sul do país. O cultivo do arroz gera resíduos de degradação lenta e em grande quantidade e por isso, os mesmos vem sendo incorporados no desenvolvimento de novos materiais. A casca de arroz é um dos resíduos gerados em porção significativa pela indústria e vem recebendo atenção de diversas pesquisas na última década por ser um material rico em sílica. A sílica é um composto extensamente empregado nas mais diversas indústrias, sendo metalúrgica, química, aeroespacial e construção civil alguns exemplos delas. A utilização de um resíduo rico neste mineral uma estratégia interessante e viável para agregar valor a um subproduto de um processo que seria descartado. A indústria cerâmica é uma das grandes responsáveis por absorver a sílica em seus produtos, principalmente na manufatura de materiais cerâmicos refratários e isolantes. Tendo em vista esse cenário, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar as propriedades físicas, químicas, mecânicas e termomecânicas de materiais cerâmicos compostos por argila artificial enriquecida com óxido de alumínio, pó da casca do arroz e hidróxido de alumínio. A composição dos corpos de prova constituiu-se na substituição parcial da argila por pó da casca de arroz, na porcentagem de 5% em massa e adição de hidróxido de alumínio em peso estipulado através da análise de dados de FRX. Os corpos de prova cerâmicos foram prensados a 35,0 MPa e tratados termicamente a 1000 °C por 1 e 3h. As propriedades mecânicas foram investigadas por meio dos ensaios de resistência à compressão e de tração na flexão de três pontos. O desempenho termomecânico foi avaliado através do ensaio de resistência ao choque térmico. As propriedades físicas foram verificadas através dos ensaios de retração linear de queima, variação de massa, porosidade aparente, absorção de água e densidade de massa aparente. Os resultados referentes às propriedades físicas demonstram que os CPs com substituição de argila pelo pó da casca de arroz (formulação ACA) e substituição pelo pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio (formulação ACAH) causa um aumento na variação de massa, diminuição da retração linear de queima, aumento da porosidade e absorção de água para esses CPs em comparação com formulação de argila sem substituição (formulação A). A substituição dos materiais na matriz resultou em um decréscimo da resistência à compressão e um aumento da resistência à flexão. Houve uma melhora no desempenho dos corpos de prova, que resistiram a mais ciclos de choque térmico nas composições com substituição da argila. A composição química das amostras apresentou fases do sistema Al-Si, mulita primária, bem como corundum, óxido de alumínio e alumino silicato. A produção de material cerâmico com substituição de pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio possui potencial por apresentar características que se assemelham a refratários isolantes.

Palavras-chave: compósitos cerâmicos, cerâmica sílico-aluminosa, pó da casca de arroz.

ABSTRACT

Rice is one of the most produced and consumed grains in the world, being part of the culture and economy of many countries. Among these countries, Brazil is considered a major producer of rice, especially in the southern region of the country. Rice cultivation generates large quantities of slowly degrading residues, which have been incorporated into the development of new materials. Rice husk is one of the significant residues generated by the industry and has been the focus of several research studies in the last decade due to its high silica content. Silica is a compound extensively used in various industries, including metallurgy, chemistry, aerospace, and construction. The utilization of a residue rich in this mineral is an interesting and viable strategy to add value to a byproduct of a process that would otherwise be discarded. The ceramic industry is one of the major consumers of silica in its products, particularly in the manufacturing of refractory and insulating ceramic materials. Considering this scenario, the present research aimed to evaluate the physical, chemical, mechanical, and thermomechanical properties of ceramic materials composed of clay enriched with aluminum oxide, rice husk powder, and aluminum hydroxide. The composition of the ceramic samples consisted of partial replacement of clay with rice husk ash powder, at a mass percentage of 5%, and the addition of aluminum hydroxide at a predetermined weight based on XRF data analysis. The samples were pressed at 35.0 MPa and heat treated at 1000 °C for 1 and 3 hours. Mechanical properties were investigated through compression strength and three-point flexural strength tests. Thermomechanical performance was evaluated through thermal shock resistance test. Physical properties were assessed through linear shrinkage, mass variation, apparent porosity, water absorption, and bulk density tests. The results related to physical properties demonstrate that the specimens with clay replacement by rice husk powder (ACA formulation) and clay replacement by rice husk powder and aluminum hydroxide (ACAH formulation) caused an increase in mass variation, decrease in linear shrinkage, increase in porosity, and water absorption for these samples compared to clay formulation without replacement (A formulation). The replacement of materials in the matrix resulted in a decrease in compression strength and an increase in flexural strength. There was an improvement in the performance of the samples that resisted more cycles of thermal shock in the compositions with clay replacement. The chemical composition of the samples showed phases of the Al-Si system, primary mullite, as well as corundum, aluminum oxide, and aluminum silicate. The production of ceramic material with rice husk powder and aluminum hydroxide replacement has the potential to exhibit characteristics similar to insulating refractories.

Keywords: ceramic composites. silico-aluminous ceramics. rice husk powder.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Número de publicações nos últimos anos relacionados a pesquisas nas áreas de: cerâmicas refratárias e cerâmicas com casca de arroz | 10 |
| Figura 2 – Principais países produtores de arroz em casca (toneladas) – 2020 | 13 |
| Figura 3 – Aplicabilidade da Casca de Arroz | 15 |
| Figura 4 – Imagens de mulita de ocorrência natural (a) Micrografia de seção fina da lava do vulcão Ben More (ilha de Mull, Escócia); (b) Micrografia eletrônica de varredura de agulhas de mulita produzidas hidrotermicamente em rochas vulcânicas da montanha Eifel, na Alemanha. | 19 |
| Figura 5 – Matérias-primas, etapas envolvidas no procedimento experimental e técnicas utilizadas na caracterização dos materiais cerâmicos obtidos | 22 |
| Figura 6 – Matérias-primas: (a) argila enriquecida com óxido de alumínio (b) pó da casca de arroz (c) hidróxido de alumínio | 23 |
| Figura 7 – Perda de massa (%) em função da temperatura (°C) para (a) argila e (b) pó da casca do arroz. | 26 |
| Figura 8 – Padrão de difração de raios-X (a) da argila enriquecida com Al ₂ O ₃ e (b) do pó da casca de arroz. | 26 |
| Figura 9 – Prensa hidráulica BOVENAU 100t | 28 |
| Figura 10 – Forno do tipo mufla da marca INTI utilizado nos tratamentos térmicos dos CPs produzidos. | 29 |
| Figura 11 – CPs sinterizados a 1350 °C. | 30 |
| Figura 12 – Prensa de ensaio universal EMIC | 32 |
| Figura 13 – Prensa universal Shimadzu. | 33 |
| Figura 14 – Difratoograma das composições de CPs. | 36 |
| Figura 15 – Face de ruptura das formulações (a) A e (b) ACAH após ensaio de RTFA. | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Massa específica e área superficial dos materiais precursores. . . . | 24 |
| Tabela 2 – Composição química da argila enriquecida com óxido de alumínio . | 25 |
| Tabela 3 – Composição química do pó da casca do arroz | 25 |
| Tabela 4 – Nomenclatura das amostras | 28 |
| Tabela 5 – RLQ dos CPs sinterizados a 1000°C por 1 e 3 h. | 36 |
| Tabela 6 – VM dos CPs sinterizados a 1000°C por 1 e 3 h. | 37 |
| Tabela 7 – Resultados de ensaios físicos. | 38 |
| Tabela 8 – Resultados de RCA para as formulações investigadas tratadas termicamente a 1000°C por 1 e 3 h. | 39 |
| Tabela 9 – Resultados de RFTA para as formulações investigadas tratadas termicamente a 1000°C por 1 e 3 h. | 40 |
| Tabela 10 – Resultados de RCT para amostras tratadas a 1000°C por 1h. . . . | 42 |
| Tabela 11 – Resultados de RCT para amostras tratadas a 1000°C por 3h. . . . | 42 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 | Objetivos | 10 |
| 1.1.1 | Objetivo geral | 10 |
| 1.1.2 | Objetivos específicos | 10 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 12 |
| 2.1 | A cultura do arroz | 12 |
| 2.1.1 | Breve histórico | 12 |
| 2.1.2 | Produção de arroz no país | 12 |
| 2.2 | Resíduos da indústria do arroz | 14 |
| 2.2.1 | Casca de arroz | 14 |
| 2.2.2 | Cinza da casca de arroz | 15 |
| 2.2.3 | Uso da cinza da casca de arroz na construção civil | 16 |
| 2.3 | Materiais cerâmicos | 17 |
| 2.3.1 | Cerâmica sílico-aluminosa | 17 |
| 2.3.2 | Cerâmica sílico-aluminosa: características e propriedades | 17 |
| 2.4 | Mulita | 19 |
| 2.5 | Materiais cerâmicos na construção civil | 20 |
| 2.5.1 | Casos correlatos | 21 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 3.1 | Materiais | 23 |
| 3.1.1 | Matérias-primas | 23 |
| 3.1.2 | Caracterização das matérias-primas | 23 |
| 3.1.2.1 | Picnometria | 23 |
| 3.1.2.2 | Método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) | 23 |
| 3.1.2.3 | Fluorescência de raios-X (FRX) | 24 |
| 3.1.3 | Análise termogravimétrica (ATG) | 24 |
| 3.1.3.1 | Difração de raios-X (DRX) | 26 |
| 3.2 | Fabricação dos Corpos de Prova (CPs) | 27 |
| 3.2.1 | Preparação das matérias-primas e dosagem | 27 |
| 3.2.2 | Conformação | 28 |
| 3.2.3 | Secagem e tratamento térmico | 29 |
| 3.3 | Ensaio | 30 |
| 3.3.1 | Retração linear de queima | 30 |
| 3.3.2 | Varição de massa | 30 |
| 3.3.3 | Absorção de água | 31 |
| 3.3.4 | Densidade de massa aparente | 31 |
| 3.3.5 | Porosidade aparente | 31 |
| 3.3.6 | Resistência à compressão | 32 |
| 3.3.7 | Resistência à tração na flexão de três pontos | 32 |
| 3.3.8 | Choque-térmico | 33 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 4.1 | Análise química | 35 |
| 4.2 | Ensaio físicos | 36 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.2.1 | Retração linear de queima | 36 |
| 4.2.2 | Varição de massa | 37 |
| 4.2.3 | Absorção de água, porosidade aparente e densidade de massa aparente | 38 |
| 4.2.4 | Ensaio mecânicos | 39 |
| 4.2.4.1 | Resistência à compressão | 39 |
| 4.2.4.2 | Resistência à tração na flexão em três pontos | 40 |
| 4.2.5 | Ensaio térmicos | 41 |
| 4.2.5.1 | Resistência ao choque-térmico (RCT) | 41 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 44 |
| 5.1 | Limitação da pesquisa | 45 |
| 5.2 | Sugestões para trabalhos futuros | 45 |
| | REFERÊNCIAS | 46 |

1 INTRODUÇÃO

A agricultura é um dos grandes alicerces para sustentação do Brasil e o agro-negócio possui um impacto muito significativo na economia do país. O grande avanço tecnológico que vem ocorrendo ao longo dos anos proporciona um aumento na produtividade e na produção de diversos produtos agrícolas, dentre eles os grãos.

O processo de plantio e colheita tem se tornado cada vez mais eficiente e o aproveitamento dos materiais possui bastante importância para a indústria. Essa relevância atribuída ao aproveitamento de materiais da agricultura tem se estendido aos resíduos gerados pela mesma. Uma vez que o crescimento de resíduos é proporcional, torna-se necessário agregar valor e conferir aplicabilidades ou gerenciar corretamente esses resíduos que podem, por sua vez, causar danos ao meio ambiente.

Um dos cereais mais importantes para a cultura e economia do Brasil é o arroz, sendo o Brasil um dos maiores produtores de arroz do mundo, como mostram dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAOSTAT, 2020). Dentro do país, a maior parte da produção ocorre na região sul, majoritariamente no Rio Grande do Sul (GAZZOLA; WANDER; SOUZA, 2009).

