



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

JULIANA CALAGE QUEVEDO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE
CERÂMICAS REFRAATÁRIAS DERIVADAS DA CINZA DA CASCA DE ARROZ E
ALUMINA CALCINADA**

Alegrete

2020

JULIANA CALAGE QUEVEDO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE
CERÂMICAS REFRAATÁRIAS DERIVADAS DA CINZA DA CASCA DE ARROZ E
ALUMINA CALCINADA**

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

Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier

Coorientador: Prof. Dr. Ederli Marangon

Alegrete

2020

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

Q3e Quevedo, Juliana Calage
ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE
CERÂMICAS REFRAATÁRIAS DERIVADAS DA CINZA DA CASCA DE ARROZ E
ALUMINA CALCINADA / Juliana Calage Quevedo.
100 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIA, 2020.
"Orientação: Marco Antonio Durlo Tier".

1. Argila Caulim. 2. Alumina Calcinada. 3. Cinza da Casca
de Arroz. 4. Cerâmica Refratária. I. Título.

JULIANA CALAGE QUEVEDO

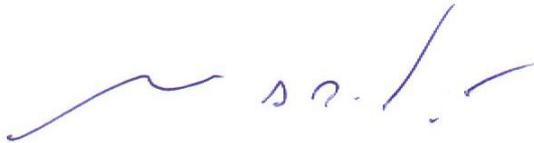
**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS DE
CERÂMICAS REFRAATÁRIAS DERIVADAS DA CINZA DA CASCA DE ARROZ E
ALUMINA CALCINADA**

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

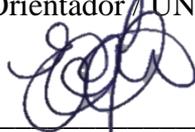
Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em 20 de Março de 2020.

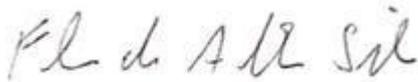
Banca examinadora:



Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier
Orientador / UNIPAMPA



Prof. Dr. Ederli Marangon
Coorientador / UNIPAMPA



Prof. Dr. Flávio de Andrade Silva
Examinador / PUC-Rio



Prof. Dr.ª Naiane Paiva Stochero
Examinadora / UFSC – SC

AGRADECIMENTOS

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

A empresa Helager-Indústria e Comércio Abrasivos Ltda., pela confiança em mim depositada, através da doação da argila refratária e alumina calcinada.

A empresa Sílica Verde do Arroz, grupo Pilecco Nobre pela doação da cinza da casca de arroz.

A minha mãe Imara, meu pai Orlando (in memória) e a minha irmã Luiza Mara pelas palavras de incentivo, carinho e compreensão, pelo ensinamento de nunca desistir dos meus sonhos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Durlo Tier, que foi mais do que um professor, foi um grande amigo, conselheiro e que sempre confiou em mim, que sempre disse “Se fosse fácil o mestrado todos fariam e se fosse tão difícil ninguém o teria”.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Ederli Marangon, pelo apoio e soluções propostas frente aos vários obstáculos vencidos.

Ao professor Dr. Wladimir Hernandez Flores, pela execução dos ensaios de difração de Raios-X, a professora Dr^a. Ana Paula Garcia pelas explicações de como analisar os dados de difração. A professora Dr^a. Sandra Elisa Hass pela colaboração no ensaio de granulometria dos materiais.

Nesta caminhada sempre falo que um bom trabalho exige de uma grande e boa equipe, sendo assim, sou grata ao meu amigo Charles Cenci, minha colega Débora Bretas, pela ajuda de ambos, pelas trocas de angústias e aflições, pelo trabalho.

Meu muito obrigada aos técnicos, Marcelo Oliveira, Giulian Gautério, Cléber Rodrigues, Janice Facco, Rafaela Dornelles, Dieison Fantineli, Ivan Lopes, Raquel Machado, Juliano Pereira, aos motoristas Carlos Munhoz e Odirlei Fagundes.

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

Augusto Cury

RESUMO

A região da Fronteira Oeste do Rio Grande do Sul é a maior produtora de arroz do Brasil. A cultura desempenha papel estratégico, tanto no aspecto econômico quanto social. A Casca do Arroz aparece como um subproduto de grande importância para geração de energia elétrica, devido ao seu elevado poder calorífico, e não menos importante, as cinzas resultantes do processo de queima, ricas em sílica. O desenvolvimento de aplicações para a Cinza da Casca de Arroz é estratégico no sentido de potencializar a geração de energia e fechar o ciclo da cultura do arroz com resíduo zero. A presente pesquisa tem como objetivo avaliar as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas de materiais cerâmicos refratários produzidos com a incorporação da Cinza da Casca de Arroz e da Alumina Calcinada em sua matriz. Para a caracterização das matérias primas, Argila Caulim, Cinza da Casca de Arroz e Alumina Calcinada, realizou-se ensaios de granulometria a laser, fluorescência e difração de raios-x. A fabricação dos corpos de prova (CPs) consistiu na substituição parcial da Argila Caulim por cinza proveniente da queima da Casca de Arroz na porcentagem de 10% em volume e por Alumina Calcinada, nas porcentagens de 10, 20 e 30% em volume. As cerâmicas foram prensadas a 42,5 MPa e sinterizadas à temperatura de 1300 °C. As propriedades físicas dos CPs foram investigadas através dos ensaios de retração linear de queima, variação de massa, porosidade aparente, absorção de água e densidade de massa aparente. As propriedades mecânicas foram investigadas através dos ensaios de resistência à compressão e de tração na flexão em três pontos. O desempenho termomecânico foi avaliado pelos ensaios de condutividade térmica e choque térmico, enquanto a superfície de fratura do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A cerâmica produzida somente com Argila Caulim apresentou o melhor desempenho na resistência à tração na flexão em três pontos (28,1 MPa), fato explicado devido a sua menor porosidade (9,6 %). Quando se empregou 10% de Cinza da Casca de Arroz, houve um aumento de 3,1 % na resistência a compressão, mas uma redução de 16,5% na resistência a flexão e um aumento de 5,4 % na retração linear de queima. O uso de Alumina Calcinada no percentual de 30 % resultou em aumento de 30,1% na resistência a compressão, 11,6 % na resistência a flexão, além de uma redução de 16,5 % na retração linear de queima e uma melhora na resistência ao choque térmico. O aumento da resistência ao choque térmico pode ser explicado pela maior porosidade (20,9 %), enquanto os aumentos das resistências à compressão e flexão são explicados pelas novas fases, em especial, Corundum (Al_2O_3 - α). Estes novos refratários podem ser utilizados como isolantes térmicos em fornos industriais.

Palavras Chave: Cinza da Casca de Arroz, Alumina Calcinada, Argila Caulim.

ABSTRACT

The Fronteira Oeste region of Rio Grande do Sul is the largest rice producer in Brazil. Culture plays a strategic role, both economically and socially. The Rice Husk appears as a by-product of great importance for the generation of electric energy, due to its high calorific value, and not less important, the ashes resulting from the burning process, rich in silica. The development of applications for Ash from the Rice Husk is strategic in order to enhance the generation of energy and close the cycle of rice cultivation with zero residues. This research aims to evaluate the physical, mechanical and thermomechanical properties of refractory ceramic materials produced with the incorporation of Ash from the Rice Husk and Calcined Alumina into its matrix. For the characterization of raw materials, Kaolin Clay, Rice Husk Ash, and Calcined Alumina, laser granulometry, fluorescence and x-ray diffraction tests were carried out. The manufacture of the samples (CPs) consisted of the partial replacement of Kaolin Clay by ash from the burning of the Rice Husk in the percentage of 10% in volume and by Calcined Alumina, in the percentages of 10, 20 and 30% in volume. The ceramics were pressed at 42.5 MPa and sintered at a temperature of 1300 °C. The physical properties of the CPs were investigated through the tests of linear retraction, mass variation, apparent porosity, water absorption, and apparent mass density. The mechanical properties were investigated through the tests of compressive strength and three-point bending resistance. The thermomechanical performance was evaluated by the thermal conductivity and thermal shock tests, while the fracture surface of the material was analyzed by scanning electron microscopy. The ceramics produced only with Clay Kaolin showed the best performance in the tensile strength in flexion in three points (28,1 MPa), a fact explained due to its lower porosity (9,6 %). When 10% of Rice Husk Ash was used, there was an increase in resistance to compression of 3,1%, but a reduction in resistance to flexion of 16,5 %, and an increase in the linear retraction of burning (5,4 %). The use of Calcined Alumina in the percentages of 30% resulted in an increase in the compressive strength (30,1%), flexural strength (11,6 %) and thermal shock resistance, in addition to a reduction in the linear retraction of burning (16,5%). The increase in resistance to thermal shock can be explained by the greater porosity (20,9 %), while the increase in resistance to compression and flexion is explained by the new phases formed such, in particular, Corundum ($Al_2O_3-\alpha$). These new refractories can be used as thermal insulators in industrial furnaces.

Keywords: Rice husk ash, calcined alumina, kaolin clay, refractory ceramics.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1. Publicações na última década sobre: (A) CCA e (B) Cerâmicos Refratários. | 19 |
| Figura 2. Diagrama de Fases da Sílica. | 23 |
| Figura 3. Rede tridimensional do Quartzo α (A) e do Quartzo β (B). | 24 |
| Figura 4. Rede tridimensional da Tridimita. | 24 |
| Figura 5. Rede tridimensional da Cristobalita. | 24 |
| Figura 6. Temperaturas de transformação das fases cristalinas da alumina. | 26 |
| Figura 7. Diagrama de fases sílica-alumina. | 27 |
| Figura 8. Fluxograma da Metodologia. | 40 |
| Figura 9. Matérias-primas (A) Argila Caulim e (B) Alumina Calcificada. | 41 |
| Figura 10. Cinza da Casca de Arroz. | 42 |
| Figura 11. Amostras preparadas para o ensaio de DRX. | 43 |
| Figura 12. Equipamentos utilizados no Ensaio de PF. | 44 |
| Figura 13. Etapa de homogeneização das matérias-primas. | 45 |
| Figura 14. Prensa Instron. | 46 |
| Figura 15. Matriz utilizada para produção dos CPs. | 46 |
| Figura 16. (A) molde macho/fêmea; (B) CPs sendo moldados. | 47 |
| Figura 17. CPs após conformação, (A) Geometria 1 (B) Geometria 2. | 47 |
| Figura 18. Posicionamento dos CPs: (a) fora do forno e (b) dentro do forno. | 48 |
| Figura 19. Rampa de aquecimento para o processo de sinterização dos CPs. | 49 |
| Figura 20. Verificação da retração (A) e variação da massa (B). | 49 |
| Figura 21. Equipamentos utilizados para os ensaios de VA, DM, PA, AA. | 51 |
| Figura 22. Dimensões em mm dos CPs para o Ensaio de Compressão. | 53 |
| Figura 23. Capeamento dos CPs para ensaio de compressão (A) e CP com teflon (B). | 53 |
| Figura 24. Medidor de Condutividade Térmica (a) e CP sendo medido (b). | 54 |
| Figura 25. Mufla com os CPs sendo posicionados (A); CPs sendo resfriados (B). | 55 |
| Figura 26. Microscópio Eletrônico de Varredura (A) e os CPs analisados (B). | 56 |
| Figura 27. Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas. | 57 |
| Figura 28. Difratoograma de Raios X da Argila Caulim. | 59 |
| Figura 29. Difratoograma de Raios X da CCA. | 60 |
| Figura 30. Difratoograma de Raios X da AL. | 60 |
| Figura 31. Difratoograma das formulações cerâmicas antes da sinterização. | 61 |
| Figura 32. Difratoograma das formulações cerâmicas após a sinterização. | 62 |
| Figura 33. Retração Linear de Queima e Variação de Massa. | 63 |
| Figura 34. Formulações cerâmicas antes e após a sinterização, respectivamente. | 64 |
| Figura 35. Resultados das Propriedades Físicas PA, AA e DM. | 65 |
| Figura 36. Médias e Desvio Padrão da Resistência à Compressão. | 67 |
| Figura 37. Corpos de prova após Ensaio de Compressão. | 68 |
| Figura 38. Curvas Típicas Tensão vs Deslocamento. | 69 |
| Figura 39. Modo de Fratura no ensaio de Flexão em Três Pontos. | 70 |
| Figura 40. Micrografias em MEV com magnificação de 500x. | 71 |
| Figura 41. Micrografias em MEV com magnificação de 1000x. | 72 |
| Figura 42. Resultados do ensaio de Condutividade Térmica. | 73 |
| Figura 43. Resultados do ensaio de Choque Térmico. | 76 |
| Figura 44. Cerâmicas fraturadas após o ensaio de Choque Térmico. | 77 |
| Figura 45. Curvas obtidas no ensaio de Flexão em Três Pontos. | 100 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Composição química da CCA (% em massa)..... | 22 |
| Tabela 2. Faixa de estabilidade termodinâmica das fases polimórficas as sílica. | 25 |
| Tabela 3. Classificação dos refratários quanto à composição química. | 29 |
| Tabela 4. Resistência à flexão e módulo de elasticidade de materiais cerâmicos. | 31 |
| Tabela 5. Refratariedade de alguns materiais. | 32 |
| Tabela 6. Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias. | 33 |
| Tabela 7. Histórico de Pesquisas com utilização da CCA..... | 36 |
| Tabela 8. Composição química da AC e da AL. | 41 |
| Tabela 9. Composição volumétrica das formulações cerâmicas. | 44 |
| Tabela 10. Tamanhos de partículas e área superficial específica (ASE)..... | 57 |
| Tabela 11. Composição da cinza da casca de arroz..... | 58 |
| Tabela 12. Resultados da RLQ e VM..... | 63 |
| Tabela 13. Propriedades Físicas dos CPs. | 65 |
| Tabela 14. Densidade de massa (g/cm ³) das fases cristalinas presentes nos CPs | 66 |
| Tabela 15. Resultados do Ensaio de Resistência à Compressão (MPa). | 67 |
| Tabela 16. Resultados do Ensaio de Tração na Flexão em Três Pontos. | 68 |
| Tabela 17. Resultados da Condutividade Térmica (W/m.K)..... | 73 |
| Tabela 18. Resultados do Ensaio de Choque Térmico. | 75 |
| Tabela 19. Informações dos principais equipamentos utilizados na pesquisa..... | 99 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A – Número de ciclos para o aparecimento da primeira trinca
- AC – Argila Caulim
- AL – Alumina Calcinada
- AlN – Nitreto de Alumínio
- Al_2O_3 – Óxido de alumina
- $3Al_2O_3 - 2SiO_2$ – Mulita estequiométrica
- B – Número de ciclos para a ruptura total da amostra
- BeO – Óxido de Berílio
- CA – Casca de Arroz
- CaO – Óxido de Cálcio
- CCA – Cinza da Casca de Arroz
- CEMP – Comissão de Estudos de Matérias-Primas
- CPs – Corpos de prova
- DRX – Difração de Raios X
- ETA – Estação de Tratamento de Água
- F – Carga atingida no momento da ruptura (N)
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations
- FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos
- FRX – Fluorescência de raios-X
- ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
- IRGA – Instituto Rio Grandense de Arroz
- K_2O – Óxido de Potássio
- LETA – Lodo da Estação de Tratamento de Água
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- P_2O_5 – Pentóxido de difósforo
- RCT – Resistência ao choque térmico
- SCA – Sílica da Casca de Arroz
- SiC – Carbetto de Silício
- Si_3N_4 – Nitreto de Silício
- SiO_2 – Óxido de Silício

LISTA DE SÍMBOLOS

- AA – Absorção de Água (%)
- a – Largura do corpo de prova (mm)
- ASE – Área Superficial Específica (m^2/g)
- b – Altura do corpo de prova (mm)
- C_o – Comprimento inicial (mm)
- C_f – Comprimento final (mm)
- DM – Densidade de Massa (g/cm^3)
- α – Alfa – Quartzo inferior
- β – Beta – Quartzo superior
- θ – Teta – Ângulos dos difratogramas
- γ – Gama – Alumina
- k – Condutividade térmica (W/m. K)
- Kt – Quilo Toneladas
- L – Distância entre os apoios (mm)
- MA – Massa da amostra (g)
- MR – Massa do resíduo (g)
- M_o – Massa inicial (g)
- M_f – Massa final (g)
- ME – Massa do corpo de prova encharcado (g)
- MS – Massa do corpo de prova seco (g)
- MI – Massa do corpo de prova imerso (g)
- N – Fator de calibração do equipamento (W/m. K.cm)
- PA – Porosidade aparente (%)
- PF – Perda ao Fogo (%)
- σ_f – Resistência à flexão em três pontos (MPa)
- RLQ – Retração linear de queima (%)
- Q – Fluxo térmico (mV)
- T_c – Temperatura de calcinação ($^{\circ}C$)
- t_c – Tempo de calcinação (min)
- v_a – Volume aparente (cm^3)
- VM – Variação de massa (%)
- Δx – Espessura da amostra (cm)
- ΔT – Diferença de temperatura das placas quente e fria (mV)

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 1.1 | OBJETIVOS..... | 17 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral..... | 17 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos..... | 17 |
| 1.2 | JUSTIFICATIVA DA PESQUISA..... | 17 |
| 1.3 | ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 19 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 20 |
| 2.1 | CASCA DE ARROZ..... | 20 |
| 2.2 | CINZA DA CASCA DE ARROZ..... | 21 |
| 2.3 | SÍLICA – SiO ₂ | 23 |
| 2.4 | ALUMINA - Al ₂ O ₃ | 25 |
| 2.5 | SISTEMA Al ₂ O ₃ – SiO ₂ | 26 |
| 2.6 | MATERIAIS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS..... | 28 |
| 2.6.1 | Propriedades dos Materiais Cerâmicos Refratários..... | 30 |
| 2.6.2 | Cerâmicas Sílico-Aluminosas..... | 34 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 40 |
| 3.1 | CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS..... | 41 |
| 3.1.1 | Ensaio de Granulometria..... | 42 |
| 3.1.2 | Fluorescência de Raios-X..... | 42 |
| 3.1.3 | Ensaio de Difração de Raios X..... | 42 |
| 3.1.4 | Ensaio de Perda ao Fogo..... | 43 |
| 3.2 | FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA – CPs..... | 44 |
| 3.2.1 | Preparação e Mistura das Massas Cerâmicas..... | 45 |
| 3.2.2 | Conformação dos Corpos de Prova..... | 45 |
| 3.2.3 | Secagem dos CPs..... | 48 |
| 3.2.4 | Sinterização..... | 48 |
| 3.3 | ENSAIOS FÍSICOS..... | 49 |
| 3.3.1 | Retração Linear de Queima e Variação de Massa..... | 49 |
| 3.3.2 | Densidade de Massa Aparente..... | 50 |
| 3.3.4 | Porosidade Aparente..... | 50 |
| 3.3.5 | Absorção de Água..... | 51 |
| 3.4 | ENSAIOS MECÂNICOS..... | 52 |
| 3.4.1 | Ensaio de Resistência à Tração na Flexão em Três Pontos..... | 52 |
| 3.4.2 | Ensaio de Resistência à Compressão..... | 52 |

| | |
|--|-----|
| 3.5 ENSAIOS TERMOMECÂNICOS..... | 53 |
| 3.5.1 Ensaio de Condutividade Térmica..... | 53 |
| 3.5.2 Ensaio de Choque Térmico | 55 |
| 3.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL EM MEV | 56 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 57 |
| 4.1 ANÁLISES DAS MATÉRIAS-PRIMAS | 57 |
| 4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas | 57 |
| 4.1.2 Fluorescência de Raios X | 58 |
| 4.1.3 Difração de Raios X | 59 |
| 4.2 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA | 63 |
| 4.2.1 Propriedades Físicas | 63 |
| Retração Linear de Queima e Variação de Massa..... | 63 |
| Porosidade Aparente, Absorção de Água e Densidade de Massa | 65 |
| 4.2.2 Propriedades Mecânicas | 67 |
| Resistência à Compressão | 67 |
| Resistência à Flexão em Três Pontos | 68 |
| 4.2.3 Análise Microestrutural em MEV | 70 |
| 4.3 ENSAIOS TÉRMICOS E TERMOMECÂNICOS | 73 |
| 4.3.1. Condutividade Térmica | 73 |
| 4.3.2 Resistência ao Choque Térmico | 74 |
| 5 CONCLUSÕES | 78 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 80 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 81 |
| APÊNDICE I – Informações Sobre os Equipamentos | 99 |
| APÊNDICE II – Curvas do Ensaio à Tração na Flexão em Três Pontos | 100 |

1 INTRODUÇÃO

Segundo dados da Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2018), a produção mundial de arroz na safra de 2017/2018 foi de 759,6 milhões de toneladas. Dados disponibilizados pelo Instituto Rio Grandense de Arroz (IRGA, 2019) mostram que o Brasil ocupa a décima primeira posição na produção mundial, ficando abaixo da China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Tailândia, Burma, Filipinas, Japão e Paquistão.

A produção de arroz no Brasil foi de 10,4 milhões de toneladas na safra 2018/2019 concentrada no Estado do Rio Grande do Sul com aproximadamente 70% da oferta, em especial na fronteira oeste e região sul. Destacam-se os municípios de Uruguaiana, Itaqui, Santa Vitória do Palmar, Alegrete e São Borja.

O beneficiamento do arroz gera como subproduto, a casca de arroz (CA) que corresponde a cerca de 23% do seu peso inicial e, após a sua queima, 4% correspondem a cinzas em relação ao peso total do grão, o que equivale a produção de 416.000 toneladas de cinzas na safra de 2018/2019. Devido ao seu elevado poder calorífico, aproximadamente 16720 kJ/kg, a CA pode ser utilizada em caldeiras na secagem do próprio cereal e também para a geração de energia elétrica, resultando na Cinza da Casca de Arroz (CCA) que, frequentemente é disposta em aterros sanitários, causando problemas como a poluição do ar e das águas, devido a presença de carbono residual na sua composição e a sua lenta biodegradação.

Quando a CA é queimada sob condições controladas de tempo e temperatura, a CCA possui um alto teor de sílica (90-96 %), tornando-se uma opção de aditivo para a fabricação de cimentos, concretos, polímeros e cerâmicas (LARRARD *et al.*, 1992). Fernandes *et al.*, (2014) explicam que a obtenção da sílica com elevado teor de pureza (99,96 %) a partir da CCA, tem como finalidade obter um material com potencial para diversas aplicações tecnológicas como em materiais inorgânicos, vidros refratários e tubos cerâmicos. Outra aplicação é a utilização como adsorventes para óleos orgânicos e metais pesados. Neste caso, além do baixo custo, os produtos possuem propriedades de adsorção excelentes e não provocam danos ambientais (CAMARGO *et al.*, 2018).

Chen *et al.*, (2013) realizaram o primeiro estudo sobre a utilização da sílica a partir da CCA como catalizador para produção de biodiesel que demonstrou excelente atividade catalítica. Além da vantagem de ser um catalisador de base sólida para estabilidade da reação química, também é tolerante a água e dióxido de carbono. Neste contexto, a CCA rica em sílica pode ser usada como matéria prima para a produção de refratários silico-aluminosos

(DELLA *et al.*, 2001). A incorporação da alumina tem o intuito de estimular a formação da fase mulita (GONÇALVES *et al.*, 2009) que é de grande interesse em cerâmicos refratários.

A utilização de refratários no Brasil está vinculada à indústria, especialmente a siderúrgica. Em 2010 a produção de refratários no Brasil foi de 537 mil toneladas (PRADO *et al.*, 2013). Segundo o Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM, 2018), do Ministério de Minas e Energia, estima-se que até 2022 os materiais refratários terão um aumento no período de 4,9% na produção, 5,1% na importação, 3,8% na exportação e um consumo de 1039 kt.

Várias pesquisas estão sendo realizadas buscando-se alternativas sustentáveis para a utilização da CCA em cerâmicos refratários. Sobrosa *et al.*, (2017) realizaram substituições da CCA em Argila Caulim, nas porcentagens de 5, 10 e 20% (em volume). Corpos de prova (CPs) com substituição de 10% de CCA apresentaram maior resistência mecânica sem diminuir a resistência ao choque térmico, enquanto CPs fabricados com 20% de CCA apresentaram aumento da resistência mecânica, mas redução da resistência ao choque térmico. Stochero *et al.*, (2017) produziram cerâmicas com substituição de 20% de CCA (em volume) juntamente com a incorporação de fibras de aço nos teores volumétricos de 3%, 6% e 9% conseguindo, desta forma, melhorar a ductilidade e resistência ao choque térmico de materiais refratários.

Santos *et al.*, (2018) investigaram o comportamento mecânico e térmico de um compósito de matriz cerâmica, fabricado com substituição de Argila Caulim por CCA (15 ou 20% em volume), reforçado com fibras de aço corrugado (1 ou 2% em volume). As cerâmicas fabricadas com 20% de CCA exibiram baixa porosidade e alta resistência mecânica, enquanto o compósito com 2% de fibras apresentou o melhor desempenho em relação à absorção de energia na fratura. Aksel (2003) estudou os efeitos da fase mulita nas propriedades mecânicas e comportamento ao choque térmico de materiais refratários alumina-mulita, constatando uma melhora acentuada na resistência mecânica, módulo de Young e tenacidade à fratura com a formação de partículas finas de mulita. Cardoso *et al.*, (2018) realizaram um estudo da formação da fase mulita por reação de estado sólido entre alumina e sílica. Os resultados indicam que os valores de área específica superficial e porosidade estão relacionados com os percentuais da reação estequiométrica entre alumina e sílica.

O presente trabalho utiliza a CCA juntamente com alumina calcinada, buscando reduzir a formação de quartzo e aumentar a formação de fase mulita, na expectativa de melhorar as propriedades mecânicas e termomecânicas de cerâmicas refratárias de baixo custo. Além disso, a utilização da CCA possibilita a redução de custos e a preservação da extração de recursos naturais, proporcionando um destino mais nobre para esse resíduo agroindustrial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas de cerâmicas refratárias a partir da incorporação da Cinza da Casca de Arroz e da Alumina Calcificada em Argila Caulim.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a substituição da Argila Caulim pela Cinza da Casca do Arroz em teor de 10% e por Alumina Calcificada em teores volumétricos de 10, 20 e 30% para a produção de materiais cerâmicos refratários em nível laboratorial;
- Avaliar as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas das formulações cerâmicas, de modo a identificar as formulações com melhores potenciais de uso;
- Investigar a formação das fases cristalinas presentes na microestrutura associando sua influência nas propriedades mecânicas e termomecânicas do material.

1.2 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

Atualmente existe uma grande preocupação das empresas em reduzir o impacto ambiental de suas atividades. Assim, pesquisadores estão reexaminando produtos e processos para procurar métodos mais adequados em relação ao meio ambiente. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos tem fomentado um movimento para uma Engenharia Verde, que é definida como “o projeto, comercialização e uso de processos e produtos, que sejam viáveis sob o ponto de vista econômico e minimizem a geração de resíduos prejudiciais para a saúde humana e para o meio ambiente” (NEWELL, 2010).

Um dos princípios da Engenharia Verde é desenvolver inovações que incentivem o desenvolvimento sustentável. Estes princípios impactam diretamente o projeto e a seleção de materiais. Com esta visão, tem-se buscado alternativas que assegurem o balanço entre a entrada e saída de matérias-primas e de energia para que sejam inerentemente seguros e tão inofensivos quanto possível, com o cuidado de minimizar o esgotamento de recursos naturais.

