



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA – UNIPAMPA
CENTRO DE TECNOLOGIA DE ALEGRETE – CTA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

ALESSANDRO DA SILVA NUNES

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE MATERIAIS
CERÂMICOS REFRAATÓRIOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE AÇO E SÍLICA
DA CASCA DO ARROZ**

**Alegrete
2014**

ALESSANDRO DA SILVA NUNES

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE MATERIAIS
CERÂMICOS REFRAATÓRIOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE AÇO E SÍLICA
DA CASCA DO ARROZ**

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Durlo Tier

Coorientador: Prof. Dr. Ederli Marangon

**Alegrete
2014**

ALESSANDRO DA SILVA NUNES

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DE MATERIAIS
CERÂMICOS REFRAATÓRIOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE AÇO E SÍLICA
DA CASCA DO ARROZ**

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

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em:

Banca examinadora:



Prof. (Dr.) Marco Antônio Durlo Tier
Orientador
UNIPAMPA



Prof. (Dr.) Ederli Marangon
Coorientador
UNIPAMPA



Prof. (Dr.) Almir Barros da Silva Santos Neto
Examinador
UNIPAMPA

Dedico este trabalho à minha mãe, Genezi da Silva Nunes, ao meu pai, Alvenir Machado Nunes e ao meu irmão Adriano da Silva Nunes, por todo amor, compreensão, carinho, incentivo e apoio que sempre me deram. Tenho orgulho de vocês.

AGRADECIMENTO

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que conduziu minha trajetória até aqui.

Aos meus pais Genezi e Alvenir que me passaram carinho, educação e sobretudo a humildade como o maior valor.

Ao meu irmão Adriano e ao primo-irmão Fábio pelo ânimo e encorajamento.

À minha amiga, companheira e namorada Juliane pelo amor e compreensão.

Aos meus orientadores: Dr. Marco Antônio Durlo Tier e Dr. Ederli Marangon, obrigado pelo apoio, disponibilidade e ensinamentos prestados.

Ao engenheiro mecânico Dieison Fantineli e ao técnico Gilberto Gonçalves Filho do laboratório de engenharia mecânica, pela ajuda na fabricação e ajustes feitos na matriz.

Agradeço também ao laboratório de mecânica aplicada da Unipampa, campus Alegrete, pela oportunidade de utilizar a máquina Shimadzu.

Ao engenheiro civil Marcelo Oliveira e ao técnico Clayton Primeiro Garcia, pela ajuda na moldagem dos CP's e nos ensaios realizados.

Aos técnicos do laboratório de química, Janice Facco e ao Gean Ondra, pela ajuda na queima dos materiais e no ensaio de choque térmico.

A todos os colegas de curso, dos quais levarei a amizade e o carinho.

Aos "colegas" Antônio Petterle e Naiane Stochero, pela ajuda no trabalho.

À Unipampa que me proporcionou a realização e conclusão do curso.

“[...] Não façam do amanhã
o sinônimo de nunca,
nem o ontem te seja o mesmo
que nunca mais.
Teus passos ficaram.
Olhes para trás...
Mas vai em frente,
pois há muitos que precisam
que chegues para poderem seguir-te.”

Charles Chaplin

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de apresentar uma alternativa à destinação da cinza residual do processo de geração de energia a partir da queima da casca de arroz. Utilizou-se a cinza rica em sílica (a qual vai ser denominada de sílica da casca do arroz), como substituição parcial da argila utilizada para fabricação de cerâmicas refratárias. O trabalho justifica-se por transformar um resíduo abundante na região oeste do estado do Rio Grande do Sul em produto secundário, ou seja, “transformação” da cinza em sílica. Foram produzidos corpos-de-prova com substituição parcial da argila refratária por sílica da casca de arroz, nas porcentagens de 10%, 20% e 30% a incorporação de 1% de fibras de aço em volume. Os corpos-de-prova foram moldados, prensados uniaxialmente a 20 MPa, secos ao ambiente por 14 dias e em estufa para depois serem queimados em forno elétrico à 1300°C. Após a queima, foram determinadas as propriedades físicas e termomecânicas do material através dos ensaios de densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de água, retração linear de queima, resistência à compressão, resistência à flexão em três pontos e a resistência ao choque térmico. Com a adição de cinza nos materiais refratários, ocorreu uma redução nos valores de porosidade aparente e absorção de água, chegando ao valor mínimo de 3,71% de absorção de água para a mistura com 30% de sílica. Os valores obtidos para retração linear ficaram próximos, entre 10,43% e 11,27%. A densidade aparente dos materiais teve uma variação pequena de 2,25 para 2,36 g/cm³. Para os ensaios mecânicos, as amostras com adição de 20% de cinza ofereceram o melhor desempenho. No ensaio térmico, a mistura que alcançou melhor desempenho foi aquela com adição de 10% de sílica. Conclui-se que a viabilidade da utilização da sílica da casca do arroz na produção de cerâmica refratária fica dividida entre duas direções, ou seja, misturas com até 20% de cinza ganham em resistência mecânica, mas perdem em resistência ao choque térmico.

Palavras-Chave: sílica, materiais refratários, fibras de aço

ABSTRACT

This work was developed with the intention of presenting an alternative to destination of residual ash from power generation from burning rice husk process. We used the silica-rich ash as a partial replacement of clay used for the manufacture of refractory ceramics. The work is justified by transforming an abundant residue in the western region of the state of Rio Grande do Sul in-product, ie "transformation" of ash on silica. Specimens were produced with partial replacement of silica refractory clay for rice husk, the percentages of 10%, 20% and 30% and incorporation of 1% volume of steel fibers. The specimens were molded, pressed uniaxially at 20 MPa, dry environment for 14 days and then in an oven to be fired in an electric kiln to 1300°C. After firing, were determined and the physical properties of the material through the thermomechanical tests, density of bulk density, apparent porosity, water absorption, linear firing shrinkage, compressive strength, flexural strength at three points and crashworthiness heat. With the addition of refractory materials in the ash reducing the values of apparent porosity and water absorption, reaching a minimum of 3.71% water absorption for mixing with 30% gray occurred. The values obtained for linear shrinkage were close between 10.43% and 11.27%. The bulk density of the material had a shy variation of 2.25 to 2.36 g / cm³. For mechanical testing samples with addition of 20% gray offered the best performance. In the thermal test mixture that best performance was achieved with addition of 10% gray. It is concluded that the feasibility of using silica from rice husk in the production of refractory ceramic is torn between two directions, ie, mixtures with up to 20% gray gain in strength but lose in thermal shock resistance.

Keywords: silica, refractory materials, steel fibers

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais usos da casca de arroz.....	21
Figura 2: Micrografia da CCA queimada em diferentes métodos (a) combustão em forno comum e (b) combustão em leito fluidizado	23
Figura 3: Características morfológicas e físicas da cinza da casca de arroz originárias de processos de queima distintos	27
Figura 4: Valores da superfície específica das amostras da CCA.....	30
Figura 5: Representação esquemática das formas cristalinas (a) e amorfa (b) da sílica	32
Figura 6: Amostra contendo poros abertos e fechados.....	36
Figura 7: Influência dos poros abertos e dos canais comunicantes na permeabilidade	37
Figura 8: Argila refratária.....	46
Figura 9: Fluxograma do pré-tratamento da argila caulim utilizada na pesquisa.....	46
Figura 10: Difração de raio-x da argila refratária antes da queima.....	48
Figura 11: Sílica da casca do arroz	49
Figura 12: Difração de raio-x da sílica.....	50
Figura 13: Curva granulométrica da argila refratária e da sílica	51
Figura 14: Fibras de aço	52
Figura 15: Fluxograma dos ensaios	54
Figura 16: (a) Matriz após moldagem com 28% de umidade e (b) CP's para testes de umidade com 10%,12% e 28% de umidade.....	56
Figura 17: Preparação das argilas para prensagem	57
Figura 18: Prensa EMIC e a matriz utilizada para moldagem dos corpos-de-prova..	58
Figura 19: Matriz de corpo triplo.....	59
Figura 20: Dimensões dos corpos-de-prova (mm)	59
Figura 21: Comparação da cor das amostras pós-moldagem.....	60
Figura 22: Processo de secagem (a) identificação, (b) e (c) secagem inicial e (d) secagem em estufa	61
Figura 23: Forno simulador de queima cerâmica (mufla)	62
Figura 24: Equipamentos utilizados para o ensaio de densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de água. (a) Banho Maria Elétrico (b) Balança Hidrostática (c) Balança com Resolução de 0,01 g (d) Estufa	64
Figura 25: Identificação e medida dos CP's para retração linear	65
Figura 26: Ensaio de compressão (a) máquina e acessórios (b) localização do corpo de prova	66
Figura 27: Dimensões dos corpos-de-prova para o ensaio de compressão (mm)	67
Figura 28: Ensaio de flexão em três pontos	68
Figura 29: Dimensões dos corpos-de-prova para o ensaio de flexão (mm).....	69
Figura 30: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	69
Figura 31: Distinção entre os deslocamentos utilizados para o cálculo de tenacidade à compressão.....	71

Figura 32: Distinção entre os deslocamentos utilizados para o cálculo de tenacidade à tração na flexão.....	71
Figura 33: Ensaio de Resistência ao choque térmico	72
Figura 34: Gráfico com valores médios da densidade de massa aparente	74
Figura 35: Gráfico com os resultados médios da porosidade aparente e absorção de água	75
Figura 36: Gráfico com os resultados médios da retração linear após a queima	76
Figura 37: Variação da resistência à compressão em função das misturas.....	77
Figura 38: Curvas típicas de força x deslocamento obtidas do ensaio de compressão	78
Figura 39: Corpos de prova rompidos	79
Figura 40: Variação da resistência à flexão em relação das misturas.....	80
Figura 41: Curvas típicas de força x deslocamento obtidas do ensaio de flexão	81
Figura 42: Corpos de prova rompidos	82
Figura 43: Microscopia por MEV da mistura CR10 com magnificação de 100x	83
Figura 44: Microscopia por MEV da mistura CR10 com magnificação de 300x.....	83
Figura 45: Microscopia por MEV da mistura CR10 com magnificação de 500x.....	84
Figura 46: Microscopia por MEV da mistura CR20 com magnificação de 100x.....	84
Figura 47: Microscopia por MEV da mistura CR20 com magnificação de 300x.....	85
Figura 48: Microscopia por MEV da mistura CR20 com magnificação de 500x.....	85
Figura 49: Microscopia por MEV da mistura CR30 com magnificação de 100x.....	86
Figura 50: Microscopia por MEV da mistura CR30 com magnificação de 300x.....	86
Figura 51: Microscopia por MEV da mistura CR30 com magnificação de 500x.....	87
Figura 52: Fissuras nos CP's para cada mistura, (a) mistura CR10, (b) mistura CR20 e (c) mistura CR30	91
Figura 53: Seção de ruptura dos CP's ensaiados por choque térmico.....	92
Figura 54: Curva de compactação 10% em volume de sílica.....	104
Figura 55: Curva de compactação 20% em volume de sílica.....	104
Figura 56: Curva de compactação 30% em volume de sílica.....	105
Figura 57: Gráficos obtidos do ensaio de compressão para mistura CR10	106
Figura 58: Gráficos obtidos do ensaio de compressão para mistura CR20	106
Figura 59: Gráficos obtidos do ensaio de compressão para mistura CR30	107
Figura 60: Gráficos obtidos do ensaio de flexão para mistura CR10	108
Figura 61: Gráficos obtidos do ensaio de flexão para mistura CR20	108
Figura 62: Gráficos obtidos do ensaio de flexão para mistura CR30	109
Figura 63: Chapa base.....	110
Figura 64: Matriz Fêmea	110
Figura 65: Matriz macho.....	111
Figura 66: Chapa ressalto	111
Figura 67: Matriz com todos componentes	112
Figura 68: Descrição fornecida pela fabricante	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção mundial de arroz beneficiado, por países, em milhões de toneladas.....	19
Tabela 2: Ordem cronológica do conhecimento sobre CCA	24
Tabela 3: Composição química das amostras de cinza de casca de arroz sob diferentes condições de queima.....	28
Tabela 4: Refratariedade de alguns materiais.....	40
Tabela 5: Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias	40
Tabela 6: Composição química da argila caulim (% em massa)	47
Tabela 7: Composição química da Sílica Nobre (% em massa).....	49
Tabela 8: Característica das fibras de aço	52
Tabela 9: Nomenclatura das amostras para os teores de substituição de sílica e fibras de aço na argila refratária.....	56
Tabela 10: Resultados de densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de água e retração linear de queima	73
Tabela 11: Resultados médios de resistência à compressão	77
Tabela 12: Resultados médios de resistência à flexão a três pontos.....	79
Tabela 13: Resultados médios da tenacidade à compressão	88
Tabela 14: Resultados médios de tenacidade à flexão	89
Tabela 15: Resultado do ensaio de choque térmico	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.a – Absorção de água

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CA – Casca de Arroz

CCA – Cinza da Casca de Arroz

CP's – Corpos-de-prova

CPE – Cone Pirométrico Equivalente

CR 10 – Mistura com substituição de 10% de sílica e 1% de fibras de aço

CR 20 – Mistura com substituição de 20% de sílica e 1% de fibras de aço

CR 30 – Mistura com substituição de 30% de sílica e 1% de fibras de aço

d.m.a – Densidade de massa aparente

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

p.a – Porosidade de massa aparente

r.c.t – Resistência ao choque térmico

t – Toneladas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Contextualização do tema, do problema e da questão de pesquisa	15
1.2 Objetivos	16
1.2.1 Objetivo Geral	16
1.2.2 Objetivos Específicos	17
1.3 Justificativa.....	17
1.4 Estrutura do trabalho	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Casca de arroz.....	19
2.1.1 Emprego da casca de arroz.....	20
2.2 Cinza da casca de arroz.....	22
2.2.1 Técnicas de obtenção	26
2.2.1.1 Processo de combustão	26
2.2.2 Tratamentos da cinza da casca de arroz.....	29
2.2.2.1 Tratamento térmico da CCA	29
2.2.2.2 Tratamento físico da CCA – Moagem	30
2.3 Sílica – SiO ₂	31
2.4 Materiais Cerâmicos	32
2.5 Materiais cerâmicos refratários	33
2.5.1 Aplicações dos refratários	35
2.6 Propriedades dos materiais cerâmicos refratários	35
2.6.1 Propriedades físicas	35
2.6.1.1 Densidade aparente	35
2.6.1.2 Porosidade aparente	36
2.6.1.3 Permeabilidade	37
2.6.1.4 Distribuição granulométrica.....	37
2.6.2 Propriedades mecânicas	38
2.6.2.1 Resistência à compressão	38
2.6.2.2 Resistência à tração na flexão	38
2.6.2.3 Fluência e expansão térmica sob carga.....	38
2.6.2.4 Resistência à abrasão e à erosão	39
2.6.3 Propriedades térmicas.....	40
2.6.3.1 Refratariedade	40
2.6.3.2 Expansão e retração térmica.....	41
2.6.3.3 Resistência à termoclase.....	41
2.6.3.4 Resistência ao choque térmico.....	42
2.7 Materiais reforçados com fibras	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Materiais.....	45
3.1.1 Argila	45

3.1.2 Sílica	48
3.1.3 Fibras de aço	51
3.1.4 Água	52
3.2 Métodos.....	53
3.2.1 Formulação das massas cerâmicas	55
3.2.2 Prensagem (20 MPa)	57
3.2.3 Secagem.....	60
3.2.4 Queima	61
3.3 Caracterização das amostras.....	62
3.3.1 Análise Física	62
3.3.1.1 Densidade de massa aparente	63
3.3.1.2 Porosidade aparente	63
3.3.1.3 Absorção de água	63
3.3.1.4 Retração linear de queima	65
3.3.2 Ensaio mecânicos e termomecânicos.....	66
3.3.2.1 Resistência à compressão	66
3.3.2.2 Resistência à flexão em três pontos.....	68
3.3.2.3 Tenacidade.....	70
3.3.2.4 Choque Térmico	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 Densidade de Massa Aparente, Porosidade Aparente, Absorção de Água e Retração Linear	73
4.2 Resistência à compressão	77
4.3 Resistência mecânica à tração na flexão a três pontos.....	79
4.3.1 Análise microestrutural da superfície de fratura (MEV).....	82
4.4 Tenacidade.....	88
4.5 Resistência ao choque térmico.....	89
5 CONCLUSÕES	93
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	94
REFERÊNCIAS.....	95
APÊNDICE I – RESULTADOS ENSAIO DE PROCTOR.....	104
APÊNDICE II – CURVAS FORÇA VERSUS DESLOCAMENTO DO ENSAIO DE COMPRESSÃO	106
APÊNDICE III – CURVAS FORÇA VERSUS DESLOCAMENTO DO ENSAIO DE FLEXÃO.....	108
APÊNDICE IV – DESENHOS DA MATRIZ DE AÇO, UTILIZADA PARA A MOLDAGEM DOS CP'S.....	110
ANEXO I – CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS DE AÇO.....	113

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização do tema, do problema e da questão de pesquisa

Existe uma preocupação em torno da crescente quantidade de resíduos industriais por parte dos governantes, empresários e ambientalistas. O aproveitamento desses resíduos é visto, hoje em dia, como uma atividade complementar, que contribui para variar os produtos, diminuindo os custos finais e minimizando os problemas ambientais, além de resultar em “novas” matérias-primas para uma série de setores industriais.

Os processos agrícolas e industriais geram uma quantidade de resíduos não inerentes às finalidades da produção em si. A casca de arroz apresenta baixo valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva. Normalmente, esse resíduo é utilizado como fonte alternativa de calor na geração de energia para secagem do próprio grão (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005).

O Rio Grande do Sul é o estado com maior produção de arroz no país. Segundo dados do IRGA (Instituto Rio Grandense do Arroz), a safra 2012/13 foi de aproximadamente 8.069.903 toneladas, onde destacam-se com grande produção a região da fronteira oeste.

A casca de arroz é considerada um resíduo quando não é empregada para alguma finalidade. Determinadas indústrias beneficiadoras do grão veem a casca de arroz como um subproduto para geração de energia em uma micro central termoelétrica própria da empresa. Após a queima da matéria orgânica da casca de arroz, sobram as cinzas, que têm alto teor de sílica, aproximadamente 98% (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2005). Essas cinzas, resultantes da queima, devem ser empregadas como subproduto em algum material (cerâmico, produção de cimento, carga em polímeros, etc) para fechar o ciclo do arroz com resíduos zero.

Assim, novos materiais têm sido investigados a cerca de possíveis vantagens da adição de sílica proveniente da casca do arroz, gerando um material inovador. De acordo com Pouey (2006), diversos trabalhos no Brasil foram e estão sendo desenvolvidos, basicamente nas regiões produtoras de arroz, visando o aproveitamento da cinza da casca de arroz tanto na construção civil como na área de materiais cerâmicos, no Rio Grande do Sul (SILVEIRA, 1996; FERREIRA 1999; FONSECA 1999; ISAIA, GASTALDINI E MORAES, 2003; entre outros), em Santa

Catarina (GUEDERT, 1989; SANTOS, 1997; WEBER, 2001; DELLA, 2001; entre outros) e Goiás (REGO, 2001 e 2004).

Com a constante evolução da indústria cerâmica, é cada vez mais necessária a descoberta de novos meios tecnológicos que originem avanços à relação custo/benefício dos materiais produzidos. As mudanças nos processos industriais, com a utilização de matérias-primas alternativas e o ajustamento das propriedades às classes de serviço, são questões de muita importância nas indústrias de refratários (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

A cinza da casca do arroz, sendo rica em sílica pode ser empregada como componente principal em massas cerâmicas para a fabricação de refratários sílico-aluminosos. Entretanto, na bibliografia pesquisada, não foram encontrados estudos referentes à utilização de reforços com fibras de aço em materiais cerâmicos refratários.

Diante do exposto, destaca-se a seguinte questão de pesquisa: a adição de sílica da casca de arroz e de fibras de aço melhoram as propriedades termomecânicas dos materiais cerâmicos refratários?

Sob esse enfoque, este trabalho se propõe a estudar e avaliar as propriedades termomecânicas dos materiais cerâmicos refratários compostos com argila, sílica da cinza da casca do arroz e fibras de aço, como matéria prima.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho foi elaborado com o objetivo de desenvolver novos materiais cerâmicos refratários a partir do aproveitamento de resíduos provenientes da geração de energia a partir da queima da casca de arroz mediante o ajuste da massa cerâmica com, argila refratária, sílica da casca de arroz e fibras de aço, e desta forma, caracterizar os refratários obtidos, avaliando o seu potencial de emprego industrial.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver novas composições de materiais cerâmicos refratários a partir das matérias-primas citadas, como também avaliar a utilização de elevados teores de resíduos da geração de energia (até 30% de sílica em volume) em substituição parcial da argila.
- Caracterizar as composições de argila refratária, sílica proveniente da casca de arroz e fibras de aço, de forma a avaliar o potencial dos mesmos como componentes possíveis de um compósito cerâmico refratário.
- Determinar, dentre os refratários obtidos, qual deles alcançou melhor desempenho termomecânico e também determinar se houve ganho em ductilidade com a adição das fibras de aço.
- Produzir tecnologia, em nível laboratorial, para o alcance de um novo material cerâmico refratário.

1.3 Justificativa

A região Oeste do estado do Rio Grande do Sul é uma grande produtora de arroz do Brasil e destaca-se pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto no aspecto econômico quanto social. Baseando-se nesse fato, se fazem necessários estudos com o objetivo de diminuir, cada vez mais, as áreas de cultivo e aumentar a produção para acompanhar a crescente demanda do cereal no mundo.

Com a perspectiva de aumento da produção para os próximos anos, a pesquisa direcionada a um dos principais resíduos desse processo agrícola é indispensável. Dessa forma, a casca do arroz aparece como subproduto de grande importância para geração de energia, e, não menos importante, o resíduo desse novo processo, as cinzas. A geração de energia através da biomassa vem ganhando representatividade na matriz energética nacional, pois é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ecológico.

Contudo, destaca-se a necessidade de otimizar o processo de geração de energia de modo a permitir que as cinzas resultantes desse processo venham a ser adequadas para o uso na indústria de materiais cerâmicos refratários. Ao utilizar essas

cinzas como matéria-prima em algum outro material, estará se fechando o ciclo industrial do arroz com zero resíduo.

1.4 Estrutura do trabalho

O trabalho se divide em seis capítulos:

Capítulo 1 - Apresenta a introdução, contextualização do tema do problema e da questão de pesquisa, os objetivos geral e específicos e a justificativa do trabalho;

Capítulo 2 - Apresenta a revisão bibliográfica, com a descrição sobre a origem e composição química das cascas e cinzas das cascas do arroz, assim, como alternativas de disposição final encontradas na bibliografia, como forma de minimizar o impacto ambiental ocasionado pela destinação incorreta deste resíduo. O capítulo aborda também uma caracterização sobre as propriedades dos materiais cerâmicos refratários com suas principais classificações.

Capítulo 3 – Explica os métodos de trabalho que foram utilizados para o desenvolvimento do projeto. As principais etapas abordadas são a escolha do percentual de umidade que será utilizado, os detalhamentos que serão necessários e as análises previstas em ensaios de laboratório, definindo assim, os dados necessários para as conclusões do trabalho.

Capítulo 4 – Apresenta os resultados e discussões.

Capítulo 5 – Expõe as principais conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Casca de arroz

O arroz é um dos alimentos mais consumidos em todo o mundo, inclusive no Brasil, o que indica uma grande demanda desse produto no país. Essa demanda impõe o plantio desse cereal como uma das principais culturas agrícolas.

O beneficiamento do arroz gera como resíduo a casca do arroz (CA), pouco utilizada, tanto na agroindústria alimentar como na não alimentar. Para se falar em casca de arroz, deve-se ter uma ideia da produção nacional de arroz. Para a safra de 2012/13, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a produção de arroz chegou a aproximadamente 11,8 milhões de toneladas em casca, sendo que no Rio Grande do Sul, de acordo com o Instituto Rio-Grandense do Arroz (IRGA), a produção estimada chegou a aproximadamente 8,0 milhões de toneladas, totalizando aproximadamente 67,8% da produção nacional. Considerando que 20% da massa total do grão é casca, o estado do Rio Grande do Sul chega a um valor aproximado de 1,6 milhões de toneladas de casca. Com números expressivos da produção nacional, o país está entre os maiores produtores do grão no mundo, como apresenta a Tabela 1.

Tabela 1: Produção mundial de arroz beneficiado, por países, em milhões de toneladas

País/ Região	Safr					
	2009	2010	2011	2012	2013*	2014**
China	134,33	136,57	137,00	140,70	143,00	141,50
Índia	99,18	89,09	95,98	105,31	104,40	105,00
Indonésia	38,31	36,37	35,50	36,50	36,50	37,70
Bangladesh	31,20	31,00	31,70	33,70	33,82	34,40
Vietnã	24,39	24,99	26,37	27,15	27,70	27,70
Tailândia	19,85	20,26	20,26	20,46	20,20	21,10
Filipinas	10,76	9,77	10,54	10,70	11,43	11,70
Burma	11,20	11,64	10,53	10,82	10,66	11,00
Brasil	8,57	7,93	9,30	7,89	7,99	8,20
Japão	8,03	7,71	7,72	7,65	7,76	7,72

Fonte: USDA, 2013

(*) Estimativa USDA – Nov/13

(**) Estimativa USDA – Nov/14

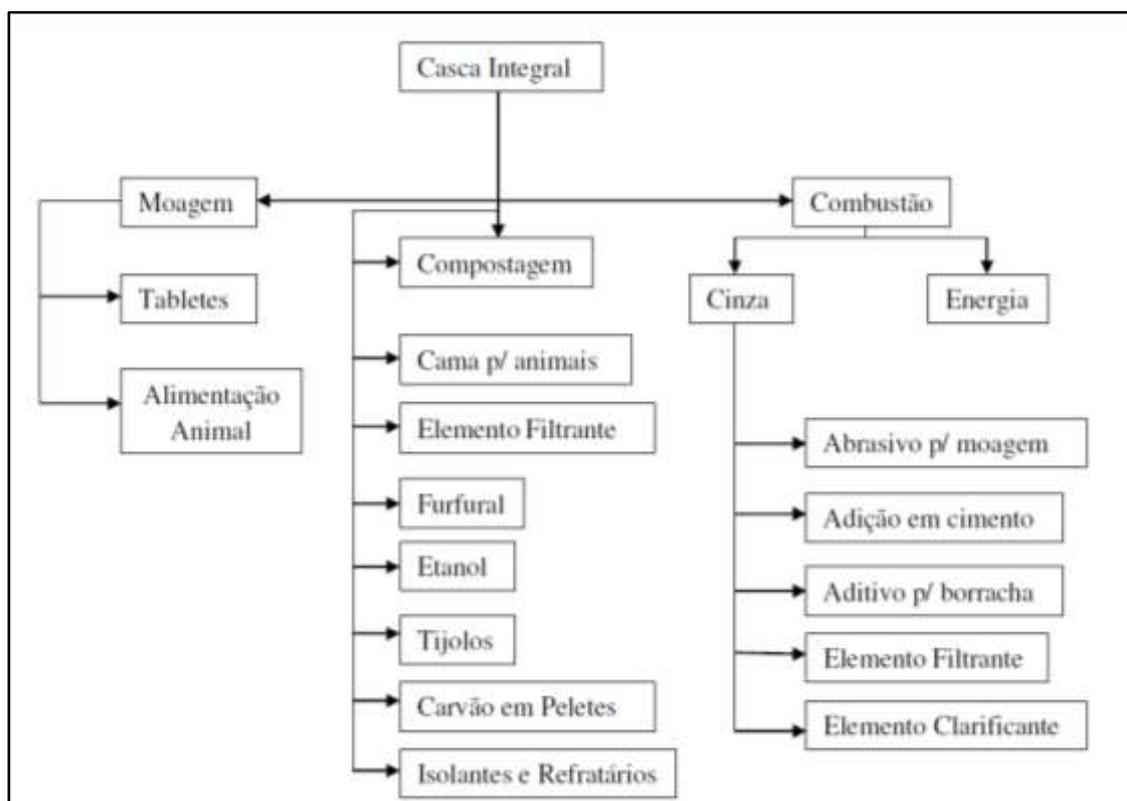
Por definição, a CA é um revestimento protetor formado durante o ciclo de crescimento do grão de arroz e apresenta baixa densidade e grande volume. Essa casca é constituída de quatro camadas fibrosas, esponjosas ou celulares que possuem alto teor de sílica, da qual seus maiores constituintes são celulose (50%), lignina (30%) e escórias inorgânicas (20%). O resíduo inorgânico contém, em média, 95% a 98%, em peso, de sílica, na forma amorfa hidratada, perfazendo 13% a 29% do total da casca (HOUSTON, 1972 *apud* POUHEY, 2006). A composição química da casca depende da safra, ou seja, do clima, do solo, dos fertilizantes utilizados e da variedade plantada além da localização geográfica. De acordo com Dafico (2001), os elementos mais usualmente encontrados na casca de arroz são: silício, sódio, potássio, cálcio, cobre, manganês e zinco.

Uma das características importantes para sua utilização industrial é o baixo preço comercial. O seu aproveitamento industrial além de agregar valor a este produto, coopera para amortecer o grave problema ambiental causado pelas mesmas.

2.1.1 Emprego da casca de arroz

A casca de arroz é um dos mais abundantes resíduos agroindustriais e isso gera problemas devido ao seu alto volume produzido, associado com o local de armazenamento, transporte e manuseio. A utilização desse resíduo agrícola na indústria como subproduto ou incorporado como matéria-prima em outras áreas industriais, aparece como questão fundamental para solução desse problema. Como a casca de arroz não tem nenhum destino específico, pode ser utilizada em diversos setores. Para Silva (2009), a casca de arroz pode ser aplicada para diversos fins, como mostra a Figura 1.