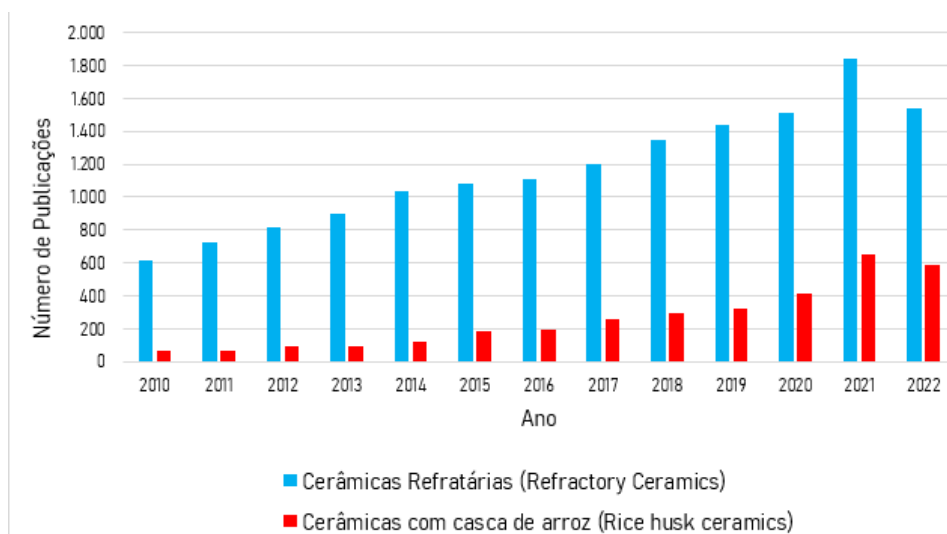
A casca de arroz é um resíduo gerado pela indústria do arroz, correspondendo a cerca de 20% da produção total desse cereal, como observado por ÖZKAN e DOKUMACI (2021). A casca de arroz é um material bastante leve e volumoso, tornando-se assim de difícil armazenamento, além de poluir o ambiente devido a sua lenta biodegradação (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

Em razão do problema gerado pelo descarte inadequado dos resíduos gerados pela indústria do arroz, diversas pesquisas visando o uso dos subprodutos do cultivo desse grão estão sendo desenvolvidas. Dentre as aplicações propostas, nota-se um significativo aumento de trabalhos voltados para o desenvolvimento de materiais cerâmicos e cerâmicos refratários que utilizam a casca de arroz como componente da matriz, como pode ser visto na Figura 1.

Sabendo que os materiais silicatos são bastante utilizados pela indústria cerâmica e que a casca de arroz é rica em sílica (SiO_2), este resíduo tem tornado-se muito interessante para aplicações voltadas para esse ramo industrial, pois materiais cerâmicos sílico-aluminosos possuem características refratárias e isolantes interessantes e estratégicas, como demonstrado por James e Rao (1986).

Dentro desse contexto, o presente trabalho visa a utilização do pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio na produção de materiais cerâmicos. É objetivo do trabalho avaliar a influência de parâmetros como quantidade de pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio adicionada no tipo de material cerâmico produzido, além de investigar as propriedades mecânicas dos corpos de prova preparados em função do tempo do tratamento térmico empregado na sinterização dos mesmos.

Figura 1 – Número de publicações nos últimos anos relacionados a pesquisas nas áreas de: cerâmicas refratárias e cerâmicas com casca de arroz



Fonte: (ELSEVIER, 2022), acesso em 03/08/2022.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é produzir e caracterizar os materiais cerâmicos obtidos a partir da substituição de pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio à argila artificial com alumina.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir materiais cerâmicos sílico-aluminosos a partir da substituição de parte da argila por pó de casca de arroz e hidróxido de alumínio, nas quantidades 5 e 10% em massa, respectivamente;
- Determinar as fases químicas presentes antes e após o processo de tratamento térmico dos corpos de prova a 1000 °C em diferentes tempos (1 e 3h);
- Avaliar as propriedades físicas dos materiais cerâmicos produzidos através de ensaios de absorção de água, densidade de massa aparente, retração linear de queima e variação de massa;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos tratados termicamente através dos ensaios de resistência à tração na flexão e resistência à compressão;
- Avaliar as propriedades térmicas dos materiais cerâmicos tratados termicamente por meio de ensaio de choque-térmico;

- Realizar o enquadramento prévio dos materiais cerâmicos obtidos quanto à classificação de materiais refratários ou materiais isolantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A cultura do arroz

2.1.1 Breve histórico

A agricultura é parte fundamental para o desenvolvimento humano, provendo alimentos e favorecendo a sedentarização das práticas humanas.

Por conta da sua grande importância, a agricultura possui elevado impacto econômico, podendo significar uma grande parcela da renda de um país. Desde o período colonial, o Brasil é um agro-exportador, tendo passado por diversas culturas e modelos agrários diferentes durante sua história (NETTO; MELO; MAIA, 2010). Esse modelo agro-exportador considerado moderno e competitivo traz um pacote tecnológico e econômico que amplia e fortalece a dinâmica de acumulação de capital (CONTERATO; FILLIPI, 2009).

O padrão tecnológico da agropecuária provocou um aumento de produção e produtividade em decorrência da mecanização dos processos, sendo este aliado a ampla disponibilidade de terra no Brasil, tornando-o competitivo (CONTERATO; FILLIPI, 2009). Desde o final do século XX, a agricultura e o meio rural tem feito parte da promoção de industrialização do país, tendo variadas dinâmicas e grande impacto econômico e social (LEITE, 2005).

A ampliação de elementos da chamada revolução verde como, uso de recursos hídricos e mecanização parcial, voltados para sistemas de produção mais especializados, principalmente em culturas como arroz, milho e soja, é muito presente em países em desenvolvimento. No caso do Brasil, pode-se notar incrementos significativos na produção de arroz, cana-de-açúcar, milho, soja e laranja (CONTERATO; FILLIPI, 2009).

Os processos agrícolas e industriais são responsáveis por um grande consumo de energia, uso de matéria-prima não-renovável e geração de enorme quantidade de resíduos. Dentro desse contexto, a preocupação ambientalista e a busca por práticas mais ecológicas trouxe a obrigação de dispor os resíduos de forma mais adequada no meio ambiente. Sendo assim, o reaproveitamento desses resíduos como sub-produtos e matérias primas de outros setores pode ser fundamental para sustentação ambiental (TASHIMA *et al.*, 2011).

2.1.2 Produção de arroz no país

O arroz é o segundo grão mais produzido no mundo. No início da década de 1990, a produção de arroz girava em torno de 350 milhões de toneladas por ano, atingindo 661 milhões de toneladas em 2008 (ÖZKAN; DOKUMACI, 2021).

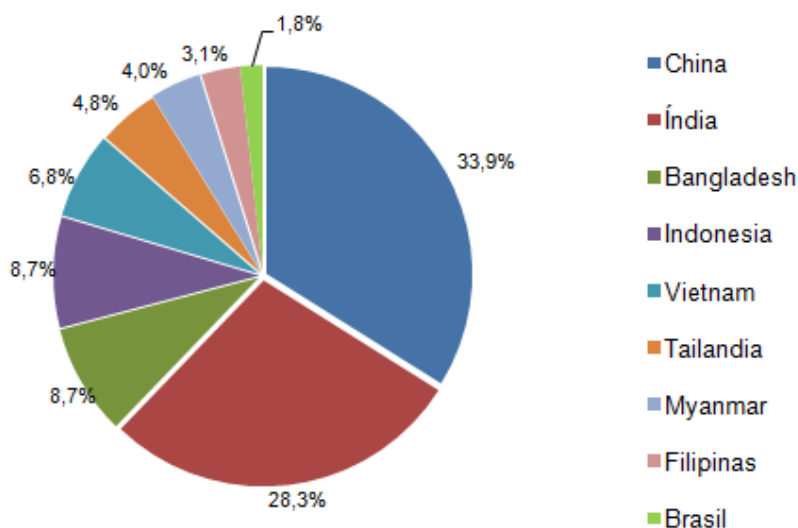
Como esperado, um dos cereais mais produzidos no mundo, o arroz é considerado o principal alimento para metade da população mundial. O cultivo deste grão

possui relevância principalmente para países em desenvolvimento, como o Brasil.

Os maiores produtores mundiais de arroz são China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Tailândia, Vietnã, Myanmar, Japão e Brasil. Se colocarmos a quantidade total produzida por um país dividido pelo seu território, temos o resultado em toneladas produzidas por quilômetro quadrado de superfície, sendo essa a densidade de produção do grão (WANDER *et al.*, 2007).

Além do continente asiático contar com os principais produtores, o continente também é considerado o maior exportador e importador, ainda assim, a Europa apresentou o maior crescimento nas exportações do grão. Contudo, o Brasil é o maior produtor de arroz fora da Ásia (GAZZOLA; WANDER; SOUZA, 2009). Esses dados são evidenciados conforme informações fornecidas pela *Food and Agriculture Organization* (FAO) e a relevância em produção do grão pode ser vista na Figura 2 (FAOSTAT, 2020).

Figura 2 – Principais países produtores de arroz em casca (toneladas) – 2020



Fonte: FAOSTAT (2020)

Segundo indicadores do IBGE (2021), a estimativa de produção de arroz do Brasil para o ano de 2021 foi de 11,0 milhões de toneladas. O que foi comprovado pelo levantamento das safras de grãos da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) que registrou uma produção de 10.803,2 mil toneladas (CONAB, 2022). Esse cereal faz parte da dieta básica de toda a população brasileira e é um dos principais alimentos consumidos diariamente por esta (STRECK *et al.*, 2007).

O Brasil conta com dois sistemas de produção de arroz, o irrigado e o de terras altas. O Rio Grande do Sul e Santa Catarina são os maiores produtores nacionais e fazem parte do primeiro sistema, cultivo de arroz irrigado. A produção de arroz em terras altas está situada nos estados da região Centro-Oeste, mas também no Maranhão e Pará (GAZZOLA; WANDER; SOUZA, 2009).

Dentre os produtores de arroz irrigado do sul do Brasil, o Rio Grande do Sul

é responsável por quase 70% da produção nacional e suas lavouras são irrigadas e associadas à alta tecnologia e manejo adequado, permitindo alcançar altas produtividades. As estimativas são de uma produção de 7,6 milhões de toneladas por ano (IBGE, 2021). Os principais municípios produtores encontram-se nas regiões sul e sudoeste do estado. Destacam-se Uruguaiana, Santa Vitória do Palmar, Itaqui, Alegrete, São Borja, Dom Pedrito, Arroio Grande e São Gabriel que juntos são responsáveis por 46% da produção gaúcha (RS, 2020).

2.2 Resíduos da indústria do arroz

2.2.1 Casca de arroz

O arroz, junto ao trigo e ao milho, representam as maiores colheitas de cereais no país, por consequência devem ser avaliados os impactos de seu cultivo, principalmente os resíduos gerados. As partes não aproveitáveis como folhas, caule e casca normalmente são descartadas como lixo e seu volume contribui para que esses resíduos sejam um dos maiores problemas de eliminação da agricultura e indústria (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

A indústria do arroz tem as cascas como o subproduto mais volumoso podendo ser aproveitada de algumas maneiras (FOLETTTO *et al.*, 2005). A casca de arroz é um material fibroso composto principalmente por celulose e lignina. A constituição desse material é celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%), sendo que esses resíduos contêm em média de 95% a 98%, em peso de sílica (SiO_2) amorfa hidratada (POUEY, 2006).

A casca de arroz é o resíduo gerado após a moagem do grão. Durante o processo de moagem cerca de 80% do peso resultante é o arroz, arroz fraturado e farelo, enquanto os 20% restantes são obtidos como casca. Sendo assim, a grande quantidade de casca de arroz gerada e descartada afeta de maneira negativa o meio ambiente, já que este é um resíduo com biodegradação lenta, o que torna uma questão de grande importância para os países que o cultivam. Logo, a utilização deste resíduo em algum outro processo figura como uma estratégia interessante para minimizar os danos ambientais causados pelo seu descarte (ÖZKAN; DOKUMACI, 2021).