O Estado do Rio Grande do Sul (RS) é o maior produtor de arroz no Brasil, com uma perspectiva de aumento da produção para os próximos anos. Neste contexto, se tornam indispensáveis pesquisas focadas no aproveitamento eficiente de seus resíduos.

Segundo a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP, 2019) a empresa Oryzasil Silicas Naturais, de Itaqui (RS), mapeou o caminho tecnológico que promete utilizar os 17 milhões de metros cúbicos de cascas de arroz gerados por ano pelas indústrias de beneficiamento do grão instaladas no Rio Grande do Sul. O processamento irá produzir 28 mil toneladas de cinzas, as quais serão convertidas em derivados de silício de alto valor agregado. Para isso, está sendo estabelecida uma planta que permite a produção em grande escala, desde a sílica até demais derivados do silício.

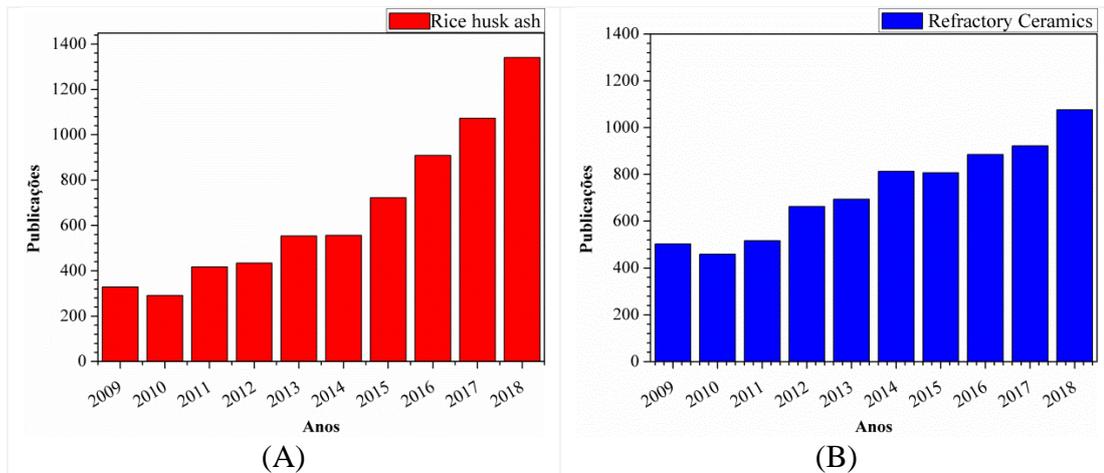
O arroz contém cerca de 23% de casca e, após a combustão da CA restam 20% de cinzas, ou seja do total do peso do arroz sobra em torno de 4% de CCA rica em sílica. Sua aplicação ainda é de pouca relevância, considerando suas potencialidades, que incluem as indústrias de cimentos (CHOPRA *et al.*, 2015), cerâmicas (NUNES, 2017), vidros (GOMES *et al.*, 2018) e a produção de silício de grau eletrônico, matéria-prima para a fabricação de chips de computador (NIYOMWAS, 2009).

A fabricação de subprodutos com valor agregado é uma alternativa de reduzir o consumo de matéria-prima proveniente do meio ambiente, colaborando para o desenvolvimento econômico sustentável.

Estudos vêm mostrando a eficiência do uso da CCA, como uma fonte de sílica, na construção civil. Isaia *et al.*, (2017) demonstraram a viabilidade do emprego da substituição parcial de 15% de CCA em concreto estrutural, em relação a sua durabilidade (carbonatação, penetração de cloretos, resistividade, absorção d'água, permeabilidade ao oxigênio, absorção capilar e reação álcali-sílica), sendo considerado um concreto viável e mais sustentável em comparação com um concreto 100% cimento.

A Figura 1 exibe resultados de um levantamento realizado no banco de dados do Science Direct, sobre o número de publicações dos últimos dez anos, relacionados às pesquisas sobre (A) a utilização da CCA e (B) sobre materiais cerâmicos refratários. É notável o aumento de publicações em ambos os temas, o que mostra a importância da presente pesquisa. O desafio na área de refratários está em desenvolver materiais com melhores propriedades mecânicas e termomecânicas, ecologicamente corretos e de menor custo, de modo a incentivar o seu uso em larga escala.

Figura 1. Publicações na última década sobre: (A) CCA e (B) Cerâmicos Refratários.



Fonte: Autora (2020).

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, organizados da seguinte forma:

Capítulo 1 - Introdução: apresenta a importância do tema, os objetivos propostos e a justificativa desta pesquisa.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: traz um detalhamento teórico sobre assuntos importantes para o embasamento da pesquisa, que incluem aspectos sobre a cultura de arroz, produção e aplicação de cerâmicas refratárias.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos: apresenta um detalhamento das matérias primas, metodologia que foi empregada na produção das cerâmicas refratárias além dos ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos utilizados.

Capítulo 4 - Resultados: são apresentados os principais resultados obtidos a partir dos diversos ensaios realizados.

Capítulo 5 - Discussão dos Resultados: os resultados são relacionados com a microestrutura dos corpos de prova e com resultados de outras pesquisas.

Capítulo 6 - Considerações Finais: apresenta as principais conclusões da pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros.

O trabalho é finalizado com a apresentação das Referências Bibliográficas e Apêndices (I – Tabela 19 – Informações dos Equipamentos; II – Curvas do Ensaio à Tração na Flexão em Três Pontos).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CASCA DE ARROZ

O arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população mundial. A sua cultura é relevante principalmente em países em desenvolvimento, tais como o Brasil, desempenhando papel estratégico em níveis econômico e social.

Várias plantas, durante seu crescimento absorvem sílica do solo e a acumulam dentro de suas estruturas, incluindo o arroz. Boa parte dessa sílica se concentra na casca do cereal, gerando uma estrutura muito resistente às condições do meio ambiente, sendo capaz de proteger o grão. A Casca do Arroz (CA) é composta por celulose (40-45%), lignina (20-25%), cinza (15-20%) e água (8-15%) (BOATENG *et al.*, 1990). Devido ao seu caráter abrasivo e quase desprezível conteúdo de proteínas digestíveis, não é apta para alimento animal, sendo considerada, um subproduto da produção do arroz (BOATENG *et al.*, 1990).

A CA possui elevado volume, baixa densidade e sua biodegradação é lenta. Assim, quando depositada ocupa grandes áreas resultando em um enorme dano ao meio ambiente (DELLA *et al.*, 2005). O valor da CA para o tratamento de solos como fertilizante e corretivo em termos de K_2O , P_2O_5 , CaO e nitrogênio presente é baixo (POUEY, 2006).

Na criação de animais em confinamento, a CA é utilizada como cama, de forma semelhante ao que ocorre na avicultura, pecuária e na suinocultura. Posteriormente, o material da cama é misturado ao solo, agora com alto teor fertilizante devido à incorporação de nutrientes provenientes dos dejetos dos animais (CORRÊA, 1998; MORÉS, 2000).

Na construção civil quando a CA é associada à argila, podem ser empregadas na fabricação de tijolos, cerâmicas, painéis e telhas, com bom isolamento térmico e ainda, em concretos de baixa densidade (GOVINDARAO, 1980).

Pesquisas atuais focam na redução do consumo de recursos naturais e busca a utilização de subprodutos como matéria-prima para diferentes processos industriais e a CA aparece neste contexto, sendo uma alternativa promissora na produção de energia pelo processo de combustão e de sílica amorfa a partir de suas cinzas (ELICHE-QUESADA *et al.*, 2017).

O poder calorífico da CA é elevado variando entre 13810 a 15070 kJ/kg (SALAS *et al.*, 1986), dependendo de sua umidade e das condições de plantio. Assim, a mesma é utilizada como combustível alternativo nas próprias indústrias de beneficiamento do arroz, nos secadores, ou na parboilização do cereal. Além disso, tem sido empregada como combustível de caldeiras para a geração de energia elétrica.

2.2 CINZA DA CASCA DE ARROZ

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

Conforme a NBR 10004:2004 (ABNT, 2004) a CCA é classificada como um resíduo Classe IIA – Não Inerte, ou seja, não perigosa, mas se não receber um descarte adequado pode gerar contaminação ao meio ambiente. Na agricultura, sua principal utilização é na aeração de solos, já que seu conteúdo em macro e micronutrientes é pouco significativo (IRGA, 2007).

Segundo Soltani *et al.*, (2015) o processo de combustão da CA pode ser dividido em dois grandes grupos: a queima controlada e a queima não controlada. Quando a queima ocorre em condições controladas, no intervalo de 450 a 700 °C geram-se cinzas com elevado teor de sílica no estado amorfo, que possui uma alta reatividade (FERRO *et al.*, 2007).

A queima controlada é fundamental para a obtenção de sílica amorfa, com baixo carbono residual e área superficial elevada e uniforme (BLISSETT *et al.*, 2017). Quando o processo de queima não é controlado, são geradas cinzas com sílica cristalina, tornando-se um resíduo sem valor agregado e com alto potencial de contaminação ambiental (BLISSETT *et al.*, 2017).

A CCA é um material leve, volumoso e altamente poroso. Diversos estudos (DELLA *et al.*, 2001; FOLETTTO *et al.*, 2005; CAMARGO *et al.*, 2018) tem sido realizados com o intuito de aumentar o teor de sílica contido na CA, convertendo-a em cinza através da incineração. Os valores entre 90 – 96% de sílica dependem da variedade do arroz, do tipo de solo, das condições climáticas, da temperatura predominante e das práticas agrícolas empregadas, especialmente quanto à aplicação de fertilizantes e inseticidas (ALI *et al.*, 1992).

As características da CCA são influenciadas pelo tempo de moagem e por variáveis do processo de combustão como, tipo de equipamento: fornalhas tipo grelha ou leito fluidizado, temperatura e tempo de queima, entre outros.

Diversos autores (DASS, 1983; COOK, 1986; JAMES e RAO, 1986; SUGITA *et al.*, 1992), mencionam que a atividade pozolânica é fortemente influenciada tanto pelas condições de queima utilizadas na obtenção da cinza, quanto pela heterogeneidade das composições físicas (finura) e químicas (teor de SiO₂) da cinza. Neste sentido, Kook *et al.*, (2016) salientam que quanto maior a temperatura de queima, maior a quantidade de CO₂ presente nas cinzas, ou seja, maior o teor de impurezas. Isto ocorre porque o tempo é limitado para queima do CO₂ que fica preso nas cinzas.

Moayed *et al.*, (2019) analisaram as diferentes aplicações da CCA, que pode ser utilizada como adsorvente na água ou no solo, catalisador, material pozolânico para estabilidade do solo. Por pirólise da CCA é produzido biocarvão, que tem sido utilizado como catalisador de reações de transesterificação e esterificação (Li *et al.*, 2013).

Bezerra *et al.*, (2011) fabricaram argamassa de assentamento com percentuais entre 6 e 30 % (em massa) de CCA, como substituição parcial do cimento. Os CPs com incorporação da CCA obtiveram valores superiores em relação às propriedades físicas e mecânicas. Os resultados demonstram que a CCA é uma pozolana e sua utilização é viável, tanto do ponto de vista técnico quanto ecológico. Por definição pozolanas são substâncias constituídas de sílica e alumina, que na presença de água, se combinam com o hidróxido de cálcio e com diferentes componentes do cimento formando compostos com propriedades aglomerantes e estáveis à água.

A CCA pode ser utilizada na fabricação de materiais refratários à base de sílica, pois apresenta características como alto ponto de fusão, baixa densidade e alta porosidade, associada à grande disponibilidade e ao baixo custo, indicativos de um material com potencial para a fabricação de tijolos refratários, como os indispensáveis para a fabricação de fornos siderúrgicos (DELLA *et al.*, 2001).

Pouey (2006) realizou uma pesquisa reunindo as composições químicas da CCA encontradas por diferentes pesquisadores, conforme Tabela 1. Verifica-se que conforme se aumenta o teor de sílica de uma determinada CCA menor será sua perda ao fogo, indicando menor quantidade de impurezas, como, por exemplo, casca não queimada e carbono residual. Quanto aos demais compostos químicos, as concentrações variam de acordo com a região, espécie de arroz cultivado e o tipo de solo.

Tabela 1. Composição química da CCA (% em massa).

| Autor | Temperatura de queima (°C) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MnO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₆ | PF | |
|------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------|-----------|
| COOK (1976) | 450 | 93,1 | 0,41 | 0,2 | 0,41 | NA | 0,45 | NA | 0,08 | 2,31 | NA | NA | 2,77 | |
| GUEDERT (1989) | SC | 93,1 | 0,92 | 0,4 | 0,52 | NA | 0,85 | NA | 0,12 | 1,12 | NA | NA | NA | |
| ISAIA (1995) | * | 78,6 | 2,3 | 2,3 | 1 | NA | 0,8 | 0,04 | 0,01 | 0,56 | NA | NA | 11,8 | |
| DELLA (2001) | NE | 72,1 | 0,3 | 0,15 | 0,43 | 0,15 | 0,7 | NA | 0,5 | 0,72 | 0,05 | 0,6 | 24,3 | |
| UMAMAHE SWARAN E BATRA | NE | 93,52 | 0,01 | 0,51 | 0,68 | NA | 0,47 | NA | 0,4 | 2,4 | 0,04 | 1,06 | 0,8 | |
| PEDROSO (2008) | NE | 95,04 | 0 | 0,44 | 1,25 | NA | 0,45 | 0,01 | 0,09 | 1,4 | NA | NA | 0,51 | |
| CHAVES et al.(2009) | NE | 88,13 | 0,27 | 0,33 | 2,83 | 0,53 | NA | 0,17 | NA | 6,543 | NA | 1,21 | NA | |
| | | Sílica | Al | Fe | Ca | Mn | Mg | S | Cloreto | K | Ti | P | Zn | PF |
| KIELING (2009) | 900 | 90,72 | 0,03 | 0,11 | 0,25 | 0,04 | 0,23 | 0,03 | 0,02 | 0,92 | ND | 0,23 | 0,004 | 7,65 |
| CALHEIRO (2011) | 600 - 700 | 76,40 | ND | ND | 0,05 | 0,04 | ND | 0,001 | NA | 0,6 | ND | 0,12 | ND | 7,94 |

PF = Perda ao Fogo; NA = não analisado; NE = não específico; *50% sem controle - 50% a 650 °C; SC = sem controle; ND = não detectado.

Fonte: POUHEY, 2006.

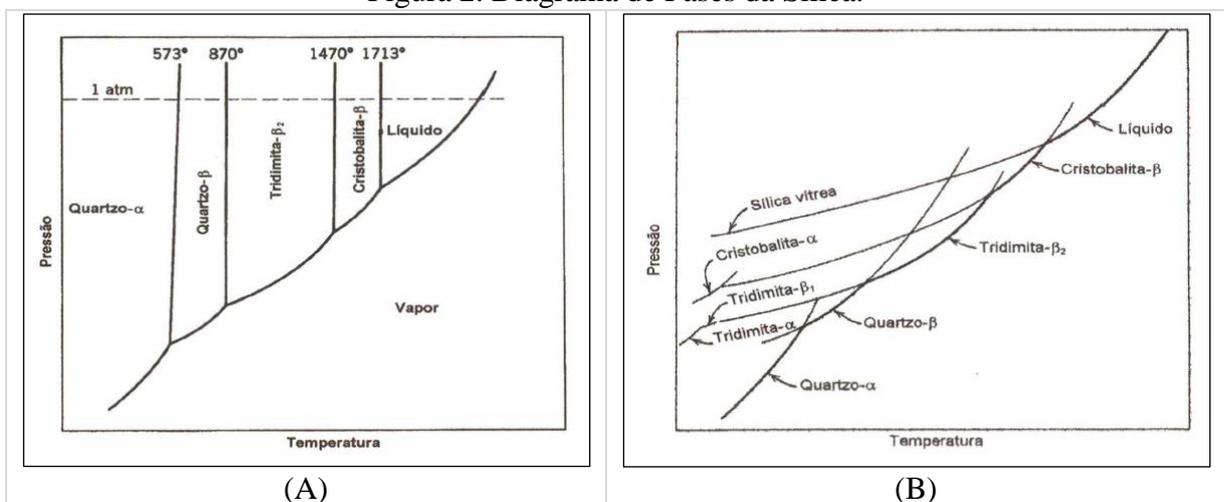
2.3 SÍLICA – SiO₂

O dióxido de silício, também conhecido como sílica (SiO₂), componente básico dos materiais cerâmicos, encontra-se na natureza na forma pura, hidratada ou mineral. É eletricamente neutra e todos os átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis sendo utilizada como matéria-prima na fabricação de refratários, vidros, isolantes térmicos e abrasivos (CALLISTER, 2008).

Existem três formas cristalinas polimórficas para a sílica: quartzo (α ou β) que é a mais frequente, tridimita (α ou β) e cristobalita (α ou β) (KINGERY *et al.*, 1976). Essas estruturas não estão densamente compactadas e, portanto, possuem massas específicas relativamente baixas (CALLISTER, 2008).

A Figura 2-A ilustra o diagrama de equilíbrio da sílica em função da pressão e temperatura, conforme o seu intervalo térmico de estabilidade. A Figura 2-B apresenta as fases metaestáveis da SiO₂, que inclui as duas modificações polimórficas α e β .

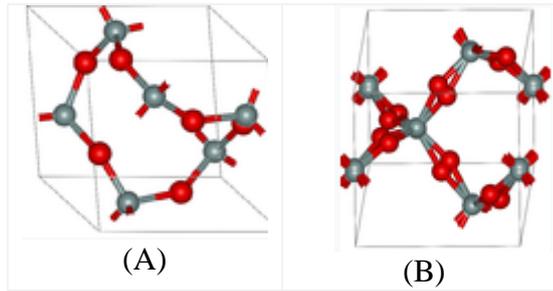
Figura 2. Diagrama de Fases da Sílica.



Fonte: Kingery *et al.*, 1976 *apud* Della, 2001.

O Quartzo Inferior (α) é estável abaixo de 573 °C, o Quartzo Superior (β) é estável entre 573 e 867 °C, a Tridimita entre 867 e 1470 °C, enquanto a Cristobalita é estável entre 1470 e 1710 °C. Acima de 1710 °C a Sílica é considerada líquida (SMITH, 2012). A Figura 3 apresenta a rede tridimensional do quartzo, com seu polimorfismo α e β . É importante considerar que quando quartzo se transforma de α para β , ocorre um aumento de volume (ZAUBERAS *et al.*, 2001).

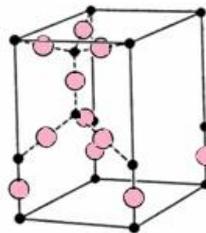
Figura 3. Rede tridimensional do Quartzo α (A) e do Quartzo β (B).



Fonte: Hariman, 1997.

Conforme De Aza *et al.*, (2011) a tridimita é um fase estável em temperaturas de 867 a 1470 °C. Em relação ao Quartzo, apresenta menores alterações de volume (0,2%), e de forma menos abrupta associadas às transformações entre as formas de baixa e alta temperatura (α) \leftrightarrow (β). Assim, é uma das fases polimórficas de interesse nos refratários. A Figura 4 ilustra a rede tridimensional da tridimita.

Figura 4. Rede tridimensional da Tridimita.

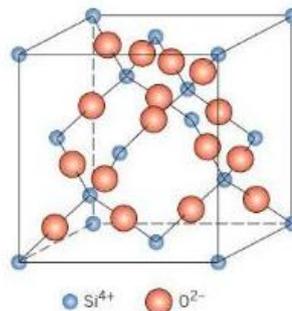


Fonte: Hariman, 1997.

A Cristobalita possui reticulado cristalino cúbico e sua fase β é estável na faixa de 1470-1723 °C, embora também possa ocorrer fora de seu domínio de estabilidade, como uma fase metaestável (FERNANDES *et al.*, 2016).

A Figura 5 mostra a rede tridimensional da Cristobalita. Observa-se que os átomos de oxigênio dos vértices são divididos com os tetraedros adjacentes.

Figura 5. Rede tridimensional da Cristobalita.



Fonte: Callister, 2008.

A Cristobalita β oferece várias vantagens, como baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica e baixo valor da constante dielétrica. Esse conjunto de propriedades a torna um excelente refratário e um bom material para uso em substrato eletrônico ou na fundição de precisão (HARIMA, 1997).

As três formas fundamentais da Sílica SiO_2 : quartzo, tridimita e cristobalita, não são facilmente intercambiáveis. Assim, para ocorrer uma transformação como a do quartzo em tridimita, é preciso ocorrer à ruptura de ligações Si – O – Si e a ligação dos tetraedros de uma maneira diferente (HARIMA, 1997). No entanto as transformações $\alpha - \beta$ são fáceis e reversíveis uma vez que implica em apenas uma leve distorção.

A Tabela 2 apresenta um resumo das faixas de temperaturas de estabilidade e temperaturas de inversão das formas de alta e baixa temperatura para as três fases da Sílica - SiO_2 , Quartzo, Tridimita e a Cristobalita.

Tabela 2. Faixa de estabilidade termodinâmica das fases polimórficas as sílica.

| Fase Polimérica | Densidade (g/cm^3) | Faixa de estabilidade ($^{\circ}\text{C}$) | Temperatura de inversão ($^{\circ}\text{C}$) | Volume (%) |
|-----------------|-------------------------------|--|--|------------|
| Quartzo | 2,66 | Temperatura ambiente - 870 | $\alpha \leftrightarrow 573 \leftrightarrow \beta$ | 0,8 |
| Tridimita | 2,30 | 870 - 1470 | $\alpha \leftrightarrow 117 \leftrightarrow \alpha' \leftrightarrow 163 \leftrightarrow \beta$ | 0,2 |
| Cristobalita | 2,33 | 1470 - 1723 | $\alpha \leftrightarrow 200 - 275 \leftrightarrow \beta$ | 2,8 |

Fonte: De Aza *et al.*,(2011).

2.4 ALUMINA - Al_2O_3

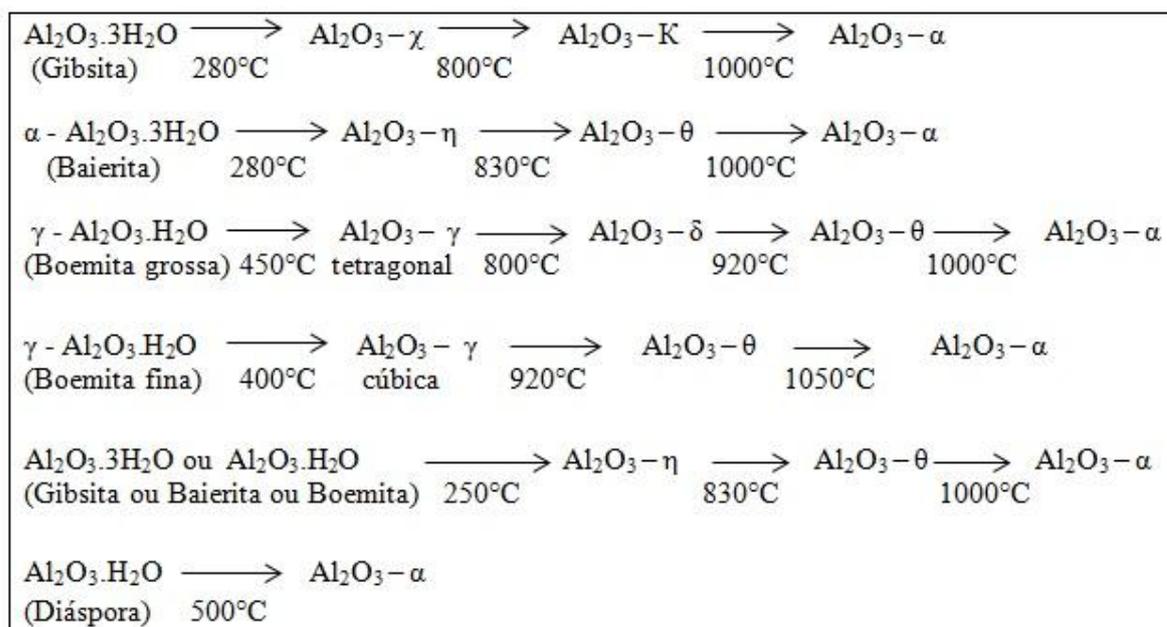
Segundo Souza (2005) o uso da alumina em materiais cerâmicos se deve ao baixo custo grande disponibilidade da matéria-prima, e por suas propriedades físicas e químicas. A fase α - Al_2O_3 é a mais comum e termodinamicamente estável, sendo frequentemente chamada de Alumina, ou também de Corundum. Esta fase se destaca pela elevada resistência ao calor, à corrosão e resistência mecânica (CASTRO, 2005).

Apesar da estabilidade da estrutura α - Al_2O_3 , fases metaestáveis são encontradas à temperatura ambiente, chamadas de aluminas de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície. A mais conhecida na literatura é a γ - Al_2O_3 , a qual apresenta uma forma policristalina com alta área de superfície específica, utilizada principalmente como catalisadores (AUROUX *et al.*,2003).

A fase γ -alumina, se converte de maneira rápida em fase α em decorrência da temperatura. Drodza (2012) enfatiza que em todas as reações da fase α da alumina é encontrada por volta dos 1000 $^{\circ}\text{C}$, exceto a diáspora.

A Figura 6 apresenta as temperaturas de transformação das fases cristalinas da alumina de acordo com os diferentes precursores. É importante destacar que as transformações podem variar de acordo com as fontes precursoras, com o tamanho de partículas do material, pela presença de impurezas, pelas condições de sinterização (SILVA *et al.*, 2016; ALVES, 2017).

Figura 6. Temperaturas de transformação das fases cristalinas da alumina.



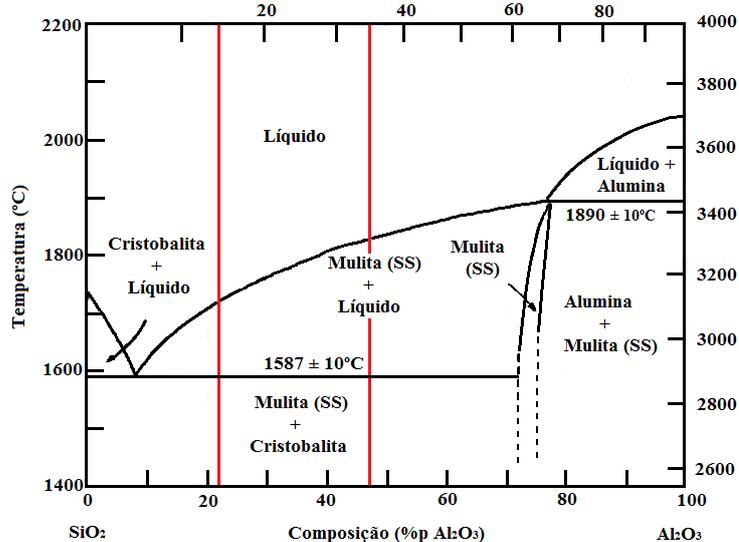
Fonte: Alves (2017).

2.5 SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

A combinação de Alumina (Al_2O_3) e Sílica (SiO_2) é largamente utilizada em refratários, pois gera mulita, fase cristalina que possui propriedades como elevada refratariedade, alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico, à erosão e a ataques químicos (ARANTES *et al.*, 2016). A Mulita é a única fase cristalina intermediária estável no sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ na faixa de 70,5 a 74,0% em massa de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ à pressão ambiente. No entanto, a mulita metaestável pode ser obtida na faixa de 74 a 83,6 % de Al_2O_3 (GONÇALVES *et al.*, 2009). A Figura 7 ilustra o diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

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

Figura 7. Diagrama de fases sílica-alumina.