Figura 1: Principais usos da casca de arroz



Fonte: Silva, 2009, p.36

Entre as aplicações da casca de arroz pode-se ressaltar, conforme Pouey (2006):

- 1) *Uso na agropecuária* – a casca de arroz *in natura* possui baixo valor fertilizante e por isso não é empregada diretamente como adubo, mas é frequentemente usada na agricultura como auxílio para o cultivo de plantas e afins. É também usada na pecuária, suinocultura e avicultura como “cama” para animais confinados, e posteriormente misturados ao solo, agora com valores nutritivos que contribuem para fertilidade dos solos devido à inclusão do nutritivo estrume que melhora as práticas agrícolas.
- 2) *Uso na construção civil* – na visão de Martinez et. al (2005), uma das possíveis utilizações da CA é na confecção de painéis de fechamento verticais para substituir os tijolos cerâmicos, como aspecto importante concluiu a viabilidade do produto. Em outra perspectiva, Souza (2008) pesquisou a viabilidade da utilização da casca de arroz em argamassas como substituto de parte do agregado miúdo (areia) e concluiu que a utilização desse material é viável do ponto de vista físico e mecânico do produto.

3) *Uso na obtenção de sílica com alto grau de pureza* – vários autores vêm pesquisando ao longo do tempo uma forma eficiente de extrair sílica com alta pureza a partir da casca de arroz. A sílica de alto padrão, nesse contexto, pode ser utilizada na construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros. E com a escolha da melhor tecnologia existente, pode-se extrair uma sílica com alto grau de pureza a ponto de ser empregada diretamente em indústrias eletrônicas.

4) *Uso na geração de energia* – em consequência ao alto poder calorífico da CA, ela se tornou um combustível alternativo nos engenhos e termelétricas substituindo a lenha, com isso, eliminando volumosas quantidades do subproduto que normalmente são depositadas em lugares inadequados, como a céu aberto ou leitos de rios. Por esse motivo, o emprego da casca de arroz para geração de energia pode solucionar dois problemas: além de proporcionar melhorias ao meio ambiente, pode acrescentar valor ao arroz produzido pelas indústrias. Mas a geração de energia a partir da casca de arroz apresenta como obstáculo a geração de um resíduo, a cinza da casca de arroz (CCA), problema este que pode ser contornado se a queima da CA for controlada, gerando, dessa maneira, uma cinza com alto teor de sílica e baixos teores de resíduos. Com esse ciclo completo, a produção de arroz fecha um ciclo sem formação de detrito.

2.2 Cinza da casca de arroz

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004), trata-se de um resíduo de classe II, que não apresenta riscos à saúde humana e ao meio ambiente, no entanto, sua lenta biodegradação colabora para mantê-lo inalterado durante longos períodos de tempo.

A cinza da casca de arroz é um resíduo obtido por meio da queima da casca de arroz em fornalhas a céu aberto (sem controle de temperatura) ou em fornos especiais à temperatura controlada (MILANI, 2008). Posteriormente à queima da casca do arroz, com ou sem controle de temperatura, a quantidade de CCA gira em torno de 20% em peso da casca, apresentando, dessa forma, teor de sílica elevado. (TASHIMA, 2006; MILANI, 2008; MEIRA, 2009).

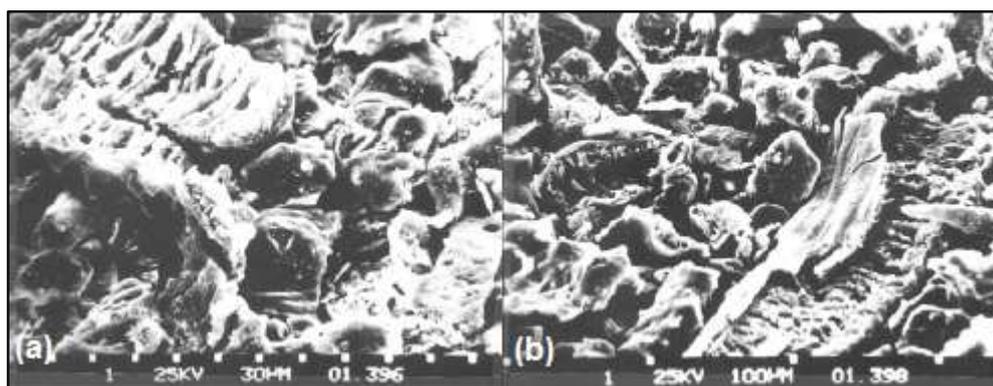
Conforme Houston (1972) *apud* Pedrozo (2008), admite-se que a sílica é conduzida pela planta a partir do solo, como ácido monossílico, que acaba

acumulando-se na casca e no caule devido a evaporação da água, e que, por último, polimeriza-se, desenvolvendo uma membrana silício-celulósica.

Para Della (2001), os elementos mais abundantes na CCA são SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , MgO e P_2O_5 . A composição da sílica varia em função do solo em que o arroz é cultivado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados, bem como da variedade plantada.

Além disso, Agopyan (1991) afirma que a microestrutura da CCA varia conforme o tipo de queima utilizado. A Figura 2 mostra a diferença da casca de arroz queimada em um forno comum e em um forno de leito fluidizado. Verifica-se que a cinza obtida por queima em forno comum apresenta estrutura mais densa enquanto a cinza queimada em forno de leito fluidizado ostenta uma estrutura mais porosa.

Figura 2: Micrografia da CCA queimada em diferentes métodos (a) combustão em forno comum e (b) combustão em leito fluidizado



Fonte: Agopyan, 1991, p.53;54

Na concepção de Foletto *et al.* (2005), apresentam-se algumas das alternativas tecnológicas para o aproveitamento das cinzas geradas na queima da casca de arroz:

- *Produção de carvão de silício (SiO)* – pela natureza de durabilidade e resistência à fusão (material refratário), o SiO torna-se um material de importância nas aplicações em avançados dispositivos de semicondutores. Eletrônicos à base de carvão de silício têm a capacidade de operar em temperaturas elevadas (600°C).
- *Produção de sílica pura* – se a queima da CA for com a finalidade de eliminar o carbono residual, pode-se obter cinza com elevado teor de sílica pura e com elevada área superficial específica.
- *Utilização da cinza como carga em polímeros* – a cinza é capaz de oferecer melhor desempenho para os compostos de borracha substituindo-se outros

compostos e assim melhorando as propriedades mecânicas como módulo de ruptura, dureza, alongação e acréscimo de massa.

- *Produção de cimento e uso em concreto* – a sílica proveniente da cinza da casca de arroz quando aplicada na construção civil apresenta mudanças nas propriedades dos concretos, assim como, diminui a resistência à compressão, aumenta a durabilidade do concreto e reduz a porosidade, que é extremamente importante nas seguintes aplicações: canais de irrigação, concretos resistentes à poluição e às intemperes, pisos resistentes à abrasão, etc.

Além dessas definições, é importante ressaltar que pesquisas científicas ligadas ao uso da casca de arroz vêm sendo estudadas há muitos anos. Tiboni (2007) apresentou o histórico dos principais trabalhos referentes à utilização desta cinza, e Silva (2009) reuniu algumas em uma tabela, segue a Tabela 2.

Tabela 2: Ordem cronológica do conhecimento sobre CCA

Ano	Local	Autor (es)	Trabalho (s)
1924	Alemanha	BEAGLE	Utilização de casca de arroz no concreto
1940 e 1950	-	Diversos	Blocos confeccionados com cimento Portland, cinza e casca de arroz
1973	Bélgica	METHA	Primeira patente no assunto
1976	-	PITT	Controle de combustão em leito fluidizado
1978	Índia	METHA E PIRTZ	Substituição de cimento Portland por CCA em concreto massa
1979	Índia	PRAKASH	Utilização de CCA em trabalhos de alvenaria e fundações
1979	Paquistão	-	Primeiro workshop sobre o assunto
1982	Ásia	COOK	Estudo da fluência e retração de concretos de cimento Portland com a adição de CCA
1982	Japão	-	Produção e emprego de CCA como material cimentício
1984	Israel	HANA YOUSIF	Efeito da queima e moagem nas propriedades de argamassa
1986	Índia	JAMES E RAO	Morfologia e características químicas e físicas da CCA

1989	Tailândia	HWANG E WU	Hidratação e microestrutura de pastas de cimento produzidas com diferentes CCA's
1994	EUA	METHA	Patente relativa a produtos altamente duráveis com cinzas, com o emprego de 5% a 30% de CCA substituindo o cimento.
1995	Brasil	ISAIA	Efeito de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de alto desempenho
1999	Brasil	GAVA	Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica
2001	Espanha	PAYA	Determinação da sílica amorfa na CCA por um rápido método analítico
2001	Brasil	DELLA, KÜHN e HOTZA	Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica
2003	Brasil	PRUDÊNCIO, SANTOS e DAFICO	Revisão sobre CCA, incluindo processos de queima e tratamentos realizados para a obtenção de sílica da casca de arroz
2005	Brasil	ISAIA	Cinza de casca de arroz in: Concreto, ensino, pesquisa e realizações
2006	Brasil	POUEY	Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico
2008	Brasil	METHA e MONTEIRO	Cinza de casca de arroz in: concreto, microestrutura, propriedades e matérias
2010	Brasil	ISAIA <i>et al.</i>	Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte II: propriedades da durabilidade

Fonte: Adaptado de Silva, 2009

Como pode ser observado, existem várias pesquisas referentes à utilização da cinza da casca do arroz (sílica), mas pouca produção científica referente ao emprego da sílica da CA em materiais cerâmicos.

2.2.1 Técnicas de obtenção

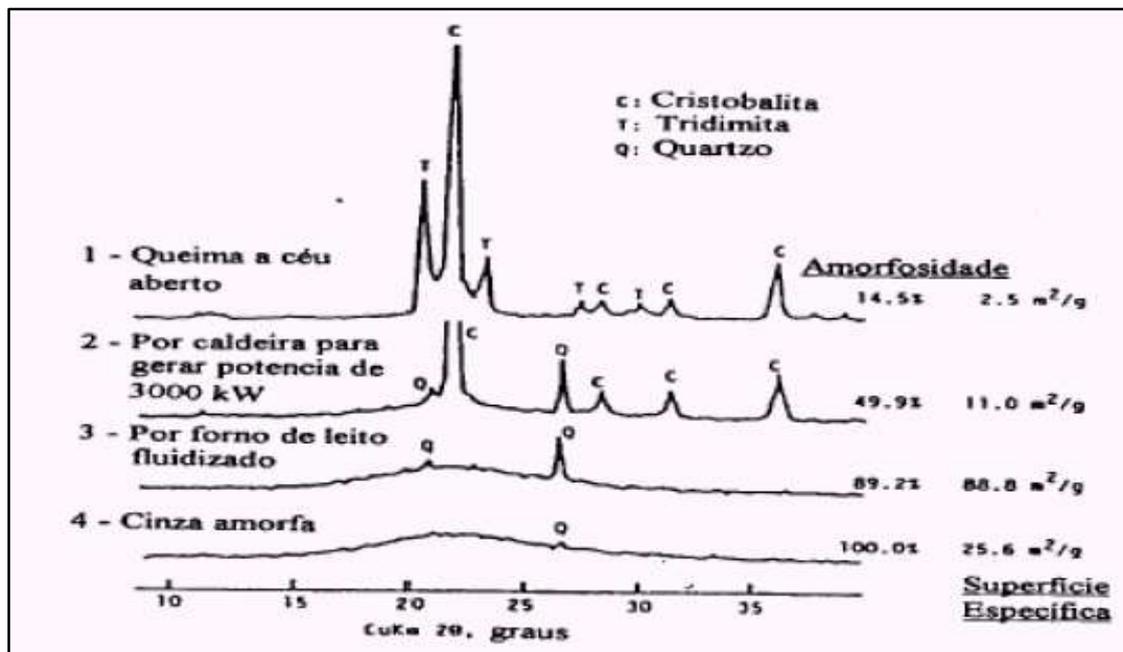
O parâmetro de maior influência nas características físicas e químicas da CCA está associado à queima (temperatura, tempo e tipo), características como, o teor de sílica, teor de carbono e da superfície específica (TIBONI, 2007). Em vista disso, a sílica obtida depende diretamente do método de obtenção. A partir daí, conforme observa Pouey (2006), a sílica proveniente da CA pode ser obtida por diversos processos: combustão com ou sem controle de temperatura, tratamentos físico-químicos acompanhado de queima e por meio de processo microbiológico. Nesta seção será abordado o processo utilizado no trabalho, processo de combustão.

2.2.1.1 Processo de combustão

A cinza obtida a partir da CA é consequência do processo de combustão. Como já mencionado anteriormente, a sílica proveniente do processo de combustão é diretamente relacionada a três variáveis: tipo de equipamento utilizado (a céu aberto, fornalhas tipo grelhas leito fluidizado, etc.); temperatura de queima; e tempo de exposição durante o processo.

O diagrama com as variações das características morfológicas e físicas das cinzas da casca de arroz originárias de diferentes processos de queima, proposto por Sensale (2000) é exposto na Figura 3.

Figura 3: Características morfológicas e físicas da cinza da casca de arroz originárias de processos de queima distintos



Fonte: Sensale, 2000, p.3

A CCA apresenta variações na sua coloração entre o preto, cinza e o branco rosado. As alterações na cor estão aliadas à combustão e também com as transformações que acontecem no material quando exposto à variação de temperatura. As cores escuras estão associadas ao teor de carbono, quanto mais escura mais carbono, ou seja, maior a quantia de matéria orgânica não queimada. Já a cor branca aponta a queima completa do carbono (BARBOSA, 2006).

De acordo com Metha (1977), o tipo de queima (temperatura e tempo) influencia diretamente nas formas estruturais da CCA podendo apresentar estruturas variáveis, assim como, estrutura amorfa, cristalina ou amorfa e cristalina.

Mesmo a queima sem controle fornece cinza rica em sílica (teor maior que 90%), usualmente em forma cristalina. Quando submetida à queima controlada, a cinza possui sílica com estrutura amorfa, caracterizada por alta reatividade (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2003).

Costenaro (2003) afirma que produz CCA com temperatura de 300°C na fase amorfa, num período de 2 horas. Mas para extrair sílica da CA este material volta ao forno, onde permanece por mais 6 horas à temperatura de 600°C.

Feitas essas considerações, destaca-se o estudo feito por Della, Huhn, Hotza (2005) onde foi realizado uma análise queimando a CCA vindo da indústria de arroz

sem nenhum tratamento precedente, com diferentes temperaturas e tempos. No primeiro momento, as amostras foram submetidas à queima com temperaturas de 400, 500, 600 ou 700°C por períodos de 1, 3 e 6 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto, em seguida foi empregado o processo de moagem em moinho de bolas com tempos pré-estabelecidos de 10, 40 e 80 minutos. Ainda, afirma o referido autor, que ao reaquecer as cinzas por longos períodos de tempo e temperatura, o carbono é removido, o que provoca a cristalização da sílica amorfa. A partir dos resultados apresentados no trabalho, pode-se concluir que é viável obter sílica da casca de arroz com alto grau de pureza (95% de sílica) e alta superfície específica (81 m²/g), utilizando o processo de queima seguido de moagem. Para os ciclos de queima (até 700°C, 6 horas) utilizados, obteve-se CCA predominantemente no estado amorfo.

A Tabela 3 apresenta a composição química da cinza da casca de arroz, do estado de Santa Catarina, para diferentes tempos e temperaturas de queima.

Tabela 3: Composição química das amostras de cinza de casca de arroz sob diferentes condições de queima

Composição em Óxidos (% em massa)											
Amostras	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	Na₂O	K₂O	MnO	TiO₂	MgO	P₂O₅	PF*
CCA 1 (referência)	72,1 0	0,30	0,15	0,43	0,05	0,72	0,15	0,05	0,70	0,06	24,3
CCA 400°C/1h	89,7 5	0,68	0,21	0,50	0,16	0,92	0,15	0,01	0,86	0,71	6,05
CCA 400°C/3h	93,1 9	0,41	0,24	0,53	0,19	0,95	0,16	0,01	0,90	0,74	2,67
CCA 400°C/6h	93,2 1	0,42	0,25	0,53	0,19	0,96	0,16	0,01	0,87	0,77	2,63
CCA 500°C/1h	93,8 3	0,39	0,26	0,52	0,21	0,94	0,15	0,01	0,88	0,75	2,06
CCA 500°C/3h	93,9 7	0,39	0,25	0,52	0,14	0,95	0,15	0,01	0,89	0,72	1,92
CCA 500°C/6h	93,9 5	0,45	0,26	0,51	0,20	0,94	0,15	0,01	0,89	0,72	1,92
CCA 600°C/1h	94,0 9	0,38	0,26	0,53	0,17	0,94	0,16	0,01	0,88	0,77	1,82
CCA 600°C/3h	94,4 7	0,37	0,26	0,52	0,17	0,95	0,16	0,01	0,85	0,75	1,50
CCA 600°C/6h	94,5 4	0,42	0,25	0,53	0,21	0,94	0,16	0,01	0,84	0,73	1,38
CCA 700°C/1h	94,5 8	0,55	0,28	0,54	0,24	0,96	0,17	0,02	0,88	0,73	1,05

CCA 700°C/3h	94,6 7	0,41	0,26	0,58	0,25	0,95	0,17	0,02	0,91	0,81	0,97
CCA 700°C/6h	94,9 5	0,39	0,26	0,54	0,25	0,94	0,16	0,02	0,90	0,74	0,85

*Perda ao fogo

Fonte: Della, Huhn, Hotza, 2005, p.24

Vários autores divergem valores de seus experimentos quando o assunto é a temperatura de queima em que a CCA estabelece a transição da fase amorfa para a fase cristalina. Sendo assim, no âmbito deste trabalho, será adotada a temperatura de passagem entre a fase amorfa e a fase cristalina como sendo 700°C.

2.2.2 Tratamentos da cinza da casca de arroz

Os tratamentos têm a finalidade de modificar as propriedades da cinza, ou seja, transformação de fase ou cor, composição química e granulometria, com isso, melhorando suas características.

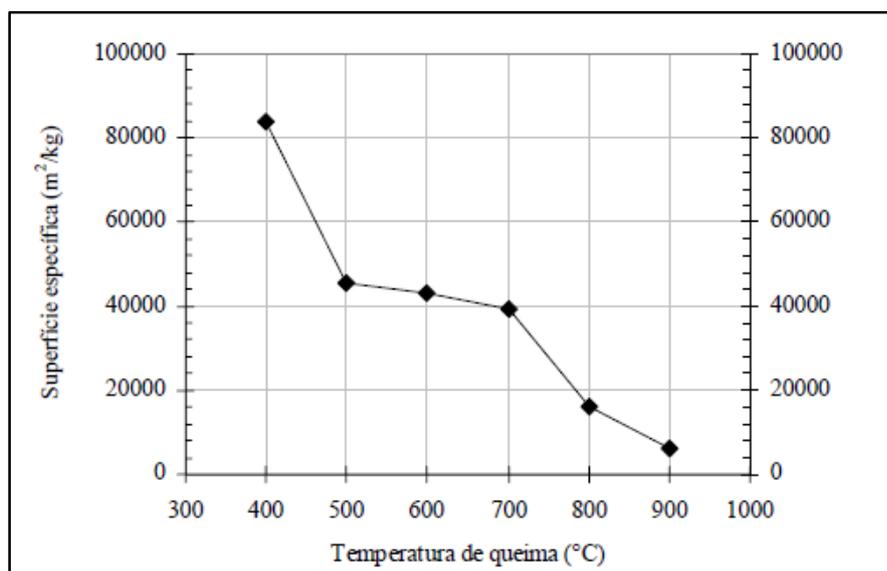
2.2.2.1 Tratamento térmico da CCA

Os tratamentos térmicos têm como objetivo modificar a sua estrutura (amorfo, cristalina), assim como alterar a cor da cinza, tornando-a mais clara.

Na visão de James e Rao (1986) *apud* Pouey (2006), a casca de arroz calcinada a baixas temperaturas e posteriormente aquecida a altas temperaturas assemelha-se a cinzas produzidas diretamente a temperaturas altas. Da mesma forma, a cinza produzida em vários intervalos de tempo t , possui características semelhantes da cinza produzida com o mesmo tempo, soma dos intervalos t .

Conforme Cordeiro (2006), a área de superfície específica altera-se conforme o tratamento térmico empregado, o que determina a variação da relação entre área superficial e massa são os conteúdos de carbono, o arranjo estrutural dos compostos presentes na cinza e a constituição de novas fases cristalinas. Na Figura 4, nota-se que a superfície específica diminui conforme se aumenta a temperatura de queima, o aumento da temperatura diminui a microporosidade das partículas das cinzas. As cinzas produzidas a 500°C, 600°C e 700°C apresentam valores de superfície específica altos, uma queda é observada aos 800°C provavelmente devido ao colapso da estrutura porosa ocorrido durante a queima.

Figura 4: Valores da superfície específica das amostras da CCA



Fonte: Cordeiro, 2006, p. 251

Feitas essas considerações, destaca-se que, com relação às condições de queima, Cordeiro (2006) e Tiboni (2007) referem que as temperaturas de queima devem situar-se entre 500°C e 700°C para não haver cristianização da sílica.

2.2.2.2 Tratamento físico da CCA – Moagem

O grau de moagem é um parâmetro importante, pois modifica propriedades físicas da CCA, como a superfície específica e finura. Essas propriedades estão ligadas a um importante fator, a trabalhabilidade. No caso das CCA's, a moagem torna as partículas da cinza com formato circular (SOUZA, 2008).

Della (2001) aplicou moagem a úmido em três tempos diferentes 10, 40 e 80 minutos, onde atingiu diâmetros médios de 2,05, 0,77 e 0,68 μm , respectivamente.

Estudos realizados por Bui *et al.* (2005) evidenciaram a alteração da superfície específica em relação ao tempo de moagem. Os autores aplicaram uma variação de tempo entre 3 e 70 minutos. Ao avaliar a superfície específica das amostras de CCA's, foi concluída a ascensão da superfície específica até o tempo de 30 minutos, logo após disto, há diminuição.

Santos (1997), que utilizou diferentes CCA's residuais, conferiu que diferentes tempos de moagem levam a diferentes áreas de superfície específica, apontando que

para cada tratamento térmico distinto, as CCA's apresentam um tempo de moagem excelente para atingir maior pozolanicidade.

Sob esse enfoque, Pouey (2006) cita alguns autores que fizeram moagem em moinhos de bolas, via seca, onde obtiveram diâmetros médios entre 7 e 8 μm (DAFICO, 2001; RÉGO, 2001; SENSALÉ, 2000, entre outros), enquanto outros autores aplicaram moagem via úmida obtendo diâmetros ainda menores (DELLA, 2001 e SOUZA *et al.*, 2000).

2.3 Sílica – SiO_2

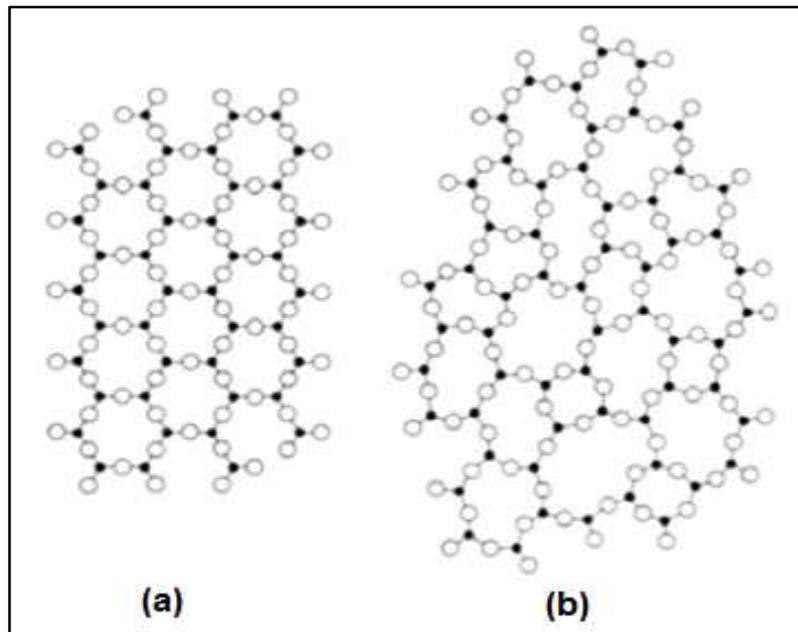
O silício é conhecido por ser o segundo elemento natural em maior abundância na crosta terrestre, sendo ultrapassado apenas pelo oxigênio. E não ocorre livremente na natureza, mas em combinação com o oxigênio forma o dióxido de silício (SiO_2) (CECCAROLI; LOHNE, 2003).

Sílica na forma pura é localizada em rochas de quartzo, na areia, arenitos e quartzitos, na forma hidratada é localizada na opala e como mineral dispõe-se em agregações que dão origem a feldspatos e silicatos entre outros (DELLA, 2001).

A sílica pura é bastante utilizada nas industriais químicas, com grande evidência na indústria cerâmica, usada principalmente como matéria-prima para fabricação de vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes térmicos e abrasivos, também usada na construção civil como integrante em cimentos, concretos e argamassas, nessas aplicações a sílica tem grande importância, pois é o elemento determinante de resistência mecânica, viscosidade e tempo de endurecimento (HOUSTON, 1972 *apud* SOUZA, 2008).

A estrutura da sílica pura pode ser amorfa ou cristalina. Na Figura 5, pode-se verificar a diferença entre essas estruturas.

Figura 5: Representação esquemática das formas cristalinas (a) e amorfa (b) da sílica



Fonte: Kingery *et al.*, 1976 *apud* Pouey, 2006, p.8

A sílica amorfa tem a particularidade de fácil moagem e quando moída apresenta alta reatividade. Pode ser obtida através do processo de queima da casca de arroz a baixas temperaturas (inferior a 700°C), apresenta como principais propriedades baixa condutividade e elevada resistência ao choque térmico (POUEY, 2006).

Ainda no que se refere às propriedades da sílica amorfa, Fonseca (1999) apresenta as seguintes características: alta refratariedade, resistência mecânica, resistência a ataques químicos e choques térmicos a variações bruscas de temperatura acima de 600°C e baixa condutividade térmica.

2.4 Materiais Cerâmicos

A palavra cerâmica é derivada do grego, *Keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que, as propriedades esperadas destes materiais são normalmente atingidas por um processo de tratamento térmico a alta temperatura, conhecido como ignição (CALLISTER, 2002).

Para Callister (2006), cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos, mais frequentemente compostos por óxidos, nitretos e carbetos (materiais inorgânicos). Caracteristicamente, esses materiais são isolantes

térmicos e elétricos, e apresentam maior resistência a ambientes severos e a altas temperaturas do que os metais e polímeros. Tratando-se do seu comportamento mecânico, as cerâmicas são duras, porém muito frágeis e quebradiças.

Uma das matérias-primas cerâmicas mais usadas é a argila. As argilas são aluminossilicatos, constituindo-se por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), que contêm água quimicamente ligada. Elas apresentam como impurezas mais comuns os compostos (geralmente óxidos) à base de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro e ainda alguns materiais orgânicos (CALLISTER, 2006).

De acordo com Askeland (2010), a sílica é o material cerâmico de maior uso e que forma a base de vários vidros-cerâmicos. Os materiais com base em sílica são usados em isolantes térmicos, como refratários ou abrasivos, em fibras para reforço de materiais compósitos, em vidraria de laboratório, etc.

Segundo Van Vlack (1973) citado por Medeiros (2010), as características principais dos materiais cerâmicos são: dureza elevada, boa resistência mecânica (resistência à compressão \gg resistência à tração), ruptura frágil, alta estabilidade química e térmica (alto ponto de fusão) e baixa condutividade elétrica e térmica.

Existem basicamente duas classes de cerâmicas: cerâmicas tradicionais e avançadas. A primeira tem sido produzida desde os primórdios da humanidade, há séculos, e podem ser definidas como as que compreendem a indústria dos silicatos-argilas, cimentos e vidros de silicatos. Já a segunda são cerâmicas de alta tecnologia embargada, que lhes proporcionam características como: altas resistências à elevadas temperaturas, melhores propriedades mecânicas, propriedades elétricas especiais e alta resistência à ataques químicos (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976 *apud* BRITTO, 2005).

2.5 Materiais cerâmicos refratários

O material refratário é determinado como sendo um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não, normalmente não metálico e com propriedades de suportar altas temperaturas sem fusão ou decomposição. Quando expostos a ambientes severos mantem sua forma física e identidade química, mantem-se inertes. Podem ser empregados em ambientes ríspidos que envolvam esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações (DA LUZ; LINS, 2005, ANFACER, 2008).

As diversas normas definem os refratários de uma maneira geral como sendo todo material natural ou artificial, que mantém suas propriedades, não se deformam e não se fundem, quando submetidos à ação de temperaturas elevadas em condições específicas de aplicação.

A ABC (Associação Brasileira de Cerâmicas, 2013) define como refratários os materiais que apresentam-se com a finalidade de suportar altas temperaturas sob condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que normalmente abrangem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações.

Em face dessas considerações em que os refratários se empregam, eles devem atender a três requisitos básicos (CRUZ *et al.*, 1977 *apud* MOTA, 2010):

- *Refratariedade* – Os refratários devem tolerar as temperaturas de serviço sem fundir.
- *Estabilidade mecânica* – Os refratários devem suportar as solicitações mecânicas aplicadas sobre eles, em altas temperaturas, solicitações estas de: compressões, cisalhamentos, expansões, abrasão, erosão, entre outros.
- *Estabilidade química* – Os refratários devem resistir a reações químicas e físico-químicas, que podem começar da sua própria massa ou entre seus próprios componentes. Provavelmente essas ações ocorram com agressividade em elevadas temperaturas.