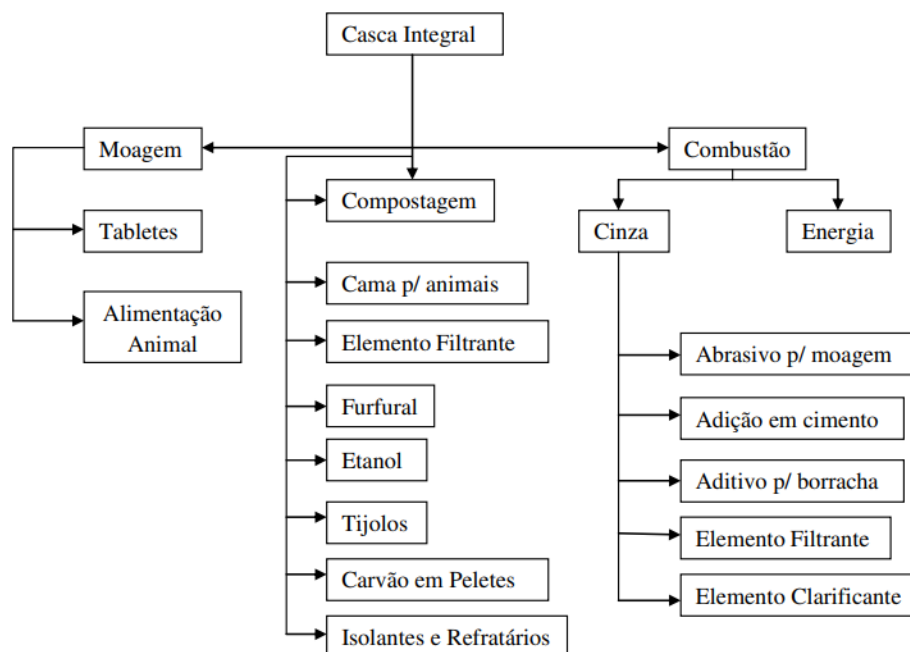
Em razão do aspecto abrasivo da casca de arroz e carência de proteínas digestíveis, o resíduo não é adequado para ser utilizado como ração animal (BOATENG; SKEETE, 1990). Além disso, seus altos teores de cinzas e lignina (20-30% de lignina) tornam essa casca inadequada como matéria-prima para papel (BOATENG; SKEETE, 1990).

Devido ao seu potencial elevado de queima e geração de energia, a casca de arroz é utilizada como combustível alternativo nas próprias indústrias de beneficiamento do arroz, muitas vezes por esse ser considerado o método mais economicamente viável

de reaproveitamento (NEHDI; DUQUETTE; DAMATTY, 2003).

Segundo Silva (2009) uma das características da casca de arroz para aproveitamento como matéria-prima é o seu baixo custo. Alguns exemplos de utilização podem ser vistos na Figura 3.

Figura 3 – Aplicabilidade da Casca de Arroz



Fonte: Silva (2009)

Há aplicação da casca de arroz na construção civil quando é associada à argila, podendo ser empregada na fabricação de tijolos, cerâmicas, painéis e telhas, com bom isolamento térmico e ainda, em concretos leves de baixa densidade (POUEY, 2006).

2.2.2 Cinza da casca de arroz

Algumas plantas absorvem SiO_2 do solo durante o seu desenvolvimento e a assimilam em suas estruturas, um exemplo é a cultura do arroz que apresenta alta concentração desse mineral (BOATENG; SKEETE, 1990).

No momento em que a casca de arroz é queimada, ela gera um novo subproduto da indústria, a cinza da casca de arroz, que representa, por sua vez, cerca de 18% do peso da casca de arroz. Caso essa cinza seja descartada no meio ambiente, causará poluição, porém, devido ao seu alto teor de SiO_2 (maior que 90%), essa cinza torna-se um subproduto com alto valor agregado (FOLETTO *et al.*, 2005; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

Segundo James e Rao (1986), por conter cerca de 95% de SiO_2 , a cinza da casca de arroz torna-se uma importante fonte renovável deste mineral. Os autores ainda destacam a menor porcentagem de álcalis e outros elementos nesse material, o que o torna viável para ser aplicado em compósitos cimentícios.

A cinza da casca de arroz é produto da incineração ou tratamento térmico, sendo portanto considerada um resíduo. Sua classificação pela NBR 10004 (ABNT, 2004) é de um material Classe IIA - não inerte e não perigosa, mas caso não receba uma destinação adequada pode gerar contaminação do meio ambiente.

A combustão é o método mais utilizado para obter SiO_2 a partir da casca de arroz e segundo James e Rao (1986), é um método bastante eficiente, porém, as propriedades de SiO_2 e quantidades de carbono na cinza (resíduo da combustão) dependem das condições empregadas durante o processo de queima.

Para Soltani *et al.* (2015), a combustão da casca de arroz pode ser dividida em dois grupos: controlada e não controlada. A escolha da queima depende do forno disponível, dos parâmetros de queima, da pureza da cinza a ser obtida e da escala de produção.

Segundo Blissett *et al.* (2017), apesar da facilidade de se queimar a casca de arroz, as tecnologias disponíveis não são capazes de controlar a temperatura de maneira precisa para obtenção de um produto puro.

2.2.3 Uso da cinza da casca de arroz na construção civil

SiO_2 da casca de arroz pode ser encontrada de duas formas, cristalina e amorfa, e essas possuem diferentes aplicações entre si. Enquanto SiO_2 amorfa é útil em indústrias de cimento, construção e borracha, SiO_2 cristalina é útil para produtos como aço, cerâmica e tijolos refratários (MEHTA; PITT, 1976).

A SiO_2 amorfa é um material reativo e isso proporciona diversas aplicações. Por exemplo, Hwang e Chandra (1996) investigaram a aplicação da cinza da casca do arroz na produção de concreto. Segundo os autores, os resultados apresentados sugerem aumento da resistência com adição de SiO_2 amorfa já que a cinza da casca de arroz absorve água e possibilita a geração de gel C-S-H, fortalecendo a matriz cimentícia.

A SiO_2 cristalina tem uma característica especial de resistência à queima que é útil na produção de aço, isolante térmico, tijolo refratário e cerâmica (GONÇALVES; BERGMANN, 2007).

A partir de revisão de Moraes *et al.* (2014), observou-se que a cinza da casca de arroz pode ser utilizada como matéria-prima na preparação de diversos materiais em diferentes ramos industriais, como produção de refratários e materiais de construção na produção de SiO_2 ou silício, como adsorvente e enchimento de polímeros. A vantagem é que a aplicação da cinza da casca de arroz possibilita a substituição de matérias-primas extraídas da natureza que possui um alto impacto ambiental, como carvão ativado, argila, cimento ou SiO_2 pura por um subproduto da indústria.

Segundo Tashima *et al.* (2011), há um amplo campo de pesquisas para aplicação de cinza da casca de arroz quando se trata de materiais como concretos e argamassas. Dentre seus usos, destacam-se usos como aditivos e *filler* em concretos, que proporci-

onam por sua vez, melhora nas resistências a ataques químicos e na aderência das argamassas.

2.3 Materiais cerâmicos

2.3.1 Cerâmica sílico-aluminosa

Os cerâmicos constituem compostos formados por elementos metálicos e não metálicos, se apresentando frequentemente como óxidos, nitretos e carbetos. Por exemplo, entre os materiais cerâmicos mais comuns estão: o óxido de alumínio (ou alumina, Al_2O_3), dióxido de silício (ou SiO_2 , SiO_2), carbeto de silício (SiC) e nitreto de silício (Si_3N_4) (CALLISTER, 2008).

Os materiais cerâmicos são frágeis e por isso seu uso em componentes que exigem confiabilidade e alta tenacidade é limitado (MINATTO *et al.*, 2015). O problema da baixa tenacidade à fratura das cerâmicas pode ser superado, por exemplo, projetando e preparando materiais compósitos reforçados com fibras ou cerâmicas à base de zircônia, o que as caracteriza como cerâmicas avançadas. As propriedades das cerâmicas avançadas são particularmente atraentes para aplicações estruturais e em áreas como mecânica, aeroespacial e biomédica, especialmente quando as condições ambientais são hostis (CESARI *et al.*, 2006).

A análise das cerâmicas mostra que elas são uma mistura de fases cristalinas e material amorfo, cada uma com muitas composições diferentes, geralmente exibindo porosidade, em uma ampla variedade de proporções e arranjos. A experiência mostrou que focar nossa atenção na estrutura desse conjunto no sentido mais amplo, do ponto de vista tanto da origem da estrutura quanto de sua influência nas propriedades, é uma abordagem poderosa e eficaz. Estudos direcionados para origem da estrutura e sua influência nas propriedades e o conceito central da cerâmica física (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

De acordo com a literatura, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o intuito de substituir matérias-primas que compõem os materiais cerâmicos por resíduos, como é o caso da cinza da casca de arroz (QUEVEDO, 2020);(SILVA, 2019);(STOCHERO, 2015); (SOBROSA, 2014).

Devido às propriedades refratárias que as cerâmicas à base de SiO_2 apresentam, melhorar as propriedades desse tipo de material pode agregar valor aos seus produtos ampliando sua aplicabilidade e incentivando o seu uso.

2.3.2 Cerâmica sílico-aluminosa: características e propriedades

As cerâmicas naturalmente já possuem uma vantagem prática sobre aços em outros compósitos quando espera-se submeter materiais a atividades de atrito e abrasão, altas temperaturas e ambientes corrosivos. Algumas dessas características

são necessárias em equipamentos de corte, como por exemplo, ferramentas de corte de cerâmica à base de Al_2O_3 , que possuem, por sua vez, alta resistência à abrasão e dureza à quente. Quimicamente, os materiais cerâmicos são mais estáveis do que aços rápidos e carbonetos, tendo assim menos tendência a aderir aos metais durante a usinagem e menos tendência a formar aresta postiça (KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2006).

O sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ é amplamente utilizado em diversos tipos de cerâmicas, estando presente majoritariamente em cerâmicas refratárias, isolantes e cerâmicas avançadas. Cerâmicas sílico-aluminosas são produtos densos, prensados e queimados a altas temperaturas, contendo teores de Al_2O_3 que geralmente variam entre 22% a 46%. A propriedade refratária é influenciada principalmente pelo teor de Al_2O_3 (CALIARI *et al.*,).

O exemplo mais comum de cerâmica sílico-aluminosa dentre os refratários é a cerâmica à base de argila fabricada a partir da caulinita, que é composta, por sua vez, por uma mistura de Al_2O_3 que varia entre 22% e 46%, e SiO_2 entre 50% e 70% (NEWELL, 2010).

Os materiais silicatos e aluminossilicatos são amplamente distribuídos, baratos e atuam fornecendo uma sustentação de produtos em alta tonelagem à indústria cerâmica. As argilas mais comuns estão disponíveis em quase todos os lugares, como resultado, a fabricação de tijolos e telhas na construção civil não exige tratamentos ou processos excepcionais de beneficiamento de matéria-prima (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Além dos silicatos hidratados, a SiO_2 anidra e os “materiais silicatos” são matérias primas básicas para grande parte da indústria cerâmica. SiO_2 , é um constituinte importante em vidros, esmaltes, refratários, abrasivos e louças. É amplamente utilizado por ser barato, duro, quimicamente estável, relativamente infundível e com capacidade de formar vidros (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Ainda sobre materiais cerâmicos sílico-aluminosos, refratários à base de SiO_2 possuem ótimas propriedades, tal como alta resistência mecânica em temperaturas elevadas, maior que a dos tijolos feitos à base de argila (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

Para conhecimento, SiO_2 possui alta temperatura de fusão e é o componente refratário de cerâmicas tradicionais (SMITH; HASHEMI, 2013). Esse mineral é encontrado na natureza em diversas formas polimórficas, sendo elas: quartzo, tridimita e cristobalita (SMITH; HASHEMI, 2013). Segundo Liou (2004), SiO_2 é uma matéria-prima básica amplamente utilizada nas indústrias de eletrônicos, cerâmica e materiais poliméricos, por causa de suas partículas de pequeno diâmetro.

No caso do mineral Al_2O_3 , sabe-se que este é um dos principais materiais não-silicatos encontrado na natureza amplamente utilizado em cerâmicas, principalmente em refratários. Esse óxido é majoritariamente preparado a partir do mineral bauxita

pelo processo Bayer (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). Al_2O_3 é um mineral bastante utilizado na composição de materiais que são empregados sob condições de altas temperaturas, como por exemplo, tubulações e cadinhos de alta pureza (SMITH; HASHEMI, 2013).

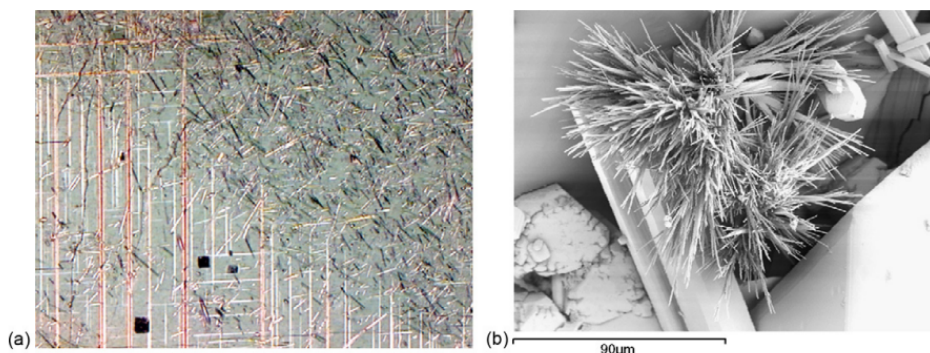
Devido a propriedades como, inércia química, alta dureza, elevada resistência à erosão e elevada resistência elétrica, Al_2O_3 é um material comumente utilizado em aplicações que requerem resistência ao desgaste e bom desempenho em temperaturas elevadas (MILAK *et al.*,).