Fonte: Callister, 2008.

A sílica e a alumina não são mutuamente solúveis uma na outra. Este fato fica evidente pela ausência de soluções sólidas em ambas as extremidades do diagrama de fases. Por volta da temperatura de 1200 °C ocorre a formação de cristobalita, devido à cristalização da sílica.

Magliano *et al.*, (2010) reportam que a mulitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento através de fluxo semiviscoso de partículas sólidas de alumina em contato com a sílica viscosa. Neste sentido, a dissolução dos íons da alumina no líquido silicoso e a difusão dos mesmos são as duas etapas essenciais para a ocorrência da mulitização.

A mulitização em larga escala ocorre, geralmente, em temperaturas superiores a 1450 °C (MAGLIANO *et al.*, 2010). A formação de mulita em baixas temperaturas dá-se apenas em pequenas quantidades e com a formação conjunta de cristobalita.

Após a temperatura de 1450 °C, íons de Al³⁺ provenientes da Alumina se difundem para o interior das partículas de Sílica, formando um líquido silico-aluminoso. Aumentando-se ainda mais a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons de alumínio até os íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase, iniciando-se então, a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (MAGLIANO *et al.*, 2010).

Gerotto (2000) menciona que a cristalização da sílica amorfa é um fenômeno comum para obtenção de mulita, a partir de fontes de alumina e sílica. O autor verificou que a mistura de α -Al₂O₃ e microsílica levam ao aparecimento de cristobalita em amostras aquecidas à temperatura por volta de 1200 °C. Quando as amostras são aquecidas a temperaturas

superiores a 1200 °C ocorre uma redução dos picos de cristobalita e o surgimento de pequenos picos de mulita. Em temperaturas superiores a 1500 °C, picos de cristobalita desaparecem completamente, enquanto os de mulita têm sua intensidade aumentada.

Uma microestrutura homogênea formada basicamente por mulita requer altas temperaturas, além de tempos longos de queimas para sua formação e, mesmo assim, o produto final pode conter alumina alfa e sílica, na forma de quartzo ou cristobalita. Isto se deve em virtude da lenta interdifusão dos constituintes das matérias-primas ou mesmo, de uma mistura inadequada desses materiais (MENG *et al.*, 1983).

Para resolver este problema busca-se utilizar matérias-primas finas com elevada reatividade e técnicas de processamento que aumentem a homogeneidade, com a intenção de obter corpos mulíticos em menores temperaturas e menores ciclos de queima. Neste sentido, empregam-se precursores altamente reativos, tal como a sílica obtida da casca de arroz e a alumina com dimensões submicrométricas e nanométricas (menores do que 10 µm) favorecendo tanto o aumento na intimidade da mistura entre os precursores da mulita, como a cinética do processo de síntese por se tratar de partículas muito reativas (MENEZES *et al.*, 2008).

2.6 MATERIAIS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS

O termo “cerâmica” vêm da palavra grega *keramikos*, que tem como significado “matéria queimada”, indicando que as propriedades desses materiais são atingidas através de um processo de queima em alta temperatura chamado sinterização. Possuem, geralmente, uma combinação de elementos metálicos e não metálicos e suas ligações atômicas são de natureza predominantemente iônica com alguma fração covalente (CALLISTER, 2008).

Cerâmicas são materiais frágeis, porém, possuem alta temperatura de fusão, estabilidade química em ambientes agressivos devido à estabilidade de suas ligações químicas, boa resistência ao desgaste, excelente isolamento elétrico e estabilidade térmica (ADAMIAN, 2008). Por essa razão, estes materiais possuem grandes aplicações no campo da engenharia (SMITH, 2012).

Os refratários suportam altas temperaturas sem fundir, degradar ou reagir com outros materiais, o que os tornam ideais para fornos de alta temperatura, necessários para fundir vidros e metais. A indústria do ferro e do aço utiliza mais da metade de todas as cerâmicas refratárias produzidas nos Estados Unidos (NEWELL, 2010).

Muitos materiais cerâmicos contêm estruturas de silicatos. Diversos minerais naturais, como a argila, feldspatos e micas se enquadram nesta categoria, sendo fundamentais para

materiais de engenharia, como o Cimento Portland e o vidro, devido ao seu baixo custo, disponibilidade e propriedades especiais (SMITH, 2012).

A formação de fase líquida a altas temperaturas, devido à presença simultânea de Al_2O_3 , SiO_2 e CaO nos concretos convencionais, prejudica o seu desempenho termomecânico. Este efeito pode ser minimizado através da redução dos teores de CaO proveniente do cimento e aumento de teores de SiO_2 , elemento fundamental para a formação de mulita, fase refratária de interesse (NETO *et al.*, 2000).

A classificação das cerâmicas refratárias é dada pela NBR 10237 (2001) em função da natureza química e mineralógica dos materiais constituintes, conforme Tabela 3. A Norma também inclui o grupo dos especiais, que são os fabricados com óxidos de elevada pureza, do tipo de carbetos de silício, de cordierita e de mulita.

Tabela 3. Classificação dos refratários quanto à composição química.

| Grupo | Tipo | Classe/Características | | | |
|---------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ácidos | Silicosos (% SiO_2) | SL - 1 65 - 84,99 | SL - 2 85 - 92,99 | SL - 3 mín.93 | |
| | Silico aluminosos (% Al_2O_3) | SA - 4 22 - 27,99 | SA - 3 28 - 33,99 | SA - 2 34 - 39,99 | SA - 1 40 - 45,99 |
| Básicos | Magnesianos (% MgO) | MG - 85 81 - 85,99 | MG - 90 86 - 90,99 | MG - 95 91 - 95,99 | MG - 98 mín.96 |
| | Magnésia-cromita (% MgO) | MC - 60 55 - 64,99 | MC - 70 65 - 74,99 | MC - 80 75 - 80,99 | |
| | Cromomagnesianos (% MgO) | CM - 40 35 - 44,99 | CM - 50 45 - 54,99 | | |
| | Dolomíticos (% MgO) | DL - 30 25 - 34,99 | DL - 40 35 - 44,99 | DL - 50 mín.45 | |
| Neutros | Aluminosos (% Al_2O_3) | AL - 50 49 - 55,99 | AL - 60 56 - 65,99 | AL - 70 66 - 75,99 | AL - 80 76 - 85,99 |
| | Cromíticos (% Cr_2O_3) | CR - 30 25 - 34,99 | CR - 40 35 - 44,99 | CR - 50 mín.45 | |

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

O polimorfismo é comum em materiais cerâmicos e, pode ser acompanhado de variações de volume, provocando tensões internas e, frequentemente, fraturas e redução da resistência mecânica (ADAMIAN, 2008). Existem dois tipos de transformações polimórficas: a deslocativa e a reconstrutiva. A deslocativa, comum em cerâmicos silicosos e sílico-aluminosos, envolve distorção de estrutura, mas não inclui a quebra de ligações, ocorrendo em uma temperatura bem definida e sendo reversível. A transformação reconstrutiva implica em quebra de ligações e formação de uma nova estrutura. A sílica exemplifica os dois tipos de transformações.

2.6.1 Propriedades dos Materiais Cerâmicos Refratários

Quando em temperatura ambiente, tanto as cerâmicas cristalinas quanto não-cristalinas quase sempre fraturam antes de qualquer deformação plástica. Nesse processo de fratura frágil ocorre a formação e a propagação de trincas ao longo da seção transversal do material, em direção perpendicular à carga aplicada.

Em cerâmicas cristalinas a trinca pode ser transgranular ou intergranular. Quando ocorrem fraturas transgranulares, as trincas se propagam ao longo de planos cristalográficos específicos denominados de planos de clivagem, que são planos de alta densidade atômica (CALLISTER, 2008).

Schuller *et al.*, (2008) enfatizam que o surgimento de trincas e a porosidade indesejadas são os principais problemas em termos de propriedades mecânicas. São formados como consequência da diferença do coeficiente de dilatação entre as partículas de fases cristalinas com a matriz e presença de material orgânico na massa cerâmica durante a queima.

A porosidade é uma propriedade de extrema importância no desempenho dos materiais refratários, pois afeta direta ou indiretamente outras propriedades do material (RAAD, 2005). Callister (2008) menciona que o módulo de elasticidade diminui com o aumento da porosidade. Os poros reduzem a área da seção transversal e também podem atuar como concentradores de tensões reduzindo a resistência à flexão. Além disso, a resistência ao ataque por materiais corrosivos aumenta com a redução da porosidade (CALLISTER, 2008).

Apesar da menor resistência mecânica, as cerâmicas porosas têm sido utilizadas em diversas aplicações que exigem isolamento térmico, como na produção de vidros, isolamento acústico e também como coletores de partículas sólidas em filtros (ARANTES *et al.*, 2016).

As cerâmicas exibem melhor desempenho a resistência à compressão do que em tração, devido ao fato de que, sob compressão, não ocorrem tensões associadas a qualquer tipo de defeito (CALLISTER, 2008).

Para se verificar a resistência à flexão das cerâmicas, é utilizado o ensaio de tração na flexão em três ou quatro pontos, e não o ensaio de tração convencional, devido à dificuldade na fabricação das amostras na geometria exigida, dificuldade de fixação dos cerâmicos sem fraturá-los, e a exigência que os corpos de prova estejam perfeitamente alinhados. A Tabela 4 apresenta valores da resistência de materiais cerâmicos mais comuns.

Tabela 4. Resistência à flexão e módulo de elasticidade de materiais cerâmicos.

| Material | Resistência à Flexão | | Módulo de Elasticidade | |
|---|----------------------|-----------------|------------------------|---------------------|
| | MPa | Ksi | GPa | 10 ⁶ psi |
| Nitreto de silício (Si ₃ N ₄) | 250 - 1000 | 35 - 145 | 304 | 44 |
| Zircônia ^a (ZrO ₂) | 800 - 1500 | 115 - 215 | 205 | 30 |
| Carbeto de silício (SiC) | 100 - 820 | 15 - 120 | 345 | 50 |
| Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) | 275 - 700 | 40 - 100 | 393 | 57 |
| Vidrocerâmica (Piroceram) | 247 | 36 | 120 | 17 |
| Mulita (3Al ₂ O ₃ - 2SiO ₂) | 185 | 27 | 145 | 21 |
| Espinélio (MgAl ₂ O ₄) | 110 - 245 | 16 - 35,5 | 260 | 38 |
| Óxido de magnésio (MgO) | 105 ^b | 15 ^b | 225 | 33 |
| Sílica fundida (SiO ₂) | 110 | 16 | 73 | 11 |
| Vidro de cal de soda | 69 | 10 | 69 | 10 |

^a Parcialmente estabilizada com 3% mol Y₂O₃.

^b Sinterizado e contendo aproximadamente 5% de porosidade.

Adaptado de Callister (2008, p.325).

Cunha-Duncan *et al.*, (2003) avaliaram a fratura em refratários através do ensaio de tração convencional e através da mecânica da fratura e observaram que ambas propriedades estão relacionadas aos tamanhos e distribuições dos agregados, bem como, aos tipos de ligações químicas. Refratários com agregados finos possuem maiores resistências mecânicas do que aqueles com agregados mais grossos uma vez que as trincas intrínsecas estão na mesma escala de tamanho que os maiores agregados do refratário. Outro aspecto importante é o geométrico, uma vez que agregados angulares tem um efeito mecânico de fechamento maior que os agregados esféricos.

Os agregados tem uma função importante nos mecanismos de formação de pontes de trinca, pois a resistência ao crescimento da trinca aumenta durante seu próprio crescimento (curvas-R crescentes) em função do aumento da probabilidade de interação na grande região seguinte do rastro da trinca, ou seja, trincas longas são mais difíceis de crescer do que trincas curtas (CUNHA-DUCAN *et al.*, 2003), o que conduz a uma maior resistência ao choque térmico.

Segundo Raad (2005) a refratariedade é a capacidade que o material apresenta de resistir aos efeitos das altas temperaturas, sem que seja atingido seu ponto de fusão. Sendo assim, a refratariedade de um material está diretamente relacionada com a composição química e a pureza das matérias-primas constituinte do mesmo. A Tabela 5 detalha os índices de refratariedade de alguns materiais refratários.

Tabela 5. Refratariedade de alguns materiais.

| Material refratário | Refratariedade (°C) |
|-----------------------------|----------------------------|
| Quartzito | 1730-1750 |
| Produtos de alta alumina | 1780-2000 |
| Produtos de magnesita | Acima de 2300 |
| Argila refratária | 1580-1750 |
| Caulim | 1740-1770 |
| Produtos semi-ácidos | 1610-1710 |
| Produtos de cromo-magnesita | Acima de 2000 |
| Produtos de dolomita | Acima de 2000 |
| Produtos de chamote | 1610-1750 |
| Mulita | Aproximadamente 1830 |

Fonte: BUDNIKOV (1964); SCHNEIDER *et al.*, (2008).

Durante a sinterização de alguns materiais cerâmicos, um processo chamado vitrificação ocorre, quando da formação de fase líquida que preenche os espaços porosos do material e pode também reagir com alguns materiais refratários restantes. Sob resfriamento, a fase líquida solidifica, formando uma matriz vítrea que une as partículas não fundidas.

A resistência estrutural a altas temperaturas, ou refratariedade sob carga, é influenciada pelas características químicas e mineralógicas do material, pela presença de fases cristalinas e, também, pela razão entre a quantidade de suas fases cristalinas e vítreas e a viscosidade da fase líquida formada quando as fases cristalinas e vítreas de baixa fusão se liquefazem (RAAD, 2008).

O estado vítreo é amorfo, caracterizado pela rápida ordenação das moléculas para obter posições definidas. A fase vítrea não tem um ponto de transição bem definido entre o estado sólido e o líquido ou ponto de fusão.

Alguns pesquisadores (PASCOAL *et al.*, 2000; CALLISTER, 2008; SMITH *et al.*, 2012) definem a fase vítrea simplesmente como o de um líquido sub resfriado ou líquido com uma viscosidade tão alta que lhe confere uma aparência sólida sem ser. Esta hipótese implica a consideração da fase vítrea como um estado metaestável ao qual uma energia de ativação suficiente levará ao seu estado de equilíbrio, isto é, a do sólido cristalino.

Segundo Gimenez *et al.*, (2008) quando um material fundido é resfriado abaixo do ponto de fusão sem que uma fase cristalina seja formada, tem-se um estado super-resfriado de um líquido em equilíbrio metaestável. Se o material é resfriado a uma taxa muito maior que a taxa do equilíbrio metaestável, então este equilíbrio pode ser estabelecido em uma determinada temperatura denominada transição vítrea. Um segundo caminho para o resfriamento do fundido é a cristalização com formação de fases cristalinas estáveis em equilíbrio, de maneira que a energia livre do sistema exibirá um mínimo.

Um estado mais estável pode ser atingido por separação de duas fases líquidas, por formação de uma fase cristalina metaestável ou ainda, um estado de equilíbrio estável pode ser atingido. Fases cristalinas metaestáveis aparecem muito frequentemente em vidrocerâmicas, não somente como fases de transição que podem ter um efeito considerável no curso da cristalização, isto é, fases metaestáveis separando-se em fases líquidas, mas também como fase cristalina final responsável pelas propriedades. Mesmo no estado policristalino fica uma porcentagem residual da fase vítrea nos contornos de grãos, assim como na maioria das cerâmicas obtidas por sinterização.

A fase líquida pode se formar pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. O líquido pode molhar as partículas e se infiltrar facilmente pela porosidade, formando uma mistura sólido-líquido. Esta mistura diminui a viscosidade do sistema. Adicionalmente, as forças de capilaridade surgidas do contato entre estas duas fases provocam o rearranjo das partículas, que se deslocam para formarem um melhor empacotamento. Isto significa densificação da estrutura. Este mecanismo é denominado rearranjo de partículas.

A sílica - SiO_2 é um exemplo clássico de material que em condições de resfriamento lento, a partir do estado líquido, se transforma em um estado ordenado, durante o processo de solidificação, podendo assim, exibir um processo de cristalização e formar o quartzo. Por outro lado, se o resfriamento ocorre de forma rápida, o tempo é insuficiente para o processo de ordenação, tendo-se como resultado uma estrutura amorfa. Outra característica importante é o ponto de fusão de cada matéria prima. A Tabela 6 apresenta o ponto de fusão para algumas matérias primas, constituintes dos principais refratários conhecidos.

Tabela 6. Pontos de fusão de alguns compostos com propriedades refratárias.

| Composto | Ponto de fusão (°C) | Composto | Ponto de fusão (°C) | Composto | Ponto de fusão(°C) |
|--|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|
| SiO_2 | 1713 | 2CaO-SiO_2 | 2130 | Cr_2O_3 | 2300 |
| Al_2O_3 | 2045 | 3CaO-SiO_2 | 1930 | Fe_2O_3 | 1560 |
| $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ | 1910 | $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ | 2135 | $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ | 1538 |
| MgO | 2800 | ZrO_2 | 2715 | $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ | 1570 |
| CaO | 2570 | $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ | 2430 | $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ | 2330 |
| MgO-CaO | 2300 | BeO | 2610 | $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ | 2250 |
| MgO-SiO_2 | 1557 | ThO | 3050 | SiC | 2700 |
| 2MgO-SiO_2 | 1890 | TiO_2 | 1850 | C | 3500 |

Fonte: BUDNIKOV (1964).

Segundo Pascoal *et al.*, (2002) é essencial a quantificação das fases cristalinas e amorfas de um material refratário, para prever suas propriedades a altas temperaturas, pois as fases

possuem a função de definir a refratariedade do material, assim como, sua resistência ao choque térmico. Neste sentido, a fase vítrea confere resistência mecânica ao componente quando em temperatura ambiente e aumenta a tendência à deformação quando o produto é exposto a altas temperaturas.

A fase de vidro líquido pode também reagir como alguns materiais refratários restantes. Sob resfriamento, a fase líquida solidifica, formando uma matriz vítrea que une as partículas não fundidas (SMITH *et al.*, 2013).

A fase vítrea está relacionada com a expansão térmica e viscosidade, influencia a rigidez, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica. Um exemplo é o aumento de massa específica durante o processo de sinterização, obtida pela formação de uma fase vítrea de união do material (PASCOAL *et al.*, 2002).

Segundo Bragança 2004, a fase vítrea apresenta as seguintes características:

- Pode aprisionar gases;
- Influencia o rearranjo das partículas e, conseqüentemente a viscosidade;
- Muda sua composição química para diferentes regiões analisadas;
- Se aumentar a sua homogeneidade macroscópica durante o processo de queima, se reduz a deformação piropiástica;
- A matriz vítrea atua como um cimento ligante de todas as partículas.

2.6.2 Cerâmicas Sílico-Aluminosas

Muitos cerâmicos refratários são constituídos do sistema sílica-alumina, pois são relativamente baratos se comparados a outros refratários especiais.

O refratário mais comum à base de argila é fabricado a partir da caulinita, a qual é uma mistura de alumina (Al_2O_3) que varia entre 22% e 46%, e sílica (SiO_2) entre 50% e 70%. Constituintes em menor quantidade, incluem CaO , Fe_2O_3 , MgO e TiO_2 , que somam menos de 5% do total do material e são considerados impurezas, principalmente o óxido de ferro (NEWELL, 2010). Shoval *et al.*,(2011) observaram que acima de 1000 °C as argilas caulínicas apresentam as fases mulita, quartzo, cristobalita e fase vítrea.

Os cerâmicos a base de sílica são classificados como refratários ácidos, possuindo a capacidade de resistir a cargas em altas temperaturas, além de serem resistentes a escórias ácidas (ricas em sílica). No entanto, possuem baixa capacidade de resistir a escórias básicas.

A sílica amorfa é um material de fácil moagem, e nesta condição é altamente reagente. Apresenta como características principais, a baixa condutividade térmica e a elevada resistência ao choque térmico. Sendo assim, é um componente desejável na composição de produtos cerâmicos como refratários e isolantes térmicos, que sofrerão intensa ação do calor e variação brusca de temperatura (FERRO *et al.*, 2007).

Ma *et al.*,(2019) desenvolveram cerâmicas a partir de diferentes proporções de alumina- α e sílica coloidal, que são suspensões de partículas finas de sílica amorfa, não porosa e tipicamente esférica em fase líquida utilizada como ligante em concretos. Os resultados evidenciam que o aumento na temperatura de sinterização foi benéfico para a formação de mulita e aumento da resistência à flexão. No entanto, resultou em diminuição da porosidade e distribuição do tamanho dos poros.

O cenário de cerâmicas avançadas, estruturais e funcionais tem utilizado a mulita em suas aplicações, devida suas excelentes propriedades físicas e térmicas, como baixa expansão térmica ($4,5 - 5,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), baixa densidade ($3,16 - 3,22 \text{ g/cm}^3$) baixa condutividade térmica ($6 - 3 \text{ W / m. K}$) e alto ponto de fusão, ($> 1800 \text{ }^\circ\text{C}$) (MONTANARO *et al.*, 1997 *apud* GONÇALVES *et al.*, 2009). A refratariedade e inércia térmica da mulita possibilitam seu uso como refratários, acessórios para fornos e substratos em várias aplicações que exijam altas temperaturas (MENEZES *et al.*, 2008).

Arantes *et al.*,(2016) investigaram a sinterização de cerâmicas porosas à base de mulita para uso em altas temperaturas (1100 a 1500 $^\circ\text{C}$). A amostra que apresentou maior potencial para gerar estruturas porosas para uso como isolamento térmico foi a que continha microsilica (sinterizada a 1100 $^\circ\text{C}$ e tamanho médio de poros de 5 μm).

Arantes *et al.*,(2016) reportam que durante a sinterização em temperaturas elevadas, cerâmicas aluminosas de alta porosidade, sofrem a eliminação progressiva dos poros. Em razão disso, compostos que dificultam a densificação, como microsilica, são adicionados as cerâmicas porosas, para manter a porosidade original.

A dissolução e a difusão são os dois fatores que controlam a mulitização, além disso, a refratariedade e a microestrutura do sólido formado são afetadas pela presença de impurezas. O aumento do teor de impurezas eleva a acicularidade dos grãos, aumentando as propriedades mecânicas, porém reduzem a refratariedade por reduzir a viscosidade e aumentar a quantidade de líquido residual formado pela reação (MAGLIANO *et al.*, 2010).

Atualmente têm-se buscado alternativas para o aumento da reciclagem de resíduos industriais a fim de reduzir o desperdício dos recursos naturais. A Tabela 7 apresenta um breve histórico de algumas pesquisas, focadas na utilização da CCA.

Tabela 7. Histórico de Pesquisas com utilização da CCA.

| Ano | Autor | Pesquisa(s) |
|------|-------------------------|--|
| 1973 | METHA | Primeira Patente no Assunto |
| 1978 | METHA E PIRTZ | Substituição de Cimento Portland por CCA em concretos |
| 1979 | PRAKASH | Utilização de CCA em produtos de alvenaria e fundações |
| 1981 | COOK | Estudo da fluência e retração de concretos com a adição de CCA |
| 1986 | JAMES E RAO | Morfologia e características químicas e físicas da CCA |
| 1994 | METHA | Patente relativa a produtos altamente duráveis com o emprego de 5 a 30% de CCA substituindo o cimento |
| 1995 | ISAIA | Efeito de misturas binárias e ternárias de Pozolanas em Concreto de Alto Desempenho |
| 1997 | DONDI <i>et al.</i> | Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A Review |
| 2001 | PAYA <i>et al.</i> | Determinação da sílica amorfa na CCA por método analítico |
| 2001 | RÊGO | Viabilidade Técnica da utilização da CCA como adição mineral ao cimento |
| 2003 | AKSEL | The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials |
| 2003 | PRUDENCIO <i>et al.</i> | Revisão sobre CCA e processos para obtenção de sílica da CA |
| 2004 | SILVA | Conceito de Maturidade em concretos com adição da CCA |
| 2005 | FOLETTTO <i>et al.</i> | Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz |
| 2006 | TASHIMA | CCA altamente reativa: método de produção, caracterização e comportamento em matrizes de cimento Portland |
| 2007 | ANDREOLA | Valorização da CA como matéria prima na indústria cerâmica |
| 2008 | HOPPE | Carbonatação em concreto com CCA sem moagem |
| 2008 | MENEZES <i>et al.</i> | Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio |
| 2009 | SILVA | Contribuição para utilização de CCA na construção civil |
| 2009 | GONÇALVES <i>et al.</i> | Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz |
| 2010 | REGAILO <i>et al.</i> | Estudo do efeito da influência do tamanho de partículas de alumina adicionadas em porceladas triaxiais |
| 2011 | BEZERRA <i>et al.</i> | Aplicação da CCA em argamassas de assentamento |
| 2014 | SOBROSA | Desenvolvimento de Cerâmicos Refratários com CCA |
| 2015 | GOMES <i>et al.</i> | Concreto de cimento Portland tipo III e sílica da casca de arroz (SCA) |
| 2015 | WOLFF <i>et al.</i> | Utilization of Water treatment plant sludge in structural ceramics |
| 2017 | STOCHERO <i>et al.</i> | Desenvolvimento de cerâmicas refratárias com CCA e fibras de aço |
| 2017 | NUNES | Desenvolvimento de cerâmicas refratárias com CCA, flocos cerâmicos e fibras de aço |
| 2017 | EWAIS <i>et al.</i> | Insulating refractory bricks from water treatment sludge and rice husk ash |
| 2018 | CAMARGO <i>et al.</i> | Revisão: influência dos processos de queima na composição da CCA visando produção de sílica |
| 2018 | PETTERLE <i>et al.</i> | Fabricação de placas cerâmicas contendo lodo de ETA e CCA |
| 2018 | HOSSAIN <i>et al.</i> | Rice husk / rice husk ash as an alternative source of sílica in ceramics: A review |
| 2019 | ZHU <i>et al.</i> | Influência da CCA nas propriedades impermeabilizantes do geopolímero de cinzas volantes ultrafinas |

Fonte: Autora (2020).

Dondi *et al.*, (1997) desenvolveram pesquisa sobre o potencial da reciclagem de resíduos industriais na produção de cerâmicas e concluíram que as cerâmicas a base de argila são capazes de tolerar a presença de resíduos do setores industrial, urbano e agrícola. Os principais benefícios, além das questões ambientais, incluem o aumento da porosidade, tornando os materiais mais leves, a redução da retração e redução da resistência mecânica.

Aksel (2003) investigou o efeito da adição de partículas finas e partículas de mulita semelhantes a agulhas nas propriedades mecânicas e no comportamento ao choque térmico em materiais refratários. Os valores de força e módulo de elasticidade aumentaram em cerca de 30% na amostra que continha as partículas mais finas (5 μm). Ocorreu uma mudança no mecanismo de fratura, que passou de intergranular para parcialmente transgranular e assim, houve um aumento da tenacidade à fratura. Em relação ao ensaio de choque térmico houve uma melhora na resistência residual.

Andreola *et al.*, (2007) avaliaram o potencial da CCA ser utilizada como fonte de sílica na fabricação de cerâmicas com pigmentos. Após testes com CCA nos percentuais de 5 a 20% em massa, observou-se que os melhores resultados foram obtidos com 5%. As amostras fabricadas com CCA apresentaram pigmentos estáveis com uma cor amarela intensa, semelhante à desenvolvida pelas cerâmicas de referência, comprovando que a CCA é capaz de produzir o pigmento amarelo de zircônio.