Além disso, Raad (2008) agrupa os materiais cerâmicos refratários em dois grupos, conforme a sua produção:

- a) *Materiais refratários conformados* – são os refratários submetidos a definições de forma e dimensões controladas para posterior queima, exemplos destes são tijolos, válvulas, placas e peças em geral.
- b) *Materiais refratários monolíticos* – são refratários que não precisam do processo de moldagem, prensagem e queima, são produzidos por blendagem. Por não necessitarem de tais etapas em seu processo de fabricação, seus custos são reduzidos.

2.5.1 Aplicações dos refratários

Sua alta refratariedade tolera o seu emprego em grande parte de peças usadas como revestimento de fornos, nesta situação é usual utilizar-se mistura de 50% de caulim e 50% de sílica (LUZ, et. al., 2005).

Conforme pesquisas em catálogos de indústrias (Vanguarda Refratários Especiais Ltda, Grupo Combustol e Metalpó, Proença Refratários, Alusil e Reframax) que desenvolvem, fabricam e comercializam refratários, encontram-se aplicações nos mais diversos ramos das engenharias. Assim como, pequenas e grandes fundições, tratamentos térmicos, metalurgia, siderurgia, mineração, isolamentos térmicos e indústria petroquímica.

2.6 Propriedades dos materiais cerâmicos refratários

As propriedades dos materiais refratários são determinadas pelas características dos materiais que os compõem. Essas características podem ser controladas através da seleção de suas matérias-primas, processo de fabricação, etc. A seguir, apresenta-se uma revisão das principais propriedades dos materiais refratários.

2.6.1 Propriedades físicas

2.6.1.1 Densidade aparente

A densidade aparente ou densidade de massa aparente é definida pela relação entre peso de um material (refratário) e o volume que o mesmo ocupa (Kg/m^3) (NBR 6220, 2011). É medida de forma indireta a capacidade térmica ou aptidão para armazenar calor através da densidade. Também é medida indiretamente através da densidade a resistência mecânica e a resistência à corrosão dos materiais (DUARTE, 2005).

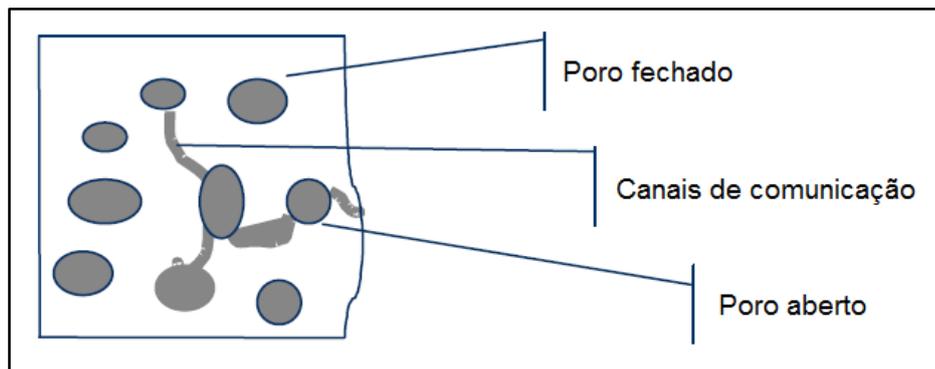
A densidade é um fator importante para determinar outras propriedades, como a resistência à compressão e ao impacto (BUDNIKOV, 1964 *apud* RAAD, 2008).

Para CAMPRENGHER (2005) a densidade de massa aparente é uma importante propriedade no processo cerâmico, sendo associado as características de resistência à tração, absorção de água e retração linear.

2.6.1.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente é definida pela relação entre o quociente do volume dos poros abertos do corpo-de-prova pelo seu volume aparente NBR 6220 (ABNT, 2011). Expressa a relação de proporção de poros abertos ou interconectados presentes no refratário. A Figura 6 evidencia a distribuição de poros abertos e fechados.

Figura 6: Amostra contendo poros abertos e fechados



Fonte: Duarte, 2005, p.9

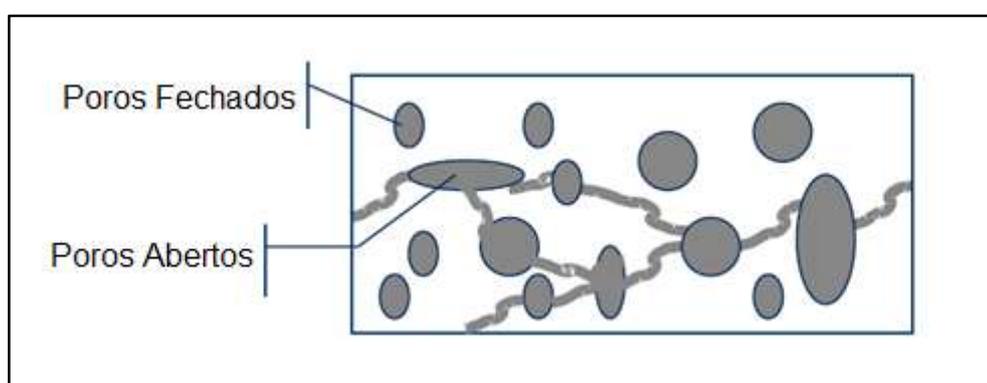
Conforme Duarte (2005), a porosidade total é obtida através da soma de suas porosidades, aberta e fechada, medida pela porosidade aparente. Os poros que não mantem nenhuma comunicação com o exterior do material são denominados poros fechados, portanto sua determinação é complicada.

De acordo com Mota (2010), para refratários que forem expostos a condições severas de serviço é preferível um produto com porosidade média (limite inferior da faixa de porosidade). Maior será a durabilidade do refratário quanto menor for a possibilidade de penetração de escórias dentro do material. Esses detritos alteram as propriedades a quente do material.

2.6.1.3 Permeabilidade

Esta avaliação mostra a quantidade relativa de poros abertos intercomunicáveis na amostra. Este teste mede a vazão de ar através de uma determinada seção do material, evidenciada por Duarte (2005) na Figura 7. A permeabilidade e a porosidade aparente apresentam uma equiparação com a resistência do material a penetração de metais, escórias e fluxos. Apresenta-se como uma importante propriedade em aplicações onde predomina a corrosão via gasosa (DUARTE, 2005).

Figura 7: Influência dos poros abertos e dos canais comunicantes na permeabilidade



Fonte: Duarte, 2005, p.11

Na Figura 7, nota-se com clareza que a porosidade aparente e a permeabilidade não se correlacionam, materiais com baixa porosidade aparente não necessariamente apresentam baixa permeabilidade.

Conforme a aplicação dos refratários, a permeabilidade e a porosidade devem atingir valores “ótimos”, pois valores indesejáveis podem acarretar em uma menor durabilidade dos materiais (RAAD, 2008).

2.6.1.4 Distribuição granulométrica

Esta grandeza é importante para obtenção da densidade de refratários monolíticos e é útil para prever o grau de empacotamento do sistema. O ensaio de granulometria é determinado por técnicas sofisticadas baseadas em raios-x ou método *laser*, também pode ser avaliado por peneiramento, e obtêm-se várias características, como: densidade, permeabilidade, dentre outras (NBR 6946, 2001).

2.6.2 Propriedades mecânicas

2.6.2.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão é uma importante característica dos refratários, e depende das características de mistura no molde, homogeneidade da estrutura e boa queima.

As características de resistência à compressão “nascem” quando as amostras são expostas a altas temperaturas, nos estágios de recristalização e sinterização (BODNIKOV, 1964 *apud* RAAD, 2008).

Segundo Duarte (2005), a resistência à compressão pode ser obtida na temperatura ambiente ou em qualquer temperatura, mas a resistência à compressão obtida na temperatura ambiente não pode ser usada de forma direta para estimar o desempenho dos materiais refratários a altas temperaturas.

2.6.2.2 Resistência à tração na flexão

São propriedades importantes para os refratários, pois quando expostos a elevadas temperaturas os mesmos dilatam-se em diferentes partes do material. Esses tipos de esforços são comuns no processo de aquecimento. Estas propriedades estão relacionadas com a capacidade de o material resistir a esforços com tais tensões (BUDNIKOV, 1964 *apud* RAAD, 2008).

A norma NBR 5014 (ANBT, 2012) serve para determinar a resistência à tração na flexão à temperatura ambiente e a NBR 9642 (ABNT, 2012) para determinar a elevadas temperaturas.

2.6.2.3 Fluência e expansão térmica sob carga

Segundo Duarte (2005), os refratários apresentam fluência quando submetidos à carga em altas temperaturas, na maioria das vezes em dois estágios. No primeiro estágio ou fluência primária, a taxa de deformação reduz gradativamente com o tempo. No segundo estágio ou regime permanente, a taxa de deformação apresenta-se constante com o tempo. Em altas temperaturas, o regime permanente pode ser acompanhado de um terceiro estágio, onde a deformação aumenta aceleradamente

até ocorrer a falha. Normalmente, o estágio primário é de curta duração e o secundário é de longa duração.

De acordo com Budnikov (1964) citado por Raad (2008), expansão térmica é a variação de volume reversível de um determinado material quando submetido a elevadas temperaturas, e apresenta influência na fadiga acarretada por processos de aquecimento ou resfriamento rápido.

A norma NBR 13201 (ABNT, 2002) determina esta propriedade sob carga que envolve a medida da mudança dimensional de um material colocado sob carga e aquecido e mantido sob certa temperatura por um determinado tempo.

2.6.2.4 Resistência à abrasão e à erosão

É a característica de o material resistir ao efeito abrasivo (sólido) e a erosão (fluido), definindo sua vida útil. Além de depender da densidade e compressão, estas propriedades também dependem da colagem dos grãos do material (BUDNIKOV, 1964 *apud* RAAD, 2008).

Em várias aplicações, os refratários são expostos a meios severos, assim como, impacto por pedaços pesados de matérias, abrasão por sólidos ou erosão por gases em altas velocidades. Para enfrentar esses tipos de exposições, os materiais refratários devem ser mecanicamente fortes e bem ligados, normalmente os materiais com maior resistência mecânica são os que apresentam maior resistência abrasão.

Muitas vezes abrasão e erosão são confundidas. Abrasão é causada pelo movimento de um sólido em relação de uma superfície sólida. E erosão é causada pela ação de um fluido em relação à superfície de um sólido (DUARTE, 2005).

A norma NBR 13185 (ABNT, 1999) determina a resistência à erosão, é útil em aplicações em baixas temperaturas, onde fluidos são lançados sobre a superfície do refratário ou até mesmo quando materiais são jogados sobre a superfície dos mesmos.

2.6.3 Propriedades térmicas

2.6.3.1 Refratariedade

É a característica de um material de resistir a altas temperaturas sem se fundir completamente. A refratariedade está ligada à composição química e à pureza das matérias-primas constituintes (BUDNIKOV, 1964 *apud* RAAD, 2008).

Esta propriedade pode ser avaliada a partir dos procedimentos da norma NBR 6222 (ABNT, 1995), utilizando o Cone Pirométrico Equivalente (CPE), que trata em avaliar o comportamento da amostra (cone) em altas temperaturas, onde o material sofre amolecimento, e como a viscosidade é reduzida pela temperatura, o peso do mesmo faz com que ocorra escoamento da estrutura em direção à base. A temperatura em que começa a escorrer é considerada como a refratariedade do material.

Tabela 4: Refratariedade de alguns materiais

Material refratário	Refratariedade (°C)
Quartzito	1730 – 1750
Produtos de alta alumina	1780 – 2000
Argila refratária	1580 – 1750
Produtos semi-ácidos	1610 – 1710

Fonte: Adaptado de Budnikov, 1964 *apud* Raad, 2008

Tabela 5: Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias

Composto	Ponto de fusão (°C)
SiO ₂	1713
Al ₂ O ₃	2050
MgO	2800
SiC	2700

Fonte: Adaptado de Budnikov, 1964 *apud* Raad, 2008

A Tabela 4 apresenta o índice de refratariedade de alguns materiais com propriedades refratárias, outra importante característica é o ponto de fusão, está

relacionado para algumas substâncias constituintes dos principais refratários na Tabela 5.

2.6.3.2 Expansão e retração térmica

Da mesma forma dos outros materiais, os refratários apresentam a propriedade de se expandir quando aquecidos e se contrair quando resfriados. Este fato pode afetar o comportamento do material durante o uso. A expansão e retração térmica dependem somente da composição química e mineralógica do material. Quando a expansão é muito grande, gera mudanças na forma e na distribuição das cargas no material. (BUDNIKOV, 1964 *apud* RAAD, 2008).

A expansão térmica geralmente é diferente de refratários queimados para refratários não-queimados. Existe a expansão térmica reversível, que ocorre quando nenhuma variação de natureza permanente ocorre durante o aquecimento, ou seja, o material volta a seus tamanhos originais após o aquecimento. Normalmente, refratários aquecidos à temperatura abaixo da temperatura de queima apresentam essa característica (DUARTE, 2005).

Ainda para Duarte (2005), durante o uso do refratário, podem ocorrer variações dimensionais, mesmo que pequenas, mas estáveis, através da queima desses materiais. Explica-se isso por vários fatores, como, o refratário não ter sido queimado em temperatura suficiente ou por tempo insuficiente.

2.6.3.3 Resistência à termoclase

Para Nascimento (2007), a resistência à termoclase é a capacidade de um material refratário de suportar o lascamento com perda de pedaços em função da propagação de trincas, causadas pela ação do choque térmico. A resistência à termoclase é maior no processo de aquecimento, pelo fato de os refratários apresentarem maior resistência à compressão do que à tração, flexão ou torção no aquecimento. Explica-se isso porque os esforços gerados durante o aquecimento são tensões provocadas na superfície, que na grande maioria são de compressão, devido às oscilações de expansão interna do material.

Conforme Duarte (2005) a resistência à termoclase de um refratário é influenciada por fatores incertos, entre eles o processo de fabricação, geometria das

peças, composição mineralógica e a distribuição granulométrica das matérias-primas. O desempenho do material quanto à termoclase é afetado pelo projeto do refratário, construção e as condições operacionais.

A termoclase é dividida em três tipos: térmica, mecânica e estrutural. A térmica é devido ao gradiente de temperatura que resultam taxas desuniformes de expansão e contração entre diferentes partes do refratário. A mecânica é originada por impacto ou pressão. E a estrutural é causada por tensões geradas pelas alterações na estrutura do refratário (DUARTE, 2005).

2.6.3.4 Resistência ao choque térmico

Bubnikov (1964) citado por Raad (2008) define resistência ao choque térmico como sendo a capacidade do material refratário de resistir a variações de temperaturas repetidas durante um intervalo de tempo, sem sofrer rupturas ou romper-se. Essa propriedade é diretamente ligada ao coeficiente de difusividade térmica do material que irá governar a velocidade de aquecimento ou resfriamento do mesmo.

Para Quintela *et al.* (2001), a resistência ao choque térmico é a habilidade do material de tolerar as tensões térmicas internas ocasionadas pelas alterações cíclicas de temperatura responsáveis pelo aparecimento de fissuras e trincas no material.

Nascimento (2007) destaca que existe uma proporcionalidade com relação ao choque térmico e a resistência à ruptura do material, concordando que quanto maior a resistência ao choque térmico, menor será a elasticidade e o coeficiente de expansão térmica.

2.7 Materiais reforçados com fibras

Os materiais reforçados com fibras apresentam como vantagem a ampliação de suas propriedades. As combinações de diversos tipos de materiais são chamados de compósitos. Conforme Callister (2006), os compósitos são materiais formados com pelo menos duas fases diferentes (matriz/reforço), que atuam de forma simultânea, fornecendo as propriedades necessárias para determinadas aplicações. Tanto a matriz quanto o reforço têm funções diferentes, a matriz tem a função de distribuir e transmitir os esforços aplicados no material além de dar forma ao material e ligar as

fibras, já as fibras promovem grande parte da resistência mecânica ao material, especialmente com relação à resistência à tração.

No entendimento de Da Silva (2010), além dos compósitos naturais como madeira, existem essencialmente três tipos de compósitos: cerâmicos, poliméricos e metálicos. Segundo Fontan (2009), os compósitos cerâmicos possuem alta resistência ao calor, mas são muito frágeis. Os poliméricos oferecem baixa densidade e apresentam particularidades relacionadas à sua conformabilidade e os metálicos têm características como boa condutibilidade e ductilidade.

Outra classificação para compósitos é apresentada por Benini (2011) com relação ao tipo de reforço utilizado durante seu desenvolvimento, assim os compósitos podem ser divididos em compósitos com reforço particulado, compósito com fibras descontínuas e compósitos com fibras contínuas.

As fibras de aço são bastante utilizadas como reforço em concreto, o que lhe confere, um aumento de resistência estrutural e de coesão. Pela adição de fibras, não só a capacidade de força e a integridade estrutural vai aumentar, também o estado de pós-fenda irá melhorar radicalmente (TAZALY, 2011).

O papel que a fibra desenvolve no concreto depende de uma série de peculiaridades da mesma, entretanto, para a classificação do material as propriedades mais salientes são o módulo de elasticidade e a resistência mecânica, pois são essas as propriedades que definem a habilidade de reforço que a fibra pode proporcionar ao concreto (FIGUEIREDO, 2005). As fibras em concretos ajudam com o retardamento do alargamento das fissuras, as fibras agem como conexões de ligação, transferindo os esforços de um lado a outro da matriz, e assim, reduzindo as tensões nas margens das fissuras (PASA, 2007).

A inclusão de fibras de aço no atual trabalho tem como objetivo aumentar a ductilidade do material, conforme Pemberton (2011), o aumento da ductilidade das cerâmicas com a inserção de fibras apresenta maior desempenho com a introdução de fibras metálicas.

Na presente revisão bibliográfica, observa-se que existe grande disponibilidade de cinza da casca do arroz gerada pelas indústrias beneficiadoras de arroz. Também constatou-se que a aplicação da cinza da casca do arroz vem sendo estudada há anos, entretanto, os estudos são voltados quase que exclusivamente para aplicações na construção civil. Ainda na área de construção civil, são encontradas análises

experimentais do comportamento de concretos reforçados com fibras de aço. Nota-se que a sílica e as fibras já são utilizadas individualmente.

A atual pesquisa tem a proposta de utilizar os dois materiais juntos para a fabricação de cerâmicos refratários, a sílica com o objetivo de ganhar resistência mecânica, e as fibras com a finalidade de ganhar resistência ao choque térmico e ductilidade do material.

Sobrosa (2014) utilizou somente sílica da casca do arroz em sua pesquisa e atingiu os melhores resultados de resistência mecânica com o teor de 20% de sílica, entretanto, esta mesma mistura não obteve o mesmo desempenho à resistência ao choque térmico, onde a mistura que prevaleceu foi a com 10% de substituição.

Desta forma, o trabalho tem o intuito de aliar ambas propriedades ao mesmo material, resistência mecânica e resistência ao choque térmico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentam-se as informações gerais sobre as características dos materiais empregados na pesquisa e os métodos utilizados para a realização dos experimentos laboratoriais.

Nesta pesquisa, foi analisada a substituição de argila caulim por sílica da casca de arroz e fibras de aço, para isso adotou-se a substituição em volume de sílica e fibras de aço. Foram utilizadas porcentagens de 10%, 20% e 30% de sílica e 1% de fibras, comparando assim, as diferentes propriedades finais dos refratários cerâmicos com os valores encontrados por Sobrosa (2014).

Neste trabalho, realizou-se a pesquisa usando as mesmas matérias-primas utilizadas no trabalho de Sobrosa (2014). O referido autor fez seu estudo com porcentagens de 5%, 10% e 20% de sílica e optou pelo processo de conformação por extrusão.

3.1 Materiais

3.1.1 Argila

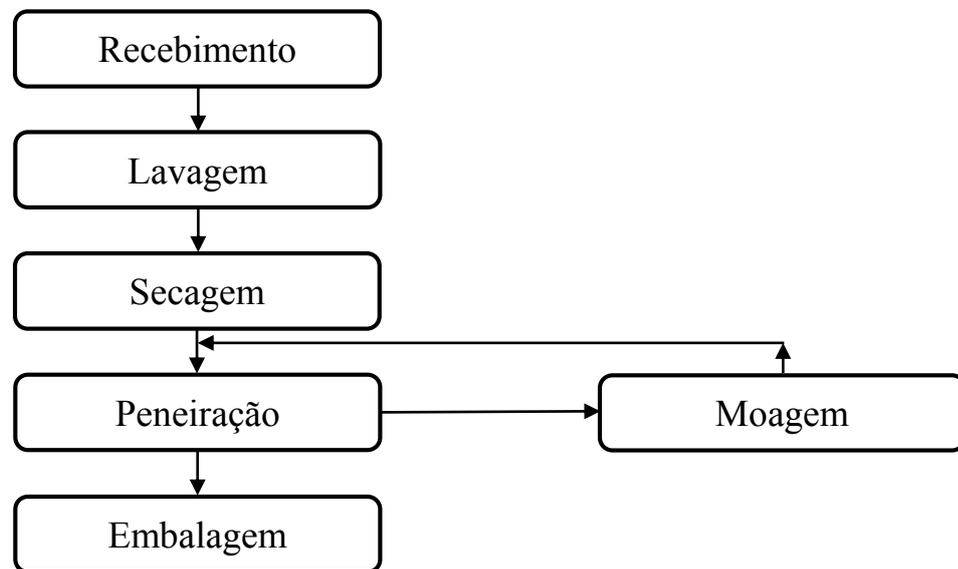
A argila refratária (Figura 8) utilizada na pesquisa é procedente de Vargem Grande do Sul – SP próxima ao Sul de Minas Gerais, fornecida pela empresa Helager Indústria e Comércio Ltda. Antes de ser comercializada, esta argila passa por um tratamento, conforme a Figura 9. Optou-se por essa argila porque ela apresenta um moderado teor de óxido de ferro, o que a torna oportuna a ser empregada em materiais refratários.

Figura 8: Argila refratária



Fonte: Próprio autor

Figura 9: Fluxograma do pré-tratamento da argila caulim utilizada na pesquisa



Fonte: Próprio autor

A composição química da argila caulim foi obtida pelo método de espectrometria de fluorescência de raios-x e o resultado está exposto na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química da argila caulim (% em massa)

SiO₂	57,83
Al₂O₃	27,52
Fe₂O₃	2,25
TiO₂	0,38
CaO	0,13
MgO	0,36
Na₂O	< 0,001
K₂O	1,87
MnO	< 0,01
Perda ao fogo	8,63

Fonte: Helager Industria e Comércio Ltda

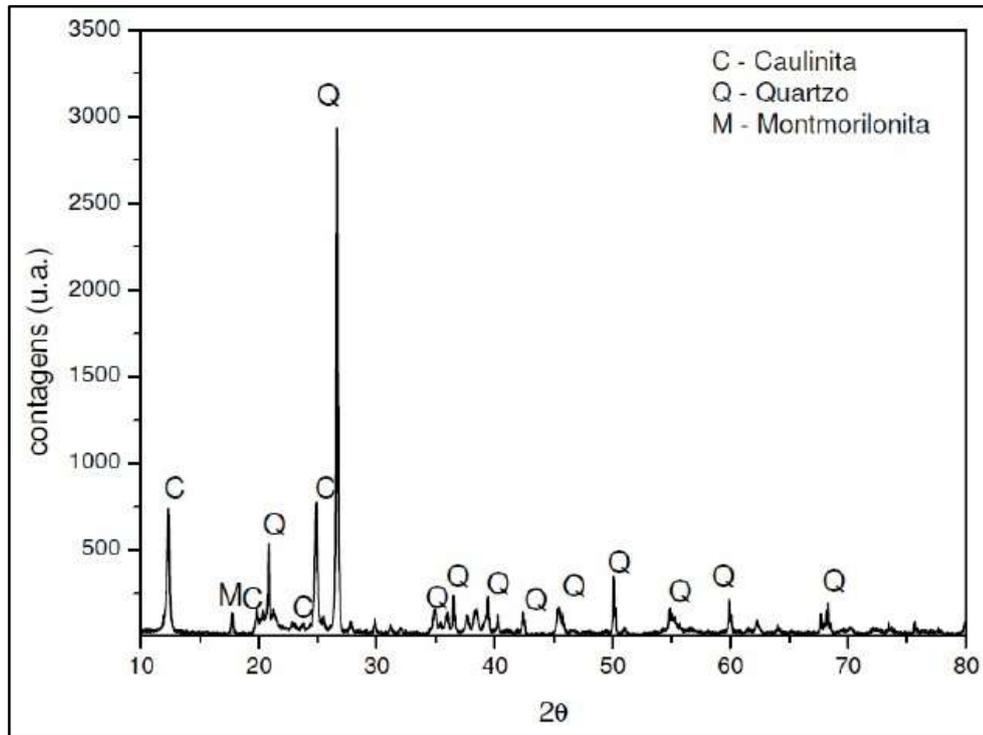
A NBR 10237 (ABNT, 2001) classifica a argila refratária empregada no presente trabalho como sendo uma argila sílico-aluminosa classe AS-4, com relação ao seu teor de alumina.

Sobrosa (2014) aplicou a difratometria de raios-x para a análise da mineralogia das matérias-primas.

Para a análise, utilizou-se um Difrátômetro $\theta 2\theta$ marca Rigaku modelo Ultima IV com geometria Bragg Brentano. Este ensaio foi realizado no laboratório de física do Campus Bagé da Unipampa.

A Figura 10 mostra o resultado da difração de raios-x da argila antes da queima, nota-se que o material exibiu essencialmente a composição de quartzo e uma menor quantidade de caulinita.

Figura 10: Difração de raio-x da argila refratária antes da queima



Fonte: Sobrosa, 2014, p.80

3.1.2 Sílica

A sílica (Figura 11) proveniente da casca de arroz foi obtida junto à SVA (Sílica Verde do Arroz Ltda). Atualmente, a sílica produzida por essa empresa é derivada da geração de energia através da queima da casca de arroz e é comercializada pelo Grupo Pilleco Nobre com o nome comercial de Sílica Nobre.

A composição química da Sílica da casca do arroz é demonstrada na Tabela 7 e foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios-x.

Figura 11: Sílica da casca do arroz



Fonte: Próprio autor

Tabela 7: Composição química da Sílica Nobre (% em massa)

SiO₂	91,480
CaO	0,360
MgO	0,320
Fe₂O₃	0,050
Al₂O₃	ND*
K₂O	1,400
TiO₂	0,003
MnO	0,320
SO₃	0,150
P₂O₅	0,450
Perda ao fogo	3,500

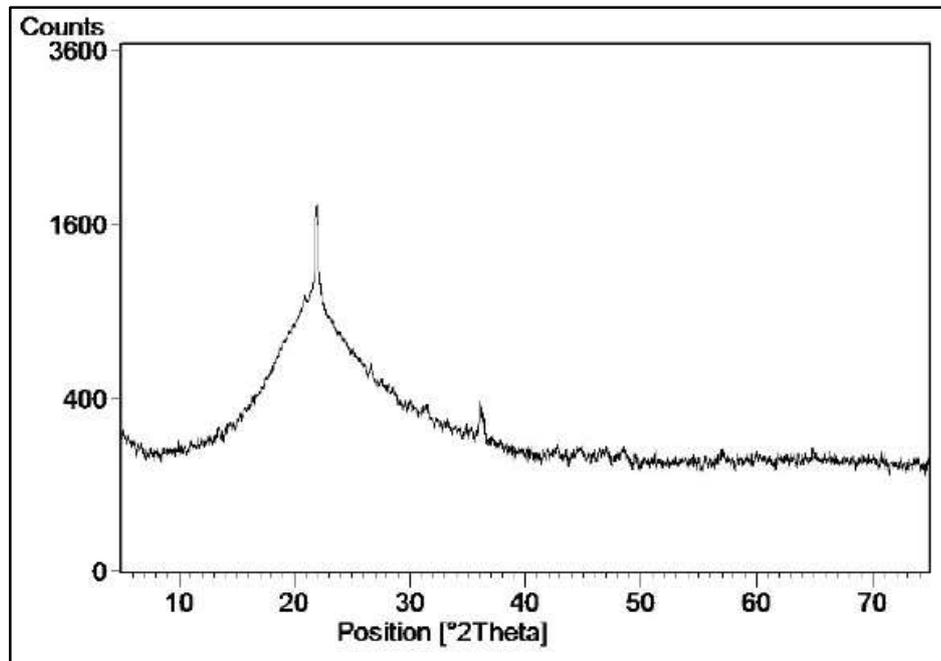
* Não Consta

Fonte: Sílica Verde do Arroz Ltda

Esta sílica é obtida pelo processo de queima controlada, com um sistema de automação e controle de temperatura que permite a extração da sílica da casca de arroz com estrutura amorfa, como pode ser observado na Figura 12, o espectro de

difração de raios-x da sílica utilizada no trabalho. O ensaio de difração para a sílica foi realizado por Sobrosa (2014) no mesmo local e equipamento citado no item 3.1.1.