2.4 Mulita

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), única fase cristalina estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, apresenta grande importância tanto em cerâmicas tradicionais quanto em cerâmicas avançadas, como alta estabilidade térmica, alta resistência à fluência, boa condutividade térmica, baixa expansão térmica e tenacidade à fratura (SERRA *et al.*, 2016).

De acordo com Schneider, Schreuer e Hildmann (2008), devido às condições de formação da mulita envolverem altas temperaturas e baixas pressões, o mineral raramente é encontrado na natureza. A mulita foi encontrada na ilha de Mull (Escócia) nos contatos de intrusões do magma superaquecido com sedimentos ricos em Al_2O_3 . O mineral também foi encontrado em rochas metamórficas formadas em elevadas temperaturas a partir do contato da bauxita com nesosilicatos, como as olivinas. Outra ocorrência especial da mulita acontece em vidros de Lechatelierite de alumino-silicatos produzidos pelo impacto de relâmpagos em arenitos e rochas vulcânicas, como por exemplo, na montanha Eifel localizada na Alemanha Ocidental. A Figura 4a-b apresenta imagens da Mulita natural.

Figura 4 – Imagens de mulita de ocorrência natural (a) Micrografia de seção fina da lava do vulcão Ben More (ilha de Mull, Escócia); (b) Micrografia eletrônica de varredura de agulhas de mulita produzidas hidrotermicamente em rochas vulcânicas da montanha Eifel, na Alemanha.



Fonte: Schneider, Schreuer e Hildmann (2008)

Os mecanismos de reação de formação de mulita podem variar considera-

velmente de acordo com os precursores e os métodos empregados. Precursores sintetizados quimicamente são convertidos em mulita em uma faixa de temperatura entre 850 °C e 1.350 °C. A escala de homogeneidade química é o fator determinante no mecanismo de formação do mineral e, conseqüentemente, na temperatura de cristalização. Quando o precursor tem um alto grau de homogeneidade, a temperatura de cristalização da mulita é menor (CIVIDANES *et al.*, 2010).

Dois mecanismos podem ser utilizados para obtenção de mulita em peças refratárias: adição de pó pré-formado ou obtenção *in-situ*. Como observado por Cividanes *et al.* (2010), na literatura existe uma grande variedade de métodos para síntese desses pós pré-formados, incluindo misturas de reagentes em estado sólido, co-precipitação de sais mistos em solução, spray pirólise, processo sol-gel, entre outros. Cada método tem sua peculiaridade, que dependendo da aplicação e valor do produto final, justifica sua aplicação. Este primeiro mecanismo, apesar da facilidade de implementação, é limitado devido à alta estabilidade química da mulita que dificulta a associação do mineral à estrutura refratária como um todo. A obtenção de mulita *in-situ* não apresenta o mesmo problema, já que a sinterização dos materiais argilosos e a mulitização ocorrem simultaneamente, o que possibilita uma melhor vinculação entre as partículas e monolitização da peça cerâmica (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

2.5 Materiais cerâmicos na construção civil

Materiais refratários e isolantes possuem, por sua vez, as mais diversas aplicações, como por exemplo: componentes de fornos para metalurgia e componentes para indústria aeroespacial (SCHULLER; BIANCHI; AGUIAR, 2008).

Os refratários são materiais densos que possuem como características estratégicas, elevados pontos de fusão, resistência mecânica a altas temperaturas, baixa porosidade e baixa condutividade térmica. No caso dos materiais isolantes, observa-se que os mesmos possuem menor densidade que é acompanhada, por sua vez, de alta porosidade (SMITH; HASHEMI, 2013).

Schuller, Bianchi e Aguiar (2008) destacam a ampla utilização das cerâmicas refratárias como revestimentos bélicos, componentes de fornos, materiais eletrônicos e da indústria aeroespacial, entre outros.

Cerâmicas refratárias são normalmente produzidas a partir de argilas caulínicas ricas em silicato de alumínio, sendo que os materiais mais comuns dessa classe são os tijolos e plaquetas maciças utilizados em fornos, lareiras, churrasqueiras e chaminés (ARAÚJO; RODRIGUES; FREITAS, 2000).

Segundo Soltani *et al.* (2015) a maioria dos isolantes cerâmicos no mercado são composições de Al_2O_3 e SiO_2 . A porosidade presente nesse tipo de material cerâmico, que inclusive é responsável pela propriedade isolante do mesmo, pode ser resultado do próprio processo de confecção das cerâmicas a partir de matérias-primas pulverulentas

ou obtida intencionalmente quando são adicionados matéria orgânica (YOSHIMURA *et al.*, 2005). Há dois tipos de porosidade, a porosidade aberta e a fechada. A primeira ocorre na superfície ou exterior do material, enquanto a segunda ocorre no interior da cerâmica. Portanto, com a adição de pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio à argila, que é a proposta do presente trabalho, poderão ser produzidos materiais cerâmicos refratários ou isolantes. Refratários se for produzida muita a partir das proporções de Al_2O_3 e SiO_2 investigadas, ou isolantes, como resultado da matéria orgânica presente na casca que poderá provocar a formação de poros no material.

2.5.1 Casos correlatos

Como dito anteriormente, os materiais cerâmicos possuem elevado potencial para aplicação nas mais diversas áreas, e nesse tópico do trabalho abordaremos pesquisas desenvolvidas com os resíduos da manufatura do arroz para aplicações na indústria civil.

Sobrosa (2014) analisou a utilização da cinza da casca de arroz em substituição parcial à argila refratária como uma alternativa sustentável para produção de cerâmicas refratárias. Os resultados apresentados pelo autor mostraram que os corpos de prova (CPs) com 10% de substituição em volume da argila caulim pela cinza da casca de arroz apresentaram maior resistência mecânica sem alteração da resistência ao choque térmico.

Stochero (2015) utilizou fibras de aço e cinza da casca de arroz como substituintes da argila na produção de CPs. Segundo a autora, os CPs com 9% de fibra de aço e 20% de cinza da casca de arroz apresentaram maior ductibilidade em ensaios de choque térmico devido as fibras de aço e maior tenacidade devido ao nível de vitrificação encontrado nas amostras.

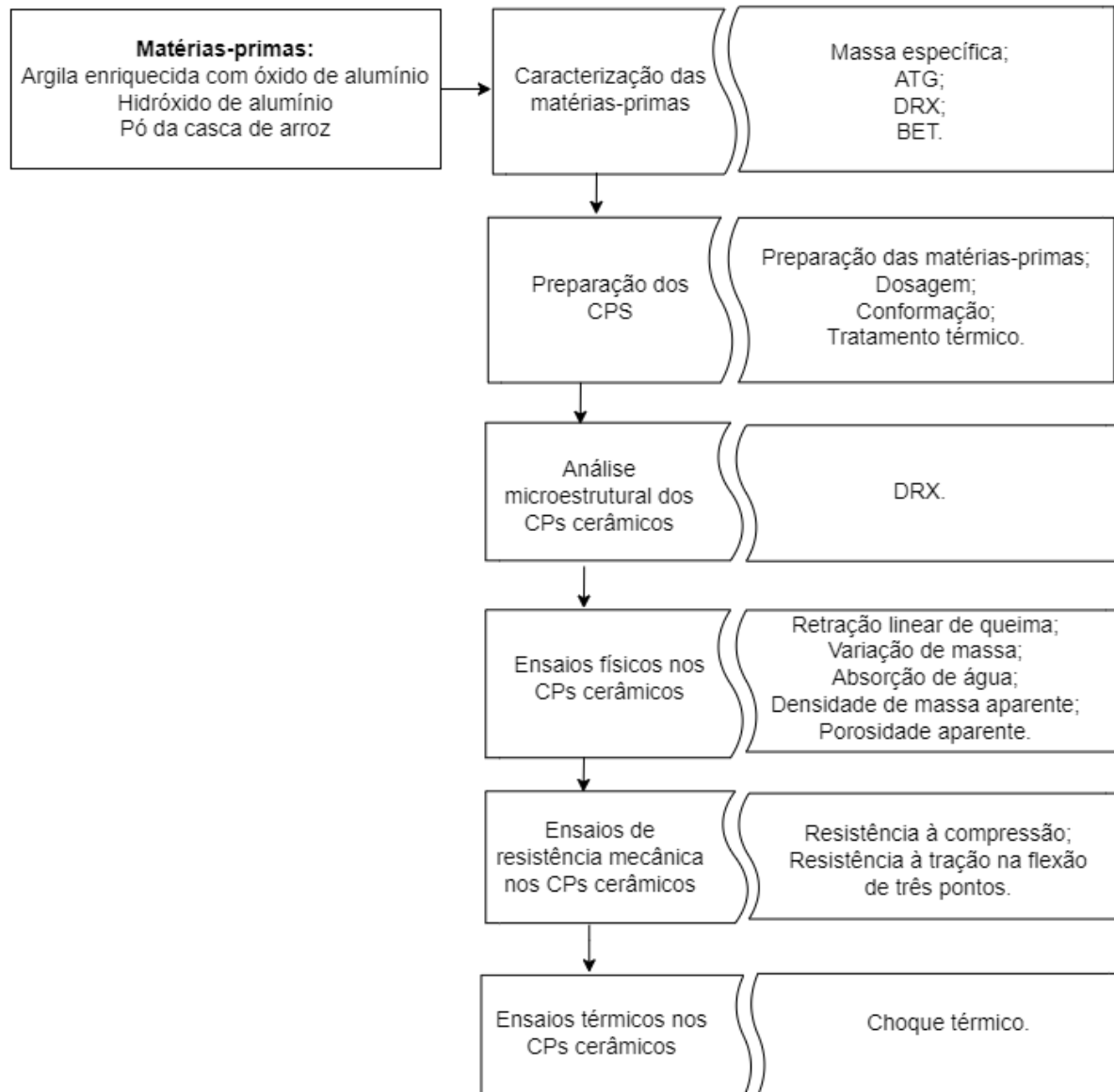
Silva (2019) adicionou microfibras de wollastonita em matrizes cerâmicas compostas puramente por argila enriquecida com Al_2O_3 contendo e não contendo substituição de cinza da casca de arroz, a fim de avaliar as propriedades mecânicas, físicas e térmicas das cerâmicas refratárias produzidas. Os resultados mostraram maior energia de fratura com adição de fibras de wollastonita acompanhada de pequeno decréscimo na resistência à compressão. Também foi observado aumento na porosidade dos CPs que conseqüentemente provocou aumento na absorção de água pelos mesmos. A adição microfibras proporcionou também diminuição considerável na retração linear de queima das amostras.

Quevedo (2020), realizou substituição da argila caulim por alumina calcinada e cinza da casca de arroz para produção de CPs que foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas, físicas e mecânicas. De acordo com a autora, a adição de alumina e cinza da casca de arroz na proporção 10 e 20%, respectivamente, foi a condição que propiciou os melhores resultados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na Figura 5 descreve de maneira sucinta as etapas que foram desenvolvidas no procedimento experimental referente ao presente trabalho e as técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.

Figura 5 – Matérias-primas, etapas envolvidas no procedimento experimental e técnicas utilizadas na caracterização dos materiais cerâmicos obtidos



Fonte: Elaboração própria.

3.1 Materiais

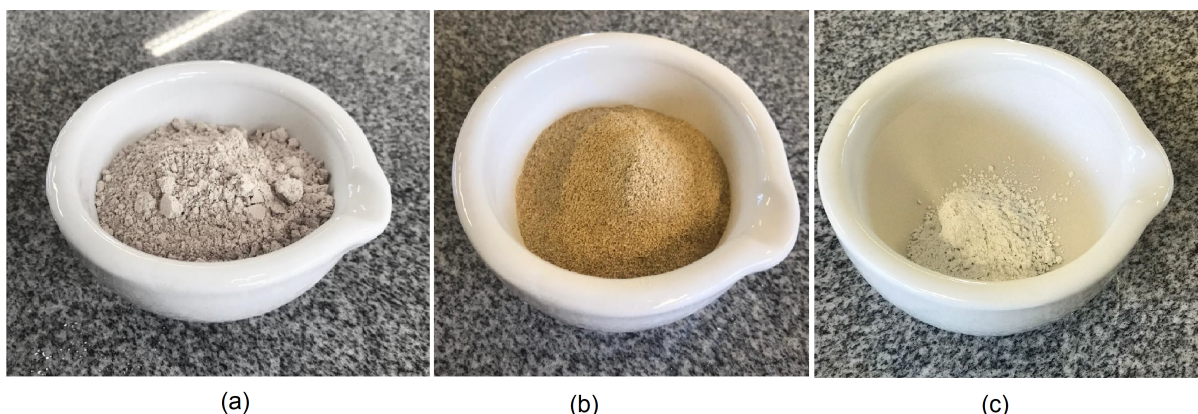
3.1.1 Matérias-primas

A argila enriquecida com óxido de alumínio (Figura 6(a)) utilizada no trabalho é uma argila artificial, de coloração clara, fabricada pela empresa Helager Indústria e Comércio de Abrasivos Ltda. localizada na cidade de Louveira-SP.