Menezes *et al.*, (2008) obtiveram mulita porosa a partir da CCA e do Acetato de Alumínio. A adequada combinação das temperaturas de calcinação e sinterização possibilitaram obter corpos mulíticos com porosidade aberta de aproximadamente 50%, mostrando que a sílica obtida da casca de arroz e o acetato de alumínio são excelentes matérias primas precursoras para a produção de mulita. Além disso, observou-se que a porosidade do produto final foi dependente da temperatura utilizada para a calcinação.

Gonçalves *et al.*, (2009) investigaram a síntese e caracterização de Mulita utilizando sílica obtida a partir do tratamento químico e térmico da CA. Pós de Sílica e alumina- α foram misturados na proporção estequiométrica $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, correspondendo a 71,8% de Al_2O_3 e 26,2% de SiO_2 (em peso). Assim, foi possível fabricar corpos cerâmicos de mulita de baixa densidade após sinterização em 1650 °C.

Regailo *et al.*, (2010) efetuaram um estudo sobre a influência do tamanho de partículas de alumina adicionadas em porcelanas triaxiais mostrando que a resistência mecânica é fortemente influenciada pela microestrutura e pelo processamento das matérias primas.

Observou-se que uma distribuição de partículas mais uniforme resultou em um aumento da resistência mecânica.

Sobrosa (2014) analisou as propriedades mecânicas e termomecânicas dos materiais cerâmicos refratários através da substituição parcial da Argila Caulim por CCA nos percentuais de 5, 10 e 20% em volume. O percentual de 10% de CCA resultou nas melhores propriedades mecânicas e termomecânicas. Contudo, para CPs fabricados com 20% de CCA houve uma redução de 37% da resistência ao choque térmico.

Gomes *et al.*, (2015) avaliaram a utilização da Sílica da Casca de Arroz (SCA) na produção de concreto de cimento Portland tipo CP III - E 40 através da supressão de 10% do aglomerante em massa e adição de 3% da SCA. Como resultado foi obtido uma redução das quantidades de CO₂ geradas, além de um incremento de 15% na resistência mecânica associada à diminuição da porosidade e permeabilidade.

Wolff *et al.*, (2015) utilizaram resíduos sólidos de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) de uma fábrica de celulose para fabricação de cerâmicas. Os autores concluíram que o Lodo ETA pode ser utilizado como substituto da argila na formulação de massas cerâmicas para produção de revestimentos internos ou tijolos acústicos. Contudo, Paixão *et al.*, (2008) recomendaram, um valor máximo de 5% em massa de lodo ETA de modo a não ocorrer a redução das propriedades mecânicas do cerâmico seco, pelo aumento da porosidade aparente e em consequência da absorção de água.

Ewais *et al.*, (2017) produziram tijolos refratários isolantes com lodo de ETA de El-Kureimat (Giza, Egito) e com CCA, os quais foram queimados entre 800 e 1200 °C. A utilização do Lodo ETA em sua forma original, sem tratamento adicional resultou em tijolos refratários isolantes de alta qualidade demonstrando ser uma opção viável, no técnico, âmbito ambiental e econômico.

Nunes (2017) desenvolveu cerâmicas refratárias com substituição da Argila Caulim por CCA na porcentagem de 20% em volume, e incorporou 20 % de flocos de fibras cerâmicas e fibras de aço nas porcentagens de 1.9, 3.8 e 5.6 % em volume. O uso de CCA resultou em uma microestrutura com baixa porosidade, aumento na retração de queima (12 %) e aumento na resistência à compressão (254 %). Em relação à cerâmica com 20 % de cinza, a adição de 5.6 % de fibras aumentou a porosidade das amostras em 767 %, reduziu a retração de queima em 64,1 %, reduziu a condutividade térmica das cerâmicas em 10,1 % e resultou em um aumento significativo da resistência ao choque térmico, que passou de 1 ciclo para 14 ciclos até a fratura.

Petterle *et al.*, (2018) produziram placas cerâmicas contendo 14, 16, 18 e 20% de CCA e 10, 20 e 30% de Lodo ETA em peso. Observou-se que a absorção de água, porosidade aparente e condutividade térmica aumentaram com o uso destes resíduos. A melhor resistência à compressão foi da mistura com 80% de Argila Caulim e 20% de CCA enquanto as melhores propriedades termomecânicas foram obtidas pra CPs fabricados com 64% de Argila Caulim, 16 % de CCA e 20 % Lodo de ETA.

Hossain *et al.*, (2018) realizaram uma revisão bibliográfica com foco na síntese de Sílica a partir da CA/CCA. O trabalho detalha sua utilização em refratários, vidros, louças brancas, cerâmica de óxido (mulita, cordierita, alumino silicato de lítio, forsterita, wollastonita) e cerâmicas de não-óxidos (carbeto de silício, nitreto de silício), aerogel de sílica e materiais compostos tipo C/SiO₂. Os autores concluíram que a pureza, o tamanho das partículas e a área superficial da sílica dependem da rota de extração, do tipo e número de tratamentos químicos e da temperatura de recozimento.

É possível confirmar o potencial de utilização da CCA em diversos ramos da engenharia, principalmente na área de cerâmicos, de modo a se reduzir o consumo de matérias-primas naturais, reduzir custos e evitar danos ambientais. Constata-se que a fabricação de materiais cerâmicos refratários que utilizem a CCA tem potencial de gerar produtos de maior valor agregado sem que haja a produção de um novo resíduo (DELLA *et al.*, 2001).

Da mesma forma, a alumina é considerada uma matéria-prima menos agressiva ao meio ambiente, de grande disponibilidade e facilidade para processamento, além de possuir baixo risco ao manuseio e baixo custo. Além disso, o diagrama de fases Al-Si demonstra a possibilidade se produzir fases com propriedades importantes para materiais cerâmicos refratários.

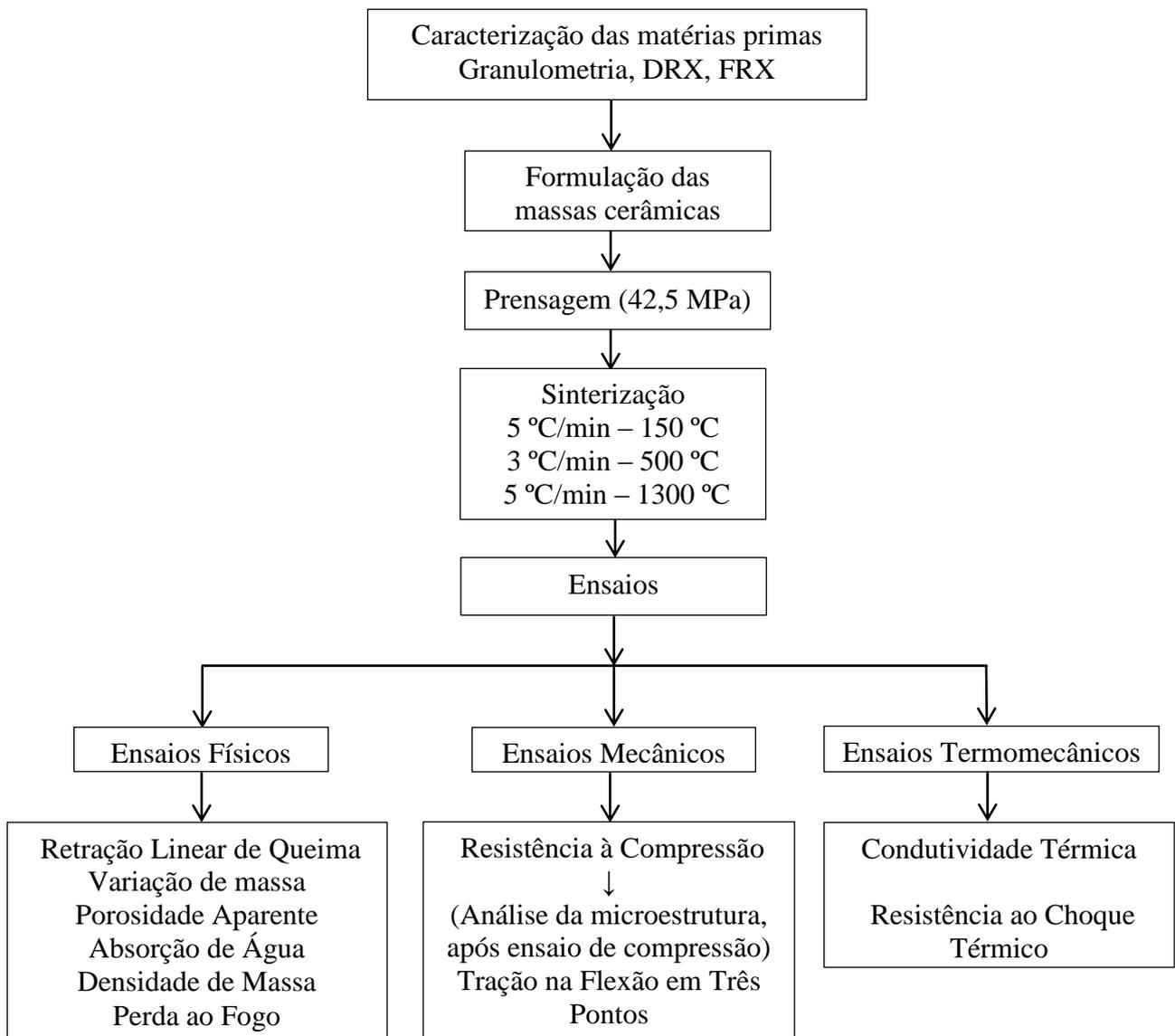
Contudo, ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre a microestrutura dos cerâmicos fabricados com formulações contendo CCA e AL e investigar seus efeitos sobre suas propriedades mecânicas e termomecânicas, sendo esta a proposta do presente trabalho.

O interesse na sílica obtida da CCA e na alumina como matérias-primas para fabricação de materiais cerâmicos provém da possibilidade de serem obtidas com elevada área superficial específica ($\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$), alta pureza ($> 97 \%$) e a viabilidade de se obter tamanho de partículas na faixa nanométrica, características estas importantes na síntese da mulita (GONÇALVES *et al.*, 2009) fase relevante na composição de cerâmicos refratários.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia da pesquisa. Os corpos de prova (CPs) foram produzidos por meio da substituição da Argila Caulim (AC) pela Cinza da Casca de Arroz (CCA) na porcentagem de 10% em volume e pela Alumina Calcificada (AL) nas porcentagens volumétricas de 10, 20 e 30%. A Figura 8 ilustra os métodos que foram adotados para o desenvolvimento desta pesquisa.

Figura 8. Fluxograma da Metodologia.



Fonte: Autora (2020).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A Argila Caulim (AC) com coloração salmão (Figura 9-A), densidade de 2,73 g/cm³ e 7,75% de perda ao fogo foi doada pela empresa Helager Indústria e Comércio de Abrasivos Ltda., da cidade de Louveira/SP. A escolha desta classe de argila se deve à pequena concentração de óxido de ferro em sua composição, o que favorece a refratariedade.

A alumina calcinada (AL) é queimada a 1240 °C, em forma de pó, de granulometria fina e de coloração branca (Figura 9-B), com densidade de 3,51 g/cm³ e 2,87% de perda ao fogo, também foi doada pela empresa Helager. As composições químicas da AC e da AL, estão apresentadas na Tabela 8.

Figura 9. Matérias-primas (A) Argila Caulim e (B) Alumina Calcinada.



Fonte: Autora (2020).

Tabela 8. Composição química da AC e da AL.

| Composição da Argila Caulim | | Composição da Alumina Calcinada | |
|--------------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| Elemento | % em Massa | Elemento | % em Massa |
| SiO ₂ | 56,36 | Al ₂ O ₃ | 85,92 |
| Al ₂ O ₃ | 27,17 | SiO ₂ | 7,15 |
| FeO ₂ | 2,84 | MgO | 1,04 |
| CaO | < 0,01 | Na ₂ O | 0,42 |
| Na ₂ O | < 0,01 | K ₂ O | 0,16 |
| | | CaO | 0,13 |
| | | Fe ₂ O ₃ | 0,07 |

Fonte: Helager Indústria e Comércio Abrasivo Ltda.

A Cinza da Casca de Arroz (CCA), com densidade de $2,03 \text{ g/cm}^3$ e perda ao fogo de 4,32%, doada pela empresa Sílica Verde do Arroz do grupo Pilecco Nobre com sede em Alegrete - RS é oriunda do processo da queima da casca de arroz, na temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, em leito fluidizado, para geração de energia elétrica. A Figura 10 apresenta o aspecto visual escuro da cinza.

Figura 10. Cinza da Casca de Arroz.



Fonte: Autora (2020).

3.1.1 Ensaio de Granulometria

Os ensaios de granulometria da AC, da CCA e da AL foram realizados em analisador de tamanho de partícula de dispersão a laser, modelo Mastersizer 2000, marca Malvern instruments do Laboratório de Nanobiotecnologia da Unipampa - Campus Uruguaiana utilizando-se água como dispersante. Uma vez que se está trabalhando com matérias-primas muito finas, a técnica a laser é mais adequada, pois apresenta leituras na ordem de $0,01 \text{ } \mu\text{m}$, enquanto o método convencional por peneiramento limita-se até $1 \text{ } \mu\text{m}$.

3.1.2 Fluorescência de Raios-X

Para se identificar a composição química da CCA, foi realizado o ensaio de fluorescência de Raios X (FRX), com o espectrômetro portátil Bruker, modelo S1 Turbo SD, localizado no Laboratório de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minerais - LATRAM, da Unipampa, Campus Caçapava do Sul.

3.1.3 Ensaio de Difração de Raios X

O método de Difração de Raios X (DRX) foi empregado para a análise da mineralogia das matérias-primas e dos CPs antes e após a queima. Utilizou-se o Difrátômetro θ - 2θ , Rigaku, modelo Ultima IV, localizado no laboratório de física da Unipampa - Campus Bagé,

com geometria Bragg Brentano, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1541$ nm), operando a 40 kV e 20 mA. A identificação das fases foi realizada através do software X-pert Highscore e do banco de dados ICSD.

As amostras sinterizadas foram moídas em almofariz (Figura 11-A), para obtenção do pó e realização do ensaio DRX, conforme (Figura 11-B).

Figura 11. Amostras preparadas para o ensaio de DRX.



Fonte: Autora (2020).

3.1.4 Ensaio de Perda ao Fogo

A AC e a AL foram caracterizadas quanto à perda ao fogo pela própria empresa. A CCA foi caracterizada no Laboratório de Química, da Universidade Federal do Pampa – Campus Alegrete. O procedimento seguiu orientações da CEMP 120 (ABIFA, 2015) e calculada pela Equação (1).

$$PF = \frac{(MA-MR)}{MA} * 100 \quad \text{Eq.(1), onde:}$$

PF – Perda ao fogo (%);

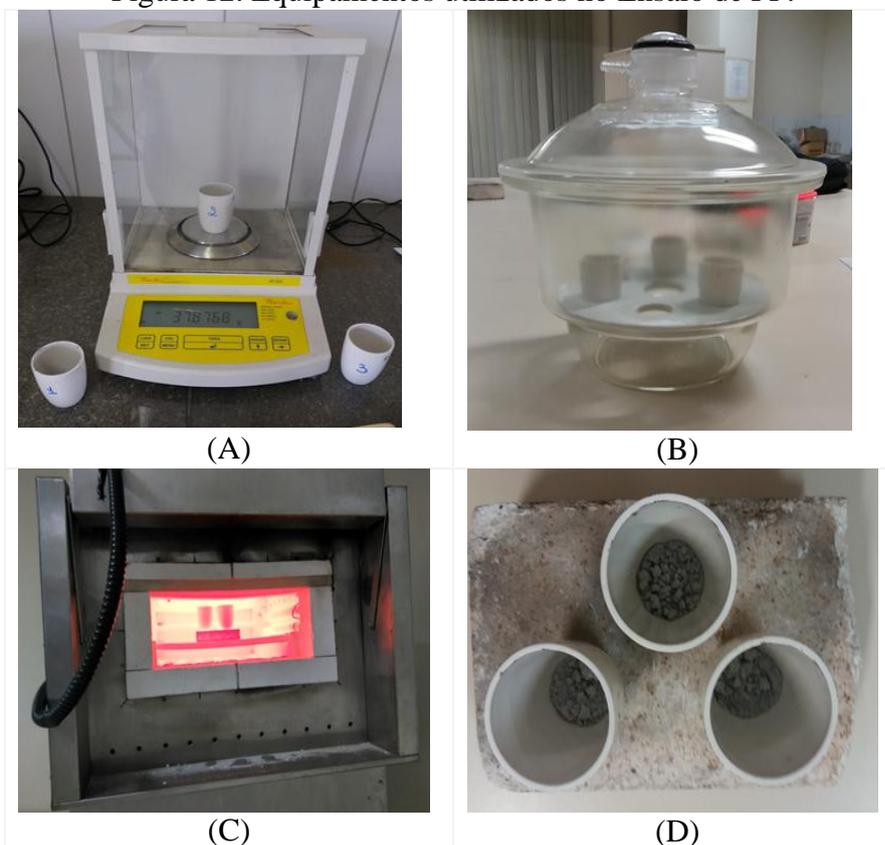
MA – Massa da amostra (g);

MR – Massa do resíduo (g).

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

A Figura 12 ilustra o conjunto de equipamentos utilizados no ensaio, sendo uma balança de precisão (A), dessecador (B), forno (C) e os cadinhos de porcelana com as amostras em triplicata (D).

Figura 12. Equipamentos utilizados no Ensaio de PF.



Fonte: Autora (2020).

3.2 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA – CPs

Foram investigadas cinco formulações de cerâmicas refratárias, que estão apresentadas na Tabela 9 de acordo com suas nomenclaturas.

Tabela 9. Composição volumétrica das formulações cerâmicas.

| Nomenclatura | Cerâmica Refratária |
|--------------|--|
| 100AC | 100% Argila Caulim |
| 10CCA | 90% Argila Caulim e 10% Cinza |
| 10CCA 10AL | 80% Argila Caulim 10% Cinza da casca de arroz 10% Alumina Calcificada |
| 10CCA 20AL | 70% Argila Caulim, 10% Cinza da casca de arroz e 20% Alumina Calcificada |
| 10CCA 30AL | 60% Argila Caulim, 10% Cinza as casca de arroz e 30% Alumina Calcificada |

Fonte: Autora (2020).

A porcentagem de 10% em volume de CCA foi definida com base nas melhores propriedades mecânicas e termomecânicas, obtidas na pesquisa realizada por Sobrosa (2014) em cerâmicas refratárias. A AL foi utilizada buscando-se induzir a formação da fase mulita.

3.2.1 Preparação e Mistura das Massas Cerâmicas

As matérias-primas que foram utilizadas nesta pesquisa são todas comerciais. Assim, optou-se em não alterar suas granulometrias. Para evitar influência da umidade na moldagem, as matérias-primas foram secas em estufa na temperatura de 105 °C, por 24 horas.

As formulações foram primeiramente misturadas manualmente (Figura 13-A), após foi adicionada água, e finalmente, para uma homogeneização eficiente, utilizou-se um misturador planetário por dois minutos (Figura 13-B).

Figura 13. Etapa de homogeneização das matérias-primas.



Fonte: Autora (2020).

O teor de umidade foi definido experimentalmente com base em inspeções visuais em pré-testes realizados com adição de água, sendo definido o teor volumétrico de 7%, pois as amostras apresentaram-se menos quebradiças após a compactação e sem arestas vivas, proporcionando uma boa trabalhabilidade e uniformidade da mistura.

3.2.2 Conformação dos Corpos de Prova

A conformação dos corpos de prova (CPs) foi realizada por prensa hidráulica uniaxial, da marca Instron, modelo HVL 5545 (Figura 14), com capacidade de carga de 1500 kN. A mesma está localizada no Laboratório da Engenharia Civil, da Unipampa - Campus Alegrete.

Figura 14. Prensa Instron.



Fonte: Autora (2020).

As moldagens foram feitas em duas geometrias diferentes, a Geometria 1 para os ensaios físicos, mecânicos e de choque térmico, com dimensões de 151 x 30 x 20 mm e a Geometria 2 para o ensaio de condutividade térmica, com dimensões 162 x 162 x 24 mm.

Para a Geometria 1 os CPs foram fabricados em quadriplicada. A compactação dos mesmos foi realizada com uma matriz de aço macho-fêmea, conforme Figura 15.

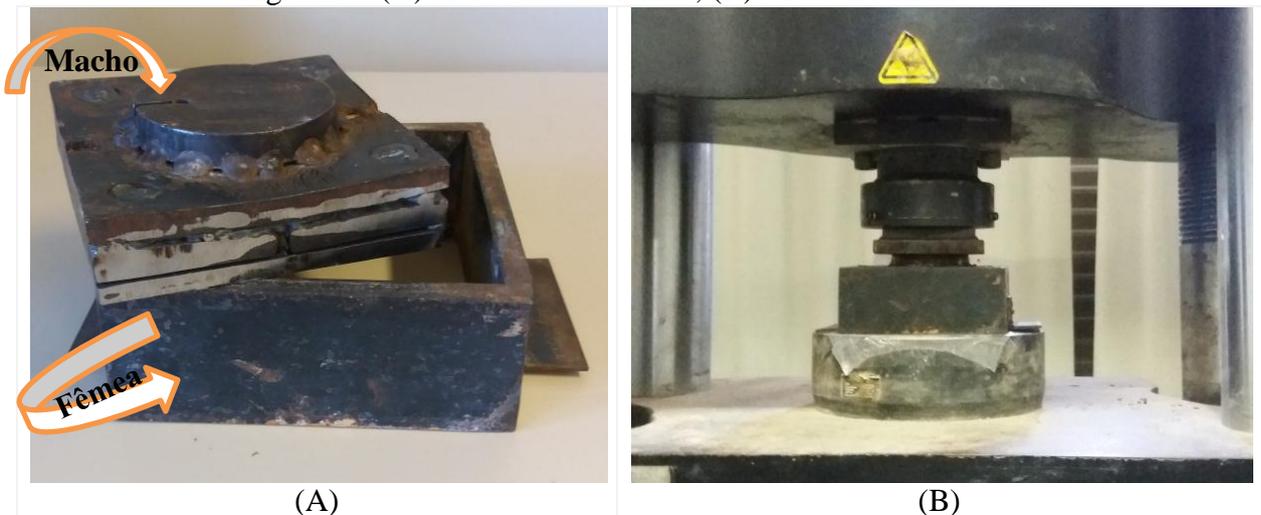
Figura 15. Matriz utilizada para produção dos CPs.



Fonte: Autora (2020).

Para a Geometria 2 foram moldados 3 CPs para cada composição (triplicata). A Figura 16 apresenta a matriz utilizada para a conformação dos CPs.

Figura 16. (A) molde macho/fêmea; (B) CPs sendo moldados.

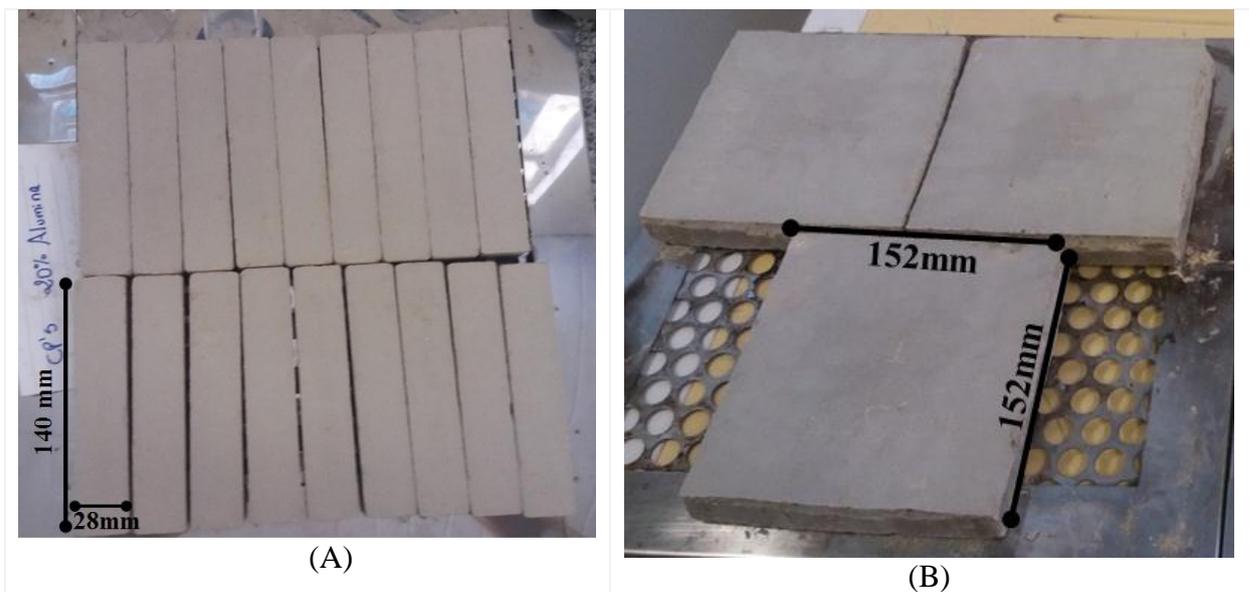


Fonte: Autora (2020).

Em ensaios preliminares foram testadas pressões de compactação de 22,5, 32,5 e 42,5 MPa, A Pressão de compactação de 42,5 Mpa resultou nas melhores propriedades termomecânicas e foi selecionada para o presente trabalho. A velocidade empregada no processo foi de 2 mm/min.

A Figura 17 ilustra a aparência final dos CPs após a etapa de conformação. É possível observar que os CPs estão íntegros e sem cantos vivos.

Figura 17. CPs após conformação, (A) Geometria 1 (B) Geometria 2.



Fonte: Autora (2020).

3.2.3 Secagem dos CPs

Após a etapa de conformação, cada um dos CPs foi pesado, medido e identificado. Em seguida, passaram por uma etapa de secagem sequencial. Optou-se por uma secagem lenta e gradual em estufa, marca Lucadema, modelo Luca 80/27, nas temperaturas de 45 °C, 65 °C, 85 °C e 105 °C por 24 horas em cada patamar, para que ocorresse uma eliminação da umidade de forma lenta, evitando-se tensões internas e consequentemente defeitos nas peças.

3.2.4 Sinterização

Os corpos de prova foram sinterizados na temperatura de 1300 °C, utilizando-se um forno Inti, modelo FQR 1300/3, com potência de 15,6 kW e capacidade de aquecimento de até 1350 °C. Conforme a Figura 18, os CPs foram apoiados em tijolo refratário para minimizar possíveis empenamentos.

Figura 18. Posicionamento dos CPs: (a) fora do forno e (b) dentro do forno.