Figura 12: Difração de raio-x da sílica

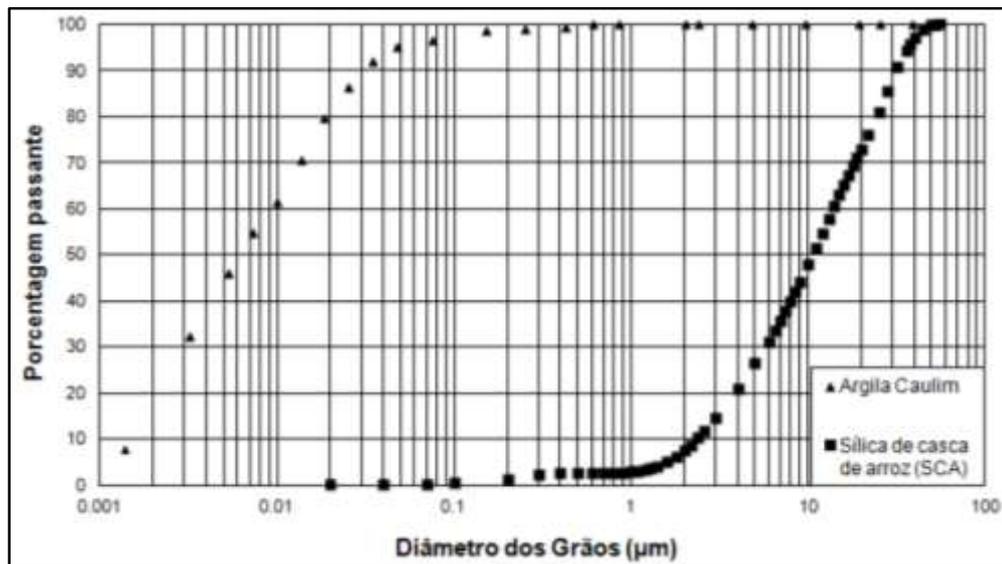


Fonte: Sobrosa, 2014, p.79

Sobrosa (2014) realizou ensaio de granulometria tanto para a argila quanto para a sílica, com o objetivo de determinar o diâmetro das partículas. O ensaio de granulometria para a argila foi realizado por peneiramento e sedimentação conforme a NBR 7181 (1984) no laboratório de solos da Unipampa, Campus Alegrete. Para a sílica foi realizado ensaio de granulometria a *laser* no laboratório de Física da Unipampa, Campus Bagé. Não foi possível determinar a granulometria da argila refratária pela técnica a *laser* porque a granulometria é muito fina, o que atrapalha a dispersão das partículas.

A Figura 13 mostra os resultados dos ensaios através das curvas granulométricas da argila refratária e da sílica utilizada.

Figura 13: Curva granulométrica da argila refratária e da sílica



Fonte: Sobrosa, 2014, p.81

Nota-se que a sílica apresentou diâmetro maior que a argila refratária, pois apresentou um diâmetro médio das partículas de 13,53 μm enquanto que a argila refratária apresentou diâmetro médio aproximado de 0,01 μm.

3.1.3 Fibras de aço

As fibras de aço (Figura 14) utilizadas no trabalho foram doadas pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, a COPPE. As fibras foram importadas da empresa KrampeHarex com sede na Alemanha.

A Tabela 8 apresenta as características básicas das fibras, o anexo I complementa com a descrição fornecida pelo fabricante.

Figura 14: Fibras de aço



Fonte: Próprio autor

Tabela 8: Característica das fibras de aço

Características físicas e mecânicas	Fibra de aço
Comprimento (mm)	6 ± 1
Diâmetro (mm)	$0,16 \pm 0,03$
Fator de Forma	37,5
Resistência à Tração (MPa)	2200
Módulo de Elasticidade (GPa)	200
Ponto de Fusão (°C)	1500

Fonte: KrampeHarex

3.1.4 Água

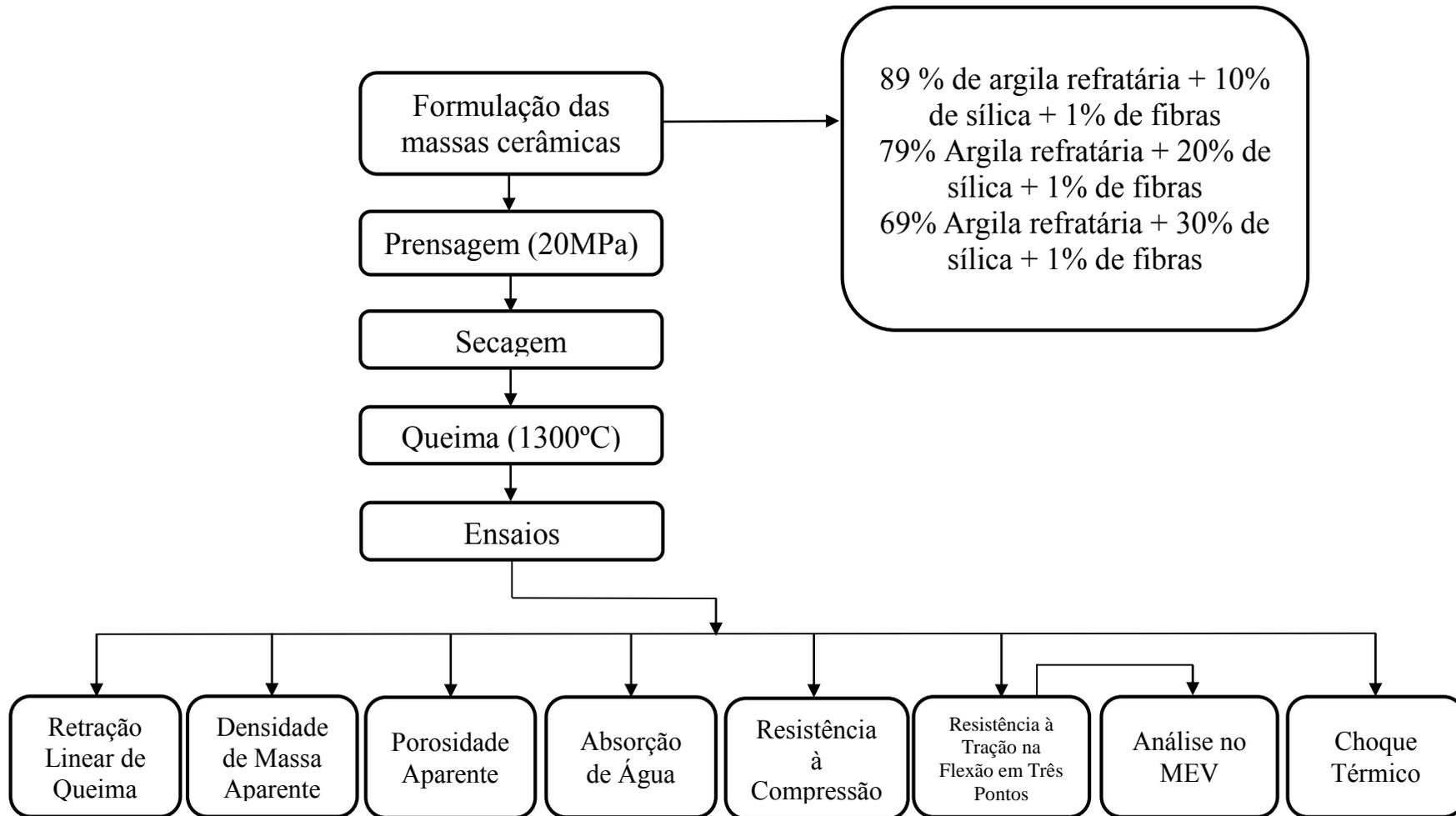
A água utilizada para a produção dos corpos-de-prova e execução dos ensaios foi proveniente do sistema de abastecimento da cidade de Alegrete.

3.2 Métodos

A metodologia empregada para a execução desta pesquisa é essencialmente experimental, consistindo de três etapas principais: a primeira etapa consiste na preparação dos materiais, a segunda etapa compreende a preparação dos corpos-de-prova com amostras constituídas com 10%, 20% e 30% de sílica e 1% de fibras de aço, com substituição em volume, e a terceira etapa abrange a execução dos ensaios. O detalhamento dos ensaios é descrito na sequência do capítulo. A Figura 15 contempla resumidamente os procedimentos adotados para o desenvolvimento deste trabalho.

De forma a cumprir com os objetivos mencionados no Capítulo 1 deste trabalho, foram realizados ensaios de laboratório. O programa experimental é composto por ensaios de densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de água, retração linear de queima, resistência à compressão, resistência à tração na flexão em três pontos e choque térmico.

Figura 15: Fluxograma dos ensaios



Fonte: Próprio autor

3.2.1 Formulação das massas cerâmicas

▪ Ensaio de Proctor – Ensaio de compactação

Primeiramente, executou-se o ensaio de Proctor referente à norma NBR 7182 (ABNT, 1988), com a finalidade de obter a curva de compactação em função das massas específicas aparentes secas e os teores de umidade das três misturas (10%, 20% e 30% de sílica), para uma dada energia de compactação.

Ao realizar a compactação das misturas sob diferentes umidades foram obtidas curvas semelhantes para as distintas misturas, ou seja, umidade ótima em torno de 28%, como pode ser observado nas curvas do Apêndice I. Para a realização do ensaio, foram utilizados uma balança, uma estufa e o cilindro de Proctor.

▪ Umidade ótima de prensagem

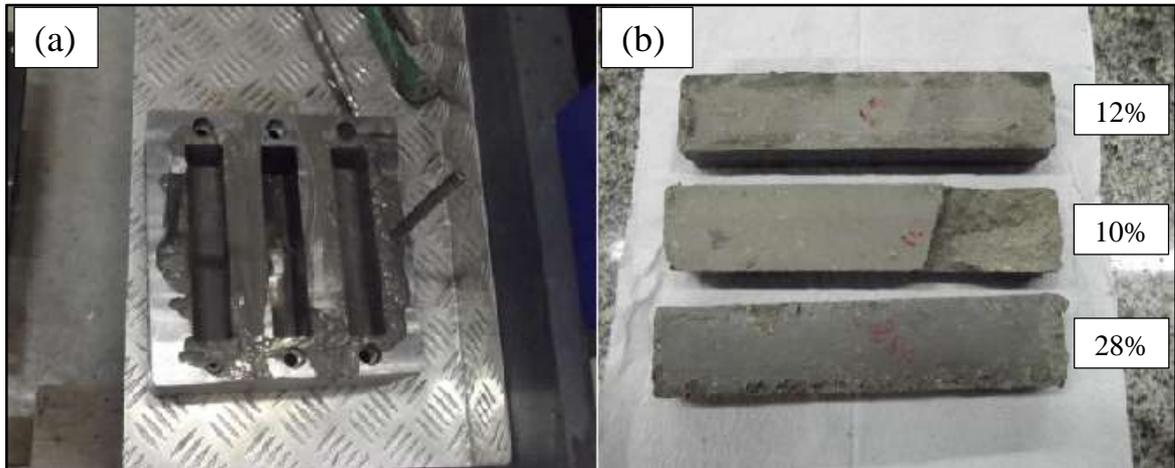
Iniciou-se a dosagem dos materiais com substituição parcial da argila pela sílica e pelas fibras de aço, em volume, para as diferentes misturas. Adicionou-se primeiramente a umidade de acordo com ensaio de Proctor, 28%, entretanto, constatou-se que essa umidade é muito elevada para a conformação por prensagem.

Em seguida, estabeleceram-se testes com umidades menores, com o objetivo de chegar à umidade “ótima” de prensagem para a energia de (20MPa). Seguiram-se os testes com tentativas nesta ordem, 28%, 10% e 12% de água, conforme Figura 16 (b).

Na Figura 16 (a), observa-se que massa cerâmica evidenciou excesso de umidade no momento da prensagem, visto que, praticamente toda a umidade foi expulsa pelas extremidades das cavidades da matriz.

Nota-se que houve uma mudança significativa no valor de umidade, de 28% encontrado no ensaio de compactação para os 12% utilizados na prensagem das amostras. Isto justifica-se porque a energia de compactação utilizada na prensagem dos corpos-de-prova é extremamente maior que a energia de compactação utilizada no ensaio de Proctor.

Figura 16: (a) Matriz após moldagem com 28% de umidade e (b) CP's para testes de umidade com 10%, 12% e 28% de umidade



Fonte: Próprio autor

De acordo com a aparência e a trabalhabilidade ao manusear os CP's verdes, constatou-se a umidade de 12% como sendo a que chegou mais próximo do ideal. Como mencionado no parágrafo anterior, verificou-se muita umidade nas amostras com 28% de umidade, as amostras com 10% de umidade apresentaram comportamento frágil ao desmoldar e as amostras com 12% de umidade evidenciaram-se com boa trabalhabilidade. Dessa forma foi usada a umidade de 12% para moldar os CP's, Figura 16 (b).

▪ Moldagem

Depois de decidida a umidade “ótima” de prensagem, foram moldados aproximadamente 45 CP's para cada mistura, com pressão de compactação de 20 MPa. Foram produzidas 3 diferentes composições com substituição dos materiais apresentados na Tabela 9. Será adotada a nomenclatura na primeira coluna da Tabela 9 para se referir as amostras com as respectivas composições.

Tabela 9: Nomenclatura das amostras para os teores de substituição de sílica e fibras de aço na argila refratária

Nomenclatura	Sílica	Fibra
CR10	10%	1%
CR20	20%	1%
CR30	30%	1%

Fonte: Próprio autor

A preparação das argilas para a moldagem ocorreu conforme descrito a baixo.

- Primeiramente, pesaram-se as porções necessárias para moldar um número “x” de CP’s, Figura 17 (a).
- Em seguida, misturaram-se (a seco) os materiais em um saco plástico, Figura 17 (b).
- Depois homogeneizou-se com a água em um misturador planetário, em dois estágios de velocidade, um minuto para cada velocidade, figura 17 (c).
- Por fim, a mistura homogeneizada, Figura 17 (d).

Figura 17: Preparação das argilas para prensagem



Fonte: Próprio autor

3.2.2 Prensagem (20 MPa)

Diferenciam-se dois modos de prensagem, a prensagem uniaxial e a isostática (ou hidrostática), entretanto o presente trabalho só contempla a prensagem uniaxial. Na prensagem uniaxial, a massa cerâmica é compactada em uma matriz metálica por pressão em uma única direção e a peça toma a forma da matriz (ALBERO, 2000b).

A preparação dos corpos-de-prova foi realizada no laboratório da engenharia civil da Unipampa, Campus Alegrete, em condições normais de temperatura.

A compactação foi realizada com uma matriz de aço com corpo triplo em uma prensa hidráulica EMIC com capacidade de 200 kN, conforme a Figura 18. A Figura 19 mostra a matriz de aço utilizada na operação de prensagem, nota-se que se realizou o processo de prensagem utilizando somente duas cavidades da matriz. Para realizar o processo com as três cavidades a prensa deveria disponibilizar uma força de 270 kN, para assim, distribuir a tensão de 20 MPa nos três CP's.

A força da prensa atuou também como um fator limitante para a pressão de compactação utilizada (20 MPa). Uma alternativa para aumentar a pressão de compactação seria realizar o processo de manufatura dos CP's com apenas uma amostra por prensagem, atingir-se-ia assim 30 MPa em cada corpo-de-prova, sendo este o valor utilizado por alguns trabalhos de cerâmica refratária.

Figura 18: Prensa EMIC e a matriz utilizada para moldagem dos corpos-de-prova



Fonte: Próprio autor

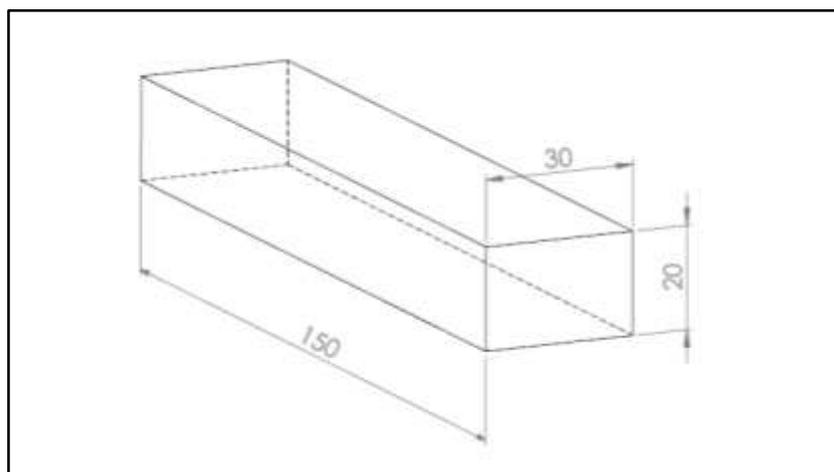
Figura 19: Matriz de corpo triplo



Fonte: Próprio autor

Para cada traço foram moldados aproximadamente 45 corpos-de-prova com as dimensões indicadas na Figura 20.

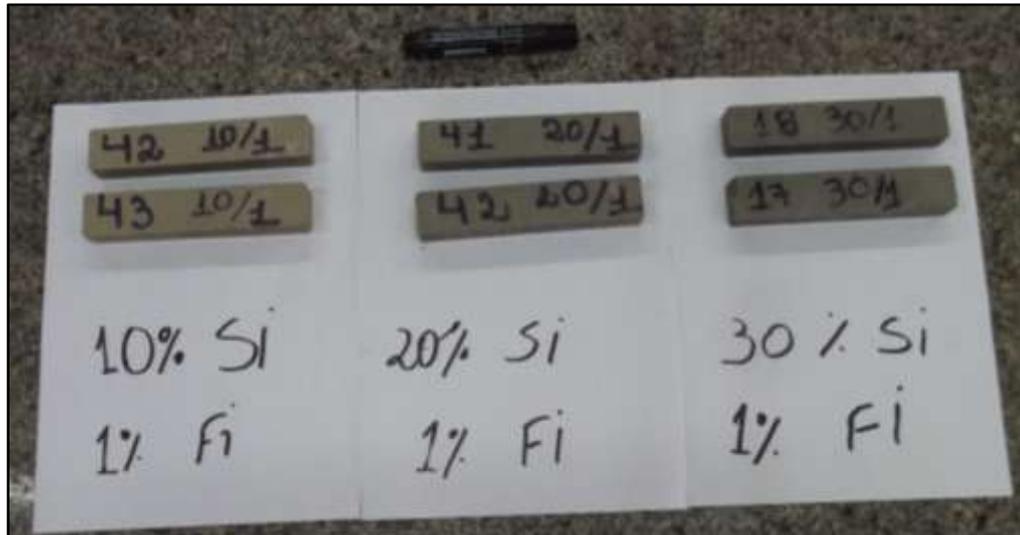
Figura 20: Dimensões dos corpos-de-prova (mm)



Fonte: Próprio autor

As amostras “verdes”, antes da queima, exibem cores diferentes para cada mistura, como pode ser observado na Figura 21. Conforme se aumentou o teor de sílica os corpos de prova apresentaram um tom mais escuro.

Figura 21: Comparação da cor das amostras pós-moldagem

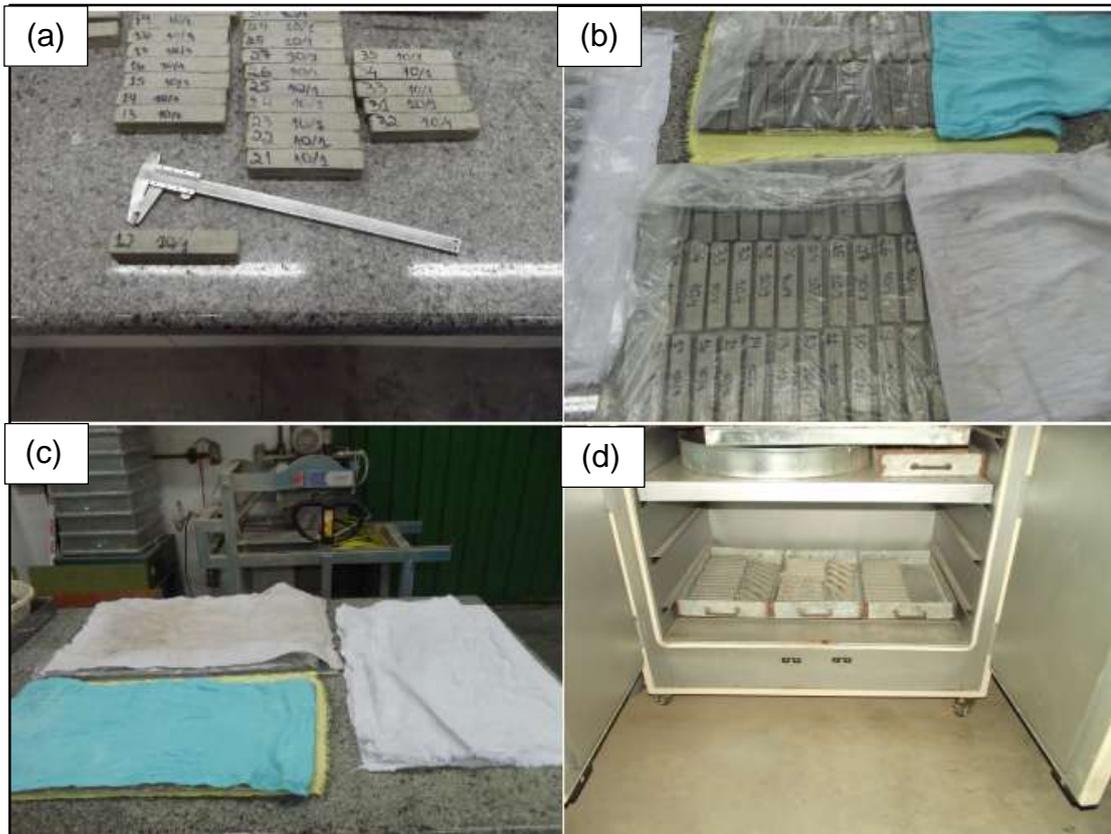


Fonte: Próprio autor

3.2.3 Secagem

O processo de produção de um material cerâmico ocorre com a argila ainda úmida e é preciso que o material seja seco antes de ir ao forno, para evitar tensões internas e consequentemente defeitos nas peças. Após a moldagem, os corpos-de-prova foram medidos, identificados e alocados sobre plásticos e então sobre panos úmidos e depois cobertos, para evitar a perda de umidade precoce, conforme a Figura 22. Durante o processo de secagem inicial, os CP's foram medidos durante os sete primeiros dias e depois a cada três dias para controlar a retração linear antes da queima.

Figura 22: Processo de secagem (a) identificação, (b) e (c) secagem inicial e (d) secagem em estufa



Fonte: Próprio autor

Ainda antes da queima, as amostras passaram por uma secagem gradual em estufa, passando pelos seguintes patamares 30°C, 60°C e 110°C, permanecendo 24h em cada temperatura.

3.2.4 Queima

Depois de prensadas e secas, as peças refratárias receberam um tratamento térmico em temperatura semelhante à queima de refratários comerciais, é nesta etapa que os produtos adquirem suas propriedades finais.

Foi utilizado um forno simulador de queima cerâmica da marca INTI (Figura 23), com capacidade de aquecimento de até 1400°C. Utilizou-se uma rampa de aquecimento com três patamares: primeiro patamar com aquecimento de 5°C/minuto até a temperatura de 150°C, onde permaneceu por 10 minutos, segundo patamar com aquecimento de 3°C/minuto até a temperatura de 500°C, onde permaneceu por mais 10 minutos e posteriormente no terceiro patamar com uma taxa de aquecimento de

5°C/minutos até a temperatura de 1300°C onde permaneceu nesse patamar por 30 minutos. O resfriamento foi consolidado de forma natural dentro do forno após seu desligamento. O procedimento foi concretizado no laboratório de Química da Unipampa, campus Alegrete.

Figura 23: Forno simulador de queima cerâmica (mufla)



Fonte: Próprio autor

Neste processo, acontecem as mudanças nos materiais cerâmicos, como perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos em função de seu aquecimento elevado.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Análise Física

Para avaliar as propriedades físicas das cerâmicas refratárias desenvolvidas, os corpos refratários foram submetidos aos ensaios de densidade de massa aparente (d.m.a), porosidade aparente (p.a), absorção de água (a.a) e retração linear de queima (r.l.q).

3.3.1.1 Densidade de massa aparente

A NBR 6220 (ABNT, 2011) define a densidade de massa aparente (*d.m.a*) como sendo o resultado entre a divisão da massa seca (m_s) e o volume aparente (*v.a*), calculada pela Equação 1. Este ensaio foi conduzido conforme o descrito na norma referida.

$$d.m.a = \frac{m_s}{v.a} \quad \dots(1)$$

Onde:

d.m.a – densidade de massa aparente (g/cm^3);

m_s – massa seca (g);

v.a – volume aparente (cm^3).

3.3.1.2 Porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente foi realizado conforme a NBR 6220 (ABNT, 2011) e indica a porcentagem entre o volume de poros abertos do corpo-de-prova em relação ao seu volume total, é calculada pela Equação 2.

$$p.a = \frac{(m_u - m_s)}{(m_e \cdot v.a)} \times 100 \quad \dots(2)$$

Onde:

p.a – porosidade aparente (%);

m_u – massa do corpo-de-prova saturado (g);

m_s – massa do corpo-de-prova seco (g);

m_e – massa específica da água (g/cm^3);

v.a – volume aparente (cm^3).

3.3.1.3 Absorção de água

O ensaio de absorção de água também foi realizado conforme a norma NBR 6220 (ABNT, 2011), onde a capacidade de absorção de água está relacionada com a

quantidade de água em porcentagem que o corpo absorve após a queima, e é calculada pela Equação 3.

$$a. a = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad \dots(3)$$

Onde:

a.a – absorção de água (%);

m_u – massa do corpo-de-prova saturado (g);

m_s – massa do corpo-de-prova seco (g).

Para realizar os ensaios de densidade de massa aparente, porosidade aparente e absorção de água, foram utilizados uma estufa para secagem do material, um equipamento de banho-maria com termostato digital, uma balança com precisão de 0,01 g e uma balança hidrostática, conforme a Figura 24.

Figura 24: Equipamentos utilizados para o ensaio de densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de água. (a) Banho Maria Elétrico (b) Balança Hidrostática (c) Balança com Resolução de 0,01 g (d) Estufa



Fonte: Próprio autor

3.3.1.4 Retração linear de queima

Habitualmente, materiais feitos com argila sofrem retração após a secagem e após a queima, devido a isto, foram realizadas medidas antes e após a queima das amostras para verificar a retração térmica linear nestas fases do processo. Com os valores dos comprimentos dos corpos-de-prova antes e após a secagem e a queima, a retração linear de queima foi obtida através da relação da Equação 4, também empregada por MENDES (2008) e KLITZKE (2011). Foi utilizada a média aritmética dos valores de dez corpos-de-prova para cada análise.

$$r.l.q = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad \dots(4)$$

Onde:

$r.l.q$ – retração linear de queima (%);

C_o – comprimento inicial (cm);

C_f – comprimento final (cm).

Para se conseguir avaliar a retração linear dos CP's, foi utilizado um paquímetro com precisão de 0,05 mm. As dimensões foram caracterizadas pelas medidas do comprimento dos CP's, conforme a Figura 25.

Figura 25: Identificação e medida dos CP's para retração linear



Fonte: Próprio autor

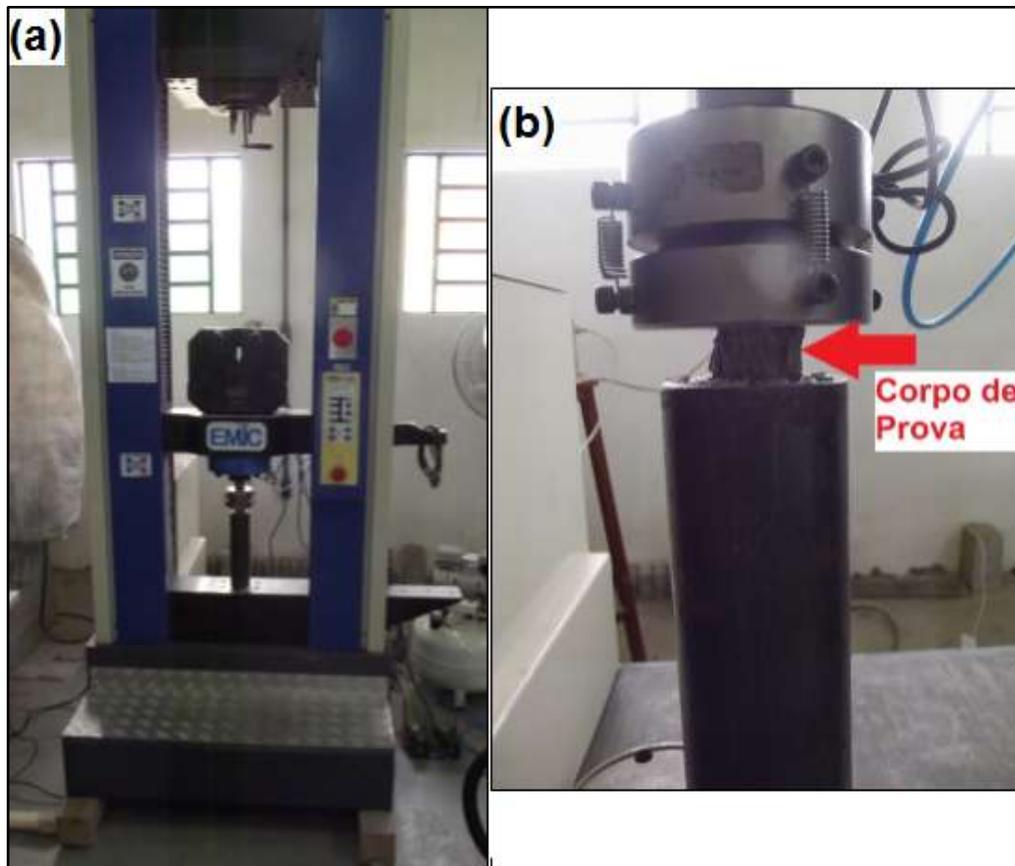
3.3.2 Ensaio mecânicos e termomecânicos

Para avaliar as propriedades mecânicas e termomecânicas das cerâmicas refratárias desenvolvidas, os corpos-de-prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão, resistência à flexão em três pontos e ao choque térmico.

3.3.2.1 Resistência à compressão

Este ensaio foi realizado conforme as orientações da NBR 10059-2 (ABNT, 2014), para determinar a resistência à compressão à temperatura ambiente. Para realizar esse ensaio foi utilizada uma prensa da marca Emic com capacidade de carga de 200 kN. O ensaio foi realizado no laboratório de engenharia civil da Unipampa, campus Alegrete (Figura 26). A velocidade adotada para este ensaio foi de 0,2 mm/minuto.