A casca de arroz utilizada no trabalho é oriunda da Cooperativa Agroindustrial Alegrete Ltda. (CAAL). O material recebido *in natura* foi submetido a um processo de limpeza, que consistiu em três lavagens com água desmineralizada e posterior secagem em estufa. Após, o material foi cominuído em um moinho de facas para grãos. A Figura 6 (b) mostra o resíduo após processo de limpeza, secagem e moagem.

O reagente hidróxido de alumínio, pó de coloração branca, que pode ser visto na Figura 6 (c), é fornecido pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Figura 6 – Matérias-primas: (a) argila enriquecida com óxido de alumínio (b) pó da casca de arroz (c) hidróxido de alumínio



Fonte: Elaboração própria.

3.1.2 Caracterização das matérias-primas

3.1.2.1 Picnometria

A massa específica das matérias-primas foi determinada por picnometria. Para isso, foi utilizado o equipamento Quantachrome Micro Ultrapycnometer 1200e T, localizado na Unipampa campus Bagé. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 1.

3.1.2.2 Método de Brunauer, Emmett, Teller (BET)

A área superficial específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller e para isso foi utilizado um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA

1000e, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER, da UFRGS. Os valores para área superficial dos materiais precursores são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa específica e área superficial dos materiais precursores.

| | Área superficial (m ² /g) | Massa específica (g/cm ³) |
|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Argila | 12,72 | 4,07 |
| Pó da casca de arroz | 2,41 | 1,70 |
| Hidróxido de alumínio | - | 3,35 |

Fonte: Elaboração própria.

A área superficial é algo bastante importante para argilas e solos em geral, ela influencia a interação das partículas, absorção de água e o fator de empacotamento. Como observado por Acevedo, Rocha e Bertolino (2021), a área superficial da argila está em uma faixa entre 10 e 70 m²/g, o que está de acordo com o valor encontrado para a argila utilizada neste trabalho. A massa específica dos materiais possui também uma influência no empacotamento do produto gerado pela mistura, nesse aspecto, notamos o pó da casca de arroz como material com a menor área superficial e também a menor massa específica dentre as matérias primas utilizadas.

3.1.2.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química das matérias-primas foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X utilizando-se o equipamento da marca Shimadzu, modelo XRF 1800. Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os dados referentes à análise de fluorescência de raios X para as matérias primas.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, é possível observar que o componente majoritário da argila é o óxido de alumínio, representando 35,97% do material, composto característico, por sua vez, de argilas refratárias em que a quantidade percentual do mesmo está entre 30 e 45%. O segundo composto predominante na argila é a sílica, representando 24,95% da massa do material.

Como reportado na literatura, a cinza da casca de arroz é um material rico em sílica, e como pode ser observado na Tabela 3, os resultados para FRX do resíduo mostram que o composto predominante na casca de arroz (material precursor da cinza da casca de arroz) é a sílica, cuja porcentagem presente no material é 87,34

3.1.3 Análise termogravimétrica (ATG)

A perda de massa dos materiais precursores em função da temperatura foi avaliada pela técnica de análise termogravimétrica utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo TG50, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos –

Tabela 2 – Composição química da argila enriquecida com óxido de alumínio

| Componente | Concentração (%) |
|--------------------------------|------------------|
| Al ₂ O ₃ | 35,97 |
| SiO ₂ | 24,59 |
| Fe ₂ O ₃ | 15,48 |
| MnO | 5,92 |
| ZnO | 4,15 |
| Na ₂ O | 3,93 |
| MgO | 2,80 |
| PbO | 2,13 |

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 3 – Composição química do pó da casca do arroz

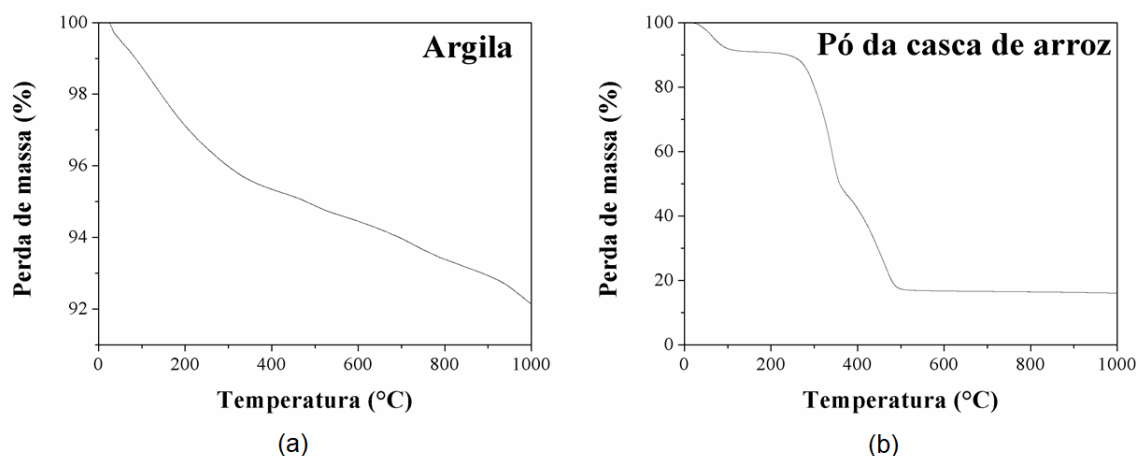
| Componente | Concentração (%) |
|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 87,34 |
| MnO | 3,75 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,24 |
| MgO | 1,62 |
| Al ₂ O ₃ | 1,50 |
| ZnO | 0,87 |

Fonte: Elaboração própria.

LACER, da UFRGS. As análises foram feitas em atmosfera de ar sintético e com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até a temperatura de 1000°C. O comportamento e resultado para perda de massa desses materiais é apresentado pela Figura 7.

O resultado, que pode ser observado na Figura 7a, demonstra uma perda de massa de apenas 8% para argila ao atingir 1000°C, não tendo estabilizado a medida que a temperatura aumenta. Já o pó da casca de arroz, Figura 7b, demonstra uma perda de massa de cerca de 80%, tendo se estabilizado em torno de 500°C, condizendo com resultados apresentados pela literatura que afirmam que a cinza da casca de arroz (produto da queima da casca) representa cerca de 20% desta.

Figura 7 – Perda de massa (%) em função da temperatura (°C) para (a) argila e (b) pó da casca do arroz.



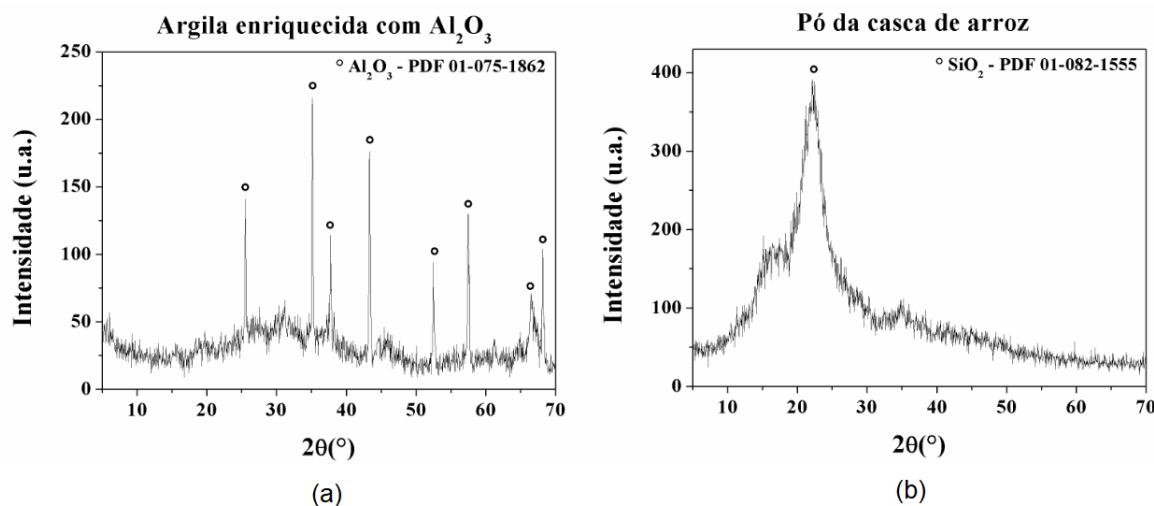
Fonte: Elaboração própria.

3.1.3.1 Difração de raios-X (DRX)

As fases cristalinas dos materiais precursores e dos CPs antes e após tratamento térmico foram determinadas determinadas por difração de raios-X utilizando-se um difratômetro θ - 2θ , Rigaku, modelo Ultima IV, com geometria Bragg Brentano, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$), operando a 40kV e 20 mA. O equipamento encontra-se no laboratório de Física da Unipampa - Campus Bagé. Para identificação das fases cristalinas foi utilizando o software PANalytical X'Pert HighScore Plus.

Os padrões de difração de raios-X das matérias primas são apresentados na Figura 8a-b.

Figura 8 – Padrão de difração de raios-X (a) da argila enriquecida com Al_2O_3 e (b) do pó da casca de arroz.



Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a Figura 8a, é possível observar a presença de picos de Al_2O_3 (PDF-01-075-1862). Os resultados estão de acordo com o determinado pela técnica FRX (Tabela 2), uma vez que o componente majoritário desta argila é a alumina. O padrão de DRX apresentado na Figura 8b mostra a presença de um pico referente a SiO_2 (PDF-01-082-1555). Nesse caso, em função do alargamento deste pico, que ocupa a posição 2θ 15-30°, podemos concluir que o mineral está presente na forma amorfa, como era esperado, pois o resíduo foi analisado *in natura*, ou seja, sem tratamento térmico.

Notam-se muitos picos de alumina no difratograma da argila, como esperado, por este ser um material artificial enriquecido com alumina esse é o seu principal constituinte. Já o difratograma do pó da casca de arroz mostra um pico de difração longo e concentrado em 2θ entre 22° e 23°, indicando uma sílica predominantemente amorfa, conforme a literatura. Além disso, nota-se um pequeno pico de sílica cristalina quando 2θ está em torno de 35°, essas diferenças podem ser explicadas devido ao material utilizado já ter passado por um processo de queima.

3.2 Fabricação dos Corpos de Prova (CPs)

3.2.1 Preparação das matérias-primas e dosagem

A Tabela 4 apresenta a nomenclatura adotada para as formulações investigadas. Para conhecimento, a quantidade de pó de casca de arroz utilizada na confecção dos CPs foi definida após pré-testes. Substituições acima de 5% em massa de casca de arroz produziu CPs muito porosos e frágeis. Em relação à quantidade de hidróxido de alumínio adicionado, esta foi definida arbitrariamente, pois, é interesse continuar o estudo, explorando outras porcentagens deste reagente. A razão molar entre Al_2O_3 e SiO_2 presente nos materiais precursores (direta e indiretamente, pois está sendo considerado a conversão de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em Al_2O_3) é inferior a razão molar requerida para produção de mulita, que é por sua vez, um mineral interessante na produção de materiais cerâmicos para aplicações na indústria civil. Isto porque, a quantidade necessária de hidróxido de alumínio por CP produzido para alcançar a relação estequiométrica entre Al_2O_3 e SiO_2 presente na mulita é cerca de 90 gramas, o que inviabilizou, por sua vez, o desenvolvimento desta parte da investigação.

A quantidade de água adicionada na mistura foi definida através de testes que avaliaram a consistência e aspecto após moldagem. Após definição das dosagens e realização dos pré-testes, as matérias-primas foram secas em estufa a 105°C por 24h. A homogeneização das matérias-primas seguiu metodologia definida por Silva (2019).

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras

| Nomenclatura | Quantidade em massa (%) | | |
|--------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| | Argila | Pó da casca de arroz | Hidróxido de alumínio |
| A | 100 | - | - |
| ACA | 95 | 5 | - |
| ACAH | 85 | 5 | 10 |

Fonte: Elaboração própria.