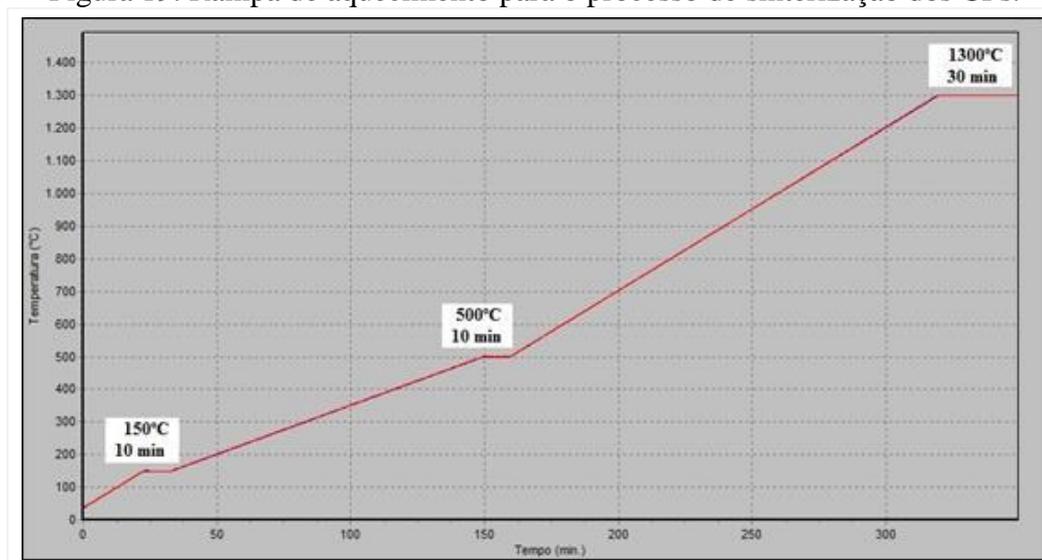


Fonte: Autora (2020).

Para realizar a sinterização dos CPs, foi utilizada uma rampa de aquecimento com três patamares, conforme a Figura 19. Os valores foram escolhidos tomando-se como base os trabalhos de Sobrosa (2014), Stochero (2015) e Nunes (2017).

Inicialmente a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até a temperatura de 150 °C, para eliminação da umidade superficial, após a taxa de aquecimento foi de 3 °C/min até a temperatura de 500 °C, para eliminação dos gases originários da combustão e reações químicas do material e, posteriormente, a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até atingir a temperatura de 1300 °C onde permaneceu por 30 minutos. O resfriamento foi realizado de forma natural dentro do forno após seu desligamento.

Figura 19. Rampa de aquecimento para o processo de sinterização dos CPs.



Fonte: Autora (2020).

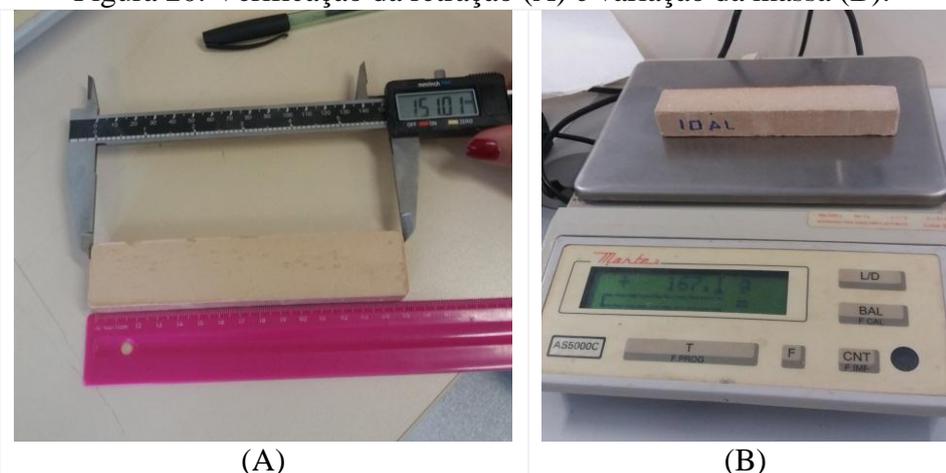
Zauberas e Riella (2001) salientam que no processo do aquecimento à temperatura de 573 °C ocorre um aumento de volume, devido à transformação do quartzo α em quartzo β , provocando tensões internas na peça. Este fato justifica o patamar em 500 °C.

3.3 ENSAIOS FÍSICOS

3.3.1 Retração Linear de Queima e Variação de Massa

Avaliou-se a retração linear e a variação de massa dos CPs, como ilustra a Figura 20. As medições ocorreram após cada temperatura de secagem/sinterização.

Figura 20. Verificação da retração (A) e variação da massa (B).



Fonte: Autora (2020).

As dimensões foram verificadas com o auxílio de um paquímetro digital. Para calcular a retração linear foi utilizada a Equação (2).

$$RLQ = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad Eq.(2), \text{ onde:}$$

RLQ – Retração linear de queima (%);

C_0 – Comprimento inicial (mm);

C_f – Comprimento final (mm).

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

$$VM (\%) = \frac{M_0 - M_f}{M_0} * 100 \quad Eq.(3), \text{ onde:}$$

VM – Variação de massa (%);

M_0 – Massa inicial (g);

M_f – Massa final (g).

3.3.2 Densidade de Massa Aparente

É definida pela relação entre a massa do CP seco pelo volume aparente, conforme a Equação (4).

$$DM = \frac{Ms}{va} \quad Eq.(4), \text{ onde:}$$

DM – Densidade de Massa Aparente (g/cm³);

Ms – Massa do corpo de prova seco (g);

va – Volume Aparente (cm³).

3.3.4 Porosidade Aparente

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

$$PA = \frac{(Mu - Ms)}{(Melíquido * va)} * 100 \quad Eq.(5), \text{ onde:}$$

PA – Porosidade aparente (%);

Mu – Massa do corpo de prova saturado (g);

Ms – Massa do corpo de prova seco (g);

Me – Massa específica da água (g/cm³);

va – Volume Aparente (cm³).

3.3.5 Absorção de Água

Corresponde ao quociente entre a massa de líquido absorvida pelo CP após a queima em relação à massa do CP seco. É calculada a partir da Equação (6).

$$AA = \frac{(Mu - Ms)}{Ms} * 100$$

Eq.(6), onde:

AA – Absorção pelo líquido saturante (%);

Mu – Massa do corpo de prova saturada (g);

Ms – Massa do corpo de prova seco (g).

Para execução dos ensaios físicos de Volume Aparente (VA), Densidade de Massa Aparente (DMA), Porosidade Aparente (PA) e Absorção de Água (AA) utilizaram-se as orientações da norma NBR 16661 (ABNT, 2017). Os equipamentos utilizados nos procedimentos estão ilustrados na Figura 21: estufa para eliminação da umidade dos CPs, bomba de vácuo, dessecador, béquer e balança de precisão de 0,01 g e balança hidrostática.

Figura 21. Equipamentos utilizados para os ensaios de VA, DM, PA, AA.



Fonte: Autora (2020).

3.4 ENSAIOS MECÂNICOS

Para se avaliar as propriedades mecânicas dos CPs, foram realizados ensaios de resistência à tração na flexão em três pontos e resistência à compressão.

3.4.1 Ensaio de Resistência à Tração na Flexão em Três Pontos

O teste foi realizado no Laboratório de Mecânica Aplicada na Unipampa, Campus Alegrete, utilizando-se uma máquina universal da marca Shimadzu, com capacidade de carga de 5 kN. A velocidade do ensaio foi de 0,15 mm/minuto.

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

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2ab^2}$$

Eq.(7) onde:

σ_f – Resistência à tração na flexão em três pontos (MPa);

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

L – Distância entre os apoios (mm);

a – Largura do corpo de prova (mm);

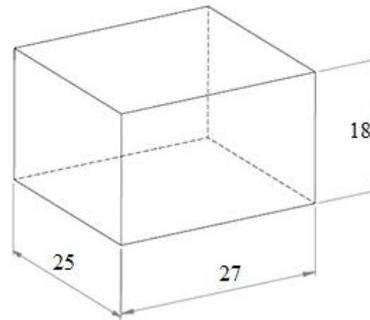
b – Altura do corpo de prova (mm).

É importante destacar que os limites de resistência à tração dos materiais cerâmicos valem aproximadamente um décimo de suas resistências à compressão.

3.4.2 Ensaio de Resistência à Compressão

O ensaio de resistência à compressão à temperatura ambiente foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil da Unipampa, conforme as orientações da norma NBR 10059-2 (ABNT, 2014) empregando-se uma prensa da marca Instron com capacidade de carga de 1500 kN e velocidade de 0,2 mm/minuto. Os CPs foram cortados a partir dos CPs com Geometria 1 com o auxílio de uma guilhotina, de modo a se ajustarem as dimensões de 18,0 x 25,0 x 27,0 mm (Figura 22).

Figura 22. Dimensões em mm dos CPs para o Ensaio de Compressão.



Fonte: Autora (2020).

Com o intuito de minimizar as pequenas irregularidades nas superfícies dos CPs, as faces dos mesmos foram recobertas com cola à base Epóxi, média fluidez, ajustada sobre duas placas de vidros (Figura 23-A) garantindo, assim, uma distribuição uniforme das tensões quando as faces foram comprimidas. Além disso, os CPs foram cobertos com duas placas de teflon (Figura 23-B) uma em cada uma das superfícies, para diminuir o impacto dos pratos metálicos do equipamento durante a realização do ensaio.

Figura 23. Capeamento dos CPs para ensaio de compressão (A) e CP com teflon (B).



Fonte: Autora (2020).

3.5 ENSAIOS TERMOMECÂNICOS

3.5.1 Ensaio de Condutividade Térmica

A condutividade térmica (k) é uma das principais variáveis envolvidas no projeto de revestimentos refratários, fundamental para a determinação das taxas de aquecimento e resfriamento admissíveis e do perfil de temperaturas resultante durante a operação.

O ensaio de condutividade térmica foi executado conforme a norma ASTM C518 (2015) no equipamento da marca LaserComp, modelo Fox 314 (Figura 24-A) localizado no Laboratório de Mecânica Aplicada da Unipampa - Campus Alegrete. Um CP é apresentado na Figura 24-B.

Figura 24. Medidor de Condutividade Térmica (a) e CP sendo medido (b).



Fonte: Autora (2020).

O princípio do ensaio é produzir um fluxo de energia térmica através da peça que está posicionada entre duas placas, uma aquecida e outra fria. O gradiente de temperatura é pré-programado e o equipamento identifica automaticamente a espessura da amostra e inicia a medição através de quatro codificadores ópticos.

O equipamento utiliza a técnica de estado estacionário, conforme descrito na norma ASTM C518 (2015) e a condutividade é calculada a través da Equação (8):

$$k = \frac{N \cdot Q \cdot \Delta x}{\Delta T} \quad \text{Eq. (8)}$$

onde:

k – Condutividade térmica (W/mK);

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

Q – Fluxo térmico (mV);

Δx – Espessura da amostra (cm);

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

A temperatura selecionada para a realização dos ensaios foi de 30 °C para a placa inferior (menor temperatura) e de 55 °C para a placa superior (maior temperatura), conforme recomendação de calibração do próprio manual do equipamento.

3.5.2 Ensaio de Choque Térmico

Para a realização do ensaio, foram seguidas as especificações da norma NBR ISO 13202 (ABNT, 2015) alterando-se, porém a temperatura de aquecimento de 1200 °C para 500 °C. A temperatura de 500 °C foi definida após testes preliminares que indicaram que a temperatura de 1200 °C sugerida pela norma é muito severa.

Os CPs foram aquecidos em mufla (Figura 25-A) até a temperatura de 500 °C, onde permaneceu por um período de 30 minutos, quando foram imediatamente resfriados em água agitada à temperatura ambiente, por um período de 5 min, conforme Figura 25-B.

Figura 25. Mufla com os CPs sendo posicionados (A); CPs sendo resfriados (B).



Fonte: Autora (2020).

Após o resfriamento, os CPs permaneceram ao ar livre por 10 min e posteriormente levados novamente a mufla para um novo ciclo até ocorrer à ruptura completa do CP. Foram utilizados 4 CPs de cada formulação para a execução deste ensaio, como sugerido pela norma.

A resistência ao choque térmico foi calculada através das Equações (9), (10) e (11).

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

$$RCT\ 2 = \frac{(A)}{(B*2)} \quad Eq.\ (10)$$

onde:

RCT – Resistência ao choque térmico;

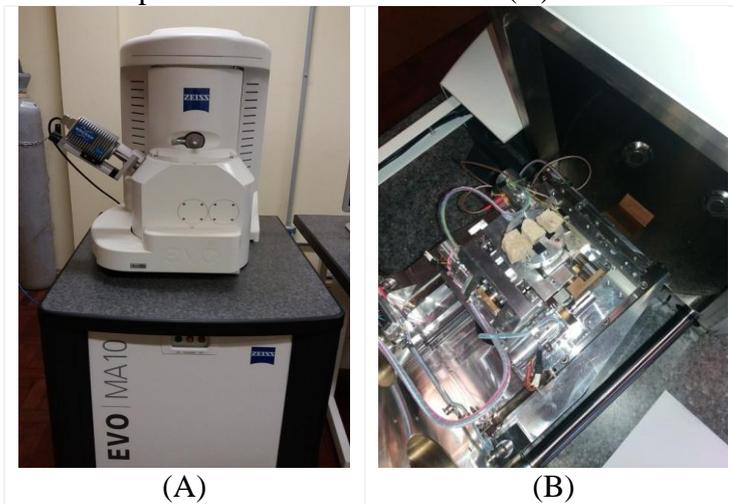
A – Número de ciclos para o aparecimento da primeira trinca;

B – Número de ciclos para a ruptura total da amostra.

3.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL EM MEV

Após o ensaio de compressão, os CPs foram analisados em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com o objetivo de identificar a superfície de fratura e verificar a presença de porosidade na microestrutura do material. Foi utilizado um equipamento modelo Zeiss EVO MA10, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Unipampa - Campus Alegrete. A Figura 26-A apresenta o equipamento e os CPs sendo ensaiados (Figura 26-B).

Figura 26. Microscópio Eletrônico de Varredura (A) e os CPs analisados (B).



Fonte: Autora (2020).

O apêndice I detalha a localização dos equipamentos utilizados nesta pesquisa para a caracterização das matérias-primas, assim como o nome e endereço de contato do responsável pelo laboratório onde o mesmo se encontra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

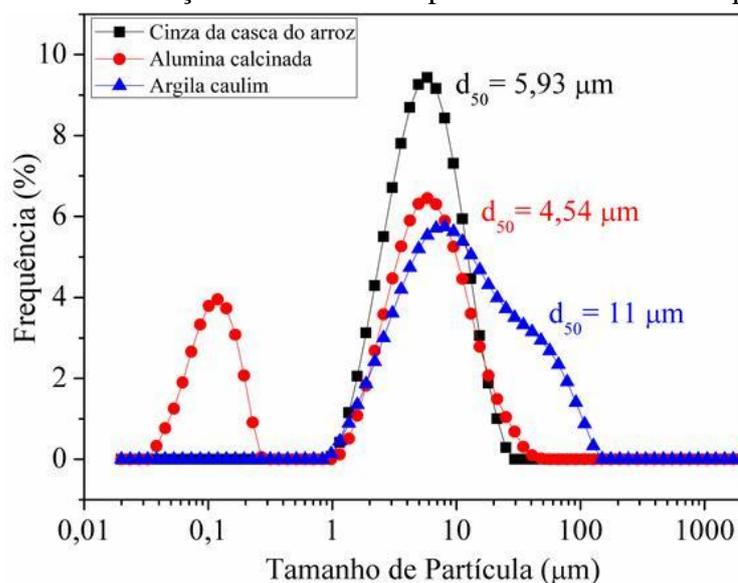
Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos nos Ensaio Físicos, Mecânicos e Termomecânicos assim como, os resultados da Análise Microestrutural dos CPs.

4.1 ANÁLISES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas

A Figura 27 ilustra as curvas granulométricas da Argila Caulim (AC), Cinza da Casca de Arroz (CCA) e Alumina Calcinada (AL). O gráfico mostra a distribuição de tamanho das partículas e seus diâmetros médios (d_{50}). Observa-se que a AL apresentou uma curva binomial, enquanto a AC e CCA são unimodais. A tabela 10 apresenta os tamanhos de partículas d_{10} (diâmetro mínimo), d_{50} (diâmetro médio), d_{90} (diâmetro máximo) e a área superficial específica (ASE) para as respectivas matérias-primas.

Figura 27. Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas.



Fonte: Autora (2020).

Tabela 10. Tamanhos de partículas e área superficial específica (ASE)

| Tamanho de partículas (μm) | Matérias-Primas | | |
|---|-----------------|---------|-------|
| | Argila | Alumina | Cinza |
| d_{10} | 3,03 | 0,10 | 2,50 |
| d_{50} | 11,01 | 4,54 | 5,93 |
| d_{90} | 54,99 | 14,34 | 13,40 |
| ASE (m^2/g) | 7,179 | 0,351 | 4,799 |

Fonte: Autora (2020).

Este trabalho utilizou argila com tamanhos de partículas, semelhantes à utilizada por Figueiredo *et al.*, (2018) na produção de cerâmicas refratárias. É possível verificar que todas as matérias-primas, apresentaram granulometria inferior à peneira ABNT nº 200 (0,074 mm = 74µm), tratando-se de materiais finos, porém de tamanhos de partículas diferentes entre si.

Olhero *et al.*, (2004) reportam benefícios do uso de combinações de tamanhos diferentes de partículas, relacionados ao controle de contração, densidade e homogeneidade da microestrutura de corpos cerâmicos verdes e sinterizados.

Neste trabalho, houve a substituição de material de granulometria mais grossa (AC) por dois materiais de granulometrias mais finas (CCA e AL). Segundo Sobrosa (2014) uma granulometria adequada das matérias-primas permite que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Dessa forma, é possível obter cerâmicas mais densas e com maior resistência mecânica.

A Alumina Calcinada (AL) apresentou uma curva bimodal, onde prevalecem tamanhos de grãos grandes (1 – 20 µm) e há regiões onde a concentração de grãos pequenos é superior (0,03 – 0,3 µm). A granulometria da AL utilizada nesta pesquisa apresentou tamanho de partículas semelhantes à utilizada no trabalho de Villas Bôas *et al.*, (2007).

4.1.2 Fluorescência de Raios X

O ensaio de fluorescência de Raios X foi utilizado para identificar a composição química da CCA, conforme Tabela 11. O composto K₂O é proveniente do tipo de fertilizante utilizado na plantação de arroz, enquanto, os compostos MgO e CaO são provenientes dos nutrientes do solo (GAVA, 1999; DELLA, 2001).

Tabela 11. Composição da cinza da casca de arroz.

| Elemento | % em massa | Elemento | % em massa |
|------------------|------------|--------------------------------|------------|
| SiO ₂ | 81,10 | Cl | 0,08 |
| K ₂ O | 1,71 | Cd | 0,08 |
| MgO | 1,02 | Fe ₂ O ₃ | 0,07 |
| CaO | 0,59 | Rh | 0,04 |
| MnO | 0,36 | Rb | 0,01 |

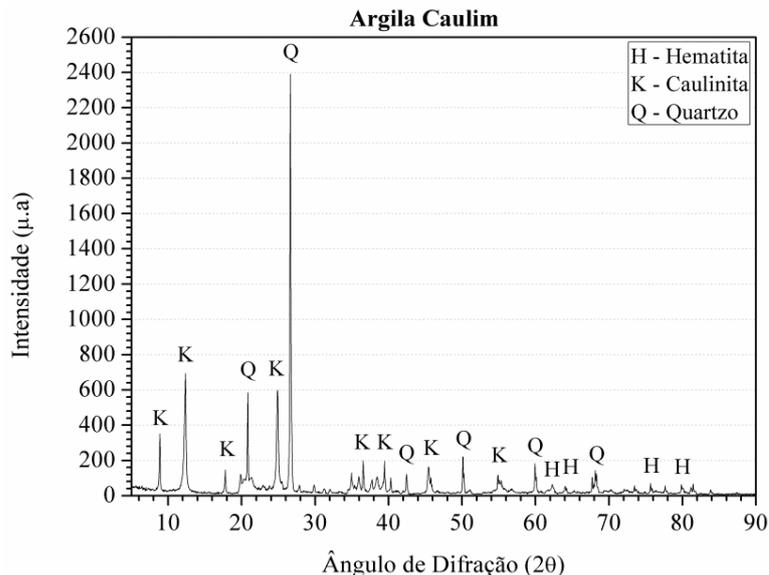
Fonte: Autora (2020).

O percentual de sílica (SiO_2) foi de 81,10 %, bem a baixo do valor de 91,48 % da CCA empregada nos trabalhos de Stochero (2015) e Nunes (2017). É importante destacar que os percentuais de sílica presentes na cinza dependem das condições de queima, em especial da temperatura. Aumentando-se a temperatura de queima, otimiza-se a geração de energia elétrica, mas se reduz o teor de sílica da cinza.

4.1.3 Difração de Raios X

A Figura 28 apresenta o difratograma da AC indicando um material de estrutura predominantemente cristalina em função dos picos bem definidos. É possível identificar picos intensos associados com o Quartzo - SiO_2 (referência 00-033-1161), e picos menores de caulinita - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (referência 01-078-1996) e de Hematita - Fe_2O_3 (referência 00-024-0072).

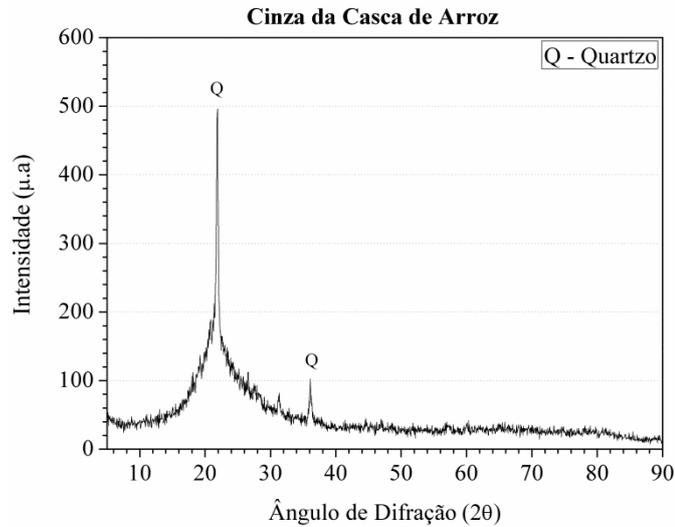
Figura 28. Difratograma de Raios X da Argila Caulim.



Fonte: Autora (2020).

A Figura 29 exibe o difratograma da CCA indicando uma estrutura formada predominantemente por sílica amorfa devido aos picos difusos característicos entre 22° e 35° (2θ). A presença de sílica cristalina SiO_2 – Quartzo (referência 00-033-1161) pode ser explicada pelo fato da casca de arroz ter sido queimada em leito fluidizado.

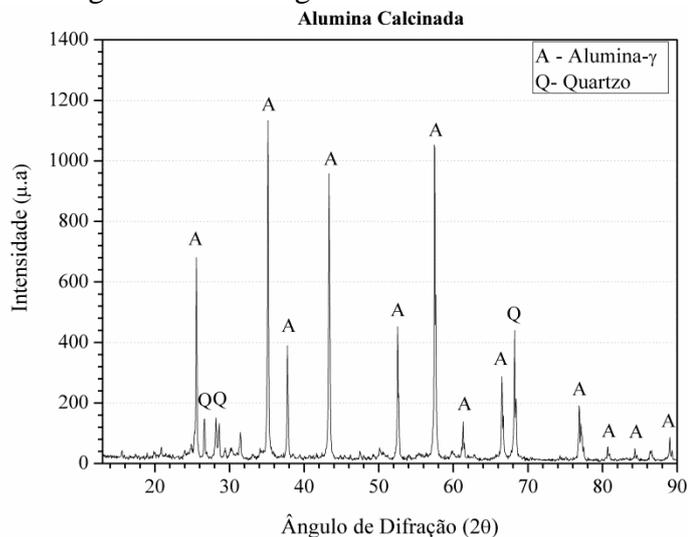
Figura 29. Difratoograma de Raios X da CCA.



Fonte: Autora (2020).

A Figura 30 apresenta o difratograma da Alumina Calcificada. Observa-se, majoritariamente, picos de Alumina – Al_2O_3 (00-010-0173) e também picos de Quartzo - SiO_2 (00-046-1045), semelhante ao encontrado por Cordeiro *et al.*, (2010). Em função da temperatura de sinterização assume-se que a Alumina esteja na forma γ .

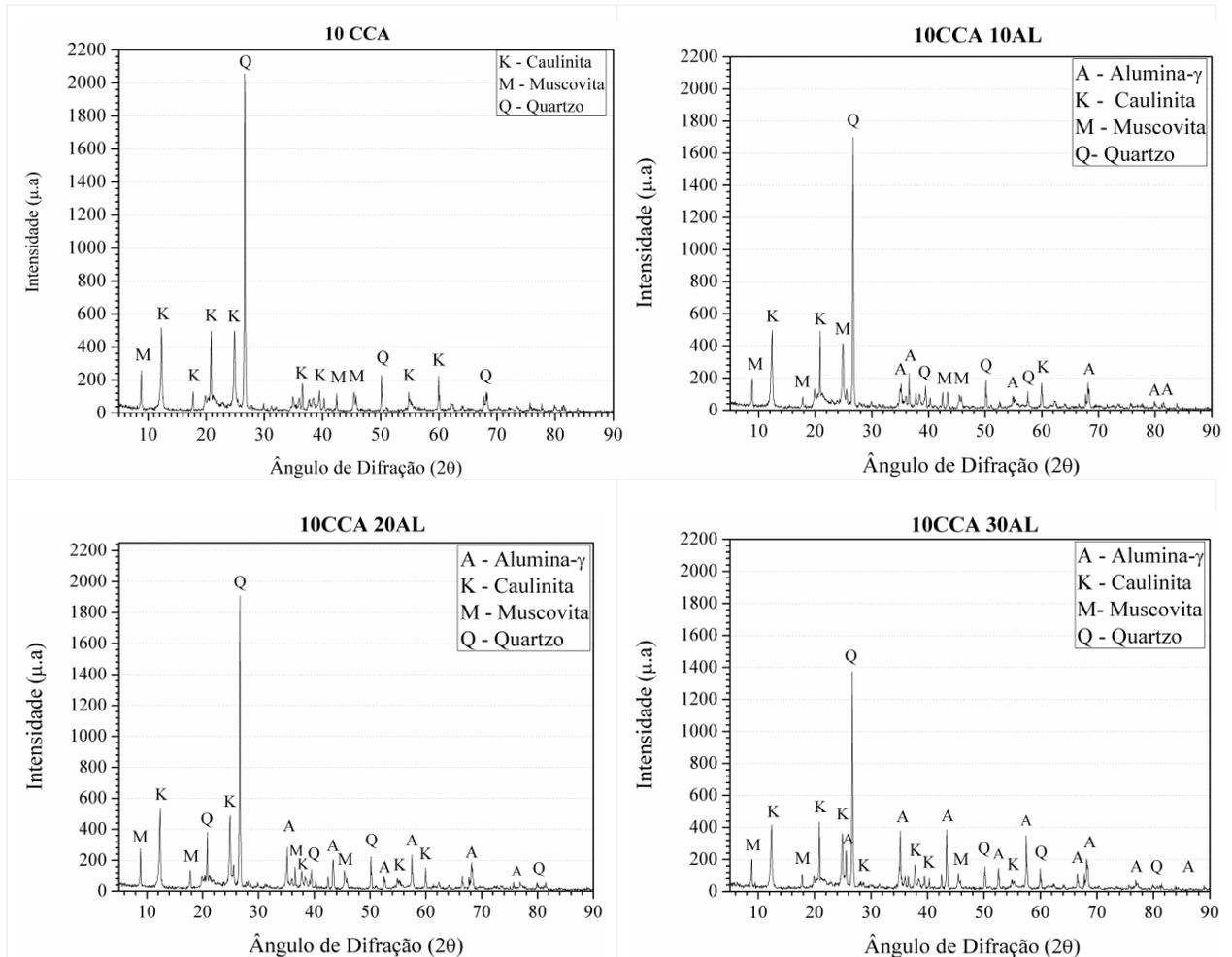
Figura 30. Difratoograma de Raios X da AL.