Figura 26: Ensaio de compressão (a) máquina e acessórios (b) localização do corpo de prova



Fonte: Próprio autor

A resistência à compressão à temperatura ambiente foi calculada a partir da Equação 5.

$$\sigma_c = \frac{P}{A} \quad \dots(5)$$

Onde:

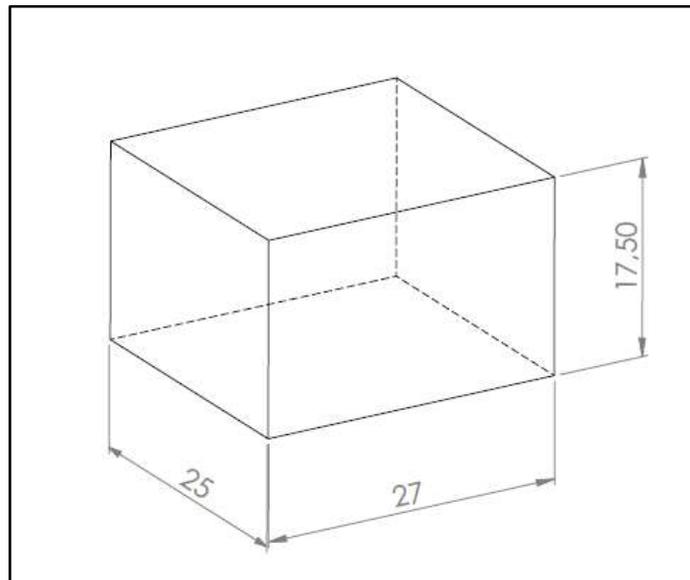
σ_c – Resistência a compressão a temperatura ambiente (MPa);

P – Carga atingida no momento da ruptura (N);

A – Área da seção transversal (mm²).

O ensaio foi realizado em três corpos de prova. As dimensões dos corpos-de-prova utilizados para este ensaio estão mostradas na Figura 27.

Figura 27: Dimensões dos corpos-de-prova para o ensaio de compressão (mm)



Fonte: Próprio autor

Os corpos-de-prova foram capeados em suas faces para evitar pequenas irregularidades nas superfícies onde se aplicam as cargas, garantindo, assim, uma distribuição uniforme da carga quando as faces fossem comprimidas.

3.3.2.2 Resistência à flexão em três pontos

A resistência à tração na flexão foi analisada por testes de flexão em três pontos, através das orientações da NBR 5014 (ABNT, 2012) e por meio da Equação 6, proposta pela normativa.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2ab^2} \quad \dots(6)$$

Onde:

σ_f – Resistência a flexão em três pontos (MPa);

F – Carga atingida no momento da ruptura (N);

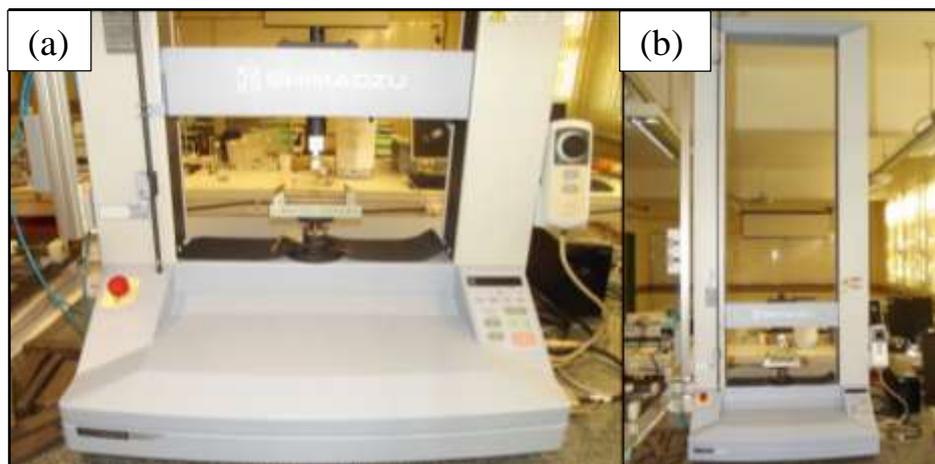
L – Distância entre os apoios (mm);

a – Largura do corpo-de-prova (mm);

b – Altura do corpo-de-prova (mm).

O ensaio foi realizado no laboratório de mecânica aplicada e utilizou-se a máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, que apresenta capacidade de carga de 5 kN, conforme a Figura 28. A velocidade adotada para este ensaio foi de 0,15 mm/minuto.

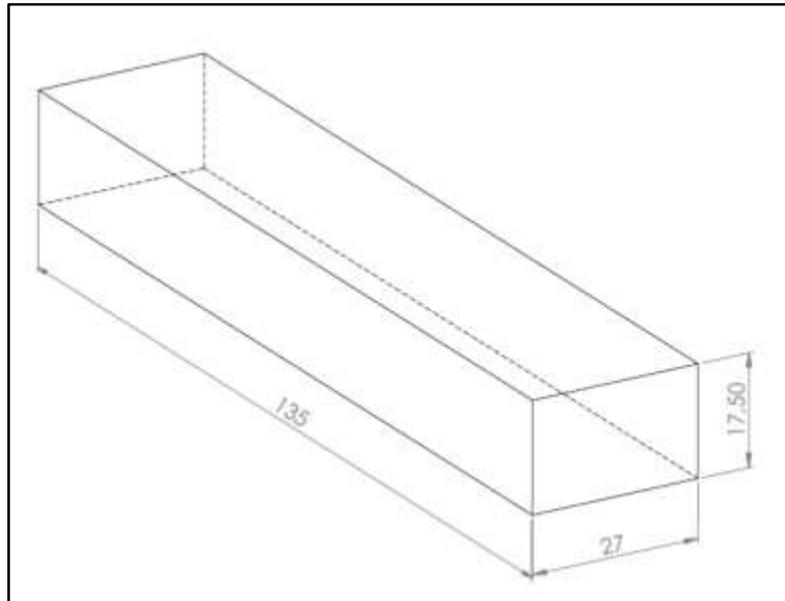
Figura 28: Ensaio de flexão em três pontos



Fonte: Próprio autor

O ensaio também foi realizado em três corpos de prova. As dimensões dos corpos-de-prova utilizados para este ensaio são mostradas na Figura 29.

Figura 29: Dimensões dos corpos-de-prova para o ensaio de flexão (mm)



Fonte: Próprio autor

A partir do ensaio de flexão, foi preparado um corpo-de-prova com pequenas dimensões de cada mistura para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um MEV modelo EVO MA10 marca Zeis, localizado no laboratório de Microscopia da Unipampa, Campus Alegrete, conforme Figura 30.

Figura 30: Microscópio eletrônico de varredura (MEV)



Fonte: Próprio autor

3.3.2.3 Tenacidade

A área sob a curva de um gráfico carga *versus* deformação pode ser usada para determinar a energia mecânica necessária para levar um determinado material à ruptura, para isso basta integrar a curva que define o material, da origem até a ruptura. Além da tenacidade à compressão, também foi estimado a tenacidade à tração na flexão. Os deslocamentos definidos para o cálculo de tenacidade foram os seguintes:

- Ensaio de compressão: deslocamento de pico, 2mm e 3mm.
- Ensaio de tração na flexão: deslocamento de pico, 0,5mm, 1,5mm, 2mm.

A tenacidade à compressão e a tração na flexão foram obtidas pela Equação (7).

$$T = \frac{A}{b.h} \quad \dots(7)$$

Onde:

T – tenacidade (KJ/m²);

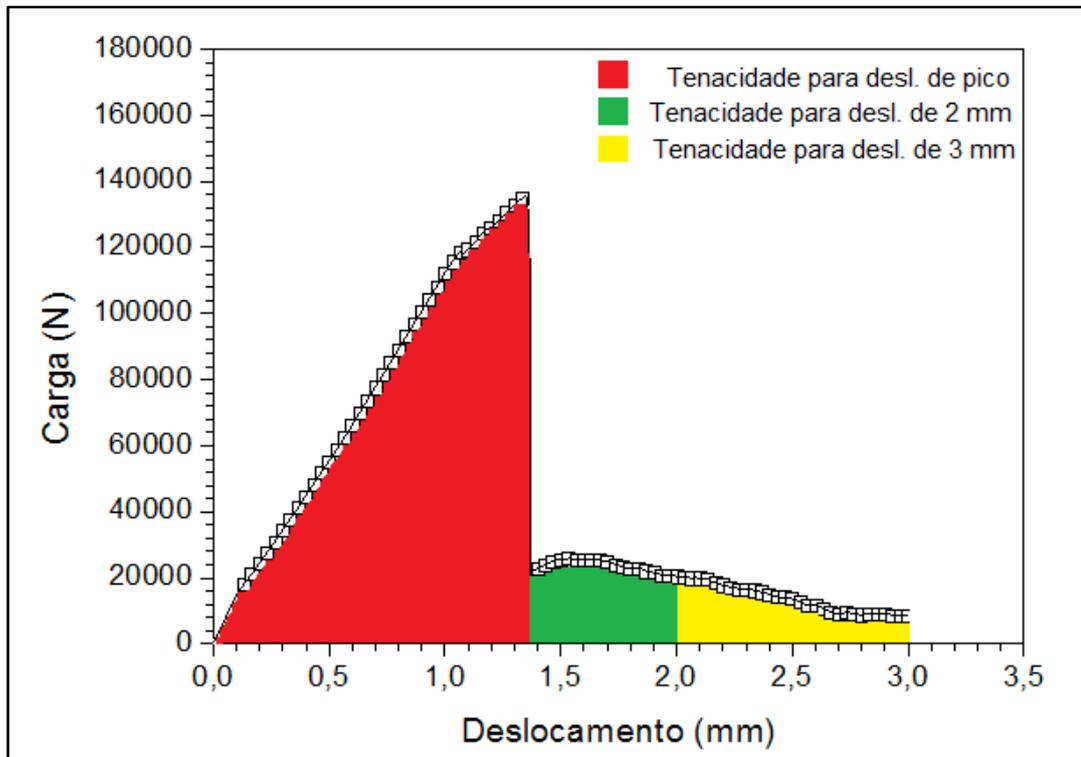
A – área sob a curva;

b – largura da seção transversal da amostra;

h – altura da seção transversal da amostra.

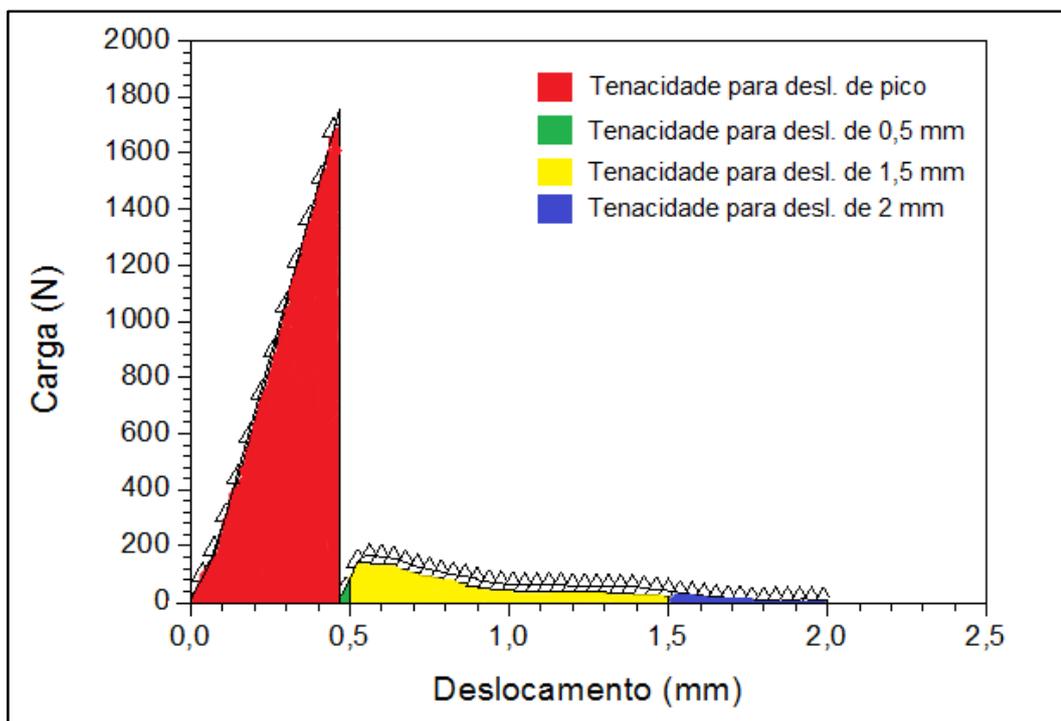
Para melhor interpretação do cálculo de tenacidade foi criado as Figura 32 e 33 com distinção dos deslocamentos entre as cores para ambos os cálculos.

Figura 31: Distinção entre os deslocamentos utilizados para o cálculo de tenacidade à compressão



Fonte: Próprio autor

Figura 32: Distinção entre os deslocamentos utilizados para o cálculo de tenacidade à tração na flexão



Fonte: Próprio autor

3.3.2.4 Choque Térmico

Para este ensaio, empregou-se o mesmo forno que se utilizou para a queima dos corpos-de-prova. Este experimento foi realizado segundo a norma NBR 13202 (ABNT, 1997).

O ensaio procedeu-se da seguinte forma, submeteram-se as amostras no forno pré-aquecido à temperatura de 1200°C, de modo que o corpo-de-prova permanecesse a essa temperatura pelo período de 10 minutos. Após esse tempo, retiraram-se as amostras do interior do forno e imediatamente foram lançadas dentro de um reservatório com água corrente, onde permaneceram por mais 5 minutos. Após, foram removidos e, depois de 5 minutos na temperatura ambiente, foi repetido o ciclo, conforme a Figura 31.

Figura 33: Ensaio de Resistência ao choque térmico



Fonte: Próprio autor

A resistência ao choque térmico é representada pela Equação 8.

$$r.c.t = \frac{A}{B} \quad \dots(8)$$

Onde:

r.c.t – resistência ao choque térmico;

A – número de ciclos que surgiu a primeira trinca;

B – número de ciclos que ocorreu a ruptura total da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa para as diferentes misturas utilizadas. Todos os ensaios foram realizados em três corpos de prova.

4.1 Densidade de Massa Aparente, Porosidade Aparente, Absorção de Água e Retração Linear

Para caracterizar e analisar fisicamente os efeitos da inserção da sílica da cinza da casca do arroz e as fibras de aço nos materiais cerâmicos refratários, foram seguidas as metodologias descritas na NBR 6220/2011. Seguindo estas metodologias, foi feita a determinação da Densidade de Massa Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água. Para determinar a Retração Linear utilizou-se a Equação 4.

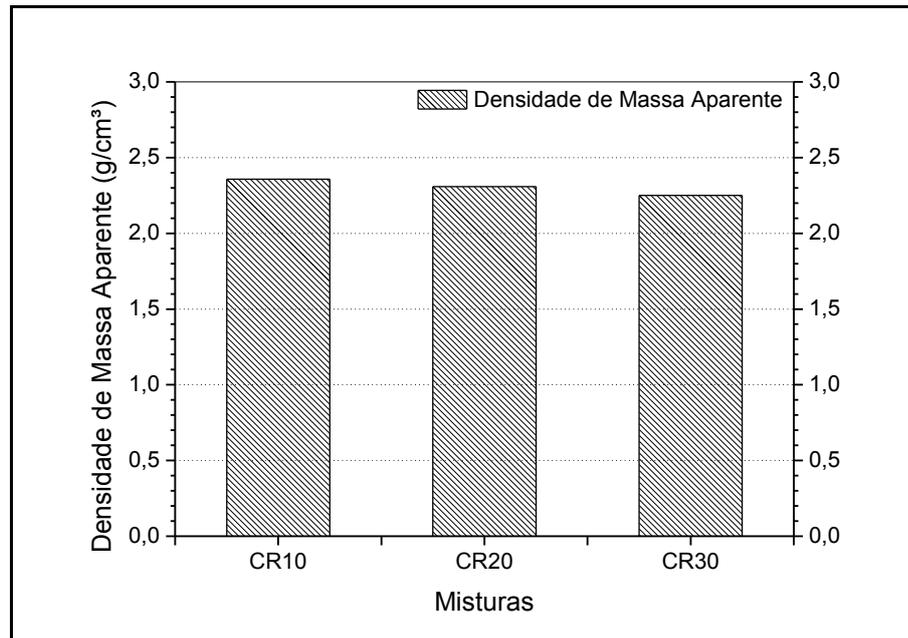
Os valores médios e os respectivos desvios padrões dos resultados dos ensaios descritos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados de densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de água e retração linear de queima

Amostras	Densidade de massa aparente (g/cm ³)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)	Retração linear (%)
CR10	2,36 ± 0,01	10,12 ± 0,31	4,50 ± 0,14	10,43 ± 0,21
CR20	2,31 ± 0,01	8,59 ± 0,61	3,78 ± 0,33	10,57 ± 0,26
CR30	2,25 ± 0,01	8,42 ± 0,46	3,71 ± 0,11	11,27 ± 0,20

Fonte: Próprio autor

Figura 34: Gráfico com valores médios da densidade de massa aparente

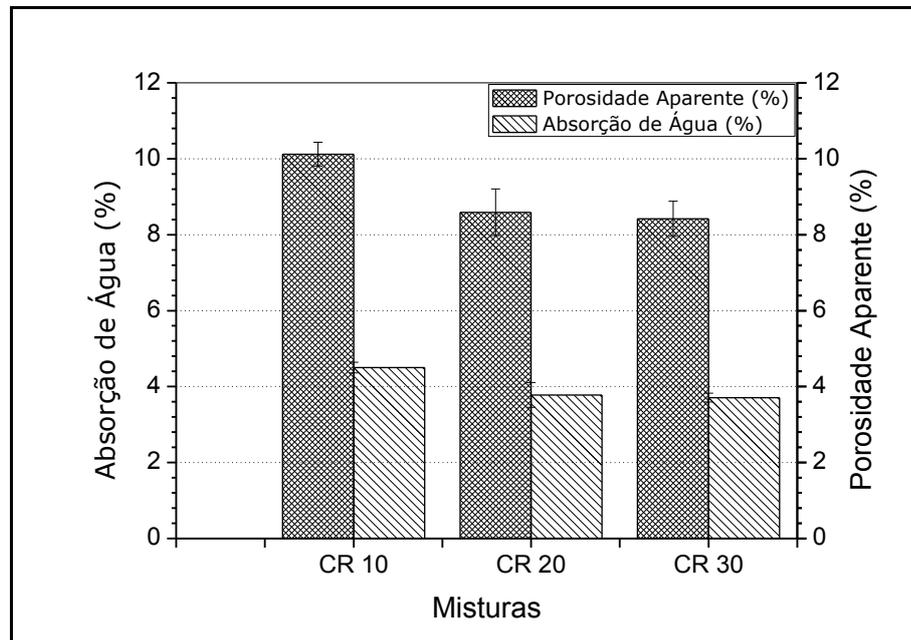


Fonte: Próprio autor

Através da Tabela 10 e da Figura 34, pode-se notar que houve uma redução pouco representativa da densidade de massa aparente do material com o acréscimo da sílica. Isso justifica-se porque a densidade aparente é a relação entre a massa da amostra pelo seu volume, e a massa específica da sílica ($2,03 \text{ g/cm}^3$) é menor que a massa específica da argila refratária ($2,73 \text{ g/cm}^3$).

A Tabela 10 fornece os valores médios da porosidade aparente e de absorção de água para as diferentes misturas, e para melhor visualizar e comparar os resultados foi plotado o gráfico da Figura 35.

Figura 35: Gráfico com os resultados médios da porosidade aparente e absorção de água



Fonte: Próprio autor

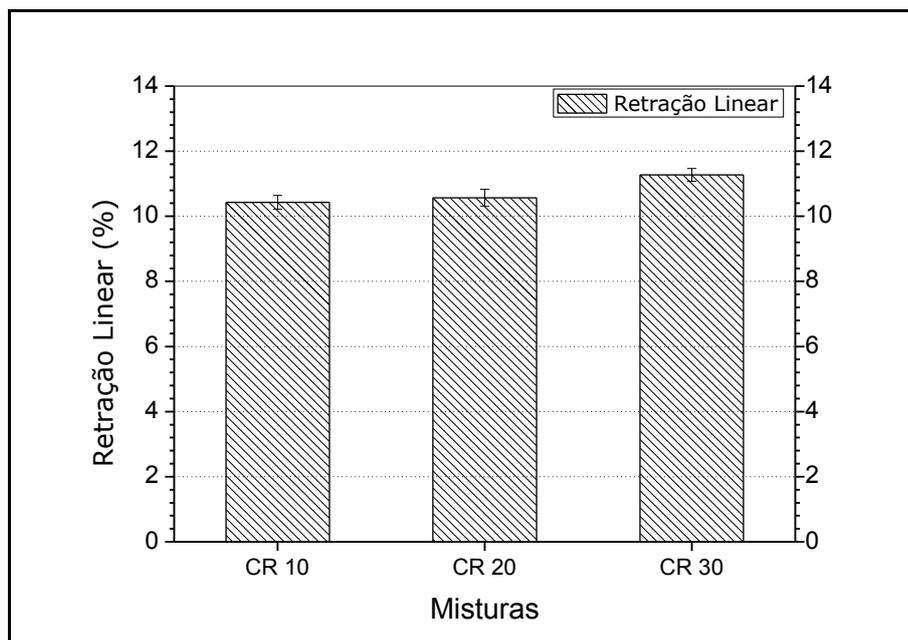
Nota-se nos resultados médios dos ensaios de p.a e a.a que o aumento do teor de sílica ocasionou uma redução de aproximadamente 20%, tanto para a porosidade quanto para a absorção de água das amostras CR30 ao se compararem com as amostras CR10. Este fato pode ter sido estimulado pelo melhor empacotamento da estrutura.

Segundo Amorós *et al.* (1991), a má prensagem ocasiona poros grandes com morfologia irregular. Sendo assim, sugere-se que a pressão de compactação não foi suficiente para proporcionar um bom empacotamento.

De acordo com Alberio (2000a), a má compactação pode ocasionar uma deformação elástica das partículas, sendo a responsável pela expansão do material na fase de extração. Pressupõe-se que esse efeito aumentou os valores de a.a e p.a. Os valores de porosidade e absorção de água encontrados são maiores que os resultados encontrados por Sobrosa (2014).

A Tabela 10 e a Figura 36 mostram os resultados médios obtidos no ensaio de retração linear após a queima dos CP's das composições cerâmicas investigadas, em função da mistura.

Figura 36: Gráfico com os resultados médios da retração linear após a queima



Fonte: Próprio autor

De acordo com a Figura 36 e a Tabela 10, nota-se que, conforme foi acrescido o teor de sílica, houve uma ampliação nos valores de retração linear pós queima dos CP's.

Isso justifica-se porque no período de aquecimento no processo de queima, o interior da peça dá início à formação de fases líquidas em consequência da fusão parcial dos elementos menos refratários presentes na massa (PRAXEDES, 2013). A fase líquida provoca a aproximação das partículas e consequentemente a retração.

De acordo com Sobrosa (2014), a temperatura de fusão diminui com o aumento do teor de sílica. Sendo assim, maiores teores de sílica podem comprometer a utilização do material como refratário.

Sobrosa (2014) chegou ao resultado de retração linear aproximado de 13,7% para as misturas com sílica, enquanto que o presente trabalho apresentou retração entre 10,43% e 11,27%. Isso ocorre devido aos processos de conformação serem diferentes, o primeiro por extrusão (35% de umidade) e o segundo por prensagem (12% de umidade).

4.2 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão das amostras são indicados a seguir. A Tabela 11 e a Figura 37 mostram as resistências à compressão médias obtidas para os CP's com diferentes porcentagens de sílica e fibras.

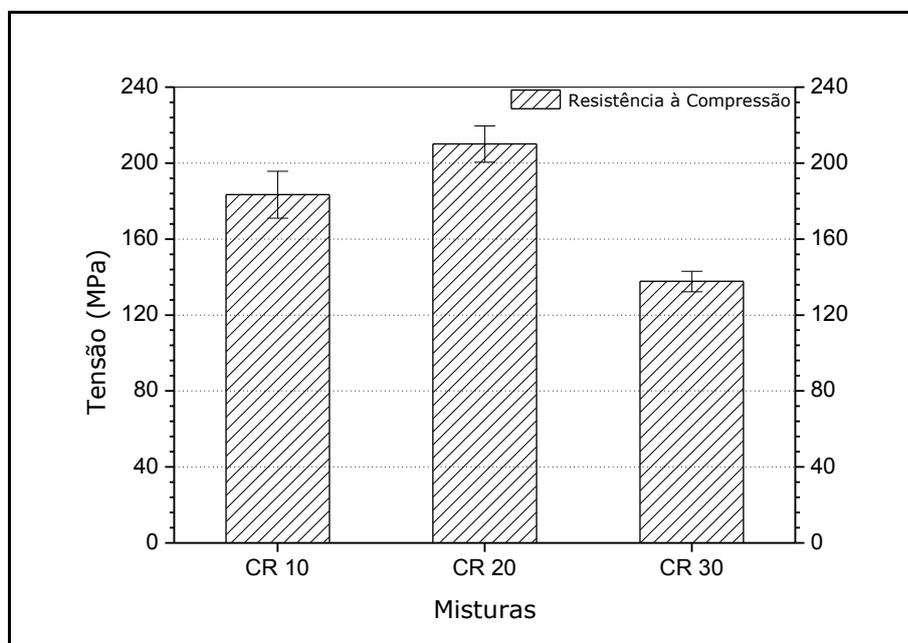
O ensaio de compressão foi realizado em uma prensa EMIC em 3 CP's para cada mistura.

Tabela 11: Resultados médios de resistência à compressão

Amostras	Resistência à Compressão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Deslocamento de pico (mm)	Coefficiente de variação (%)
CR10	183,35	6,73	1,278	4,06
CR20	210,05	4,53	1,377	3,27
CR30	138,21	3,89	1,105	1,71

Fonte: Próprio autor

Figura 37: Variação da resistência à compressão em função das misturas



Fonte: Próprio autor

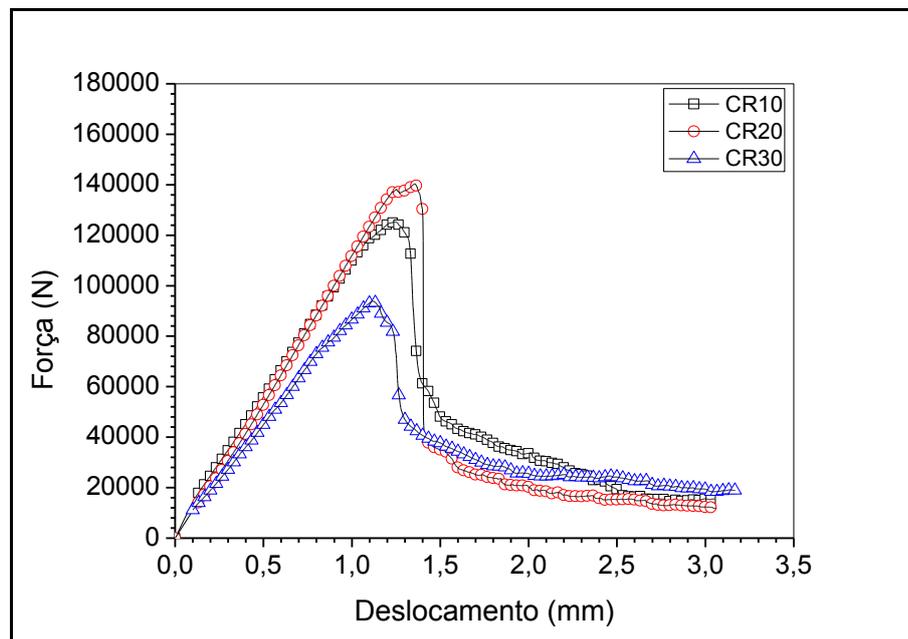
Através dos resultados obtidos, verificou-se que a substituição da sílica e das fibras na argila proporcionou um ganho de resistência para a mistura CR20 em relação às demais combinações. A mistura CR10 apresentou uma queda de 14,56% de

resistência em relação a CR20, enquanto a CR30 obteve uma redução de 51,97%. A mistura CR20 apresentou o melhor desempenho entre as misturas.

Esse fato pode ser explicado já que se está substituindo um material (argila) com 27,52% de alumina por um outro material (sílica) de baixo teor (Tabela 6 e 7). Esta substituição prejudica a formação da proporção estequiométrica da fase mullita, correspondente a 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 (em peso). Essa estrutura é bastante requerida em materiais cerâmicos refratários devido às suas excelentes propriedades, como, elevada refratariedade, alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, à erosão e ao ataque químico (MAGLIANO E PANDOLFELLI, 2010).

A Figura 38 mostra as curvas típicas de força *versus* deslocamento para as diferentes misturas, caracterizando o ensaio de compressão. Os deslocamentos foram medidos através do curso do travessão da máquina.

Figura 38: Curvas típicas de força x deslocamento obtidas do ensaio de compressão



Fonte: Próprio autor

Na Figura 38, observa-se que todas as misturas exibiram um comportamento quase frágil. As amostras CR20 apresentaram resistências à compressão maiores, entretanto a ruptura ocorreu de forma mais frágil que as demais.

As tensões máximas de compressão encontradas no presente trabalho foram maiores que os resultados encontrados por Sobrosa (2014), entende-se que o ganho

de resistência deve-se a inserção de fibras de aço, que atuam como uma ponte de transferência de tensões pelas fissuras.