3.2.2 Conformação

A moldagem e conformação dos CPs foram efetuadas na prensa hidráulica manual BOVENAU-P100200 com capacidade de 100 toneladas, como pode ser visto na Figura 9.

Os CPs foram prensados em moldes com as seguintes medidas: 150 mm de comprimento, 30 mm de largura e 50 mm de espessura. A pressão de compactação empregada na produção dos CPs foi 350 kN. Após as moldagens dos CPs, os mesmos foram identificados, pesados e suas dimensões foram medidas com um paquímetro digital.

Figura 9 – Prensa hidráulica BOVENAU 100t



Fonte: Elaboração própria.

3.2.3 Secagem e tratamento térmico

Após a pesagem, determinação das medidas e identificação dos CPs, os mesmos foram secos ao ar por pelo menos 72h até o processo de tratamento térmico.

A temperatura de tratamento térmico a qual as amostras foram submetidas levou em consideração a curva de aquecimento propostas por Pereira *et al.* (2002), que conduz um aquecimento gradual amenizando a geração de tensões termodinâmicas que possam danificar o material e obter como resultado um material de menor porosidade e maior modulo de ruptura. Sendo assim, as temperaturas finais de tratamento térmico foram 1000 e 1350°C com tempos de permanência de 1 e 3h. O tratamento térmico foi realizado em forno tipo mufla da marca INTI localizado no laboratório de metalografia da Unipampa - Campus Alegrete.

As taxas de aquecimento e os patamares que foram empregados são baseados nos trabalhos de Silva (2019) e Stochero (2015). Os corpos cerâmicos foram sinterizados a 1000°C e 1350°C por 1 e 3h seguindo os seguintes parâmetros:

5°C/min até 300°C - patamar 30 min;

5°C/min até 650°C - patamar 30 min;

10°C/min até a temperatura final (1000°C e 1350°C) - patamar 1 e 3h.

Figura 10 – Forno do tipo mufla da marca INTI utilizado nos tratamentos térmicos dos CPs produzidos.



Fonte: Elaboração própria.

Destaca-se que em virtude dos CPs sinterizados a 1350 °C terem ficado com formato irregular e muito fissurado, conforme pode ser visto na Figura 11, os mesmos

foram descartados. Sendo assim, o presente estudo teve como objetivo a investigação das características e propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos CPs produzidos com argila, casca de arroz e hidróxido de alumínio sinterizados a 1000 °C por 1 e 3h.

Figura 11 – CPs sinterizados a 1350 °C.



Fonte: Elaboração própria.

3.3 Ensaio

3.3.1 Retração linear de queima

As dimensões dos CPs após secagem e tratamento térmico foram feitas com auxílio de um paquímetro e os cálculos foram realizados de acordo com a Equação 3.1.

$$RLQ = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (3.1)$$

Onde:

RLQ - Retração linear de queima (%);

C_i - Comprimento inicial (mm);

C_f - Comprimento final (mm).

3.3.2 Variação de massa

A variação de massa foi calculada a partir da Equação 3.2 e os dados utilizados para os cálculos foram determinados com auxílio de uma balança com precisão de 0,01g.

$$VM = \frac{M_i - M_f}{M_i} * 100 \quad (3.2)$$

Onde:

VM - Variação de massa (%);

M_i - Massa inicial (g);

M_f - Massa final (g).

3.3.3 Absorção de água

A absorção de água pelos CPs após tratamento térmico foi determinada utilizando a Equação 3.3, conforme NBR 16661 (ABNT, 2017).

$$AA = \frac{mu - ms}{ms} * 100 \quad (3.3)$$

Onde:

AA - Absorção de água (%);

mu - Massa do corpo de prova saturado (g);

ms - Massa do corpo de prova seco (g).

3.3.4 Densidade de massa aparente

A densidade de massa aparente dos CPs foi determinada utilizando a Equação 3.4, conforme NBR 16661 (ABNT, 2017).

$$DMA = \frac{Ms}{va} \quad (3.4)$$

Onde:

DMA - Densidade de massa aparente (g/cm³);

ms - Massa do corpo de prova seco (g);

va - Volume aparente (cm³).

3.3.5 Porosidade aparente

A porosidade aparente dos CPs foi determinada utilizando a Equação 3.5, conforme NBR 16661 (ABNT, 2017).

$$PA = \left(\frac{mu - ms}{me_{liq} * va} \right) * 100 \quad (3.5)$$

Onde:

AA - Absorção de água (%);

mu - Massa do corpo de prova saturado (g);

ms - Massa do corpo de prova seco (g).

me_{liq} - Massa específica do líquido saturante (g).

va - Volume aparente (cm³).

3.3.6 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão em temperatura ambiente foi realizado de acordo com a NBR ISO 10059-2 (ABNT, 2014). Os CPs foram cortados de modo a obter-se um padrão dimensional para a realização do ensaio. Para determinação da resistência à compressão dos CPs obtidos foi utilizada uma prensa de ensaio universal da marca EMIC operando a 0,20 mm/min, como pode ser visto na Figura 12. A resistência à compressão das amostras foi determinada a partir da Equação 3.6.

$$RCTA = \frac{F_{max}}{A_o} \quad (3.6)$$

Onde:

$RCTA$ - Resistência à compressão em temperatura ambiente (MPa);

F_{max} - Carga máxima resistida (N);

A_o - Área inicial da seção transversal do corpo de prova (mm²).

Figura 12 – Prensa de ensaio universal EMIC



Fonte: Elaboração própria.

3.3.7 Resistência à tração na flexão de três pontos

O ensaio de resistência à tração na flexão de três pontos foi realizado conforme a norma NBR 5014/2012 (ABNT, 2012) e para isso foi utilizado uma máquina de ensaio universal da marca Shimadzu (Figura 13) operando a 0,15 mm/min. Os valores para

resistência à tração na flexão de três pontos foram determinados a partir da Equação 3.8.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2ab^2} \quad (3.7)$$

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 – Prensa universal Shimadzu.



Fonte: Elaboração própria.

A resistência foi calculada segundo a Equação 3.8.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2ab^2} \quad (3.8)$$

3.3.8 Choque-térmico

O ensaio de choque térmico foi realizado de acordo com a norma NBR 13202/2015 (ABNT, 2015). Para o aquecimento dos CPs foi utilizado o forno tipo mufla da marca INTI localizado no laboratório de metalografia da Unipampa - Campus Alegrete.

O ensaio de choque térmico foi executado para temperatura de 850 °C, em que as amostras foram mantidas nesta temperatura por 30 minutos e, após esse período, retiradas da mufla e imediatamente colocadas em um tanque com água sob agitação. O ensaio foi interrompido quando ocorreu o rompimento do CP.

A resistência ao choque-térmico (RCT) foi calculada a partir da Equação 3.9.

$$RCT = \frac{A}{B} \quad (3.9)$$

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 DISCUSSÃO

As cerâmicas consideradas refratárias para a indústria pela Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM) devem resistir a temperaturas elevadas, normalmente acima de 1100 °C, devido as atividades que são empregadas, além dessa característica que tem em vista sua aplicabilidade, ainda há outras características físicas como densidade que devem ser avaliadas ao classificar uma cerâmicas como destacado pelo estudo de Junior *et al.* (2019). Tendo em vista a deformação que o material sofreu e a essa temperatura e as características físicas que serão abordadas nos tópicos seguinte, pode-se notar características de um refratário isolante.

4.1 Análise química

A análise microestrutural por DRX foi realizada após o processo de tratamento térmicos dos CPs com o objetivo de avaliar as fases obtidas com o mesmo. A rampa de aquecimento utilizada para todos os CPs foi a mesma, alterando-se apenas o tempo de permanência na última fase de sinterização.

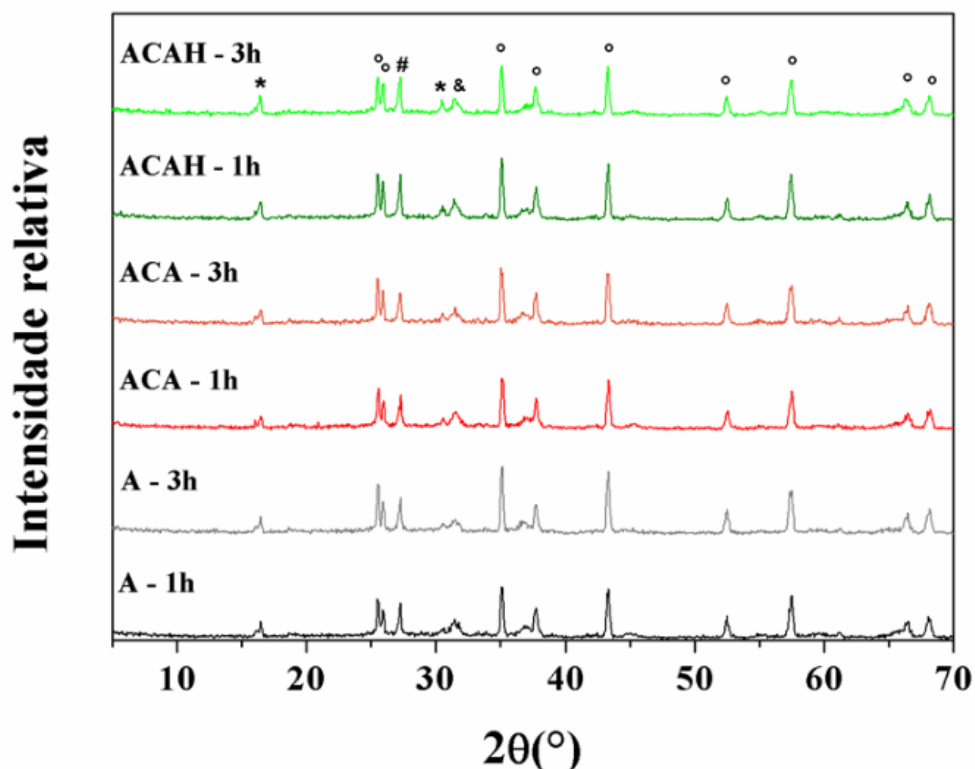
Através da Figura 14 podemos observar a presença de alumina como corundum - Al_2O_3 (PDF 01-077-2135), óxido de alumínio - AlO (PDF 01-075-0278) e silicato de alumínio - $\text{Al}_{1.7}\text{O}_{2.85}\text{Si}_{0.15}$ (PDF 00-029-0086) para todas as formulações e tratamentos térmicos investigados.

Observou-se a presença de picos referentes a uma fase de mulita não estequiométrica - $\text{Al}_{5.65}\text{O}_{9.175}\text{Si}_{0.35}$ (PDF 01-082-1237) mais definidos para os CPs cuja formulação envolveu a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ACAH) independente do tempo de tratamento térmico. Esses resultados sugerem que a adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$ favoreceu a formação do mineral mulita ainda que em temperatura relativamente menor do que a requerida para a formação do mesmo.

Magliano (2009) em seu trabalho sobre mulitização destaca que a pureza dos materiais é um fator importante para as reações de mulitização e Serra *et al.* (2016) detectou o início da formação de mulita utilizando cinza da casca de arroz apenas aos 1300 °C, também destacando o incremento no tempo de queima como possível solução para viabilizar esse tipo de reação. Portanto, é perceptível a importância das matérias primas utilizadas, a temperatura e o tempo como fatores importantes para transformação dos materiais precursores nas fases químicas desejadas.

Os resultados alcançados no presente trabalho, no que se refere à formação de mulita a 1000 °C, apenas com adição de $\text{Al}(\text{OH})_3$, mostram redução considerável na temperatura e no tempo de tratamento térmico, o que por sua vez, figura como excelente estratégia para produção de corpos cerâmicos refratários com gasto energético do processo reduzido.

Figura 14 – Difratoograma das composições de CPs.



° Al_2O_3 - Corundum - PDF 01-077-2135 # $\text{Al}_{1.7}\text{O}_{2.85}\text{Si}_{0.15}$ - Aluminum Silicate - PDF 00-029-0086

* $\text{Al}_{5.65}\text{O}_{9.175}\text{Si}_{0.35}$ - Mullite - PDF 01-082-1237 & AlO - Aluminum Oxide - PDF 01-075-0278

Fonte: Elaboração própria.

4.2 Ensaios físicos

4.2.1 Retração linear de queima

A Tabela 5 apresenta os resultados referentes à retração linear de queima (RLQ) dos CPs sinterizados a 1000 °C por 1 e 3 h.