Fonte: Autora (2020).

A Figura 31 apresenta os difratogramas, das quatro formulações utilizadas para a fabricação dos CPs, antes da sinterização. Suas composições são predominantemente de Alumina- γ - Al_2O_3 (01-074-0323), Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (00-001-0527), Muscovita ($\text{K, Na})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (00-007-0042) e Quartzo - SiO_2 (01-086-1560).

Figura 31. Difratoograma das formulações cerâmicas antes da sinterização.



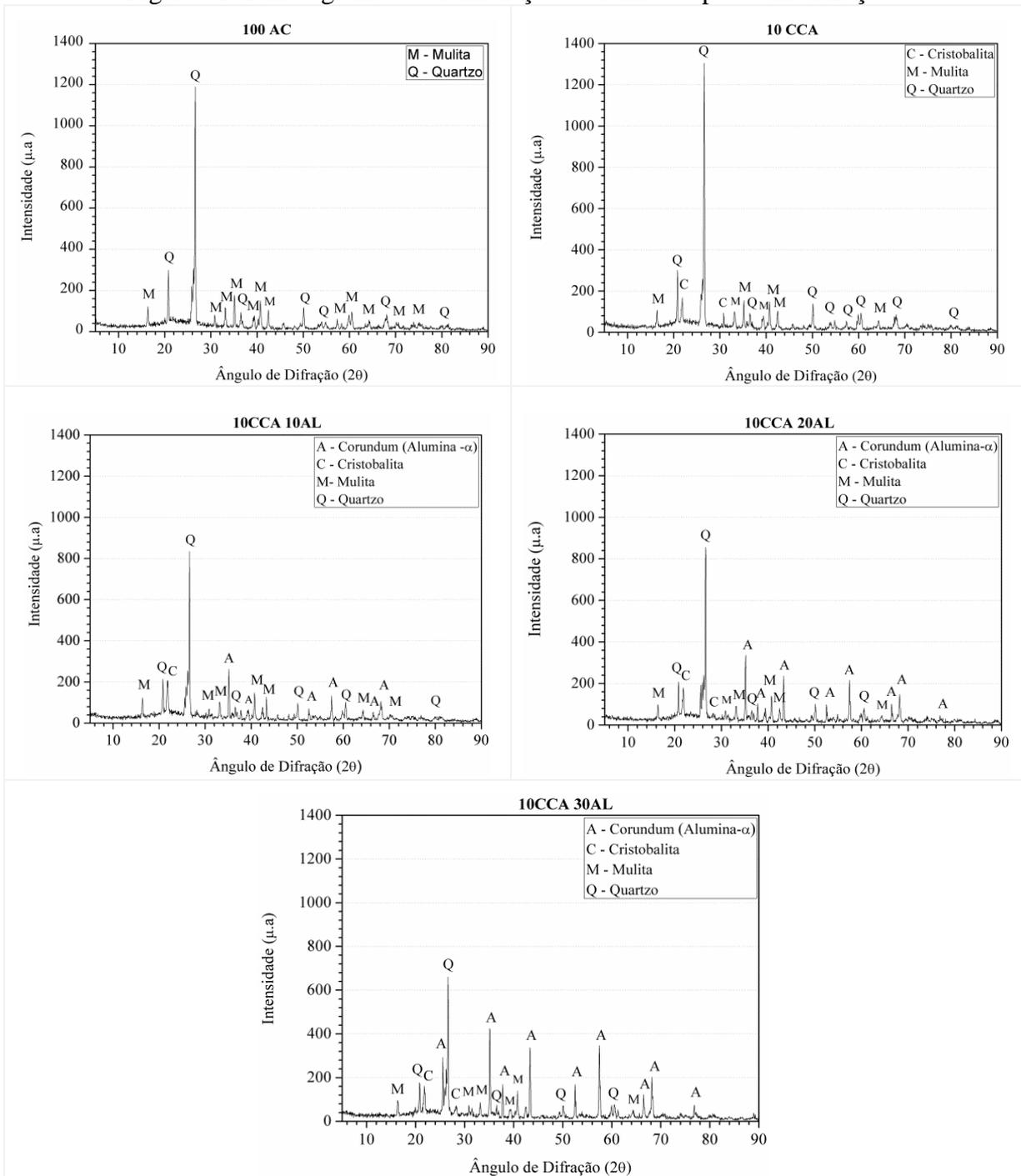
Fonte: Autora (2020).

A presença de quartzo, nas misturas, está associada com o SiO_2 presente nas matérias-primas utilizadas, em especial na CCA em percentual de 81,10%. A caulinita provém da AC, e da combinação de Al, Si, OH presentes nas matérias-primas.

Os picos de muscovita se formam, devido aos elementos químicos Al, Mg, Fe e Si presentes na composição das matérias-primas, conforme as Tabela 8.

A Figura 32 apresenta os difratogramas dos CPs após o processo de sinterização. Para o CP 100 AC observa-se as fases: Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (01-089-2645) e Quartzo (SiO_2) (01-078-1252). No CP 10 CCA, identifica-se a Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (01-079-1450), Quartzo (SiO_2) (01-089-8935) e Cristobalita (SiO_2) (01-076-0941) que é uma fase alotrópica do Quartzo.

Figura 32. Difratoograma das formulações cerâmicas após a sinterização.



Fonte: Autora (2020).

Após a queima, observou-se a redução da intensidade dos picos de Quartzo, fenômeno também observado por Nunes (2017). Este fato é explicado, segundo Medeiros *et al.*, (2016) pelo mecanismo de fase líquida (rica em sílica), onde o quartzo sofre dissolução para formação das novas fases químicas mulita e cristobalita. Contudo, percebe-se que o tempo e temperatura não foram suficientes para a completa transformação do quartzo.

Em relação aos CPs com alumina (10AL, 20AL e 30AL) ocorreu a transformação da alumina- γ para sua fase mais estável Corundum (Al_2O_3 - α) (01-071-0958) e a formação das fases Cristobalita (SiO_2) (01-082-0512), Mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (01-079-1276) e Quartzo (SiO_2) (01-083-0539).

4.2 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA

4.2.1 Propriedades Físicas

Retração Linear de Queima e Variação de Massa

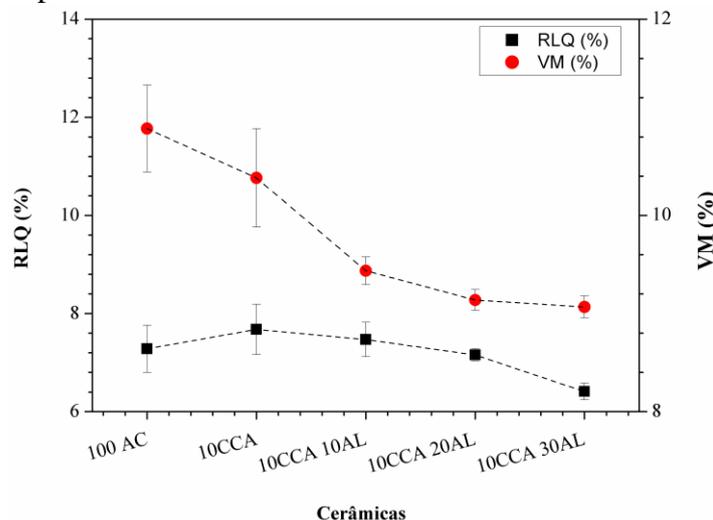
Para obter-se a Retração Linear de Queima (RLQ) e a Variação de Massa (VM) foi utilizada a média do comprimento (mm) e da massa (g) de dezoito CPs para cada composição. A Tabela 12 apresenta as médias, e os respectivos desvios padrões da RLQ e VM dos CPs, enquanto a Figura 33 ilustra graficamente os resultados.

Tabela 12. Resultados da RLQ e VM.

| Cerâmicas | RLQ (%) | VM (%) |
|-----------|-------------------|--------------------|
| 100AC | $7,282 \pm 0,479$ | $11,770 \pm 0,886$ |
| 10CCA | $7,677 \pm 0,514$ | $10,764 \pm 1,002$ |
| 10CCA10AL | $7,471 \pm 0,352$ | $8,873 \pm 0,284$ |
| 10CCA20AL | $7,157 \pm 0,123$ | $8,276 \pm 0,212$ |
| 10CCA30AL | $6,411 \pm 0,172$ | $8,134 \pm 0,224$ |

Fonte: Autora (2020).

Figura 33. Retração Linear de Queima e Variação de Massa para cada uma das cerâmicas refratárias estudadas.



Fonte: Autora (2020).

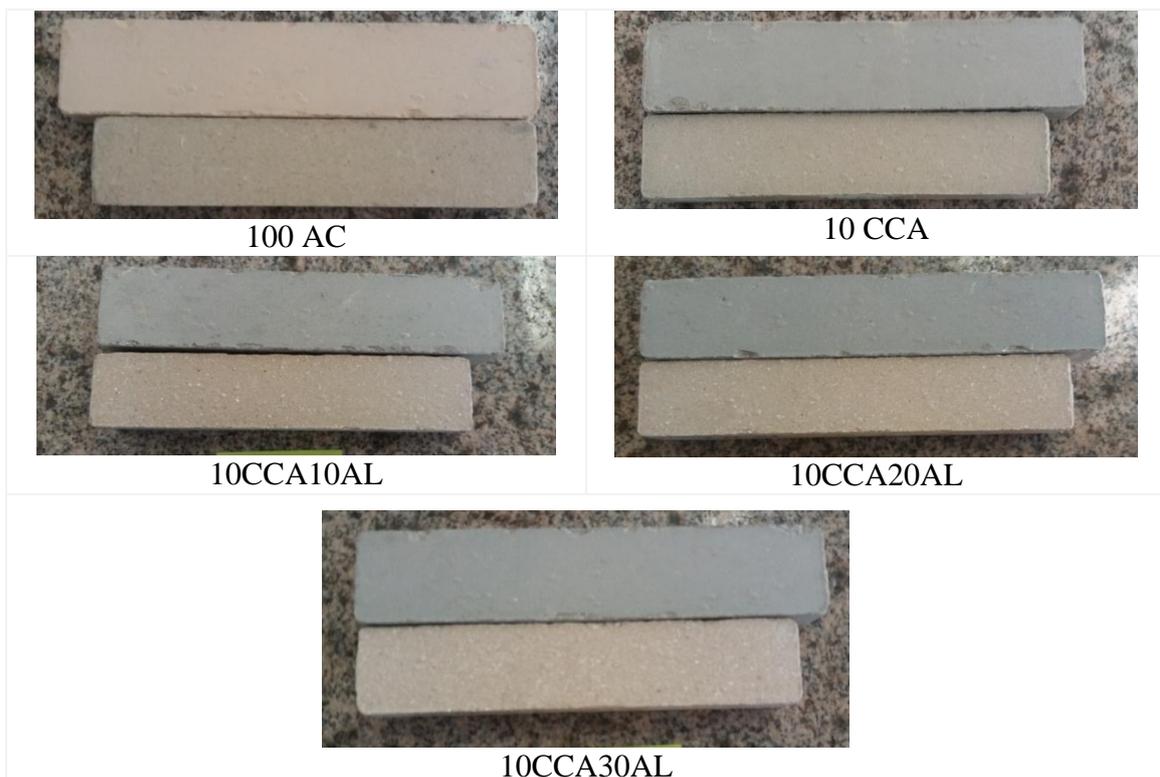
A cerâmica fabricada com a substituição de 10% da Argila Caulim pela CCA exibiu uma elevada Retração Linear de Queima (RLQ). Bragança *et al.*, (2004) comentam que em temperaturas superiores a 1200 °C, inicia-se a formação de fase líquida (rica em sílica), que promove maior retração nas cerâmicas. O difratograma de DRX (Fig.32) mostra que esta formulação é a que apresenta pico de maior intensidade para o quartzo, fase que favorece a formação de fase líquida.

O uso de AL resultou em uma tendência de diminuição da RLQ. Este fato pode ser explicado devido à lenta dissolução e taxa de difusão do Alumínio (Ma *et al.*, 2019) com a consequente menor ocupação dos vazios (aumento da porosidade).

O CP 100 AC foi o que apresentou a maior variação de massa. Este fato é explicado pelo elevado valor de perda ao fogo que a Argila Caulim apresenta (7,75%). Segundo Savazzini-Reis *et al.*, (2016) a variação de massa na Argila Caulim está associado à desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e à oxidação de matéria orgânica.

Observa-se que as adições de CCA e de AL resultaram em redução da VM, fato que pode ser explicado devido às novas fases cristalinas que se formaram após a sinterização, em especial o corundum ($Al_2O_3-\alpha$), fase estável e mais densa (3,98 - 4,1 g/cm³) do que as demais fases presentes (LEME, 2017). A Figura 34 ilustra a redução de volume dos CPs.

Figura 34. Formulações cerâmicas antes e após a sinterização, respectivamente.



Fonte: Autora (2020).

Porosidade Aparente, Absorção de Água e Densidade de Massa

A Tabela 13 e a Figura 35 apresentam as médias e desvios padrões da porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade de massa (DM) das cinco formulações cerâmicas estudadas. Os dados referem-se a três medições realizadas em CPs distintos.

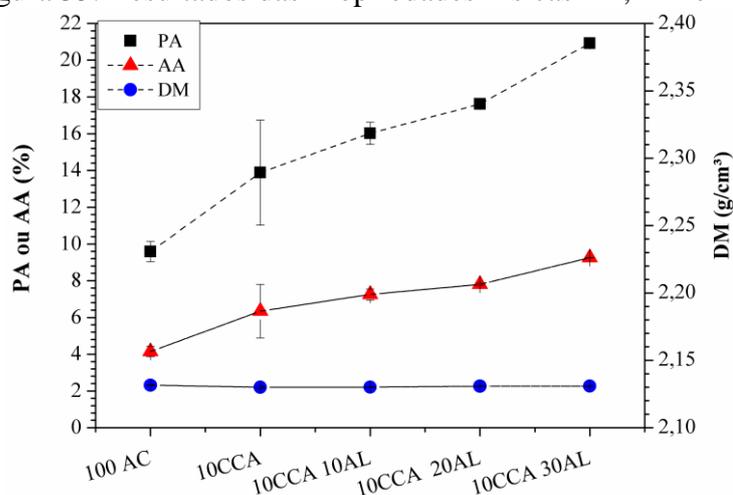
É possível observar que a porosidade aparente (PA) e a absorção de água (AA) tiveram um aumento gradual, com a adição da CCA e posteriormente com a adição de AL.

Tabela 13. Propriedades Físicas dos CPs.

| Cerâmicas | PA (%) | AA (%) | DM (g/cm ³) |
|-----------|----------------|---------------|-------------------------|
| 100AC | 9,585 ± 0,544 | 4,145 ± 0,270 | 2,313 ± 0,031 |
| 10CCA | 13,881 ± 2,864 | 6,341 ± 1,458 | 2,200 ± 0,062 |
| 10CCA10AL | 16,022 ± 0,598 | 7,255 ± 0,291 | 2,210 ± 0,026 |
| 10CCA20AL | 17,614 ± 0,264 | 7,805 ± 0,048 | 2,257 ± 0,025 |
| 10CCA30AL | 20,922 ± 0,118 | 9,252 ± 0,015 | 2,263 ± 0,021 |

Fonte: Autora (2020).

Figura 35. Resultados das Propriedades Físicas PA, AA e DM.



Fonte: Autora (2020).

Destaca-se que o CP 10CCA30AL teve um aumento de 50,7% de sua porosidade comparada com o CP 10CCA. Conforme Ma *et al.*, (2019), em temperaturas entre 1100 e 1450 °C, a porosidade aumenta com o aumento da razão Al₂O₃/SiO₂, devido a lenta dissolução e taxa de difusão do Alumínio, resultando em menos formação de fase líquida durante a sinterização e conseqüentemente, menor preenchimento dos vazios. O mesmo foi constatado no trabalho de Baccour *et al.*, (2009).

Drodza (2012) explica que a fase Alumina- γ é uma fase de transição onde os átomos não têm tempo suficiente para se ordenarem, encontrada, normalmente, em processamentos onde há um resfriamento rápido. Próximo de 1150 ° C, esta fase se converte rapidamente para a Alumina- α (Corundum), muito estável, fato que dificulta a obtenção de um material denso.

A faixa de valores de porosidade da maioria dos refratários industriais está entre 12 % e 28 %, havendo produtos com valores mais altos e mais baixos, usados para propósitos específicos na indústria (REFRATORIES MANUAL, 1994). Pode-se verificar que a porosidade de todas as formulações cerâmicas encontram-se neste intervalo.

Sandik *et al.*, (2013) mencionam que os refratários podem ser classificados em duas categorias densos ou porosos, dependendo da porosidade presente, sendo considerados refratários densos aqueles que possuem uma porosidade na faixa de 15 a 20 %.

Observa-se que a variação da DM entre os CPs foi pequena, uma vez que o cálculo da mesma leva em consideração apenas a massa seca e o volume da parte sólida do CP, desconsiderando a porosidade do material. Os valores obtidos estão compatíveis com Mota (2010) que reportam que a maioria dos cerâmicos refratários apresentam densidades aparentes que variam entre 2,1 e 3,3.

Conforme a Tabela 13, o uso de 10% de CCA resultou em uma redução de 4,90% na DM em comparação ao CP fabricado com 100% de AC (100AC). Este fato pode ser explicado pela maior quantidade de Quartzo na cerâmica e, em especial, pela formação de Cristobalita, fases de menor densidade que a Mulita, conforme Tabela 14.

O uso de Alumina Calcificada (CPs 10CCA20AL e 10CCA30AL) resultou em um aumento de aproximadamente 2,5% na DM em relação ao CP 10CCA, fato explicado pela formação da fase cristalina Corundum.

Tabela 14. Densidade de massa (g/cm³) das fases cristalinas presentes nos CPs

| Corundum: Al ₂ O ₃ - α | Cristobalita: SiO ₂ | Quartzo: SiO ₂ | Mulita: 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ |
|---|-----------------------------------|---------------------------|--|
| 3,98 - 4,1 | 2,32 – 2,36 | 2,65 | 2,8 |

Fonte: LEME (2017).

4.2.2 Propriedades Mecânicas

Resistência à Compressão

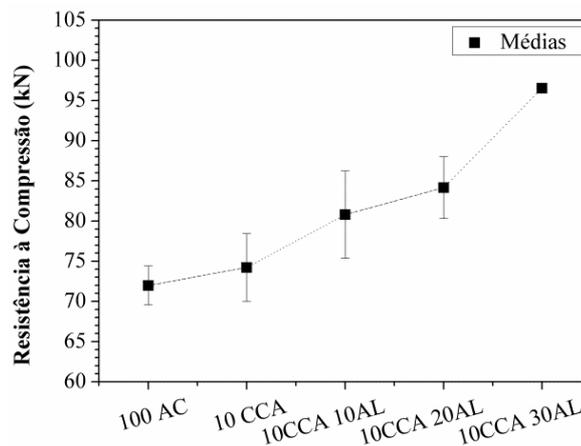
A Tabela 15 e a Figura 36 apresentam os resultados da resistência à compressão dos CPs estudados.

Tabela 15. Resultados do Ensaio de Resistência à Compressão (MPa).

| Cerâmicas | Média | Desvio Padrão | Coef. Variação (%) |
|-----------|--------|---------------|--------------------|
| 100AC | 71,988 | 2,425 | 3,369 |
| 10CCA | 74,220 | 4,217 | 5,681 |
| 10CCA10AL | 80,800 | 5,424 | 6,713 |
| 10CCA20AL | 84,160 | 3,848 | 4,572 |
| 10CCA30AL | 96,525 | 2,315 | 2,398 |

Fonte: Autora (2020).

Figura 36. Médias e Desvio Padrão da Resistência à Compressão.



Fonte: Autora (2020).

Nota-se um aumento na resistência à compressão com a adição da CCA (3,1%) e, em especial, com a adição de AL. Os CPs 10CCA10AL, 10CCA20AL e 10CCA30AL apresentaram um aumento de 12,2%, 16,9% e 34,1% de resistência em relação ao CP 100AC, comportamento associado com a presença da nova fase Corundum (Alumina- α).

Enfatiza-se que o CP 10CCA30AL apresentou a melhor resistência à compressão, juntamente com o menor desvio padrão. Arantes *et al.*, (2016) destacam que a alumina confere boa resistência mecânica às cerâmicas, conforme observado neste ensaio.

Verificou-se que a porosidade não foi um fator influenciador no ensaio de compressão. Amaral (2016) salienta que em geral, os materiais cerâmicos sofrem ruptura de maneira frágil, com pouca ou nenhuma deformação elástica. Além disso, apresentam maior resistência à

compressão, cuja tendência é de fechar os defeitos, do que a tração, que tende a abrir os defeitos.

A Figura 37 mostra o modo de fratura à compressão uniaxial dos CPs indicando uma fratura frágil através da presença de trincas macroscópicas.

Figura 37. Corpos de prova após Ensaio de Compressão.



Fonte: Autora (2020).

Resistência à Flexão em Três Pontos

A Tabela 16 apresenta os resultados de resistência à tração na flexão em três pontos para cada uma das formulações avaliadas, os quais também são mostrados na Figura 38.

Tabela 16. Resultados do Ensaio de Tração na Flexão em Três Pontos.

| Cerâmicas | Resistência média à tração na flexão em três pontos (MPa) | Desvio Padrão | Coef. Variação (%) |
|-----------|---|---------------|--------------------|
| 100 AC | 28,130 | 0,760 | 2,702 |
| 10 CCA | 23,475 | 0,872 | 3,715 |
| 10CCA10AL | 23,710 | 1,896 | 7,995 |
| 10CCA20AL | 26,465 | 2,233 | 8,439 |
| 10CCA30AL | 26,193 | 0,398 | 1,518 |

Fonte: Autora (2020).

Verifica-se que o CP 100AC foi o que apresentou a maior resistência à flexão. Esse comportamento pode ser explicado pela menor porosidade e, possivelmente, pela inexistência da fase cristobalita, após sinterização. Além disso, constatou-se que a porosidade tem uma influência maior no ensaio de flexão do que no ensaio de compressão.

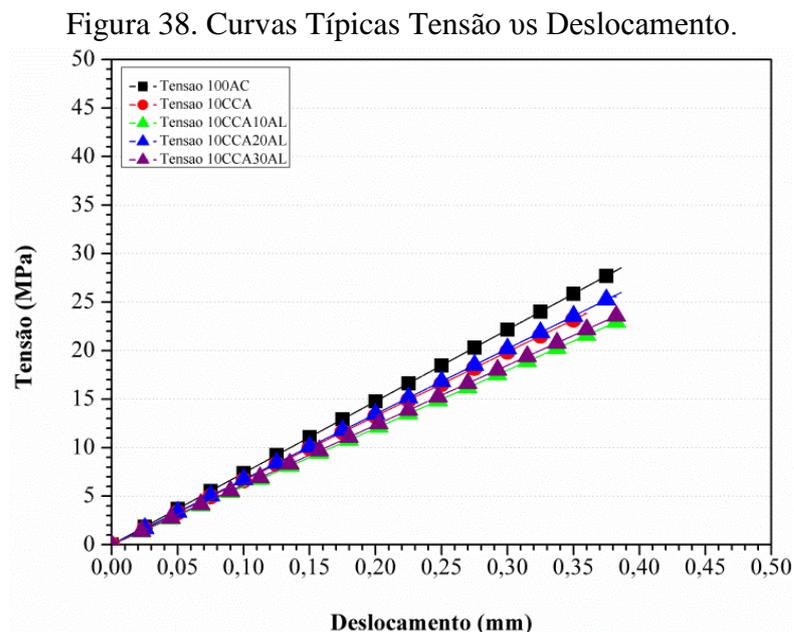
Observa-se que a adição de alumina nos teores de 20 e 30 % melhorou o desempenho dos CPs em relação à formulação com a cinza da casca de arroz.

Callister (2008) explica que a porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência a flexão, por dois motivos: primeiro, porque os poros reduzem a área da seção transversal onde à força é distribuída e, segundo, porque eles atuam como concentradores de tensão.

Comparando-se o CP 10CCA30AL com o 10CCA10AL, verifica-se que apesar do aumento da porosidade, houve um aumento de resistência a flexão. Neste caso, houve uma diminuição dos picos associados com o quartzo e um aumento da intensidade dos picos de corundum (alumina- α).

De acordo com Cunha-Duncan *et al.*, (2003) a faixa de resistência à flexão dos refratários é entre 10 MPa e 40 MPa à temperatura ambiente, sendo que, para a maioria das aplicações, os refratários devem suportar o seu próprio peso. Sendo assim, as formulações estudadas encontram-se dentro desta faixa de aceitação para aplicações como refratários.

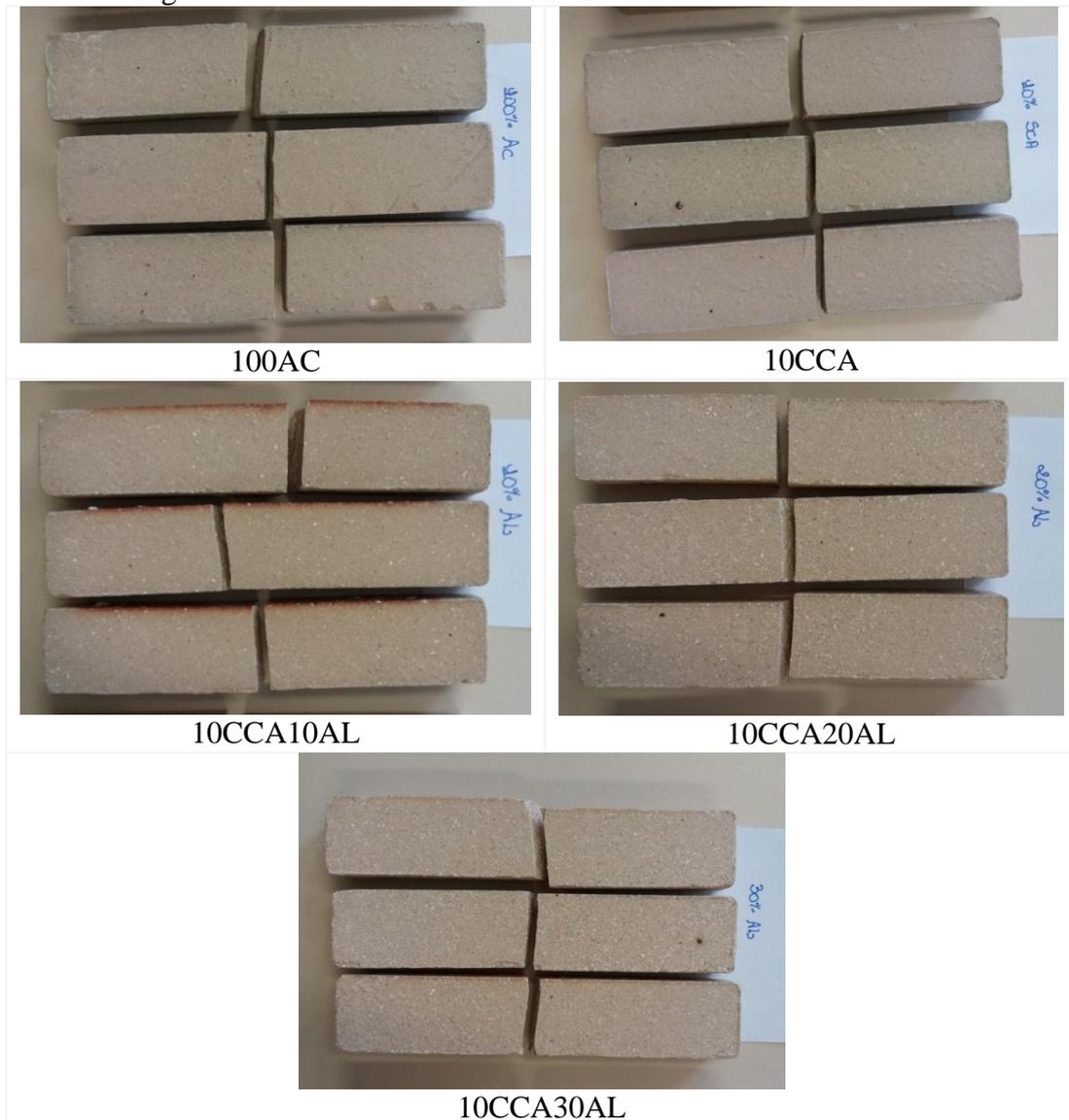
As curvas típicas de Tensão vs Deslocamento são mostradas na Figura 44.