A amostra CR10 chegou a uma tensão de compressão intermediária, maior que a tensão de CR30 e menor que a tensão de CR20, mas apresentou um ganho quanto à tenacidade, isto é, houve um maior consumo de energia após a fissuração do material.

A Figura 39 mostra as fotos dos corpos de prova rompidos.

Figura 39: Corpos de prova rompidos



Fonte: Próprio autor

4.3 Resistência mecânica à tração na flexão a três pontos

Os valores médios e os respectivos coeficientes de variação dos resultados do ensaio de resistência à flexão das composições cerâmicas investigadas, em função da substituição de sílica, estão apresentadas na Tabela 12.

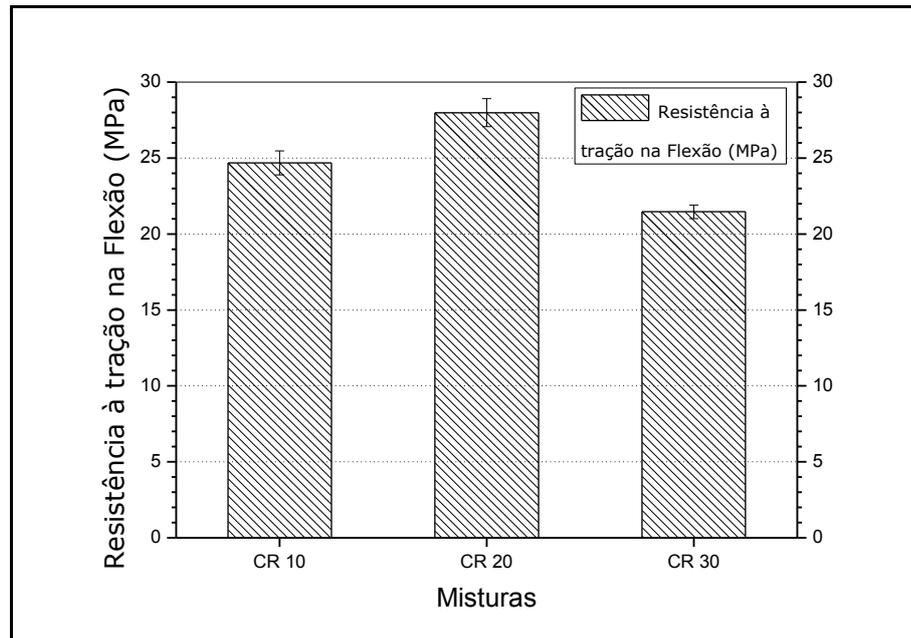
O ensaio de resistência à flexão a três pontos foi realizado em três corpos de prova para cada mistura.

Tabela 12: Resultados médios de resistência à flexão a três pontos

Amostras	Resistência à Flexão (MPa)	Coeficiente de variação (%)	Deslocamento de pico (mm)	Coeficiente de variação (%)
CR10	24,83	3,172	0,314	4,08
CR20	27,99	3,286	0,403	14,98
CR30	21,46	2,126	0,340	3,20

Fonte: Próprio autor

Figura 40: Variação da resistência à flexão em relação das misturas



Fonte: Próprio autor

Observa-se que as variações ocorridas no comportamento quanto à resistência à tração na flexão se mostram similares àquelas observadas nos resultados de resistência à compressão (Figura 40). Isto é, as amostras CR10 e CR20 continuaram com melhores desempenhos que as misturas CR30. Tal comportamento sugere que o teor de 20% de sílica juntamente com 1% de fibras de aço confere melhor distribuição de tensões na matriz cerâmica refratária.

Os CP's com misturas CR10 apresentaram redução de 12,72% na tensão média à flexão em relação às amostras CR20, enquanto a mistura CR30 reduziu 30,42% na resistência à tração na flexão também em relação a CR20.

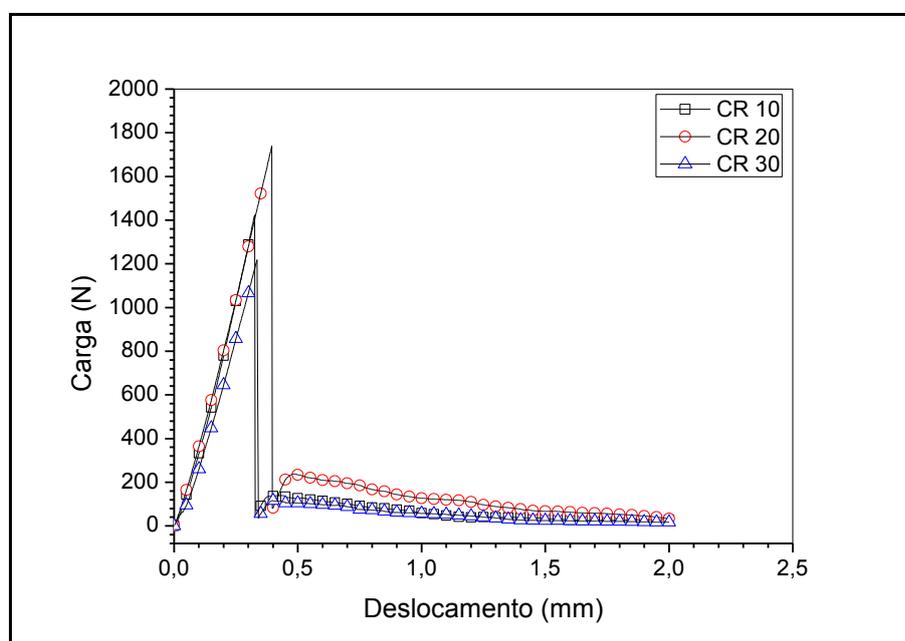
Conforme Yoshimura (2005), o maior empacotamento nos materiais cerâmicos refratários proporciona ganho em resistência mecânica, pois quanto maior o empacotamento, menor é a porosidade e a densidade. Entretanto, não foi o ocorrido nesta pesquisa. Sobrosa (2014) realizou uma simulação de empacotamento através do software MEC COPPE 1.0 e concluiu que o teor de substituição para a compacidade máxima é de aproximadamente 65% de sílica e 35% de argila.

Tal comportamento sugere que o teor de 20% de sílica confere maior resistência mecânica entre as misturas investigadas, levando a considerar que valores mais elevados (como 30%) ocorre a saturação de sílica. Interpreta-se que quanto maior é a proporção de sílica a partir de 20%, menor é o módulo de ruptura do material.

Menezes (2007) afirma que composições com excesso de sílica em relação à estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) forma a fase cristalina cristobalita, que desenvolve-se pela cristalização da sílica livre. Magliano e Pandolfeli (2010) explicam que em baixas temperaturas a formação da mulita ocorre de forma reduzida, sendo predominante a formação de cristobalita.

A Figura 41 mostra as curvas típicas de força *versus* deslocamento para as diferentes misturas, caracterizando o ensaio de flexão. Os deslocamentos foram medidos através do curso do travessão da máquina.

Figura 41: Curvas típicas de força x deslocamento obtidas do ensaio de flexão



Fonte: Próprio autor

Observa-se que as curvas de flexão para todos os casos ocorreram de forma quase frágil, pois, após a ruptura parcial, os CP's tiveram uma sobrevida devido a pequenas pontes de ligação das fibras de aço.

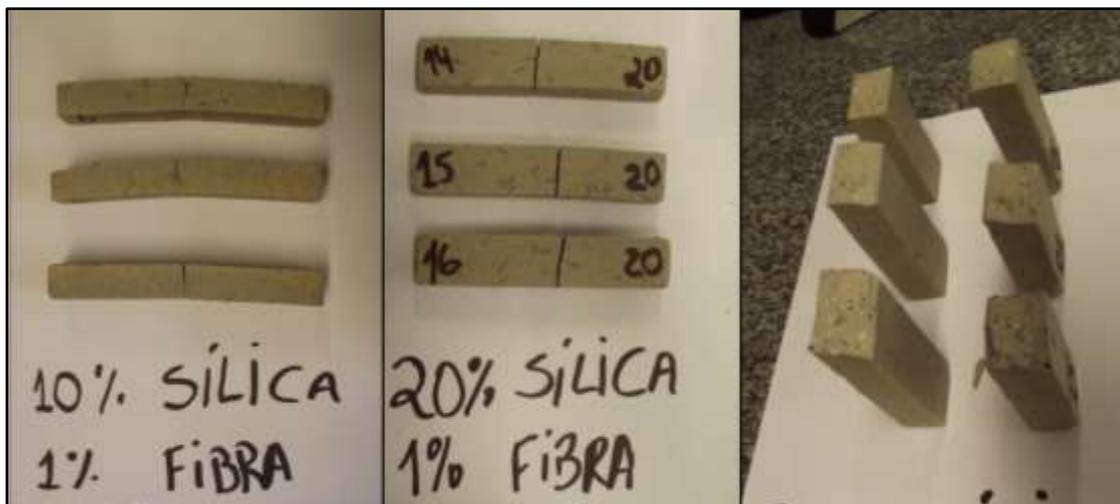
Percebe-se também que a amostra CR20 obteve a maior carga de ruptura e também o maior deslocamento.

Constatou-se que as curvas de sobrevida pós-ruptura parcial das amostras estão diretamente relacionadas com a quantidade de fibras de aço presentes na seção transversal de ruptura. Para realizar essa correlação, foi contado o número de fibras na seção transversal após o fim de cada ensaio. Neste caso, cada curva plotada na Figura 41 corresponde a uma curva típica de cada mistura. A amostra CR10 contém

21 fibras de aço na seção transversal e pico pós-ruptura de aproximadamente 140 N, a amostra CR20 contém 32 fibras de aço na seção transversal e pico pós-ruptura de aproximadamente 240 N e a amostra CR30 contém 16 fibras de aço na seção transversal e pico pós-ruptura de aproximadamente 120 N. Entende-se que quanto mais fibras de aço na seção transversal, maior é o pico pós-ruptura.

A Figura 42 mostra a foto dos corpos de prova rompidos.

Figura 42: Corpos de prova rompidos

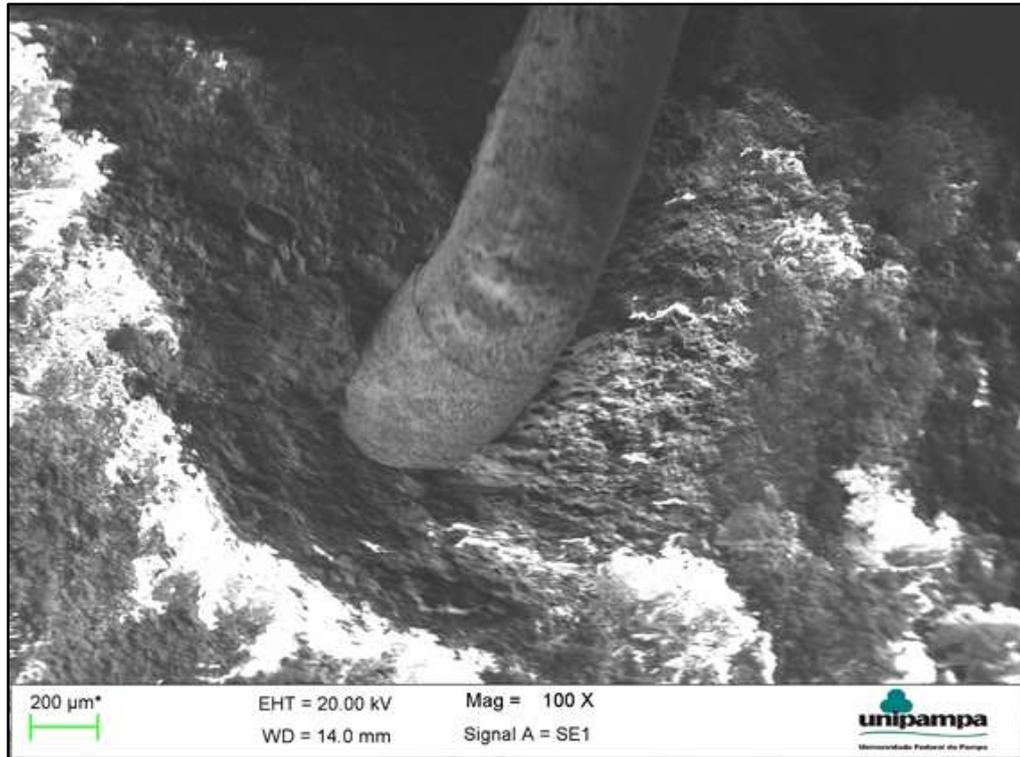


Fonte: Próprio autor

4.3.1 Análise microestrutural da superfície de fratura (MEV)

Fez-se a análise da superfície de fratura com o objetivo de averiguar a superfície formada e qualquer diferença expressiva entre as diferentes formulações adotadas. Seguem as Figuras 43 a 51 obtidas da superfície de fratura dos corpos-de-prova.

Figura 43: Microscopia por MEV da mistura CR10 com magnificação de 100x



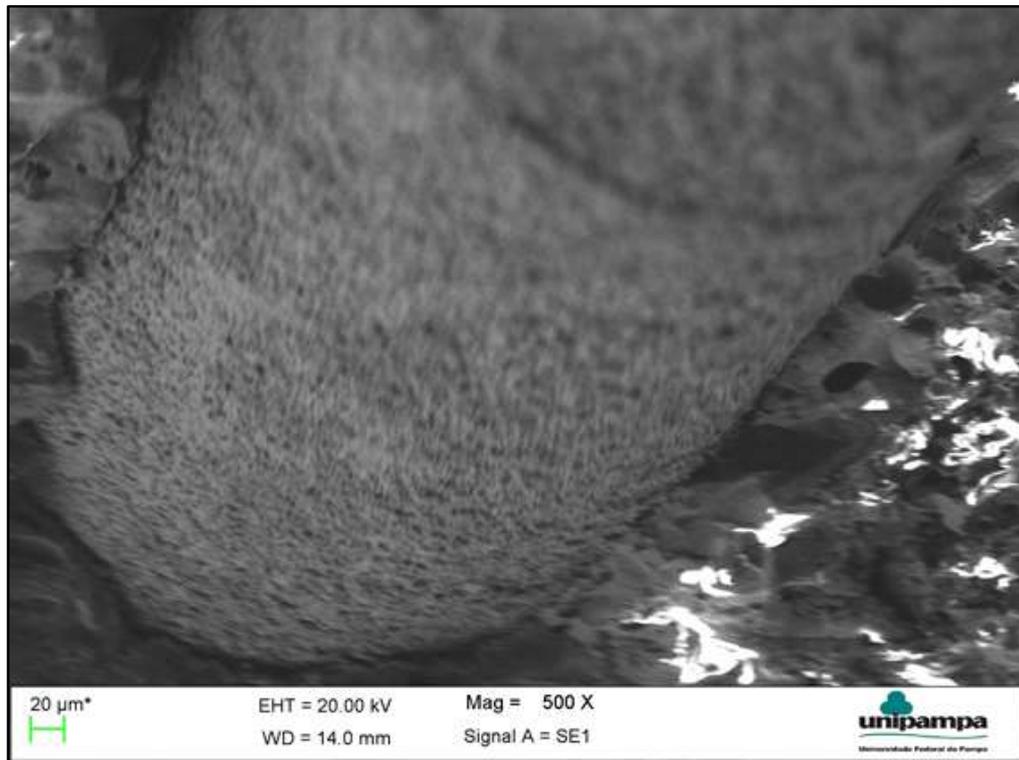
Fonte: Próprio autor

Figura 44: Microscopia por MEV da mistura CR10 com magnificação de 300x



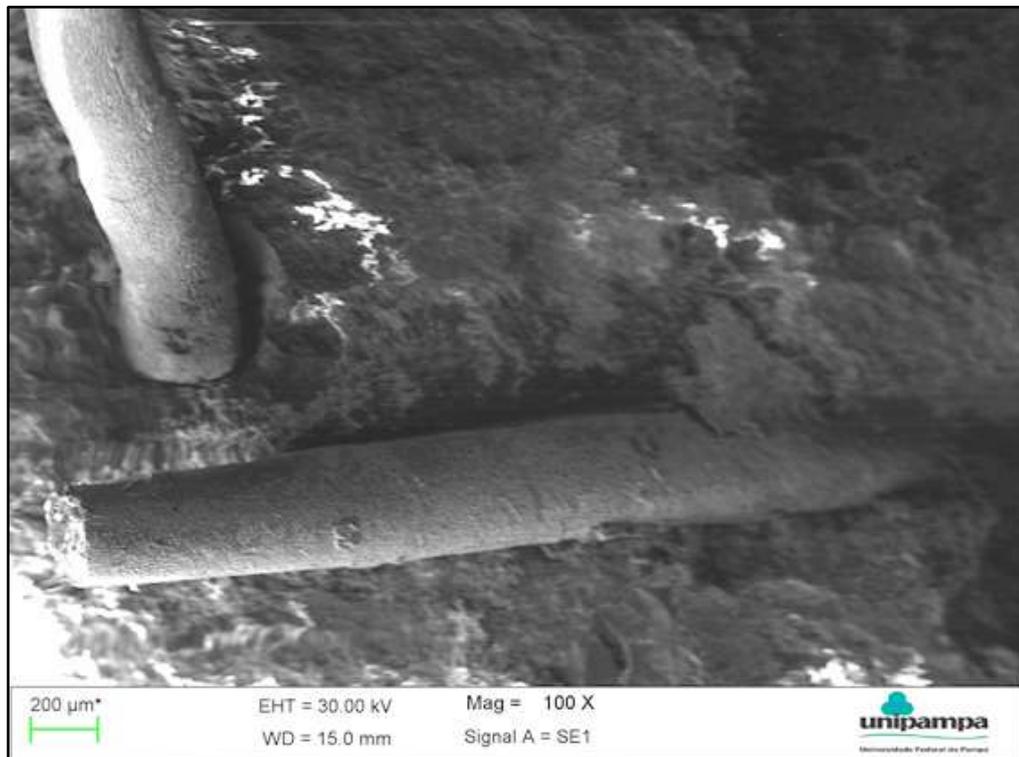
Fonte: Próprio autor

Figura 45: Microscopia por MEV da mistura CR10 com magnificação de 500x



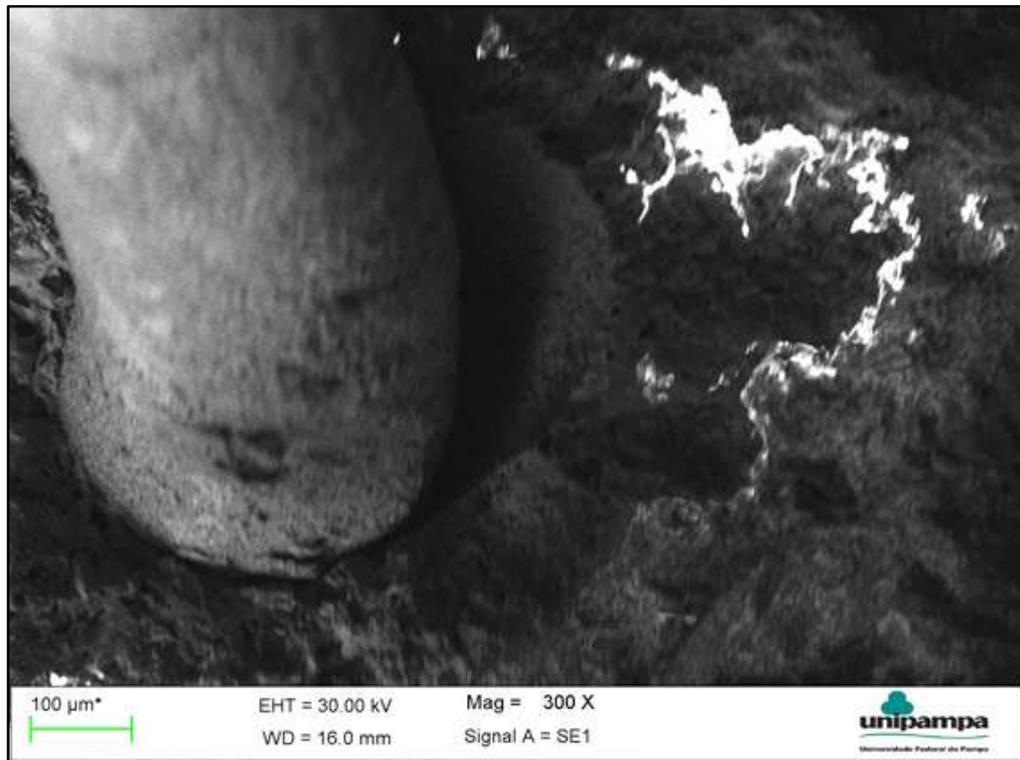
Fonte: Próprio autor

Figura 46: Microscopia por MEV da mistura CR20 com magnificação de 100x



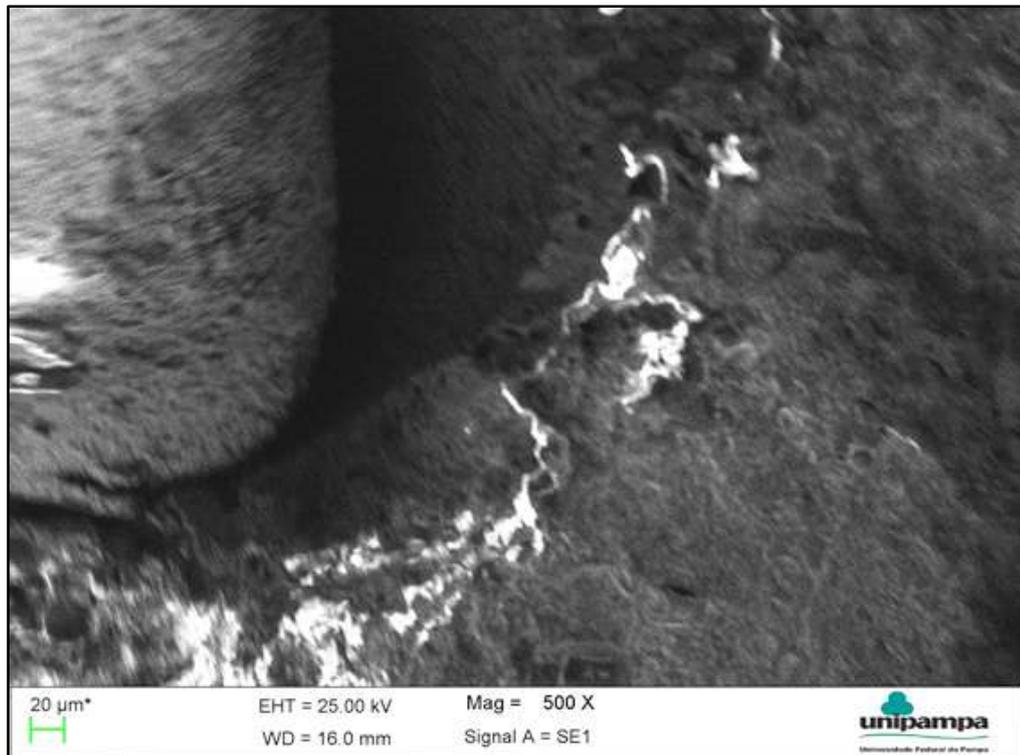
Fonte: Próprio autor

Figura 47: Microscopia por MEV da mistura CR20 com magnificação de 300x



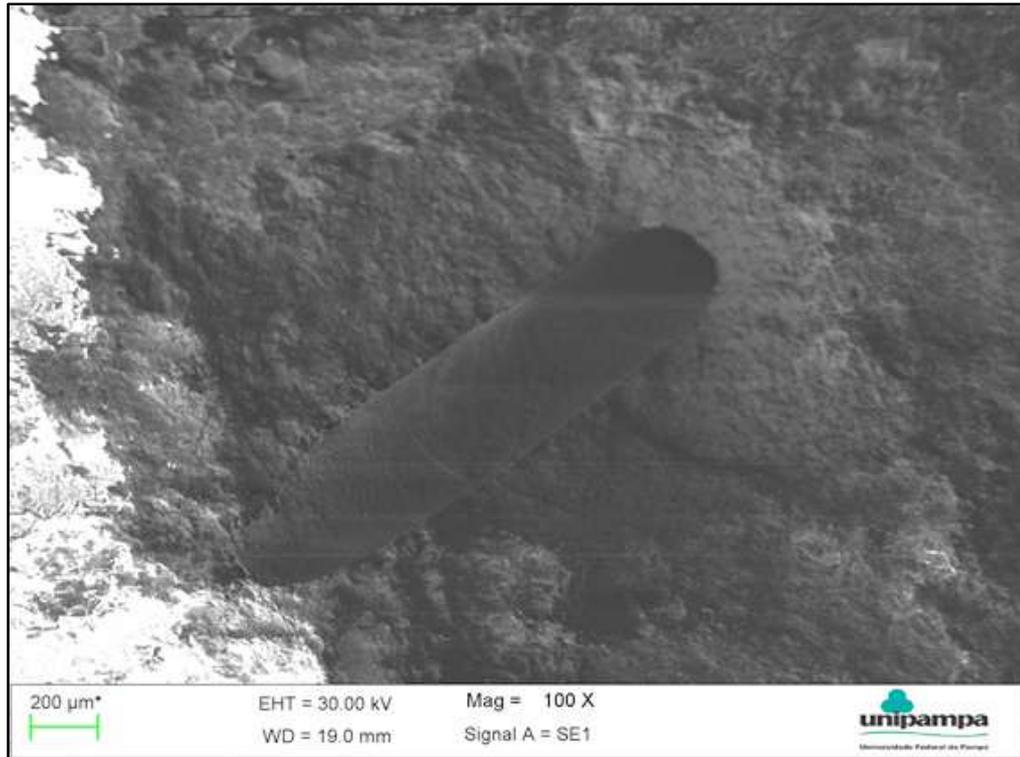
Fonte: Próprio autor

Figura 48: Microscopia por MEV da mistura CR20 com magnificação de 500x



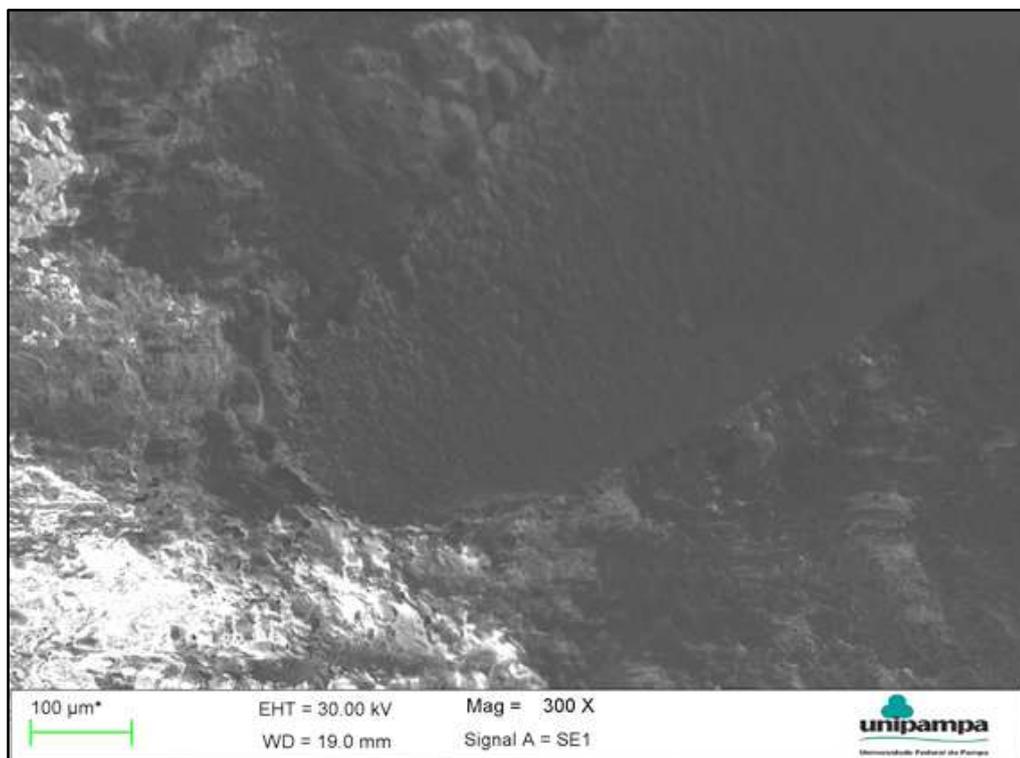
Fonte: Próprio autor

Figura 49: Microscopia por MEV da mistura CR30 com magnificação de 100x



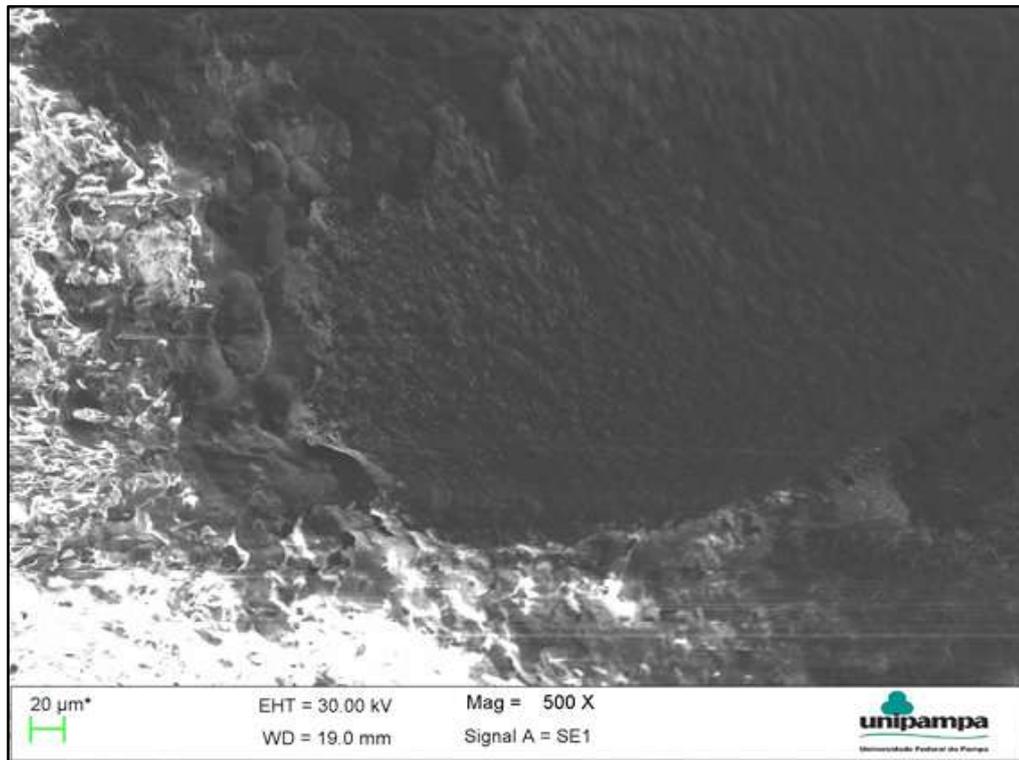
Fonte: Próprio autor

Figura 50: Microscopia por MEV da mistura CR30 com magnificação de 300x



Fonte: Próprio autor

Figura 51: Microscopia por MEV da mistura CR30 com magnificação de 500x



Fonte: Próprio autor

Através das imagens, nota-se que com o aumento do teor de sílica as superfícies apresentaram menos poros e menor textura. Em relação à porosidade, nota-se que o resultado do ensaio de porosidade veio ao encontro do analisado no MEV, ou seja, com o aumento da sílica houve a redução da porosidade. Supõe-se que isso ocorreu pelo melhor empacotamento da mistura.