Tabela 5 – RLQ dos CPs sinterizados a 1000 °C por 1 e 3 h.

| Nomenclatura | RLQ (%) | | | |
|--------------|---------|----------|-------|----------|
| | 1h | σ | 3h | σ |
| A | 10,11 | ±0,60 | 10,08 | ±0,68 |
| ACA | 8,48 | ±1,41 | 10,54 | ±0,50 |
| ACAH | 7,29 | ±0,40 | 7,33 | ±0,21 |

Fonte: Elaboração própria.

Como pode ser observado na Tabela 5, a RLQ dos CPs produzidos apenas com argila, independente do tempo do tratamento térmico, são comparáveis entre si e cerca

de 10% em relação a suas medidas iniciais. Para CPs produzidos com pó da casca de arroz sinterizados a 1000 °C por 1h, observou-se menor RLQ quando comparados com os CPs moldados com argila pura. A variação nas dimensões das cerâmicas pode ter sido resultado do aumento da porosidade das amostras em decorrência da substituição de parte da argila por pó da casca de arroz e o processo de evaporação desta, já que a queima da matéria orgânica presente no pó da casca de arroz produz gases durante o processo de tratamento térmico e a evolução dos mesmos pode gerar aumento dos poros e conseqüentemente uma menor retração.

Para os CPs produzidos com pó da casca de arroz e sinterizados a 1000 °C por 3 h, observou-se RLQ semelhante aos resultados obtidos para os CPs moldados com argila pura, já o impacto na RLQ nos CPs produzidos com pó de casca de arroz e hidróxido de alumínio foi aproximadamente 3% menor que a RLQ dos CPs constituídos apenas de argila independente do tempo de tratamento térmico.

4.2.2 Variação de massa

O impacto da presença da grande quantidade de matéria orgânica no pó da casca de arroz pode ser observado nos resultados apresentados para variação de massa (VM) dos CPs produzidos no presente trabalho, conforme é apresentado na Tabela 6.

A Tabela 6 apresenta os resultados referentes à VM de todas as formulações de CPs produzidos e sinterizados a 1000 °C por 1 e 3 h.

Tabela 6 – VM dos CPs sinterizados a 1000 °C por 1 e 3 h.

| Nomenclatura | VM (%) | | | |
|--------------|--------|------------|------|------------|
| | 1h | σ | 3h | σ |
| A | 4,28 | $\pm 0,12$ | 4,69 | $\pm 0,16$ |
| ACA | 8,47 | $\pm 0,28$ | 8,70 | $\pm 0,08$ |
| ACAH | 7,88 | $\pm 0,11$ | 8,07 | $\pm 0,11$ |

Fonte: Elaboração própria.

Acredita-se que a perda de massa mais acentuada para os CPs produzidos com substituição de parte da argila por pó da casca de arroz, incluindo também os CPs produzidos com pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio, esteja relacionada com a evaporação de matéria orgânica presente no resíduo durante o tratamento térmico.

4.2.3 Absorção de água, porosidade aparente e densidade de massa aparente

A Tabela 7 apresenta os resultados para absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade de massa aparente (DMA) dos CPs produzidos e sinterizados a 1000°C por 1 e 3 h.

Tabela 7 – Resultados de ensaios físicos.

| Formulação | | Análises | | |
|------------|----|----------|--------|---------|
| | | AA (%) | PA (%) | DMA (%) |
| A | 1h | 12,08 | 24,68 | 2,04 |
| | 3h | 11,51 | 23,56 | 2,04 |
| ACA | 1h | 20,04 | 33,91 | 1,70 |
| | 3h | 16,06 | 29,08 | 1,81 |
| ACAH | 1h | 18,03 | 31,22 | 1,73 |
| | 3h | 18,21 | 31,93 | 1,76 |

Fonte: Elaboração própria.

De acordo com estes resultados é possível observar que para formulação A, os CPs produzidos foram os que menos absorveram água, e os que apresentaram a menor porosidade aparente e a maior densidade de massa aparente. Em relação ao tempo de tratamento térmico dos CPs produzidos com apenas argila, observou-se para o tempo de 3h, que as matrizes cerâmicas tornaram-se mais densas e com menor porosidade aparente e menor absorção de água.

Para os CPs produzidos com substituição de parte da argila por pó da casca de arroz, formulação ACA, observou-se que as matrizes cerâmicas tratadas termicamente por 1h apresentaram maior absorção de água, maior porosidade aparente e menor densidade de massa aparente. A absorção de água e a porosidade aparente dos CPs desta formulação tratadas termicamente por 3h apresentaram decaimento de 4% para estes parâmetros.

No caso dos CPs produzidos com substituição de parte da argila por hidróxido de alumínio e pó da casca de arroz, observou-se que não houve variações significativas nos parâmetros avaliados quando os tempos de tratamento térmico são levados em consideração.

4.2.4 Ensaios mecânicos

4.2.4.1 Resistência à compressão

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para resistência à compressão (RCA) dos CPs produzidos para todas as formulações investigadas tratadas termicamente a 1000°C por 1 e 3h.

Tabela 8 – Resultados de RCA para as formulações investigadas tratadas termicamente a 1000 °c por 1 e 3 h.

| Nomenclatura | RCA (MPa) | | | |
|--------------|-----------|-------------|-------|-------------|
| | 1h | σ | 3h | σ |
| A | 97,48 | $\pm 14,13$ | 71,99 | $\pm 16,03$ |
| ACA | 25,27 | $\pm 7,81$ | 29,92 | $\pm 2,67$ |
| ACAH | 25,55 | $\pm 3,46$ | 27,16 | $\pm 1,79$ |

Fonte: Elaboração própria.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, observou-se valores de RCA significativamente maiores para os CPs produzidos com apenas argila. Notou-se também aumento da RCA dos CPs das demais formulações (ACA e ACAH) com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Nessa tabela podemos notar uma resistência bastante elevada nos CPs de referência (com uma formulação composta 100% por argila) em relação aos demais CPs, isso se dá pela densidade, a ligação entre as partículas e também pela forma que o ensaio é desenvolvido.

A resistência mecânica das cerâmicas está intrinsecamente relacionada aos defeitos que ela apresenta, desde microfissuras na estrutura, poros e impurezas na composição. A dureza é uma das principais características das cerâmicas e confere a elas uma grande resistência à compressão, parte disso é devido a grande união dos grãos após o processo de sinterização. O processo de fabricação de CPs das formulações ACA e ACAH gerou poros devido a evaporação da matéria orgânica e esses poros podem concentrar tensões e propagar trincas no material.

O fato de os CPs da formulação A possuírem uma maior densidade e uma porosidade menor demonstra que eles possuem um maior número de partículas em contato sem espaços vazios (poros) entre elas, dessa forma, quando um carregamento é aplicado sobre a superfície do material o contato entre as partículas é responsável por distribuir as tensões pelo material, promovendo uma maior resistência. Ao considerarmos a existência de vazios entre as partículas, a distribuição dessa tensão nesse ponto é interrompida total ou parcialmente, criando um ponto frágil no material e reduzindo

sua resistência, o que pode ser associado aos CPs de formulações ACA e ACAH que possuem uma porosidade maior.

4.2.4.2 Resistência à tração na flexão em três pontos

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para resistência à tração na flexão em três pontos (RFTA) dos CPs produzidos para todas as formulações investigadas tratadas termicamente a 1000 °C por 1 e 3h.

Tabela 9 – Resultados de RFTA para as formulações investigadas tratadas termicamente a 1000 °C por 1 e 3 h.

| Nomenclatura | RFTA (MPa) | | | |
|--------------|------------|------------|-------|------------|
| | 1h | σ | 3h | σ |
| A | 7,40 | $\pm 1,88$ | 7,64 | $\pm 2,19$ |
| ACA | 8,69 | $\pm 2,04$ | 12,40 | $\pm 3,24$ |
| ACAH | 11,69 | $\pm 0,90$ | 10,39 | $\pm 0,42$ |

Fonte: Elaboração própria.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, os CPs com adição de pó da casca de arroz (ACA) e os com adição de pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio (ACAH) apresentaram valores relativamente mais altos para RFTA quando comparados com os resultados para os CPs moldados com apenas argila, porém não podem ser considerados muito significativos.

É possível observar também que o tempo de tratamento térmico influenciou significativamente para as formulações ACA, pois a RFTA foi maior para os CPs sinterizados por 3h, enquanto que para os CPs com formulação ACAH, o tempo de tratamento térmico não teve grande influência.

Trincas e poros são defeitos estreitamente relacionados a resistência mecânica das cerâmicas. Materiais cerâmicos normalmente possuem uma alta resistência à compressão e ao mesmo tempo uma baixa resistência à tração. Isso pode ser constatado pela resistência obtida no ensaio de RFTA para formulação do tipo A, por ser uma cerâmica padrão composta puramente por argila. No entanto, nota-se uma resistência maior nos CPs das formulações ACA e ACAH em relação à formulação de referência (A), o que pode ter relação direta com a ligação entre as partículas e a composição das amostras, principalmente na formulação ACAH, já que uma maior concentração de alumina pode conferir uma resistência maior. A presença de poros resultante da evaporação da matéria orgânica no processo de queima do material pode ter influência, já que a presença de poros pode interromper a propagação das fissuras não apresentando o mesmo comportamento de fratura súbita e incontida de

CPs compostos apenas por argila, tendo como resultado uma fratura menos angulosa, como pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Face de ruptura das formulações (a) A e (b) ACAH após ensaio de RTFA.



Fonte: Elaboração própria.

4.2.5 Ensaios térmicos

4.2.5.1 Resistência ao choque-térmico (RCT)

As Tabelas 10 e 11 apresentam os dados referentes ao ensaio de choque-térmico realizados em corpos de prova sinterizados a 1000°C por 1h e 3h. Todos os ciclos de choque térmico foram realizados a 850°C. Além da resistência ao choque térmico (RCT), na tabela podemos observar o ciclo de ensaio que promoveu a primeira fissura e o ciclo no qual houve a ruptura do respectivo CP.

Nota-se que a maioria dos CPs com formulação A, independente do tempo de tratamento térmico, romperam no primeiro ciclo, como pode ser observado nas Tabelas 10 e 11. Observou-se que para as demais formulações (ACA e ACAH) nos dois tempos de tratamento térmico (Tabelas 10 e 11) apresentaram fissuras que foram aumentando gradativamente após a primeira trinca, sendo, na maioria das vezes, mapeadas visualmente.

Para os CPs sinterizados a 1000°C por 1h e 3h, como pode ser observado na Tabela 10 e 11, respectivamente, verificou-se que as matrizes cerâmicas das formulações ACA e ACAH apresentaram maiores valores para RCT quando comparados com os resultados apresentados para os CPs moldados apenas com argila. Os resultados para choque térmico e a diferença de porosidade das amostras demonstrada pelos resultados de ensaios físicos sugerem que o aumento de poros dos CPs está inibindo a propagação das fissuras induzidas termicamente, aumentando o número de ciclos resistidos pelos CPs e proporcionando esse aspecto cada vez mais mapeado enquanto

Tabela 10 – Resultados de RCT para amostras tratadas a 1000 °C por 1h.

| Formulação | Amostra | Ciclo da 1ª trinca | Ciclo de fratura | RCT |
|------------|---------|--------------------|------------------|------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1,00 |
| | 2 | 1 | 1 | 1,00 |
| | 3 | 1 | 2 | 0,50 |
| ACA | 1 | 1 | 2 | 0,50 |
| | 2 | 2 | 2 | 1,00 |
| | 3 | 2 | 3 | 0,67 |
| ACAH | 1 | 2 | 3 | 0,67 |
| | 2 | 2 | 4 | 0,50 |
| | 3 | 2 | 5 | 0,40 |

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 11 – Resultados de RCT para amostras tratadas a 1000 °C por 3h.

| Formulação | Amostra | Ciclo da 1ª trinca | Ciclo de fratura | RCT |
|------------|---------|--------------------|------------------|------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1,00 |
| | 2 | 1 | 1 | 1,00 |
| | 3 | 1 | 1 | 1,00 |
| ACA | 1 | 1 | 2 | 0,50 |
| | 2 | 1 | 3 | 0,33 |
| | 3 | 1 | 5 | 0,20 |
| ACAH | 1 | 1 | 2 | 0,50 |
| | 2 | 1 | 3 | 0,33 |
| | 3 | 2 | 4 | 0,50 |

Fonte: Elaboração própria.

o ensaio foi desenvolvido, esse comportamento é abordado por Martos, Físico e Cuevas (2014).