Fonte: Autora (2020).

A Figura 39 ilustra os modos de fratura das cerâmicas no ensaio de flexão em três pontos. Verifica-se que as fissuras ocorreram no terço central dos CPs, onde o momento é máximo. A superfície de fratura dos Cps apresenta-se planas, o que comprova a fragilidade do material. As cerâmicas não apresentaram patamar de escoamento, rompendo abruptamente.

Figura 39. Modo de Fratura no ensaio de Flexão em Três Pontos.

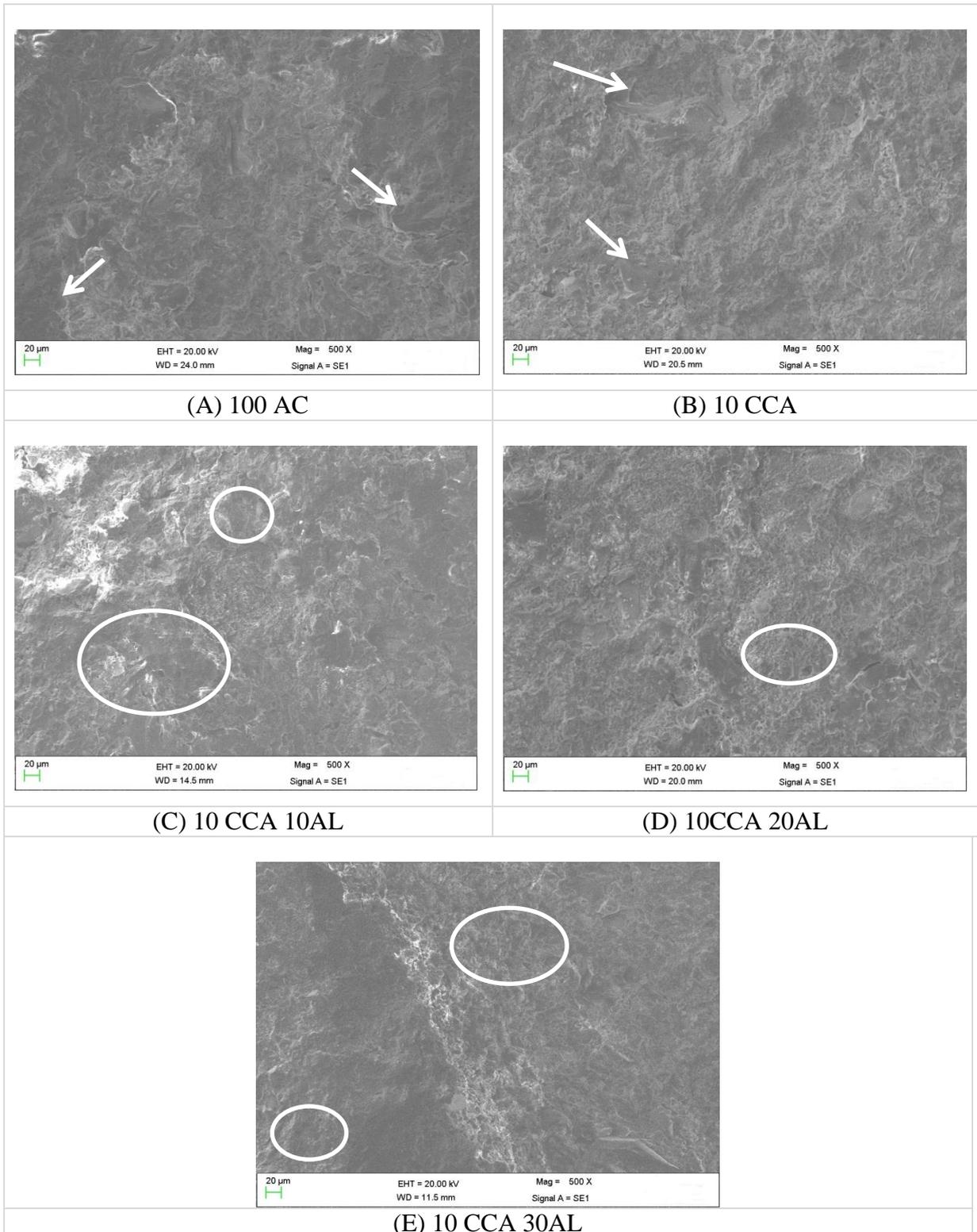


Fonte: Autora (2020).

4.2.3 Análise Microestrutural em MEV

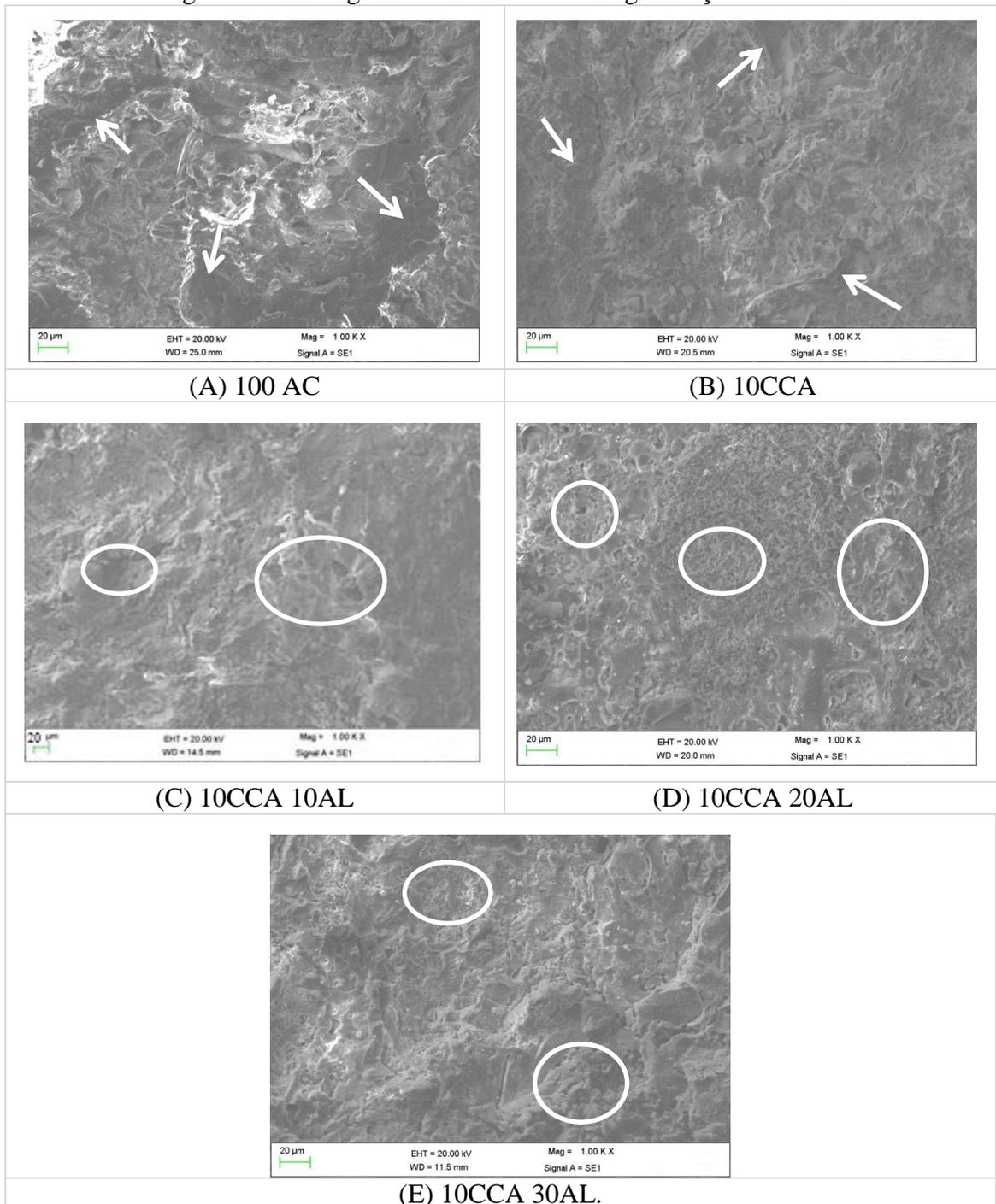
As Figuras 40 e 41 foram realizadas com magnificações de 500x e 1000x respectivamente, em CPs submetidos ao ensaio de compressão. A voltagem foi de 20 Kv e distância de trabalho (WD) variou de 11 a 24 mm.

Figura 40. Micrografias em MEV com magnificação de 500x



Fonte: Autora (2020).

Figura 41. Micrografias em MEV com magnificação de 1000x



Fonte: Autora (2020).

Os CPs 100AC e 10CCA apresentaram uma fratura mais lisa e densa, como pode ser verificado pelas setas, isto é, regiões mais vitrificadas. Arante *et al.*, (2016) corroboram que a sílica, se dissolve por meio de reação peritética e origina a fase líquida, propiciando uma sinterização por meio da formação de um líquido reativo, neste caso, a fase vítrea. Bragança *et al.*, (2004) mencionam que esta fase líquida preenche os poros, trincas e defeitos reduzindo

a porosidade e resultando em maior retração da cerâmica. O difratograma da Fig. 32 mostra os maiores picos de quartzo para os CPs 100AC e 10CCA.

Os CPs com adição de alumina (10AL, 20AL e 30AL), apresentaram uma fratura mais rugosa, com maior quantidade de poros, como mostram as marcações em círculos. Quando há um excesso de alumina uma menor quantidade de fase líquida é formada e, conseqüentemente, não ocorre o preenchimento dos poros do material. Esse comportamento também foi observado por Alves (2016) e Vargas *et al.*, (2018).

4.3 ENSAIOS TÉRMICOS E TERMOMECÂNICOS

4.3.1. Condutividade Térmica

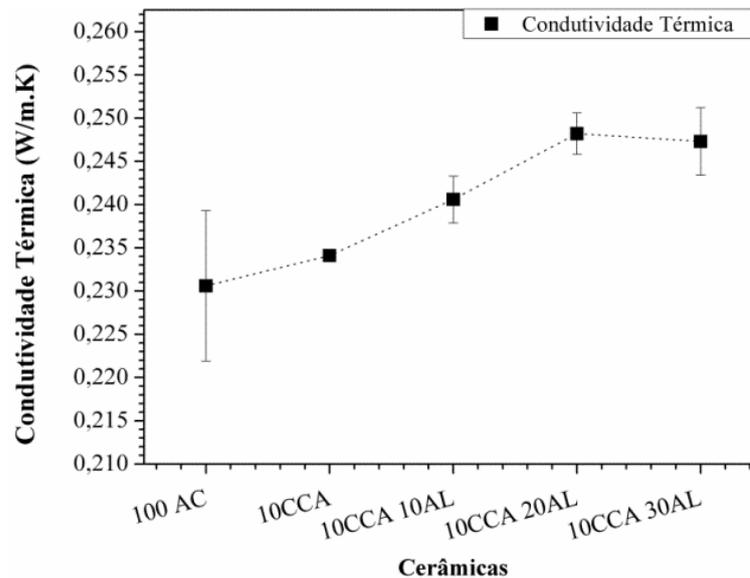
A Tabela 17 e a Figura 42 apresentam os resultados do ensaio de condutividade térmica.

Tabela 17. Resultados da Condutividade Térmica (W/m.K).

| Cerâmicas | Média | Desvio. Padrão | CV (%) |
|------------|--------|----------------|--------|
| 100 AC | 0,2306 | 0,0087 | 3,75 |
| 10 CCA | 0,2341 | 0,0002 | 0,09 |
| 10CCA 10AL | 0,2406 | 0,0027 | 1,10 |
| 10CCA 20AL | 0,2482 | 0,0024 | 0,97 |
| 10CCA 30AL | 0,2473 | 0,0039 | 1,58 |

Fonte: Autora (2020).

Figura 42. Resultados do ensaio de Condutividade Térmica.



Fonte: Autora (2020).

Constatou-se um aumento da condutividade térmica conforme se adicionaram CCA e AL nas formulações. Vivaldini *et al.*, (2014) explicam que esse aumento da condutividade se deve a presença de fases mais densas como a alumina.

Segundo García-Ten *et al.*, (2010) a condutividade térmica dos materiais cerâmicos ocorre basicamente pelo transporte de calor por fônons, ou seja, pela vibração da rede cristalina. Neste sentido, o coeficiente de condutividade térmico de um material cerâmico está relacionado diretamente com as fases presentes em sua microestrutura, e não somente com sua porosidade ou densidade aparente.

Zake-Tiluga *et al.*, (2016) investigaram a condutividade térmica de cerâmicas leves de Al_2O_3 e Al_2O_3 -mulita sinterizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, sendo encontrada uma condutividade térmica na faixa de 0,8 a 3,1 W/m.K. Esta propriedade é afetada pela microestrutura, formato, orientação e distribuição de tamanho de poros. Assim, a formação de fases cristalinas de elevadas densidades explica o fato de cerâmicas com Alumina possuírem alta porosidade e também, maior condutividade.

Dados disponibilizados pela empresa IBAR (2020) responsável por soluções avançadas em tecnologia de materiais refratários, mostram curvas típicas de condutividade térmica de refratários isolantes silico-aluminosos, utilizados nas indústrias, levando em consideração suas densidades, valores estes que se encontram em uma faixa de 0,23 W/m.K a 1,63 W/m.K. Assim, é possível afirmar que as formulações cerâmicas produzidas nesta pesquisa se encontram dentro da faixa de condutividade térmica aceitável para refratários silico-aluminosos.

4.3.2 Resistência ao Choque Térmico

A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos no ensaio de resistência ao choque térmico realizado com aquecimento das amostras à temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$. Observa-se que a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ foi adequada para se avaliar o desempenho dos CPs.

Tabela 18. Resultados do Ensaio de Choque Térmico.

| Cerâmicas | CP | Ciclo da primeira trinca (A) | Ciclo da Fratura (B) | RCT 1 (A/B) | RCT 2 (A)/(B ²) |
|--------------|----|------------------------------|----------------------|-------------|-----------------------------|
| 100 AC | 1 | 4 | 10 | 0,40 | 0,04 |
| | 2 | 1 | 4 | 0,25 | 0,063 |
| | 3 | 4 | 14 | 0,29 | 0,020 |
| | 4 | 4 | 8 | 0,50 | 0,063 |
| Média | | 3,25 | 9 | 0,36 | 0,040 |
| 10 CCA | 1 | 4 | 10 | 0,40 | 0,04 |
| | 2 | 4 | 8 | 0,50 | 0,063 |
| | 3 | 4 | 8 | 0,50 | 0,063 |
| | 4 | 5 | 7 | 0,71 | 0,102 |
| Média | | 4,25 | 8,25 | 0,52 | 0,062 |
| 10CCA10AL | 1 | 3 | 7 | 0,43 | 0,061 |
| | 2 | 4 | 8 | 0,50 | 0,063 |
| | 3 | 3 | 7 | 0,43 | 0,061 |
| | 4 | 3 | 4 | 0,75 | 0,188 |
| Média | | 3,25 | 6,5 | 0,50 | 0,077 |
| 10CCA20AL | 1 | 1 | 12 | 0,08 | 0,007 |
| | 2 | 1 | 7 | 0,14 | 0,020 |
| | 3 | 1 | 6 | 0,17 | 0,028 |
| | 4 | 1 | 11 | 0,09 | 0,008 |
| Média | | 1 | 9 | 0,11 | 0,012 |
| 10CCA30AL | 1 | 1 | 9 | 0,11 | 0,012 |
| | 2 | 3 | 7 | 0,43 | 0,061 |
| | 3 | 1 | 4 | 0,25 | 0,063 |
| | 4 | 1 | 8 | 0,13 | 0,016 |
| Média | | 1,5 | 7 | 0,21 | 0,031 |

Fonte: Autora (2020).

A Resistência ao Choque Térmico, avaliada pelo índice RCT1 é um bom indicativo para se avaliar a sobrevida do material, após a formação da primeira trinca. Assim, quanto menor o seu valor, maior é a sobrevida.

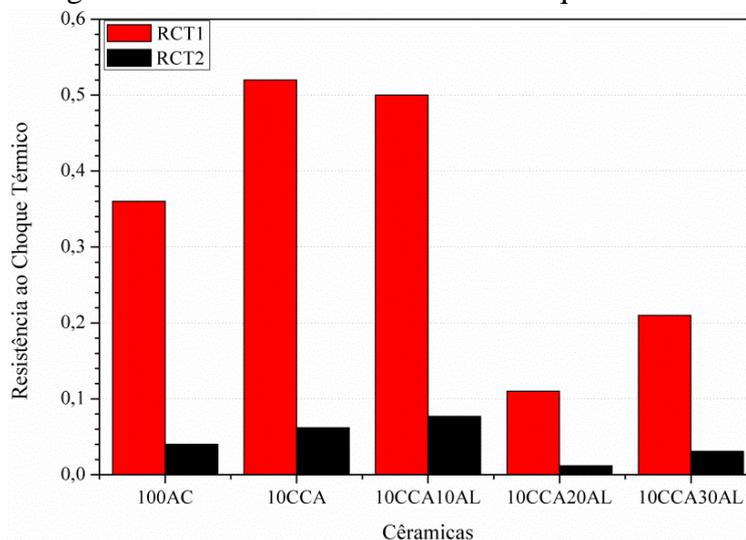
A análise do Ensaio de Choque Térmico com base na sobrevida dos CPs foi utilizada por Sobrosa *et al.*, (2017) no estudo de cerâmicas sem fibras e por Stochero *et al.*, (2017) no estudo de cerâmicas com adição de fibras.

Contudo, RCT1 apresenta limitações, pois amostras com desempenhos bem diferentes, podem apresentar o mesmo índice. Como exemplo hipotético, podem-se considerar duas amostras com RCT1 = 0,5, sendo que uma apresentou a primeira trinca com 4 ciclos e rompeu

com 8 e outra apresentou o primeiro ciclo com 8 e rompeu com 16 ciclos. Neste caso, o índice RCT1 não demonstrou o melhor desempenho da amostra 2, apenas indicou que a sobrevida foi igual para os dois casos. Portanto, foi desenvolvido o índice RCT2, que além da sobrevida, também é sensível ao número de ciclos da ruptura.

A Figura 43 ilustra os resultados do ensaio de choque térmico, com base nos índices RCT1 e RCT2. Observa-se que o melhor desempenho frente ao choque térmico, tanto pela análise da sobrevida (RCT1) quanto pela análise da sobrevida juntamente com o ciclo de fratura está associado aos CPs 10CCA20AL e 10CCA30AL.

Figura 43. Resultados do ensaio de Choque Térmico.

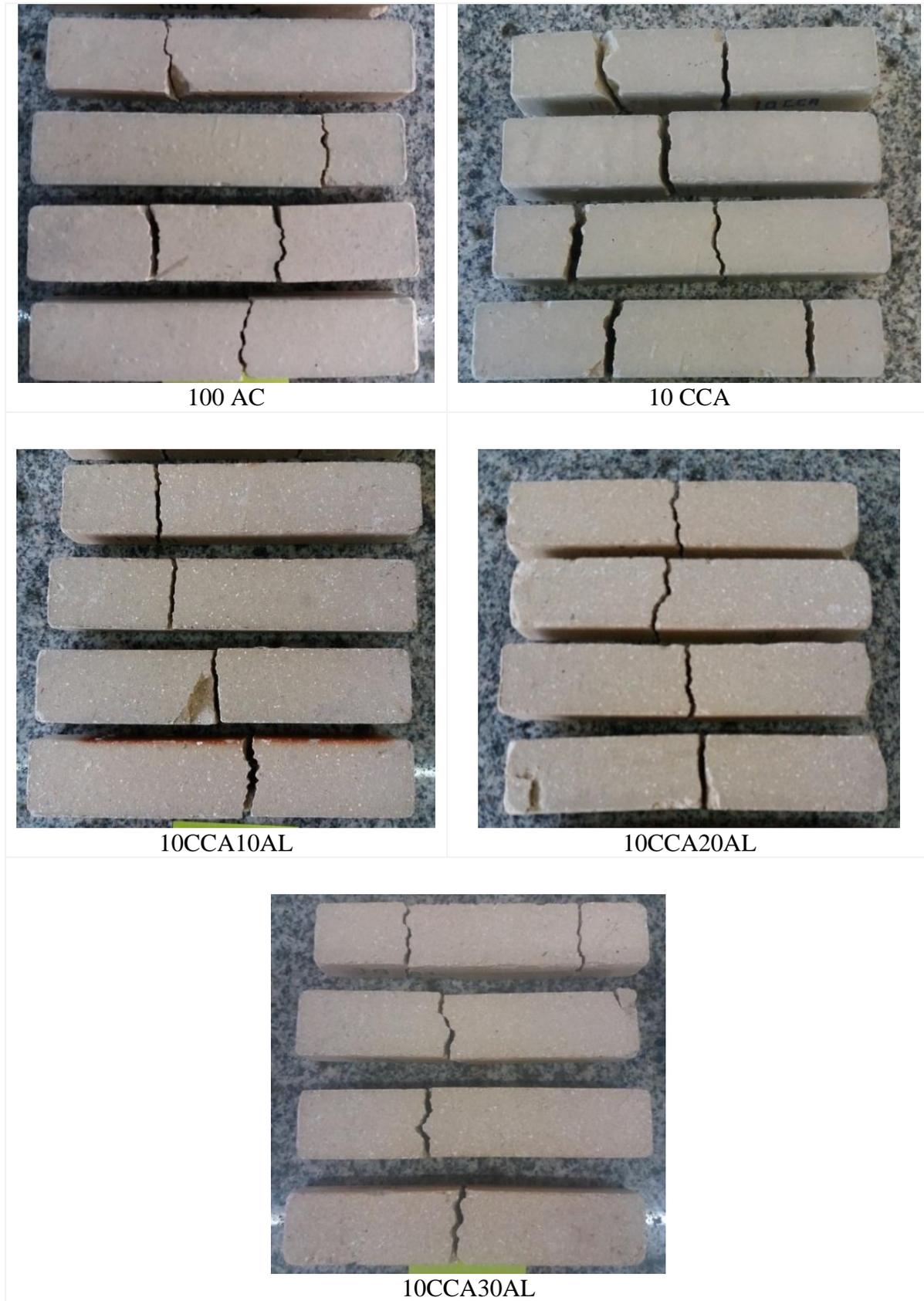


Fonte: Autora (2020).

O melhor desempenho ao choque térmico nos CPs com a presença de AL pode ser explicado pela maior porosidade observada material, uma vez que a alumina é reconhecida por sua baixa resistência ao choque térmico devido a sua elevada condutividade térmica para um óxido. Askel (2003) analisou o comportamento de cerâmicos alumina-mulita ao ensaio de choque térmico descrevendo que quando as trincas se propagam entre os grãos e se deparam com os poros, ocorre a redução do fator de concentração de tensões na ponta de trinca.

A Figura 44 apresenta as fraturas que cada formulação cerâmica apresentou no final do ensaio de choque térmico. É possível verificar que todas as formulações apresentaram um tipo de fratura zigue – zague. Este tipo é resultante de uma maior energia total de fratura, pois exibe trincas cujas trajetórias são mais longas.

Figura 44. Cerâmicas fraturadas após o ensaio de Choque Térmico.



Fonte: Autora (2020).

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho investigou a influência da incorporação, em substituição à Argila Caulim, de Cinza da Casca de Arroz e Alumina Calcinada, nas propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas de cerâmicas refratárias. O estudo teve como foco desenvolver cerâmicas refratárias mais sustentáveis com a utilização de CCA como fonte de sílica e com melhores propriedades mecânicas e termomecânicas, em razão da utilização da alumina. De acordo com os resultados encontrados é possível se obter as seguintes conclusões.

- O resíduo agroindustrial (CCA) empregado nesta pesquisa demonstrou potencial para ser utilizado como precursor cerâmico, pois apresentou elevado teor de óxido de silício (SiO_2) predominantemente na forma amorfa, o que torna a CCA uma fonte natural e renovável de sílica.
- CPs fabricados somente com Argila Caulim apresentaram como fases cristalinas mulita e quartzo, após sinterização a 1300 °C.
- Ao se adicionar a Cinza da Casca de Arroz houve a formação de Cristobalita. Quando se inseriu alumina as formulações houve a formação de Corundum.
- Após a sinterização, verificou-se que a substituição parcial da Argila Caulim por Alumina Calcinada nos percentuais de 10, 20 e 30 % ocasionou uma redução da retração linear de queima de 2,7, 6,8 e 16,5 %, e da variação de massa de 17,6, 23,1 e 24,4 %, respectivamente. Além disso, houve um aumento respectivo da absorção de água em 14,4, 23,1 e 45,9 % e porosidade aparente em 15,4, 26,9 e 50,7 %.
- O uso dos percentuais de 10, 20 e 30 % de Alumina Calcinada resultaram em um aumento de 2,8 %, 6 % e 5,6 %, respectivamente da Condutividade Térmica das cerâmicas. Contudo, os valores ainda permaneceram em uma faixa aceitável (0,23 W/m.K a 1,63 W/m.K) para materiais refratários.
- O aumento gradual do teor volumétrico de Alumina Calcinada em 10, 20 ou 30 % nas formulações cerâmicas resultou em um aumento respectivo de 8,86 %, 13,4 % e 30,1 % da resistência a compressão.