As Figuras 49, 50 e 51 mostram a formação de uma massa densa, proveniente da fusão dos materiais, e com forte ligação entre as partículas, próprio de uma estrutura vítrea. As Figuras 43, 44, 45, 46, 47, e 48 mostraram maior quantidade de partículas não fundidas, isto indica que o material tem uma reserva para uma ampliação de temperatura, ressaltando a melhor característica dessas misturas como refratário.

Os poros das micrografias podem ser oriundos do processo de manufatura dos CP's, que ao ser prensado úmido acabam comprimindo gases no seu interior e estes expandem de volume durante o processo de sinterização. Os poros também podem ser gerados devido à formação de gases provenientes das reações químicas durante a queima.

Nas micrografias, observa-se que existe porosidade na interface fibra-matriz. Segundo Hablitzel *et al.* (2011), os poros próximos das fibras aumentam a energia necessária para que o material se fracture. Davis *et al.* (1993) comenta que a propagação das trincas inicia-se na superfície do material e é defletida ao se aproximar das fibras através da interface porosa. Interpreta-se que as fibras aumentam a energia necessária para a propagação das fissuras.

4.4 Tenacidade

São apresentados na Tabela 13 e 14 os resultados médios de tenacidade, adquiridos no ensaio de compressão e flexão, referentes a diversos valores de deslocamento:

- Ensaio de compressão: deslocamento de pico, 2 e 3 mm;
- Ensaio de flexão: deslocamento de pico; 0,5; 1,5 e 2 mm.

Tabela 13: Resultados médios da tenacidade à compressão

Misturas	Tenacidade (kJ/m ²)				
	Picos (mm)			Deslocamento (mm)	
	1,277	1,377	1,102	2	3
CR10	128,44	-	-	183,41	218,74
CR20	-	153,26	-	188,60	215,72
CR30	-	-	81,74	132,89	159,48

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 13 nota-se que a tenacidade para o deslocamento de 3 mm das misturas CR10 e CR20 são praticamente os mesmos valores, sendo o valor de tenacidade da mistura com 10% de sílica aproximadamente 1,4% maior que a tenacidade da mistura com 20% de sílica.

No entanto a mistura CR20 apresentou maior tenacidade para o deslocamento de pico e 2 mm. A tenacidade de pico variou de 81,74 kJ/m² na mistura CR30 para 153,26 kJ/m² na mistura CR20, incorporando um aumento de 87,48% na tenacidade à compressão no material com 20% de sílica.

Tabela 14: Resultados médios de tenacidade à flexão

Misturas	Tenacidade (kJ/m ²)					
	Picos (mm)			Deslocamento (mm)		
	0,314	0,403	0,340	0,5	1,5	2
CR10	0,44	-	-	0,49	0,66	0,71
CR20	-	0,68	-	0,71	0,90	0,93
CR30	-	-	0,40	0,43	0,60	0,63

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 14 nota-se que a tenacidade à flexão variou de 0,44 kJ/m² na mistura com 10% de sílica para 0,68 kJ/m² na amostra com 20% de sílica, ocorrendo um aumento de 54,54% na tenacidade do material. Para mistura com 30% de substituição, houve uma redução de 70%, comparando-se a mistura com 20% de sílica.

4.5 Resistência ao choque térmico

A partir dos resultados do ensaio de choque térmico, foi construída a Tabela 15, que relaciona a quantidade de ciclos de choque térmico suportados pelos CP's de cada material. Para cada mistura, foi anotado o ciclo em que o corpo-de-prova apresentou a primeira trinca (visível a olho nu) e o ciclo em que este veio a se romper.

Tabela 15: Resultado do ensaio de choque térmico

Misturas	Nº de ciclos em que surgiu a 1º trinca	Nº de ciclos em que ocorreu a ruptura total do CP	r.c.t
CR10			0,0968
CP 39	1	10	
CP40	1	9	
CP41	1	12	
CR20			0,1034
CP40	1	12	
CP41	1	8	

CP42	1	9
CR30		0,2000
CP25	1	4
CP35	1	5
CP36	1	6

Fonte: Próprio autor

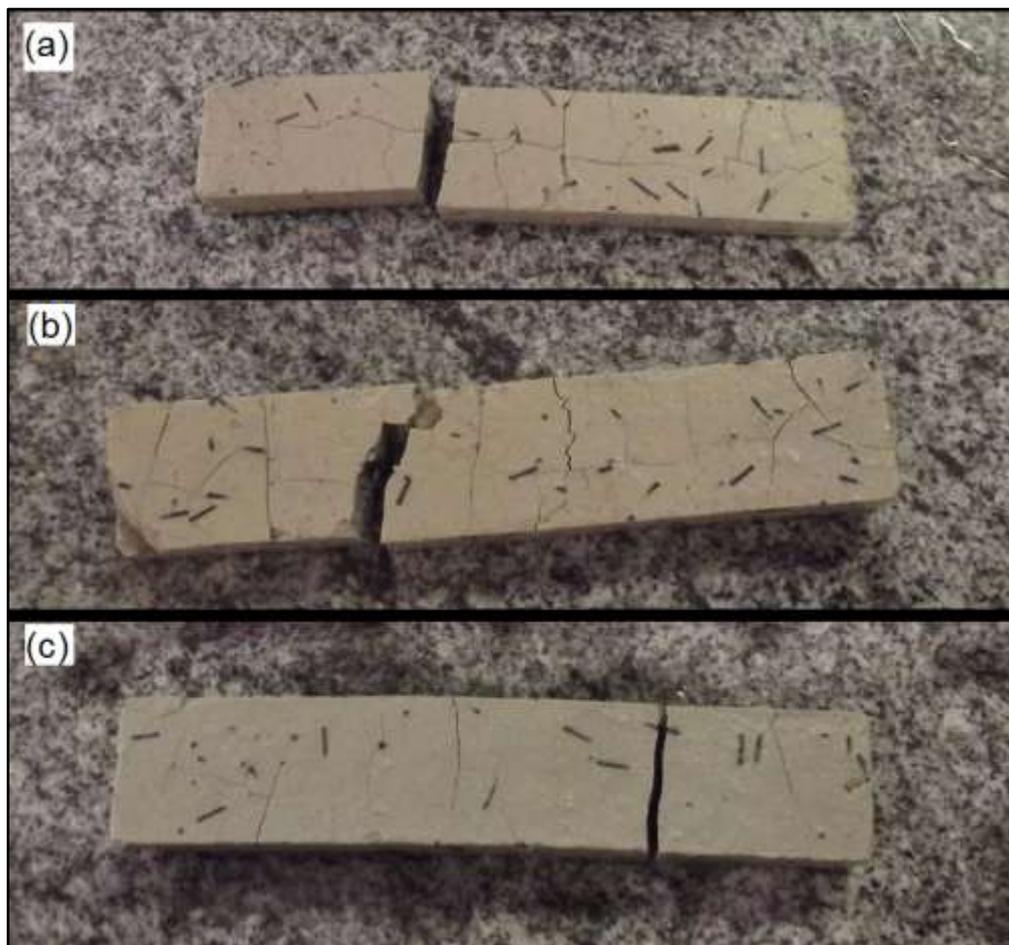
Após o primeiro ciclo de choque térmico das três amostras, foi constatado o aparecimento das primeiras trincas, este comportamento já era esperado, pois Poirier *et al.* (2009) relata em sua pesquisa que o primeiro dano no material é ocasionado pelo primeiro ciclo de choque térmico.

Através da Tabela 15, observa-se que o resultado dos ensaios realizados com as amostras contendo 10% de sílica apresentaram melhor desempenho frente ao choque térmico e as amostras com 30% de sílica uma ruptura mais brusca logo nos primeiros ciclos. Conforme foi aumentando o teor de sílica, o intervalo de ciclos entre a primeira trinca e a ruptura do material foi diminuindo, ou seja, a adição de sílica é inversamente proporcional à resistência ao choque térmico, devido, provavelmente a menor formação de mulita.

Nas amostras com 20% de sílica, houve queda em torno de 6,81% em relação à amostra CR10. Nas amostras com 30% de substituição de sílica, a queda da resistência ao choque térmico foi em torno de 106,61% também em relação a CR10.

A Figura 52 mostra as fissuras obtidas nas amostras após a ruptura, optou-se por mostrar as fotos dos CP's de cada mistura que aguentaram mais ciclos de choque térmico, para manter uma conformidade na comparação. Mistura CR10 com 12 ciclos, CR20 com 12 ciclos e a CR30 com 6 ciclos.

Figura 52: Fissuras nos CP's para cada mistura, (a) mistura CR10, (b) mistura CR20 e (c) mistura CR30



Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 52 que os CP's da mistura com 30% de substituição de argila por sílica rompem de forma mais brusca e não apresentam muitas trincas, se comparado com as demais misturas. Isto representa maior fragilidade e menor resistência ao choque térmico para esta mistura.

Na Figura 52, também observa-se que a quantidade de fissuras presentes na mistura CR10 é praticamente a mesma quantidade das fissuras presentes na mistura CR20. O fato importante a se analisar sobre este aspecto é a maior abertura das trincas presentes na mistura CR20, constatando que o material com 20% de sílica apresenta menor resistência ao choque térmico. Acredita-se que o material não se rompeu anteriormente pela ação das fibras.

Isto justifica-se porque na pesquisa de Sobrosa (2014) os resultados da composição de 20% romperam mais bruscamente, sem apresentar fissuras prévias. Assim, fica comprovado que as fibras aumentam a resistência ao choque térmico.

Outro aspecto importante a salientar é a forma que as fibras se romperam, a Figura 53 mostra que as fibras se rompem rentes à seção transversal da fratura.

Sugere-se que isto acontece pela ação do calor, pois no momento em que se abrem as fissuras, as fibras entram em contato direto com o calor e depois colapsam com os ciclos de choque térmico.

Figura 53: Seção de ruptura dos CP's ensaiados por choque térmico



Fonte: Próprio autor

5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram ser perfeitamente possível a fabricação por prensagem dos materiais cerâmicos refratários, haja vista que este método, juntamente com a inserção de fibras, melhoraram as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais estudados, quando comparados diretamente com os resultados de Sobrosa (2014).

Como principais resultados, ficou comprovado que:

1 – Foi utilizada uma elevada temperatura de sinterização, supondo-se que a porosidade chegaria a um valor próximo a zero, porém, não foi o resultado verificado no ensaio de porosidade. Entende-se que a utilização de maior pressão de compactação pode diminuir os valores de porosidade e conseqüentemente os valores de absorção de água.

2 – Constatou-se que o acréscimo do teor de substituição da argila refratária por sílica aumenta a retração linear dos CP's. Isso pode comprometer a viabilidade do material.

3 – As adições de fibras de aço em teor de 1% em volume atribuíram maior ductilidade ao material, levando-se em conta que materiais cerâmicos refratários apresentam curvas tipicamente frágeis.

4 – Observa-se que misturas com 10% e 20% de sílica obtiveram um melhor desempenho mecânico que a mistura com 30% de sílica. Sugere-se que o resultado inferior das amostras CR30 sejam provocados pela carência de alumina para o desenvolvimento da fase cristalina mulita.

5 – Para a mistura com 20% de substituição, encontrou-se maior tenacidade à compressão e flexão.

6 – Os materiais cerâmicos produzidos apresentam melhores propriedades mecânicas do que as encontradas por Sobrosa (2014), que utilizou os seguintes teores de sílica, 5%, 10% e 20%, sem adição de fibras de aço.

7 – Empiricamente, pode-se constatar que as substituições de sílica da casca do arroz em combinação com as fibras de aço podem ser utilizadas como componente para produção de cerâmica refratária.

8 – Para substituições maiores que 30% de sílica na argila refratária pode comprometer a utilização do material como refratário.

9 – Fica reconhecido que dentre os refratários obtidos, os que alcançaram melhor desempenho mecânico foram os das amostras CR20. No entanto, esta pesquisa avalia o material para aplicações refratárias e, com isto, levam-se em conta os resultados obtidos com o ensaio de choque térmico. Neste quesito, a mistura que obteve melhor desempenho foi a CR10.

10 – Pode-se concluir que a inserção de fibras de aço auxiliou para o melhor desempenho ao choque térmico.

11 – As misturas com substituição de 10% e 20% de sílica apresentaram valores de resistência ao choque térmico bastante próximos, entretanto, a mistura CR20 apresentou melhores desempenhos quanto à resistência mecânica, por esse motivo, a mistura CR20 é considerada como sendo a de melhores propriedades mecânicas e termomecânicas.

12 – Por fim, constata-se a viabilidade da aplicação da sílica produzida pela empresa Pilleco Nobre para a produção de materiais cerâmicos refratários.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros sugere-se:

- ✓ Estudar a adição de sílica em outros tipos de argila, preferencialmente em argilas com maior teor de alumina;
- ✓ Testar outros parâmetros de processo, como, pressão de compactação da prensagem, temperatura e tempo de queima, tendo como objetivo a redução de custo de produção;
- ✓ Avaliar o potencial de utilização de outros resíduos em substituição da argila natural agregando desta forma, maior valor a pesquisa;
- ✓ Utilizar maior teor de fibras de aço na mistura para produção de cerâmicas refratárias, tendo como objetivo o aumento da ductilidade do material.
- ✓ Realizar ensaios como, condutividade térmica e dilatação térmica para avaliar com maior amplitude o emprego do material como refratário.
- ✓ Estudar as propriedades mecânicas sob temperaturas.

REFERÊNCIAS

AGOPYAN, V. **Materiais Reforçados com Fibras para a Construção Civil nos Países em Desenvolvimento: uso de fibras vegetais**. 1991. 99 p. Tese de Livre-docência - Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

ALBERO, J. L. A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: A compactação. **Cerâmica Industrial**, São Carlos –SP, v. 5, n. 6, nov./dez. 2000a.

ALBERO, J. L. A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, São Carlos –SP, v. 5, n. 5, set./out. 2000b.

Amorós, J. L. *et al.* **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Asociación de Investigación Cerámica, Universitat de València, 1991.

ANFACER – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/site/>>. Acesso em: 18 Jun. 2014.

ASKELAND, D. R. **The science and engineering of materials**. 2a. ed. London. Chapman & Hall, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). **Informações Técnicas**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4>>. Acessado em: 12 Ago. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. 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 10237**: Materiais refratários – classificação. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13185**: Material refratário denso – Determinação da resistência à erosão a temperatura ambiente: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13201**: Material refratário conformado – Determinação do escoamento. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13202**: Materiais refratários – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Rio de Janeiro, 1997.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6946**: Material refratário – Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não conformados. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7182**: Solo – Ensaio de compactação. Rio de Janeiro, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9642**: Materiais refratários - Determinação da resistência à flexão a quente. Rio de Janeiro, 2012.

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

BARBOSA, M. B. **Utilização de resíduos de cinza de casca de arroz e borracha de pneus em concreto de alto desempenho**. 2006. 147 p. Dissertação Mestrado – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2006.

- BENINI, K. C. C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/ Fibra da casca do coco verde**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) –Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, São Paulo, 2011.
- BRITO, F. V. **Processamento de cerâmicas porosas à base de sílica visando aplicações na indústria do petróleo**. 2005. 158 p. Dissertação (Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. RJ. 2005.
- BUI, D. D., HU, J., STROEVEN, P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. **Cement e Concrete Composites**, v. 27, n. 3, p. 357- 366. 2005.
- CALLISTER, Jr., WILLIAM, D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro. Ed LTC, 2002.
- CALLISTER, Jr., WILLIAM, D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro: Ed LTC, 2006.
- 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.
- CECCAROLI B., LOHNE, O. "**Solar-grade Silicon Feedstock**," in **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Ed: A. Luque and S. Hegedus. Hoboken, Nova Jérsei. 2003.
- CHANDRASEKHAR, S. *et al.* Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk – an overview. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3159-3168, 2003.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira**. 2013. Disponível em:
<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_09_10_16_05_53_boletim_portugues_setembro_2013.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2014.

- CORDEIRO, G. C. **Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Minerai s em Concreto**. 2006. 445 p. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Departamento de Engenharia Civil. Rio de Janeiro/RJ, 2006.
- COSTENARO, F. L. **Desenvolvimento de concreto de alto desempenho com adições de e sílica de casca de arroz**. 2003. 151p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- DA LUZ, A. B., LINS, F. A. **Rochas & Minerai s Industriai s - Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.
- DA SILVA, H. P. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro**. 2010. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.
- DAFICO, D. A. **Estudo da dosagem de concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca do arroz**. 2001. 191p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.
- DAVIS, J. B.; LÖFVANDER, J. P. A.; EVANS, A. G.; BISCHOFF, E.; EMILIANI, M. L. Fiber coating concepts for brittle-matrix composites. **Jornal of the American Ceramic Society**. v. 76, n. 5, p .1249-1257, 1993.
- DELLA, V, P. KÜHN, I. HORTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-industriai s: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**. V. 10, n. 2 – Março/Abril, 2005.
- DELLA, V. P. **Processamento e Caracterização de Sílica Ativa Obtida a partir de Cinza de Casca de Arroz**. 2001. 70p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- DELLA, V. P., KÜHN, I., HORTZA, D. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. Florianópolis, v. 24, n. 6, p. 778 -782, maio. 2001.

- DUARTE, A. K. **Encapsulamento Cerâmico de Resíduos de Materiais Refratários**. 2005. 244p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- FIGUEIREDO, A. D. **Concreto com fibras**. In: Isaia, Geraldo Cechella. (Org.) Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações. São Paulo: IBRACON, 2005. V.2, Capítulo 39, p.1195-1225. 2005.
- FOLETTTO, E, L *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca do arroz. **Química Nova**, Santa Maria, v. 28, n. 6, p. 1050-1060, 2005.
- FONSECA, M. R. G. **Isolantes térmicos fabricados a partir da cinza da casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura**. 1999. 120p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-graduação em Engenharia de Minas, metalurgia e de materiais, Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1999, 120p.
- FONTAN, O. J. **Aplicação de tramas de fibras de pupunheira (Bactris Gasipaes, H.B.K) em compósitos híbridos com fibra de vidro em matriz de resina poliéster insaturado**. 2009. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, Santa Catarina, 2009.
- HABLITZEL, D. E.; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. Interface fracas em compósitos de matriz cerâmica de alumina/alumina. **Revista Matéria (Rio J.)**. v. 16, n. 3, p. 788-794, 2011.
- IRGA – Instituto Riograndense do Arroz. **Produtividades municipais – safra 2012/13**. 2013. Disponível em:
<http://www.irga.rs.gov.br/upload/20130807102620safra_2012_13_rs_municipal.pdf
>. Acesso em: 2 jun. 2014.
- KLITZKE, W. **Utilização de lodo primário de indústria de papel na produção de cerâmica vermelha**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná – Pós Graduação em Engenharia – PIPE, Curitiba, 2011.
- LUZ, A. B. da, BALTAR, C. A. M., Barita. In: LINS, F. F., DA LUZ, A. B., **Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 263 – 278, 2005.

MAGLIANO, M. V. M. PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368-375, 2010.

MARTINEZ, R. G. *et al.* Placa de argamassa composta com casca de arroz para painéis de fechamento vertical em habitações populares. In: I SEMINÁRIO MATO-GROSSENSE DE HABITAÇÃO DE INTERESSE SOCIAL. **Anais...** Cuiabá – MT, 2005. P. 509 – 524.

MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA.** 2010. 166p. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília. Brasília. DF. 2010.

MEIRA, L. R. **Propriedades mecânicas e retração do concreto com adição de cinza de casca de arroz natural, sem beneficiamento de moagem.** 2009. 116 p. Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MENDES, T. C. **Estudo de viabilidade da incorporação do lodo de pintura proveniente da estação de tratamento da indústria automobilística para produção de cerâmica estrutural.** 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química, Florianópolis, 2008.

MENEZES, R. R. *et al.* Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos múltiplos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 388-395, 2007.

METHA, P.K., Properties of blended cements made from rice husk ash. **ACI Journal**. V. 74, p. 440-442. Set. 1977.

MILANI, A. P. S. **Avaliação física, mecânica e térmica do material solo cimento-cinza de casca de arroz e seu desempenho como parede monolítica.** 2008. 195 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

MOTA, R. C. **influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio.** 2010. 122 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

NASCIMENTO, Z. D. **Efeito do Cálcio no Desgaste das Placas Refratárias de Válvula Gaveta de Distribuidor no Processo de Lingotamento Contínuo.**

Dissertação (Mestrado do curso de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT) – Rede Temática em Engenharia de Materiais da UFOP, CETEC e UEMG. Ouro Preto / MG. 2007.

PASA, V. F. **Análise do Comportamento de Estruturas de Concreto Reforçado com Fibras de Aço via Método dos Elementos Finitos.** 2007. 158f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2007.

PEDROZO, É, C. **Estudo da utilização de cinza da casca de arroz residual em concretos estruturais: uma análise da durabilidade aos cloretos.** 2008. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

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

POIRIER, J.; BOUCHETOU, M. L.; COLOMBEL, L.; HUBERT, P. Andalusite: An Attractive Raw Material for its Excellent Thermal Shock Resistance. **Refractories Worldforum**, v.1, n.1, p.93-102, 2009.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre – RS, 2006.

PRAXEDES, P. B. **Aplicação da borra da tinta automotiva na produção de cerâmica branca refratária.** 2013. 95p. Dissertação Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curitiba, 2013.

QUINTELA, M. A. *et al.* **Análise da Resistência ao Choque Térmico de Refratários Contendo Carbono**, São Paulo, v. 47, n. 304, p 174 - 179, Oct./Nov./Dec. 2001.

RAAD, H.J. **Influência das Condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminosos**. 2008. 151 p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

RÊGO, J. H. S. **Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de Arroz Produzida sem Controle de Temperatura como Adição Mineral ao Cimento**. 2001. 200 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Curso de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

SANTOS, S. **Estudo da Viabilidade de utilização de Cinza de Casca de Arroz Residual em Argamassas e Concretos**. 1997. 111p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

SENSALE, G. R. B. **Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com cinza de casca de arroz**. 2000. 181p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

SILVA, E. J. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil**. 2009. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, SP, 2009.

SOBROSA, F. **Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários com adição de sílica residual proveniente da queima da casca de arroz**. 2014. 114p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pampa, Alegrete, RS, 2014.

SOUZA, J. **Estudo da durabilidade de argamassas utilizando cinzas e casca de arroz**. 2008. 161 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

SOUZA, M. F. *et al.* Rice Hull-Derived Silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. **Material Research**, v.3, n.2, p. 25-30, 2000.

TASHIMA, M. M. **Cinza da casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. 2006. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2006.

TAZALY, Z. **Punching shear capacity of fibre reinforced concrete slabs with conventional reinforcement**. 2011. 104 p. Dissertação (Mestrado) – Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, 2011.

TIBONI, R. **A utilização de cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland**. 2007. 139 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

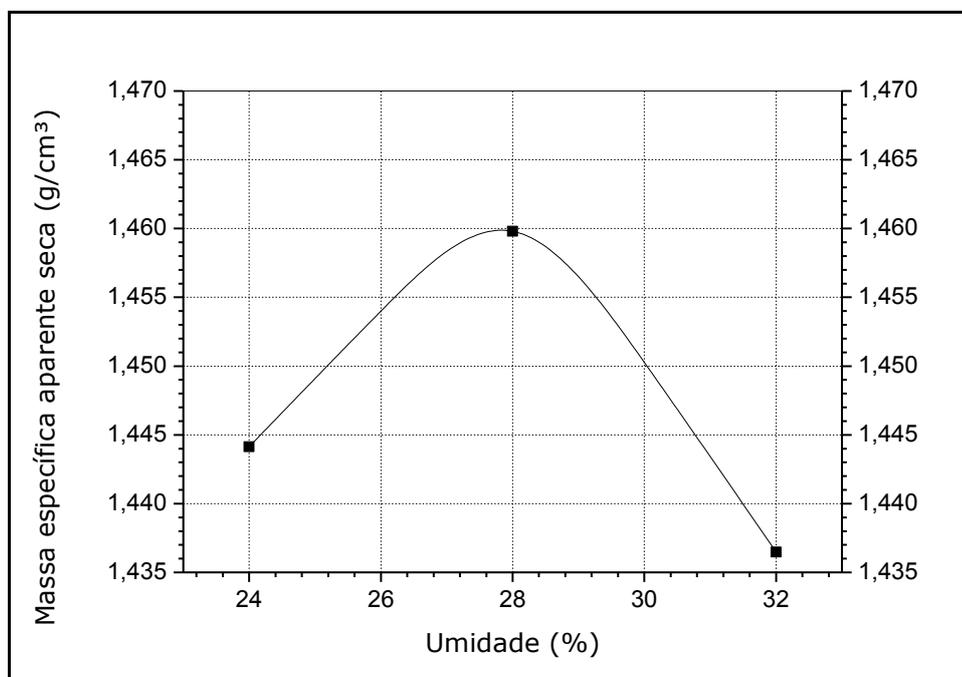
USDA – United States Department of Agriculture. **World Agricultural Production**. 2013. Disponível em: < <http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>>. Acesso em: 15 abril. 2014.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; DE CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, São Paulo – SP, v. 51, n. 319, jul/set. 2005.

APÊNDICE I – RESULTADOS ENSAIO DE PROCTOR

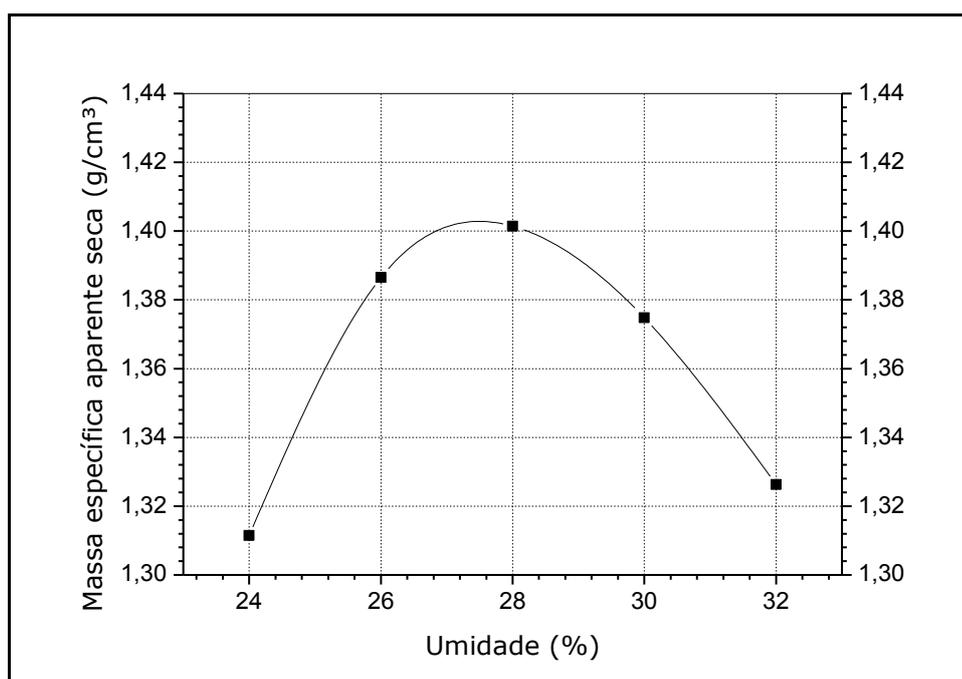
Neste apêndice estão os gráficos da curva de compactação para cada mistura.