A respeito das amostras que receberam o tratamento térmico de 3h, cujos resultados podem ser vistos na tabela 11, nota-se que todas as formulações passaram a apresentar fissuras já no primeiro ciclo. Nota-se também que apesar dos corpos de prova contendo hidróxido de alumínio na composição (ACAH) terem sua resistência

reduzida, eles ainda apresentam um resultado muito satisfatório ao choque térmico, atingindo até cinco ciclos de ensaio. A resistência ao choque térmico das amostras com pó da casca de arroz (ACA) também é notável ao ser comparada com resultados obtidos para um tempo de tratamento térmico de 1 hora.

Além do ensaio de choque térmico submeter os CPs a uma brusca mudança de temperatura, o fato de ele ser realizado na água, pode gerar tensões residuais no material e a absorção ou dispersão dessas e das demais tensões atuam contribuindo para uma maior resistência do material. As fases químicas presentes no material, a densidade e os poros podem influenciar nas propriedades dos mesmos, de toda a forma, as substituições presentes nas composições ACA e ACAH melhoraram as propriedades refratárias do material.

A melhora de desempenho no ensaio de RCT associado ao aumento da porosidade do material demonstra características de materiais isolantes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa buscou produzir e avaliar a influência da substituição do pó da casca de arroz e do hidróxido de alumínio no desempenho de materiais cerâmicos sílico-aluminosos em situações adversas através de ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos.

- Baseado nas características iniciais do material, obtidas após o tratamento térmico, conclui-se que o material base, argila enriquecida com óxido de alumínio não reage bem a alta temperatura e tempos de exposição mais longos. Ainda assim, a substituição de pó da casca de arroz em 5% aumentou a porosidade do material e melhorou suas características térmica sem prejudicar significativamente outras propriedades dos corpos cerâmicos. A substituição de 10% do reagente hidróxido de alumínio se mostrou promissora como fonte de alumina para a matriz cerâmica. Portanto, as formulações propostas se mostraram viáveis para a produção de corpos de provas cerâmicos.
- A determinação das fases químicas resultantes da fabricação do material cerâmico com tratamentos térmicos de 1 e 3h foi feita através do DRX. Os resultados indicaram a formação de corundum, óxido de alumínio e mulita em fase não estequiométrica. O pico de mulita possui uma melhor definição nas formulações com hidróxido de alumínio e quando aumentamos o tempo de tratamento térmico. Nenhuma das formulações testadas resultou em um material totalmente multifásico.
- Não há uma grande progressão da perda de massa e da retração linear dos materiais de mesma composição com o acréscimo do tempo de permanência em tratamento térmico. Ao adicionarmos pó da casca de arroz e hidróxido de alumínio na composição, a perda de massa é consideravelmente maior, passando de um percentual de 4,5% para 7,9%, porém a retração linear de queima foi consideravelmente reduzida, passando de um percentual de 10% para 7,3%. Observou-se também considerável aumento na porosidade dos CPs com substituição de argila por casca de arroz.
- Em relação à RCTA, os CPs da formulação A apresentaram melhor desempenho quando comparados com os CPs das demais formulações. A formulação ACA apresentou uma melhora significativa na RCTA e RFTA com o incremento no tempo de permanência no tratamento térmico. Observou-se aumento na RFTA para os CPs das formulações ACA e ACAH.
- Os CPs das formulações ACA e ACAH apresentaram uma maior resistência termomecânica, resistindo a mais ciclos de queima e adquirindo mais fissuras antes

do rompimento, enquanto que para os CPs da formulação A, a primeira fissura, na maioria das vezes, veio acompanhada da ruptura dos corpos cerâmicos.

- As características adquiridas no processo de produção, tais como, aumento da porosidade, diminuição da retração linear e o próprio desempenho mecânico dos CPs da formulação ACAH ensaiados nesse trabalho delineiam características de um possível material isolante, porém testes de condutividade precisam ser executados.

5.1 Limitação da pesquisa

As limitações da pesquisa se devem, majoritariamente, aos equipamentos e a logística necessários para execução de algumas etapas do trabalho. Por exemplo, não possuímos no campus Alegrete o moinho de facas, equipamento essencial para o preparo das matérias-primas e a temperatura máxima do forno mufla utilizado é menor do que a necessária para produção de materiais cerâmicos contendo o mineral mulita em sua forma estequiométrica.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A partir da experiência adquirida no decorrer da pesquisa referida no presente trabalho e nos resultados analisados, faz-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o comportamento de outras argilas em relação à temperatura e à substituição de pó da casca de arroz. Se possível fazer uma análise química de vários momentos do processo de tratamento térmico e conhecer as fases que estão sendo formada;
- Avaliar o tamanho dos poros gerados e permeabilidade do material;
- Com base na bibliografia mais recente, fazer uma análise de formulações por simulação numérica;
- Avaliar a eficiência do processo de mistura e testar novos métodos;
- Investigar outras temperaturas e tempos de tratamento térmico;
- Investigar outras quantidades e razões molares dos precursores utilizados;
- Investigar a morfologia dos materiais cerâmicos produzidos;
- Investigar a condutividade térmica dos materiais cerâmicos produzidos.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de taubaté-são paulo. **Brazilian Applied Science Review**, v. 5, n. 1, p. 39–57, 2021.
- ARAÚJO, R.; RODRIGUES, E.; FREITAS, E. **Materiais de construção**. [S.l.: s.n.], 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004-2004: Resíduos sólidos - classificação**. Rio de Janeiro, ABNT, 2004.
- _____. **NBR ISO 5014: Produtos refratários conformados densos e isolantes — Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente**. Rio de Janeiro, ABNT, 2012.
- _____. **NBR ISO 10059-2: Produtos refratários prensados densos — Determinação da resistência à compressão a frio - Parte 2: Ensaio com isolamento**. Rio de Janeiro, ABNT, 2014.
- _____. **NBR ISO 13202/2015: Materiais refratários - Determinação do choque térmico pelo módulo de elasticidade residual**. Rio de Janeiro, ABNT, 2015.
- _____. **NBR 16661-2017: 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, ABNT, 2017.
- BLISSETT, R. *et al.* Valorisation of rice husks using a torbed® combustion process. **Fuel Processing Technology**, v. 159, p. 247–255, 2017.
- BOATENG, A.; SKEETE, D. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: The guyana experience. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 5, p. 795–802, 1990.
- CALIARI, H. F. *et al.* Análise de difusividade térmica na junção metal/cerâmica uns 32304/sílico-aluminosa 45-50. Universidade Federal do Espírito Santo.
- CALLISTER, W. D. **Engenharia e Ciência dos Materiais: Uma Introdução**. [S.l.]: Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CESARI, F. *et al.* Fracture toughness of alumina–zirconia composites. **Ceramics International**, v. 32, n. 3, p. 249–255, 2006.
- CIVIDANES, L. S. *et al.* Review of mullite synthesis routes by sol–gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, v. 55, n. 1, p. 111–125, 2010.
- CONAB, C. N. d. A. Acompanhamento da safra brasileira de grãos, safra 2021/22. **Boletim da safra de grãos**, v. 9, p. 30–32, 2022.
- CONTERATO, M. A.; FILLIPI, E. E. **Teorias do desenvolvimento**. [S.l.]: PLAGEDER, 2009.

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**, SciELO Brasil, v. 24, p. 778–782, 2001.

_____. Reciclagem de resíduos agro-industriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22–25, 2005.

ELSEVIER, e. **Publicações por ano relacionado ao tema de pesquisa**. 2022.

FAOSTAT, D. **Agricultural data. Provisional 2009 Production Indices Data. Crop Primary**. 2020.

FOLETTO, E. L. *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 28, p. 1055–1060, 2005.

GAZZOLA, R.; WANDER, A. E.; SOUZA, G. d. S. Comércio internacional de arroz. In: IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 6., 2009, PORTO ALEGRE [S.l.], 2009.

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

HWANG, C. L.; CHANDRA, S. The use of rice husk ash in concrete. In: **Waste materials used in concrete manufacturing**. [S.l.: s.n.], 1996. p. 184–234.

IBGE, I. I. Levantamento sistemático da produção agrícola: Estatística da produção agrícola. **Online**. 2021. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag2021_an.pdf > .AcessoemJulhode2022, 2021.

JAMES, J.; RAO, M. S. Reaction product of lime and silica from rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 1, p. 67–73, 1986.

JUNIOR, M. C. *et al.* Estudo estratégico da cadeia produtiva da indústria cerâmica no estado de são paulo: Parte i–introdução e a indústria de cerâmica vermelha. **Cerâmica industrial**, Associação Brasileira de Cerâmica em parceria com a Universidade do Extremo . . . , v. 24, n. 1, p. 20–34, 2019.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. [S.l.]: John wiley & sons, 1976. v. 17.

KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T. Wear behaviour of alumina based ceramic cutting tools on machining steels. **Tribology international**, v. 39, n. 3, p. 191–197, 2006.

LEITE, S. P. Estado, padrão de desenvolvimento e agricultura: o caso brasileiro. **Estudos Sociedade e Agricultura**, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, v. 13, n. 2, p. 280–332, 2005.

LIOU, T.-H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. **Materials Science and Engineering: A**, v. 364, n. 1-2, p. 313–323, 2004.

- MAGLIANO, M.; PANDOLFELLI, V. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 56, p. 368–375, 2010.
- MAGLIANO, M. V. M. Sílica coloidal como agente ligante e fonte multilizadora em concretos refratários. Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- MARTOS, J. M. M.; FÍSICO, J. C.; CUEVAS, F. G. **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**. [S.l.]: Ediciones Paraninfo, SA, 2014.
- MEHTA, P.; PITT, N. Energy and industrial materials from crop residues. **Resource Recovery and Conservation**, v. 2, n. 1, p. 23–38, 1976.
- MILAK, P. *et al.* Influência do tamanho de grão no desgaste de alumina—uma revisão.
- MINATTO, F. D. *et al.* Multilayered ceramic composites—a review. **Advances in Applied Ceramics**, Taylor & Francis, v. 114, n. 3, p. 127–138, 2015.
- MORAES, C. A. *et al.* Review of the rice production cycle: by-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. **Waste Management & Research**, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 32, n. 11, p. 1034–1048, 2014.
- NEHDI, M.; DUQUETTE, J.; DAMATTY, A. E. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 8, p. 1203–1210, 2003.
- NETTO, C. G. A. M.; MELO, L. M. de; MAIA, C. M. **Políticas públicas e desenvolvimento rural no Brasil**. [S.l.]: PLAGEDER, 2010.
- NEWELL, J. **Ciencia de materiales-aplicaciones en ingeniería**. [S.l.]: Alfaomega Grupo Editor, 2010.
- ÖZKAN, İ.; DOKUMACI, E. Recycling waste clay and rice husk ash in production of low density ceramics. **El-Cezeri**, v. 8, n. 1, p. 309–314, 2021.
- PEREIRA, R. *et al.* Avaliação de taxas de aquecimento em materiais refratários: comparação entre simulações físicas e cálculos computacionais. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 48, p. 54–60, 2002.
- POUEY, M. T. F. Beneficiamentos da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. 2006.
- QUEVEDO, J. C. **Estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas de cerâmicas refratárias derivadas da cinza da casca de arroz e alumina calcinada**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pampa, 2020.
- RS, R. G. d. S. Atlas socioeconômico do rio grande do sul. 2005. **Online. 2022. Disponível em: <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/arroz>. Acesso em Julho de 2022**, v. 05, 2020.
- SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite—a review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 329–344, 2008.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R. d. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 54, p. 435–442, 2008.

SERRA, M. F. *et al.* Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. **Journal of Asian ceramic societies**, Taylor & Francis, v. 4, n. 1, p. 61–67, 2016.

SILVA, D. B. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos refratários silico-luminosos contendo cinza da casca de arroz e wollastonita**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pampa, 2019.

SILVA, E. J. d. Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. [S.l.]: Amgh Editora, 2013.

SOBROSA, F. Z. **Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários com adição da sílica residual proveniente da queima da casca de arroz**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pampa, 2014.

SOLTANI, N. *et al.* Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical engineering journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

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

STRECK, N. A. *et al.* Filocrono de genótipos de arroz irrigado em função de época de semeadura. **Ciência Rural**, SciELO Brasil, v. 37, p. 323–329, 2007.

TASHIMA, M. M. *et al.* Reaproveitamento da cinza de casca de arroz na construção civil. **Holos Environment**, v. 11, n. 1, p. 81–89, 2011.

WANDER, A. E. *et al.* Densidade da produção de arroz no mundo. 2007.

YOSHIMURA, H. *et al.* Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, SciELO Brasil, v. 51, p. 239–251, 2005.