Figura 54: Curva de compactação 10% em volume de sílica



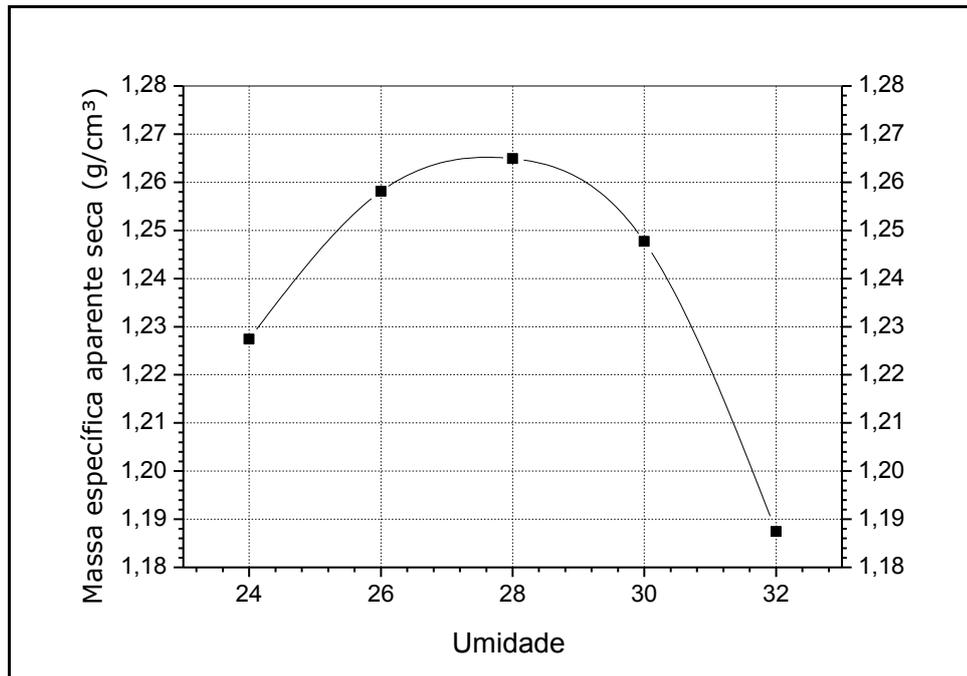
Fonte: Próprio autor

Figura 55: Curva de compactação 20% em volume de sílica



Fonte: Próprio autor

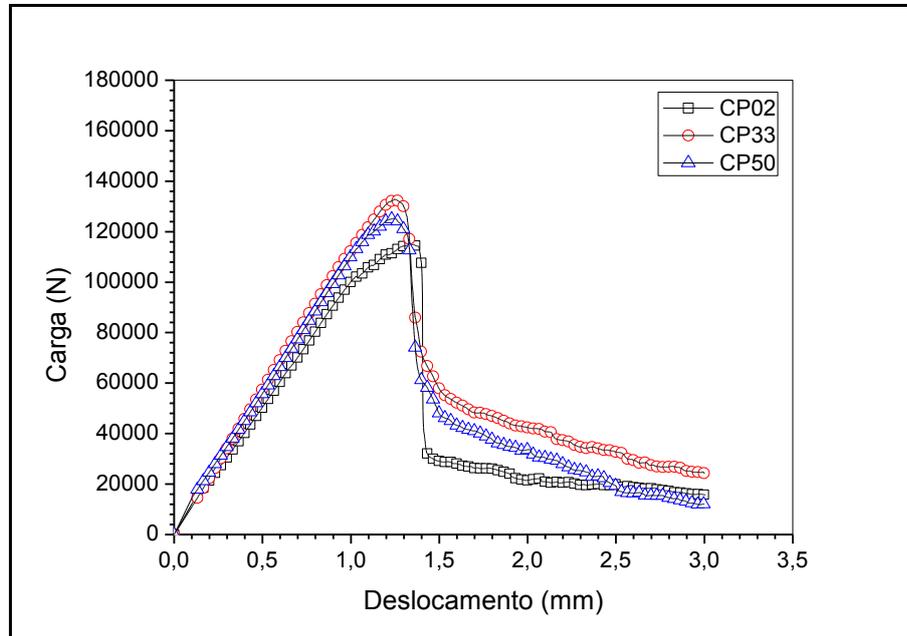
Figura 56: Curva de compactação 30% em volume de sílica



Fonte: Próprio autor

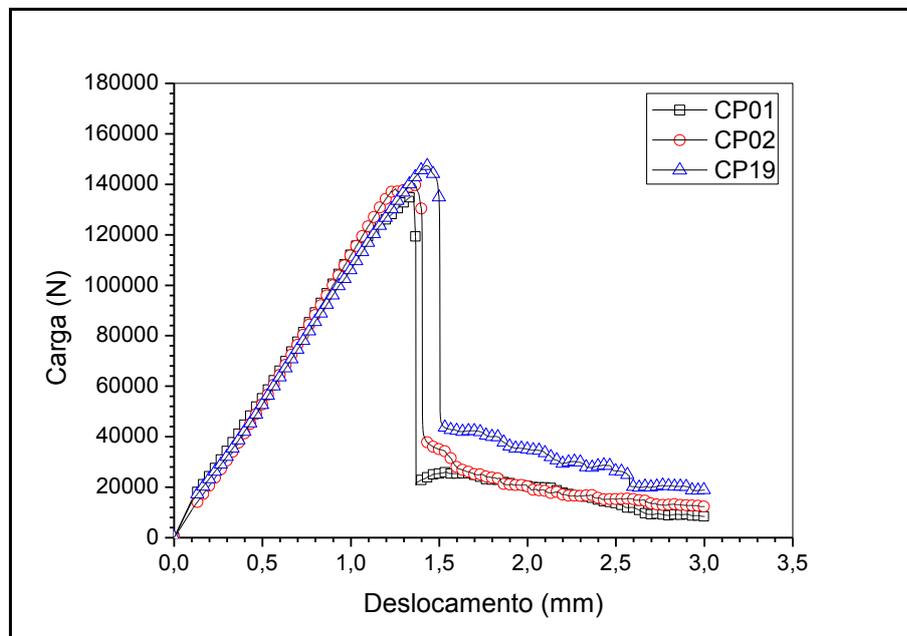
APÊNDICE II – CURVAS FORÇA VERSUS DESLOCAMENTO DO ENSAIO DE COMPRESSÃO

Figura 57: Gráficos obtidos do ensaio de compressão para mistura CR10



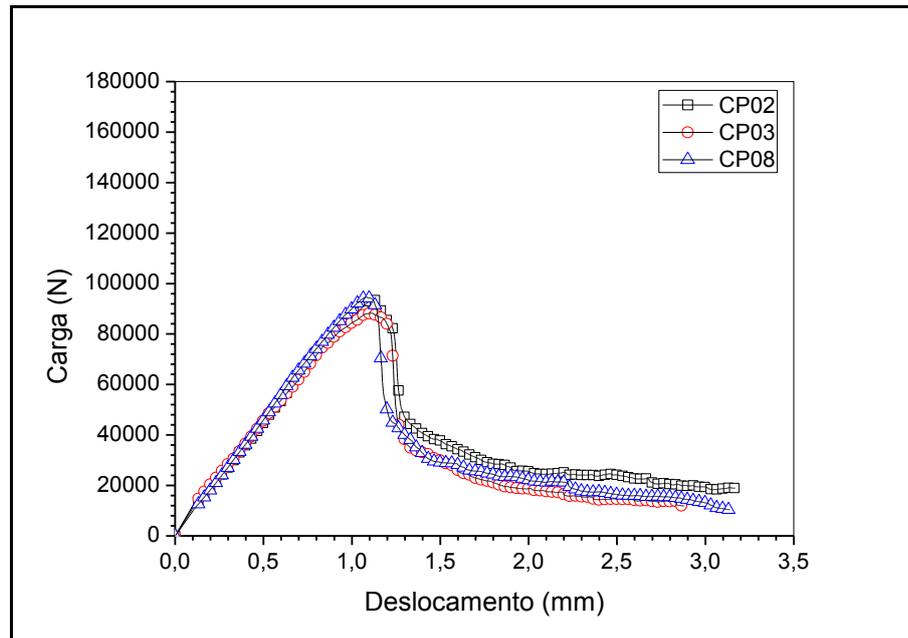
Fonte: Próprio autor

Figura 58: Gráficos obtidos do ensaio de compressão para mistura CR20



Fonte: Próprio autor

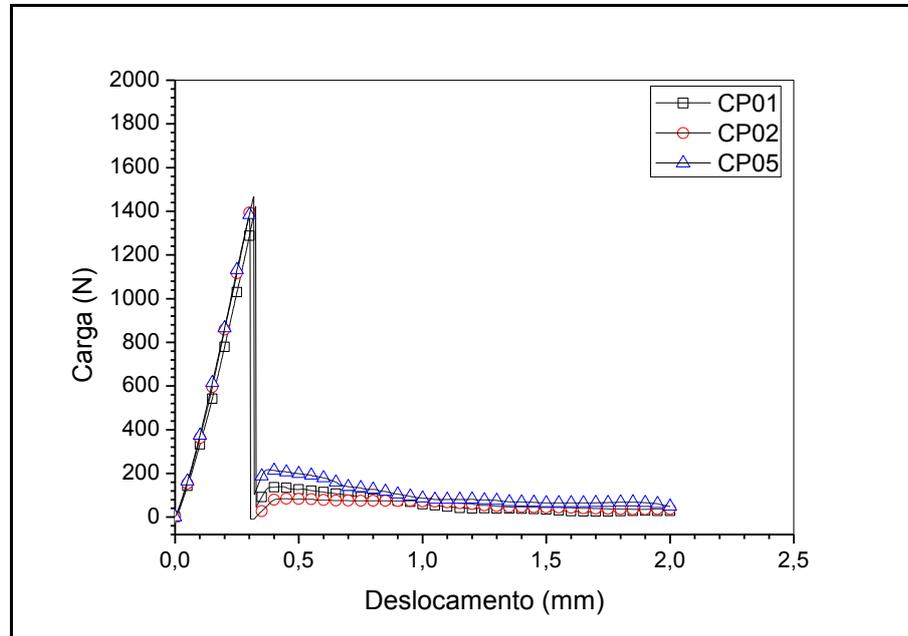
Figura 59: Gráficos obtidos do ensaio de compressão para mistura CR30



Fonte: Próprio autor

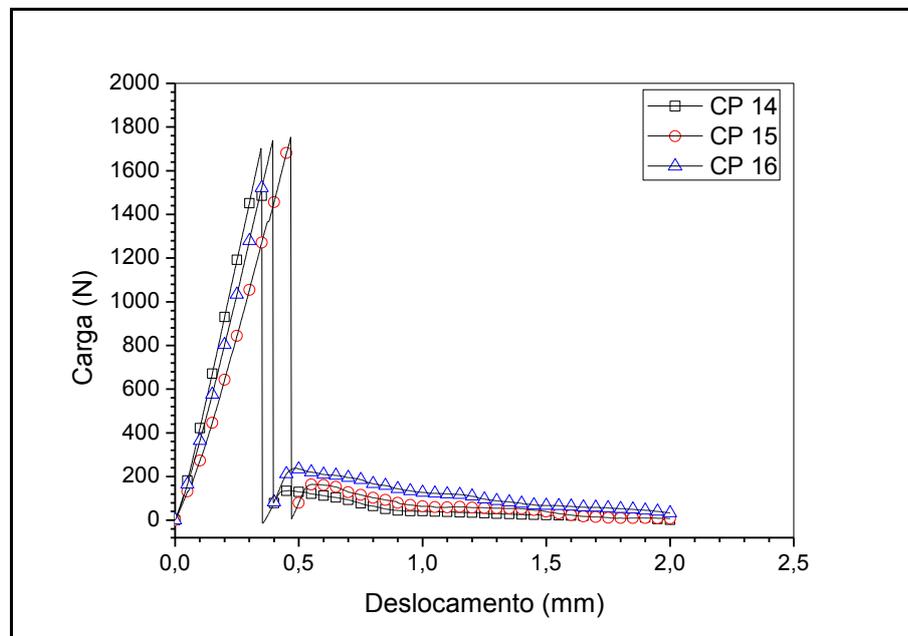
APÊNDICE III – CURVAS FORÇA VERSUS DESLOCAMENTO DO ENSAIO DE FLEXÃO

Figura 60: Gráficos obtidos do ensaio de flexão para mistura CR10



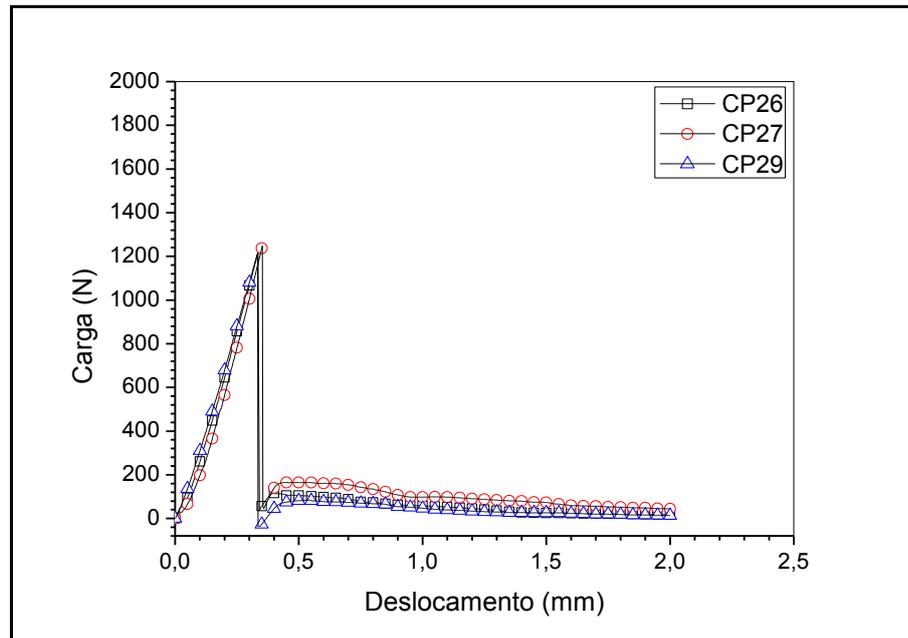
Fonte: Próprio autor

Figura 61: Gráficos obtidos do ensaio de flexão para mistura CR20



Fonte: Próprio autor

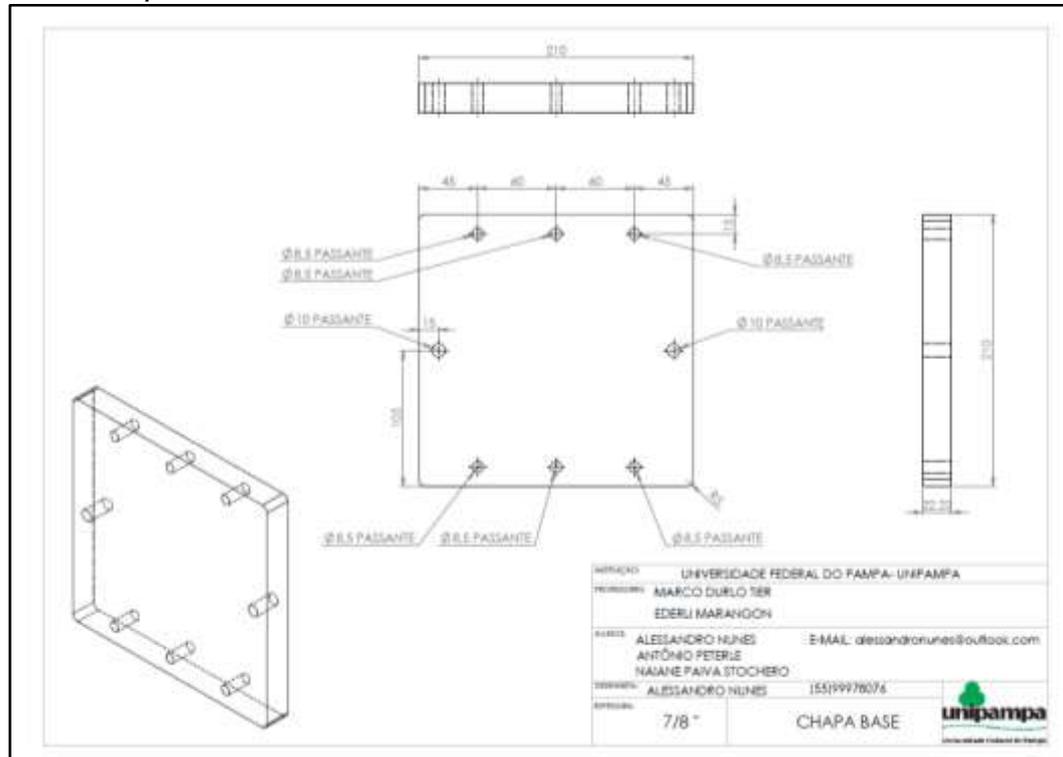
Figura 62: Gráficos obtidos do ensaio de flexão para mistura CR30



Fonte: Próprio autor

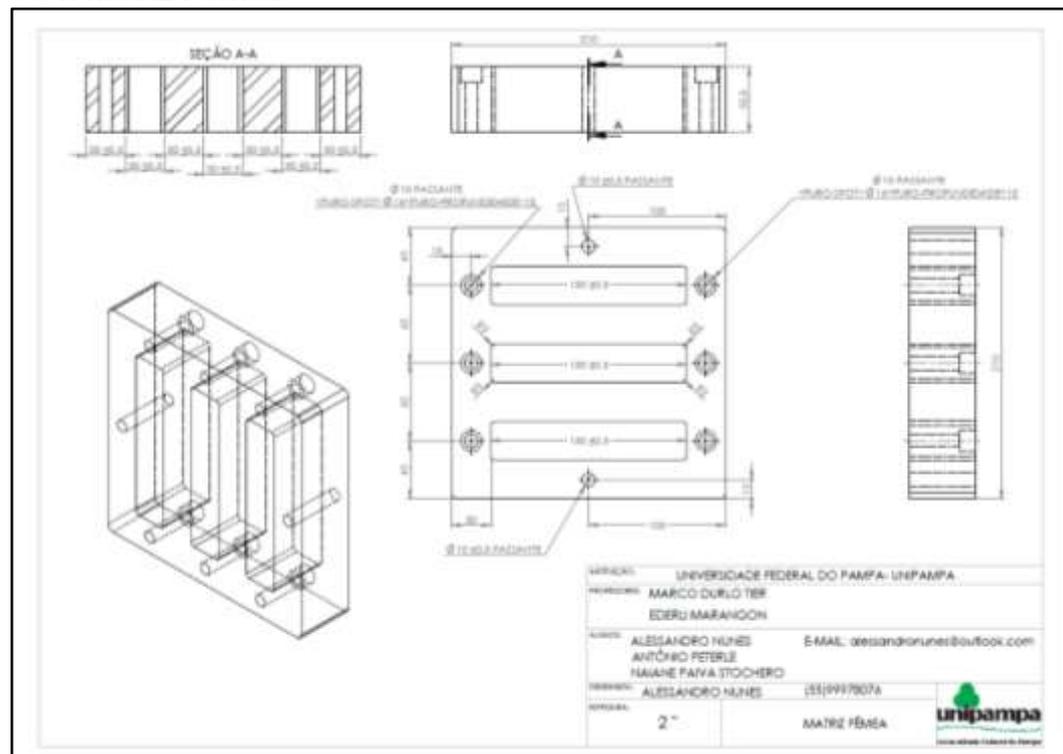
APÊNDICE IV – DESENHOS DA MATRIZ DE AÇO, UTILIZADA PARA A MOLDAGEM DOS CP'S

Figura 63: Chapa base



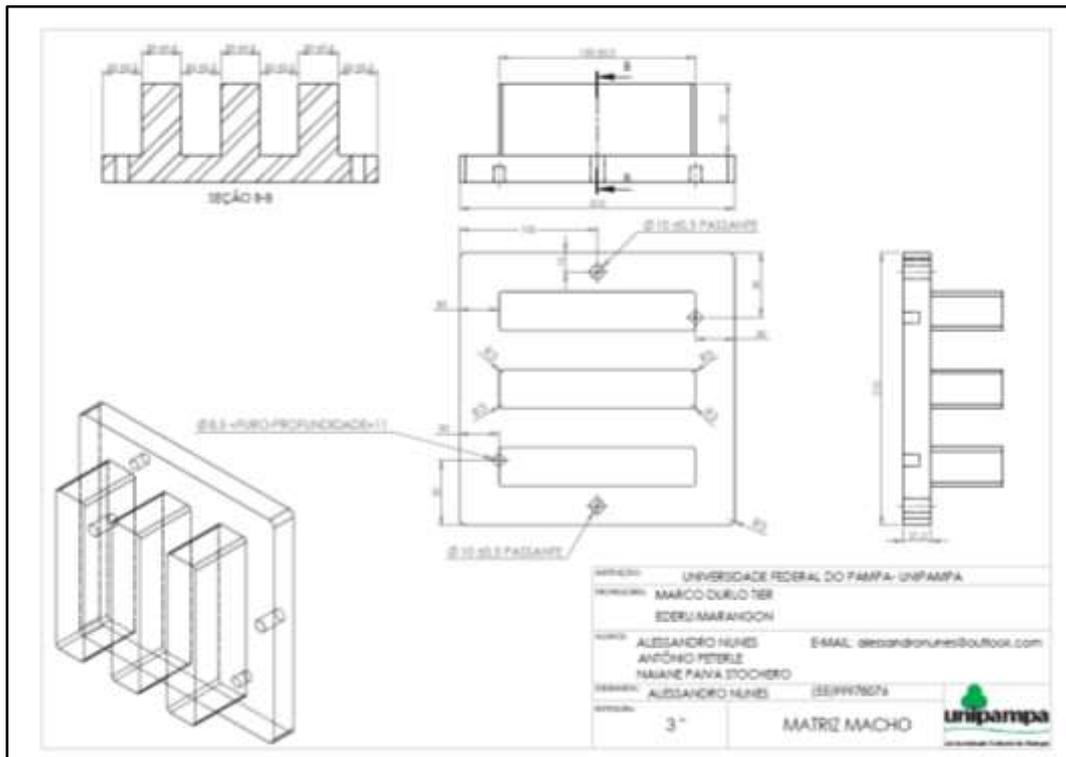
Fonte: Próprio autor

Figura 64: Matriz Fêmea



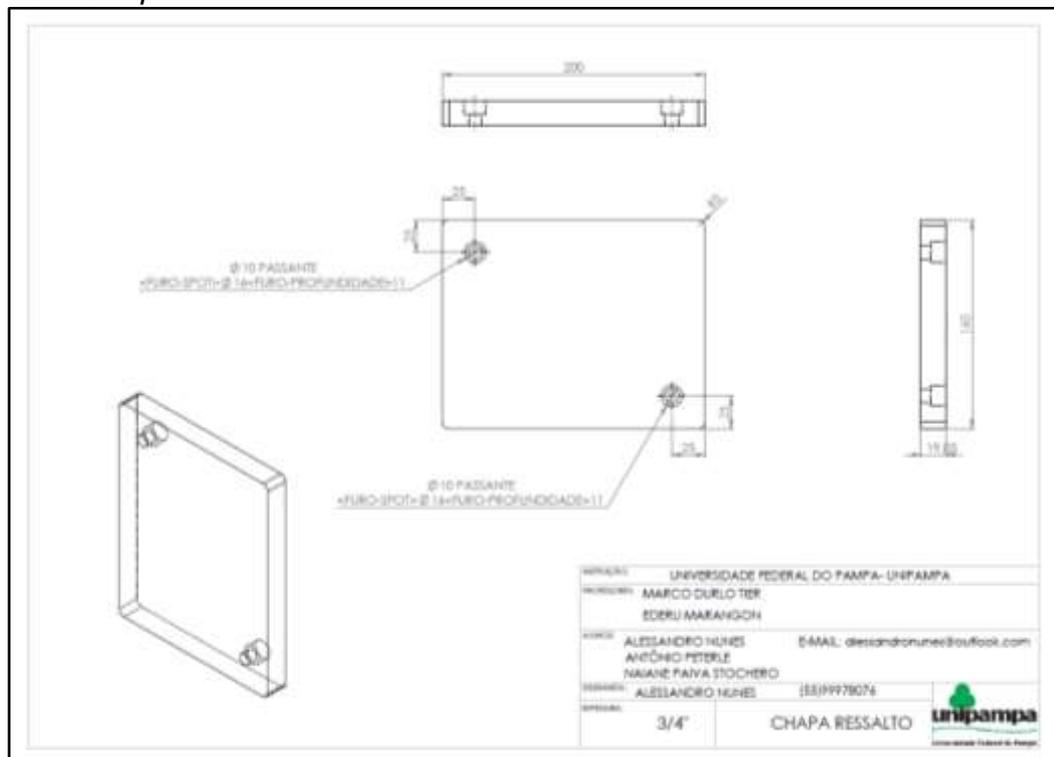
Fonte: Próprio autor

Figura 65: Matriz macho



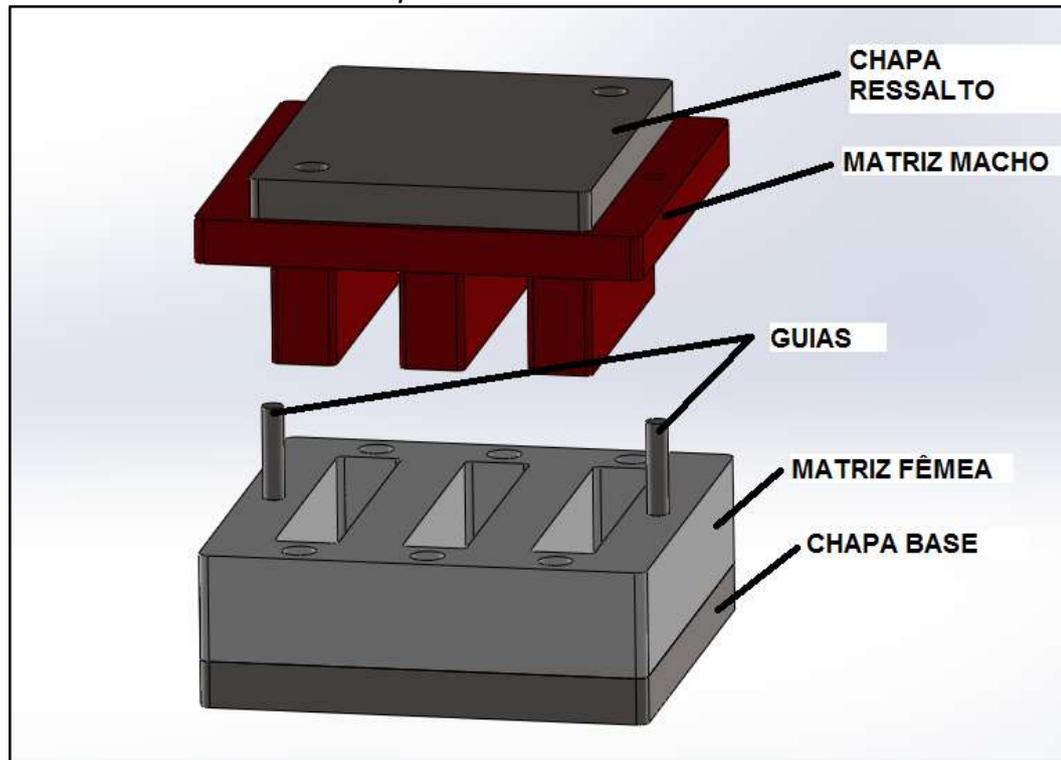
Fonte: Próprio autor

Figura 66: Chapa ressalto



Fonte: Próprio autor

Figura 67: Matriz com todos componentes



Fonte: Próprio autor

ANEXO I – CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS DE AÇO

Figura 68: Descrição fornecida pela fabricante

krampe

Strahlmittel abrasives
Stahlfasern steel fibres

Krampe GmbH & Co. - KG, Pferdekamp 6-8 - D-59075 Hamm

Krampe
Strahltechnik
GmbH & Co. KG
Pferdekamp 6-8
D-59075 Hamm
Postanschrift
Postfach 41 10
D-59039 Hamm

Telefon
+49 (0)2381.977977

Telefax
+49 (0)2381.977955

Internet
www.krampe.com

E-Mail
info@krampe.com

Mitglied im Verband
deutscher
Stahlfaser-

Produktbeschreibung / Product Description

für / for

Stahlfaser / Steel Fibre

0,16 x 6 mm

Datum

Betreff **Werkstoff-Nr. / Material-No.:** C82D / WN.: 1.0626
Normen / Standards: EN 10016-2
Oberfläche / Surface: vermessingt / brass

Chemische Zusammensetzung / Chemical Composition:

C	Si	Mn	P	S
0,80 - 0,85	0,10 - 0,30	0,50 - 0,80	≤ 0,035	• ≤ 0,035

(Massenanteil in % / Portion of mass in %)

Zugfestigkeit / Tensile Strength: > 2.200 N/mm²
Schmelzpunkt / Melting Point: ~ 1500 °C
Oxidationstemperatur / Oxidationtemperature: ./ (zyklisches Aufheizen / heat-up cyclical)
 ./ (gleichförmiges Aufheizen / uniform temperature stress)

Fasergeometrie / Geometry of Fibre:

Länge / Length: L = (6 ± 1) mm
Durchmesser / Diameter: d = (0,16 ± 0,03) mm
Biegewinkel / Bending-Angle: min. 45°
Querschnitt / Cross Section: rund / round

Mindestens 80% der Fasern müssen die vorgeschriebenen Werte erreichen; ansonsten gilt das Los als schlecht und muß nicht angenommen werden. / At least 80% of fibres have to come up to the amount required, otherwise the unit must not be accepted.

Zertifiziertes
Qualitäts-
management-
System

Geschäftsführer
Dipl.-Ing. Ulrich Krampe

Sitz der Gesellschaft
Amtsgericht Hamm
HRA 1534
Ust-Nr.: DE 125 236 685

pH: Willi Krampe
Strahltechnik GmbH
Sitz Hamm Amtsgericht
Hamm HRB 1231

Bankverbindungen
Commerzbank Hamm
BLZ 410 400 18
Konto 503 575 300

Vollbank Hamm
BLZ 410 601 20
Konto 4 750 300

Post giro Dortmund
BLZ 440 100 46
Konto 198 599 467

Fonte: KrampeHarex