- A temperatura de 500 °C foi adequada para se comparar a Resistência ao Choque Térmico do material investigado uma vez que resultou em índices RCTs diferentes para as diferentes formulações cerâmicas. Observou-se que todas as formulações apresentaram fratura do tipo zigue – zague, resultante de uma maior energia de fratura, exibindo trincas cujas trajetórias são mais longas.
- O uso de Alumina Calcificada nos percentuais volumétricos de 20 e 30 % resultou em ganhos na resistência ao choque térmico, fato associado com a maior porosidade do material.
- A cerâmica 10CCA20AL foi à formulação que teve o melhor desempenho em relação às propriedades físicas, mecânicas e térmicas, apresentando um valor de condutividade térmica aceitável (0,2473 W/m.K), comportamento mecânico satisfatório (84,16 MPa) para um material refratário e um bom desempenho frente no ensaio de choque térmico no que se refere tanto ao ciclo de fratura ($RCT2 = 0,012$) quanto à sobrevida após a formação da primeira trinca ($RCT1 = 0,11$).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado na análise dos resultados do presente trabalho seguem algumas sugestões para o desenvolvimento de estudos futuros:

- Produzir Cinza da Casca de Arroz com maior teor de sílica e adicionar nas mesmas formulações cerâmicas, para verificar a formação da fase mulita.
- Utilizar lodo de estação de tratamento de água, como fonte de alumina e verificar as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas destas cerâmicas.
- Variar a temperatura e tempo de sinterização dos CPs, e verificar as transformações químicas e mecânicas e termomecânicas resultantes.
- Realizar um estudo das propriedades mecânicas após cada ciclo do ensaio de choque térmico, intercalando o ensaio de compressão aos ciclos de choque térmico.
- Analisar as fases cristalinas (DRX) após ensaio de choque térmico, para avaliar se houve mudança de fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, R.; MEDINA, H. V.; WEISZ, J. **Novos Materiais tecnologia e aspectos econômicos**. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p.400, 2008.

AKSEL, C. **The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina–mullite refractory materials**. *Materials Letters*, vol. 57, n. 3, p. 708-714, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X02008583>. Acesso em: 18 abril 2019.

AKSEL, C. **The effect of mullite on the mechanical properties and termal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials**. *Ceramics International* 29, p.183 – 188, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202001037>. Acesso em: 5 novembro 2018.

ALI, F. H.; ADNAN, A.; CHOY, C. K. **Geotechnical Properties of a Chemically Stabilized Soil from Malaysia with Rice Husk Ash as na Additive**. *Geotechnical and Geological Engineering*, vol.10, n.2. p.117 - 134, Amsterdam, 1992. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00881147>. Acesso em: 12 novembro 2018.

ALVES, A. C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina α nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional**. Orientadores: Maria do Carmo de Andrade Nono e Sergio Luiz Mineiro. 2017. 83 p. Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, São Paulo, 2017. Disponível em: <http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/05.19.19.24/doc/publicacao.pdf>. Acesso em: 4 dezembro 2019.

ALVES, H. P. A. **Utilização do delineamento de misturas de caulim, resíduo do caulim e alumina para obtenção de cerâmicas à base de mullita**. Orientador: Daniel Araújo de Macedo. 2016. 94 p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/8462>. Acesso em: 10 fevereiro 2020.

American Society for Testing and Materials: **ASTM C518**. Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus, 2015.

Disponível em: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C518-04.htm>.
Acesso em: 09 março 2019.

AMARAL, E. M. **Análise da Influência da Granulometria e Dispersão das Partículas nas Propriedades de Concretos Refratários**. Orientador: Paulo Renato Perdigão de Paiva. 2016. 50 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016. Disponível em: http://www.de.mat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/25/2018/06/TCC_1%C2%BA_2016-Elisa-Monteiro-do-Amaral-vers%C3%A3o-final.pdf. Acesso em: 15 março 2019.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; TIZIANO, M. **Valorization of Rice Ash as Secondary Raw Material in the Ceramic Industry**. ResearchGate, 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/265582928>. Acesso em: 19 março 2019.

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

ARANTES, V. L.; DE SOUSA, Lucíola L.; SALOMÃO, R. **Sinterização de Cerâmicas Porosas à Base de Mulita para Uso em Altas Temperaturas**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016. Disponível em: <http://metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/07-019TT.pdf>. Acesso em: 16 agosto 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. **ABIFA CEMP 120**: Determinação da perda ao fogo. 2015. Disponível em: <http://www.tecnofund.com.br/cemp/normas/120.pdf>. Acesso em: 05 setembro 2019.

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.

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

_____. **NBR 13202**: Materiais refratários – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Rio de Janeiro, 2015.

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

_____. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA: ABCERAM. **Classificação**. Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acesso em: 26 novembro 2018.

ASAR, N. V.; KORKMAZ, T.; GÜL, E. B. **The effect of wollastonite incorporation on the linear firing shrinkage and flexural strength of dental aluminous core ceramics: A preliminary study**. Materials and Design (1980-2015), vol. 31, n. 5, pp. 2540-2545, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0261306909006530>. Acesso em: 03 janeiro 2020.

AUROUX, A., GERVASINI, A. **Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces**. Adsorption Science & Technology, v. 21, n.8, p. 721-737, 2003. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1260/026361703773581786>. Acesso em: 12 novembro 2019.

BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOSSI, F.; MHIRI, T. **Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia**. Journal of Materials Processing Technology, vol. 209, n. 6, p. 2812–2817, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924013608005311>. Acesso em: 26 novembro 2019.

BARBOSA, L.B., JESUS, L.M. de, MACEDO, Z.S. **Produção de Espuma Cerâmica com Baixo Impacto Ambiental para Aplicação em Petróleo**. Scientia Plena, vol. 6, p. 1-5, 2010. Disponível em: <https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/318/87>. Acesso em: 04 dezembro 2019.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q de.; NEVES, G. A. **Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol.15, n.6, p.639–645, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v15n6/v15n06a15.pdf>. Acesso em: 15 dezembro 2018.

BIASIBETTI, G.R.S. **Estudo frente ao choque térmico de refratários cerâmicos de baixa porosidade**. Orientador: Altair Sória Pereira. 2011. 55 p. Trabalho de conclusão de curso de

Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre – RS, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/31404/000782877.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 3 janeiro 2020.

BLISSETT, R.; SOMMERVILLE, R.; ROWSON, N.; JONES, J.; LAUGHLIN, B. **Valorisation of rice husks using a TORBED® combustion process.** Fuel Processing Technology, vol.159, p.247-255, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016309791>. Acesso em: 10 julho 2019.

BOATENG, A. A.; SKEETE, D. A. **Incineration of Rice Hull for Uses as a Cementitious Material. The Guyana Experience.** Cement and Concrete Research, vol.20, n.5, p. 795 – 802, USA, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/000888469090013N>. Acesso em: 14 dezembro 2018.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. **Microestrutura e propriedades de porcelanas.** Cerâmica, vol. 50, p.291-299, 2004. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132004000400003. Acesso em: 04 fevereiro 2020.

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

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 7ª Edição LTC Editora, 2008. Cap. 13 Estrutura e Propriedades das Cerâmicas, p. 265- 285.

CAMARGO, A. F.; BRANDLER, D.; MODKOVSKI, T. A.; SCAPINI, T.; TREICHEL, H. **Uma Revisão sobre a Influência dos Processos de Queima na Composição da Cinza da Casca de Arroz visando Produção de Sílica.** Revista CIATEC – UPF, vol.10 (2), p.42-57, 2018. Disponível em: <http://seer.upf.br/index.php/ciatec/article/view/7141>. Acesso em: 25 outubro 2019.

CARDOSO, P. H. L.; FERNANDES, L.; SALOMÃO, R. **Physical properties of precipitated silica particles affect microstructure of in situ mullite.** XX Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais - São Carlos, 08 e 09 de agosto de 2018. Disponível em: <http://biblioteca.eesc.usp.br/images/soac/sicem/sicem2018anais.pdf>. Acesso em: 10 dezembro 2019.

CHOPRA, D.; SIDDIQUE, R.; KUNAL. **Strength, permeability and microstructure of self-compacting concrete containing rice husk ash.** Biosystems engineering, vol. 130, p. 72-80, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1537511014002207>. Acesso em: 16 fevereiro 2020.

CORDEIRO, V. V.; COUTINHO, J. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. **Características Morfológicas e Estruturas de Pós de Alumina obtidas por reação de combustão através de diferentes tipos de recipientes.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/044/42044002.pdf. Acesso em: 04 janeiro 2019.

Conab – Companhia Nacional de Abastecimento. **Observatório Agrícola, acompanhamento da safra brasileira grãos.** V. 6 - SAFRA 2018/19- N. 11 - Décimo primeiro levantamento, Brasília, p. 1 - 45, agosto 2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/safra-graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 09 novembro 2019.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. **Preparação de Compostos de Alumínio a partir da Bauxita: Considerações sobre alguns Aspectos Envolvidos em um Experimento Didático.** Quim. Nova, vol. 25, no. 3, pp. 490-498, 2002. Disponível em: https://www.scielo.br//sciELO.php?pid=S0100-40422002000300024&script=sci_abstract&tlng=es. Acesso em: 09 outubro 2018.

CORRÊA, É. K. **Avaliação de Diferentes Tipos de Cama na Criação de Suínos em Crescimento e Terminação.** Orientador: Ilo Francisco Ribeiro Jacondino. Dissertação de Mestrado em Zootecnia. Curso de Pós-Graduação em Zootecnia. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas – RS, 1998.

CHEN, K. T.; WANG, J. X.; DAI, Y. M.; WANG, P. H.; LIOU, C. Y.; NIEN, C. W.; WU, J. S.; CHEN, C. C. **Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production.** Journal - Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 44, p. 622 – 629, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107013000126>. Acesso em: 23 julho 2019.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. **Fratura de refratários**. *Cerâmica*, vol.49, n. 312, p. 199 – 215. São Paulo, 2003. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132003000400003&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 30 julho 2019.

DE AZA, A. H.; PENA, P., CABALLERO,A.; DE AZA, S. **Los diagramas de equilibrio de fases como una herramienta para el diseño y comprensión del comportamiento en servicio de los materiales refractarios**. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol.50, p. 279-290, 2011. Disponível em: <http://digital.csic.es/handle/10261/44011>. Acesso em: 12 agosto 2019.

DE CASTRO, R. H. R **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. Orientador: Douglas Gouvêa. 2005. 109 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-07062005-110053/publico/Tese-Castro-2005.pdf>. Acesso em: 15 dezembro 2019.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Caracterização de Cinza de Casca de Arroz para uso como Matéria-Prima na Fabricação de Refratários de Sílica**. *Química Nova*, vol. 24, n. 6, pp. 778–782, 2001. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600013. Acesso em: 10 outubro 2019.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica**. *Cerâmica Industrial*, vol. 10, n. 2, 2005. Disponível em: <https://ceramicaindustrial.org.br/article/587657227f8c9d6e028b46cb/pdf>. Acesso em: 28 novembro 2018.

DONDI, M.; MARSIGLI, M.; FABBRI, B. **Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production – A Review**. *Tile & Brick Int.* vol.13, n. 3, p. 218-225, 1997. Disponível em:https://www.researchgate.net/profile/Michele_Dondi/publication/235005528_Recycling_of_industrial_and_urban_wastes_in_brick_production_A_review/links/09e415104378b97adf00000.pdf. Acesso em: 19 janeiro 2019.

DROZDA, F. O. **Desenvolvimento in situ de revestimentos cerâmicos de alumina pelo processo de plasma com arco transferido**. Orientadora: Ana Sofia Clímaco Monteiro D’Oliveira. 2012. 110 p. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2012. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/>

handle/1884/29977/R%20-%20T%20-%20FABIANO%20OSCAR%20DROZDA.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 10 dezembro 2019.

ELICHE-QUESADA, D.; FELIPE-SESÉ, M. A.; LÓPEZ-PÉREZ, J. A.; INFANTES-MOLINA, A. **Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks.** *Ceramics International*, Parte A, vol.43, n.1, p.463-475, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216317163>. Acesso em: 14 fevereiro 2019.

EWAI, E. M. M.; ELSAADANY, R. M.; AHMED, A. A.; SHALABY, N. H.; AL-ANADOULI, B. E. H. **Insulating Refractory Bricks from Water Treatment Sludge and Rice Husk Ash.** *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 58, n.2, p.136-144, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11148-017-0071-6>. Acesso em: 11 maio 2019.

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A. G.; MORAES, C. A. M.; ROCHA, T. L. A. C.; BREHM, F. A.; MODOLO, R. C. E. **Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy.** *Fuel*, [s.l.], vol.165, p.351-359, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236115010960>. Acesso em: 10 março 2019.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. **Método de extração de sílica da casca do arroz.** *Cerâmica*, vol.60, p.160-163, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v60n353/22.pdf>. Acesso em: 15 dezembro 2019.

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A.; WIEBECK, H. **Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6.** *Polímeros*, vol.17, n.3, p. 240 -243, 2007. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282007000300014&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 08 março 2019.

FERRARI, C. R.; RODRIGUES, J. A. **Refratários de alumina contendo agregado de mulita-zircônia: aspectos microestruturais.** *Cerâmica*, vol. 46, n. 298. São Paulo, 2000. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132000000200006&lng=pt&nrm=iso. Acesso em: 13 junho 2018.

FINEP - **Tecnologia inédita utilizará a casca do arroz na fabricação de derivados do silício.** Disponível em: <http://www.finep.gov.br>. Acesso em: 07 abril 2019.

FOLETTTO, L. F.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL JUNIOR, U.L.; JAHN, S. L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Química Nova, vol. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000600021&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 09 agosto 2018.

FONSECA, M. G.; BERGMANN, C. P. **Relação entre microestrutura e condutividade térmica de um isolante térmico de cinza de casca de arroz**. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmicas. Florianópolis - SC, 1999. Disponível em: https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/1999/Indices/index_autores.html. Acesso em: 10 setembro 2018.

Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO. **Rice Market Monitor**. Vol. 21 NO 1, April 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>. Acesso em: 25 janeiro 2020.

FLORES, S. M. P.; NEVES, R. F. **Alumina for ceramic manufacture using residues of kaolin processing**. Cerâmica, vol. 43, n. 283-284, p. 175-179. São Paulo, 1997. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S036669131997000400005&script=sci_abstract&tlng=en. Acesso em: 14 março 2019.

GARCÍA-TEN, J.; ORTS, M. J.; SABURIT, A.; SILVA, G. **Thermal conductivity of traditional ceramics: Part II: Influence of mineralogical composition**. Ceramics International, vol. 36, n. 7, p. 2017-2024, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884210001963>. Acesso em: 19 julho 2019.

GAVA, P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação da atividade pozolânica**. Orientador: Luis Roberto Prudêncio Junior. 1999. 118 p. Florianópolis, SC, Cap. II – IV. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, 1999. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/80504>. Acesso em: 9 março 2019.

GEROTTO, M.V.; CABO, S. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. **Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes**. Cerâmica, vol. 46, n.300, p.200 - 209, 2000. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S03666-6913200000400006. Acesso em: 04 abril 2018.

GEROTTO, M.V. **Concretos Refratários Aluminosos com Matrizes Mulíticas pela Adição de Microsílica Caulim ou Metacaulim**. Orientador: Victor Carlos Pandolfelli. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia dos Materiais), São Carlos, Universidade Federal de São Carlos - EdUFSCAR, 2000.

GOMES, C. M.; MARTON, L. F. **Concreto de Cimento Portland Tipo III e Sílica Da Casca Do Arroz (SCA): Uma Contribuição à Sustentabilidade**. Anais do 57º Congresso Brasileiro do Concreto. Bonito – MG. ISSN 2175 – 8182, 2015. Disponível em: https://pileconobre.com.br/wp-content/uploads/2016/09/congresso_brasileiro_concreto_2015_57CBC0052.pdf. Acesso em: 13 junho 2018.

GOMES, L. S.; DE SOUZA, M. C.; FURTADO, A. C. R. **A sílica e suas particularidades**. Revista Virtual de Química, vol. 10, n. 4, 2018. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v10n4a19.pdf>. Acesso em: 03 maio 2019.

GONÇALVES, G. E.; SABIONI, A. C. S.; FERRAZ, W. B.; COSTA, G. M. da.; BRITO, W. de.; DIAS, J. A.; GARCIA, F. A. C. **Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz**. Revista Esc. Minas, vol.62, n.3, p.367-372, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672009000300016&Ing=pt&nrm=isso. Acesso em: 11 abril 2019.

GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Média de produtividade do arroz no RS foi a melhor dos últimos tempos**. Disponível em: <https://estado.rs.gov.br/media-de-produtividade-do-arroz-no-rs-foi-a-melhor-dos-ultimos-tempos>. Acesso em: 10 junho 2018.

GOVINDARAO, V. M. H. **Utilization of rice husk – a preliminary analysis**. Journal of Scientific & Industrial Research, vol. 39, n. 9, p. 495 – 515, 1980. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6742193>. Acesso em: 02 março 2019.

HARIMA, E. **Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir da casca de arroz queimada**. Orientador: Milton Ferreira de Souza. 1997. 84 p. Dissertação de Mestrado, Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos - SP, 1997. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-25112014-160127/publico/EijiHarimaM.pdf>. Acesso em: 5 março 2019.

HOSSAIN, SK. S.; MATHUR, L.; ROY, P. K. **Rice husk / rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review**. Journal of Asian Ceramic Societies, vol.6, n.4, p.

299-313, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21870764.2018.1539210>. Acesso em: 06 março 2019.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – LSPA**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 12 julho 2018.

IBAR – **Curvas Típicas de Condutividade Térmica**. Disponível em: <http://www.ibar.com.br>. Acesso em: 15 março 2020.

IRGA – **Boletim de Resultados da Lavoura de Arroz safra 2017/18**. Disponível em: <https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201807/30100758-boletim-final-da-safra-2018-final.pdf> . Acesso em: 18 fevereiro 2020.

IRGA- SAFRAS. **Produção Municipal 2016/17**. Disponível em: <https://www.irga.rs.gov.br>. Acesso em: 07 junho 2018.

IRGA - **Sílica da casca de arroz garante resistência e durabilidade na construção civil**. Disponível em: <http://irga.rs.gov.br>. Acesso em: 05 julho 2018.

IRGA – **Produção mundial de arroz**. Disponível em: <https://irga.rs.gov.br/mercado>. Acesso em: 20 abril 2020.

ISAIA, G. C.; ZERBINO, R. L.; GASTALDINI, A. L. G.; SENSALÉ, G. R. **Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural (parte II): durabilidade**. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Porto Alegre, vol. 17, n. 2, p. 233-252, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ac/v17n2/1678-8621-ac-17-02-0233.pdf>. Acesso em: 24 outubro 2018.

JIANG, W.; LI, K.; XIAO, J.; LOU, L. **Effect of silica fiber on the mechanical and chemical behavior of alumina-based ceramic core material**. Journal of Asian Ceramic Societies, vol. 5, n. 4, p. 410-417, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2187076417301033>. Acesso em: 20 janeiro 2020.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. L. **Silicate Thermal Insulation Material from Rice Hull Ash**. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 42, n. 1, p. 46 - 49, 2003. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/231370533>. Acesso em: 20 dezembro 2019.

KINGERY, W. D.; UHLMANN, D. R.; BOWEN, H. K. **Introduction to Ceramics**. 2 ed. John Wiley & Sons: USA, Cap. 1, 2 e 3. p.1032, 1976.

KOOK, J. W.; CHOI, H. M.; KIM, B. H.; RA, H. W.; YOON, S. J.; MUN, T. Y.; KIM, J. H.; KIM, Y. K.; LEE, J. G.; SEO, M. W. **Gasification and tar removal characteristics of rice husk in a bubbling fluidized bed reactor**. *Fuel*, vol.181, p. 942 - 950, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236116303428>. Acesso em: 30 janeiro 2020.

KUMAR, P. H.; SRIVASTAVA, A.; KUMAR, V.; MAJHI, M. R.; SINGH, V. K. **Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of microsilica addition**. *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 2, n. 4, p. 169–175, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2187076414000372>. Acesso em: 05 novembro 2019.

LARRARD, F.; GORSE, J. F.; PUCH, C. **Comparative study of various silica fumes as additives in high – performance cementitious materials**. *Materials and Structures*, vol.25, 1992. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02472667>. Acesso em: 12 agosto 2018.

LI, M.; CHEN, D.; ZHU, X. **Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification**. *Chinese Journal of Catalysis*, vol.34, n.9, p.1674 – 1682, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1872206712606342>. Acesso em:15 janeiro 2020.

LEME, T. G. **Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: ÓXIDOS**. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”. *Rem*, 4, 11, 2017. Disponível em: <https://museuhe.com.br/banco-de-dados/>. Acesso em: 21 outubro 2019.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão**. *Cerâmica*, vol.56, n.340, p.368 -375, 2010. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132010000400009&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 16 maio 2019.

MA, J.; XI, X.; HE, C.; CHEN, W.; TIAN, W.; LI, J.; WANG, C.; LUO, B.; SHUI, A.; HUA, K. **High-performance macro-porous alumina-mullite ceramic membrane supports fabricated by employing coarse alumina and colloidal silica**. *Ceramics International*, vol.45, p. 17946 -17954, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/arti>

cle/pii/S0272884219314968. Acesso em 14 dezembro 2019.

MEDEIROS, S. G., DUTRA, R. P. S., GRILO, J. P. F., MARTINELLI, A. E., PASKOCIMAS, C. A., & MACEDO, D. A. **Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio.** Cerâmica, vol. 62, p. 266-271, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v62n363/1678-4553-ce-62-363-00266.pdf>. Acesso em: 23 janeiro 2020.

MEDVEDOVSKI, E. **Alumina–mullite ceramics for structural applications.** Ceramics International, vol. 32, n.4, p. 369 – 375, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884205000945>. Acesso em: 3 março 2020.

MENG, G.; CAO, W.; PENG, D. **Chemical synthesis and conductivity study of doped mullite solid solutions.** Elsevier, vol. 18 - 19, part. 2, p. 732 – 735. 1986. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0167273886902523>. Acesso em: 05 março 2019.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. (Porous mullite obtained using silica from rice husk and aluminum acetate).** Cerâmica, vol. 54, p. 245-252, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v54n330/a1554330.pdf>. Acesso em: 08 outubro 2018.

MOAYEDI, H.; AGHEL, B.; ABDULLAHI, M. M.; NGUYEN, H.; RASHID, A. S. A. Review. **Applications of rice husk as green and sustainable biomass.** Journal of Cleaner Production, vol.237, 117851, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619327210>. Acesso em: 05 março 2020.

MORÉS, N. **Produção de Suínos em Cama Sobreposta (Deep Bedding): Aspectos Sanitários.** 5º Seminário Internacional de Suinocultura. p. 101 – 107, São Paulo, 2000. Disponível em: http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_publicacoes/anais0009_mores.pdf. Acesso em: 17 julho 2019.

MOURA, A. R. de S.; FERREIRA, E. H. F.; FUKUSHIMA, F. K.; NETO, T. M. A.; MOUTINHO, T. M. P.; COSTA, T. V da. **Processo de Obtenção do Alumínio.** Trabalho da Universidade Federal do Pará Instituto de Tecnologia - ITEC Faculdade de Engenharia

Mecânica – FEM. Belém, p. 34, 2008. Disponível em: file:///C:/Users/STI/Downloads/pdf. Acesso em: 26 abril 2019.

NETO, P. B.; STUDART, A. R.; SUSTER, M.; PANDOLFELLI, V. C. **Processamento de concretos refratários zero-cimento contendo alumina e microsilica**. Cerâmica, vol.46, n.297, São Paulo, 2000. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132000000100006&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 28 setembro 2018.

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

NIYOMWAS, S. **Synthesis and characterization of silicon-silicon carbide composites from rice husk ash via self-propagating high temperature synthesis**. Journal of Metals, Materials and Mineral 19: 21–25, 2009. Disponível em: <https://ojs.materialsconnex.com/index.php/jmmm/article/view/231/258>. Acesso em: 24 janeiro 2020.

NUNES, A.S. **Desenvolvimento de cerâmicas refratárias com substituição da argila refratária por sílica da casca de arroz, microfibras cerâmicas e fibras de aço: caracterização das propriedades físicas, mecânicas e térmicas**. Orientador: Marco Antonio Durlo Tier. 2017. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Pampa. Alegrete - RS, 2017. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/bitstream/rii/1950/1/Alessandro%20da%20Silva%20Nunes%20-%202017.pdf>. Acesso em: 14 dezembro 2019.

OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. **Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions**. Powder Technology, vol. 139, n. 1, p. 69-75, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591003003279>. Acesso em: 08 março 2020.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. **Bauxitas Refratárias: Composição Química, Fases e Propriedades – Parte II**. UFSCar – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos / SP, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v46n299/4099.pdf>. Acesso em: 07 dezembro 2019.

PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. **Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias**. Cerâmica, vol. 48, n. 306, p. 61-69, 2002. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132002000200004&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 26 janeiro 2020.

PAIXÃO, L. C. C.; YOSHIMURA, H. N.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J.A.S. **Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmica argilosa.** Cerâmica, vol.54, n.329, p.63 – 76, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v54n329/a1054329.pdf>. Acesso em: 27 fevereiro 2019.

PETTERLE, A. R.; SANTIAGO, G. G.; CHONG, W.; SOMENSI, L.; TAMBORIM, S. M. **Placas Cerâmicas contendo lodo de ETA e Cinza de Casca de Arroz: Correlação de suas propriedades físico-químicas com sua microestrutura.** Quim. Nova, vol. 41, No. 10, p.1117-1126, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v41n10/0100-4042-qn-41-10-1117.pdf>. Acesso em: 1 março 2019.

PNM. **PLANO NACIONAL DE MINERAÇÃO 2030, Ministério de Minas e Energia.** Página da Internet. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores>. Acesso em: 01 janeiro 2020.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** Orientador: Denise C. C. Dal Molin. 320 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2006. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/7733/000554896.pdf?sequence=1>. Acesso em: 15 outubro 2018.

PRADO, U. S. D.; BRESSIANI, J. C. **Panorama da indústria cerâmica brasileira na última década.** Cerâmica Industrial, vol. 18, n.1, 2013. Disponível em: <https://www.ceramica-industrial.org.br/article/5876574f7f8c9d6e028b47d5/pdf/ci-18-1-5876574f7f8c9d6e028b47d5.pdf>. Acesso em: 15 janeiro 2020.

RAAD, H. J. **Influência das Condições de mistura e moldagem na permeabilidade de concretos refratários aluminosos.** Orientador: Wander Luiz Vasconcelos. 2008. 136 p. Pós Graduação em Construção Civil. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/ISMS-7NHKUG/1/raad_h_j_idcdmemnpdcra.pdf. Acesso em: 18 março 2019.

REGAILO, R. F.; CHINELATTO, A. L. **Estudo do Efeito da Influência do Tamanho de Partículas de Alumina adicionadas em Porcelanas Triaxiais.** Anais do XIX Encontro Anual de Iniciação Científica EAIC. UNICENTRO, 2010. Disponível em: <https://anais.unicentro.br/xixeaic/pdf/1525.pdf>. Acesso em: 11 março 2019.

RICHERSON, D. W. **The magic of ceramics**. Wiley-American Ceramic Society. 2 nd edition, Canada. 2012.

ROCHA, C. D. **Estudo do Processamento da Alumina Visando Aplicação em Geometria Hemisférica**. Orientador: Célio Albano da Costa Neto. 2011. 92 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio Janeiro, 2011. Disponível em: http://objdig.ufrj.br/60/teses/cope_m/CassianoDuarteRocha.pdf. Acesso em: 18 janeiro 2020.

SADIK, C.; AL ALBIZANE, A.; EL AMRANI, I. **Characterization of elaborated Moroccan mullite to improving porous refractories quality**. *Cerâmica*, vol. 59, n. 352, p. 609-613, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v59n352/18.pdf>. Acesso em: 10 fevereiro 2020.

SANTOS, P.R.; STOCHERO, N.P.; MARANGON, E.; TIER, M.D. **Mechanical and thermal behavior of kaolin/rice-husk ash matrix composites reinforced with corrugated steel fibers**. *Ceramics International*, vol. 44, n.12, p. 14291-14296, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218311660>. Acesso em: 16 março 2019.

SANTOS, V.A.A., PRESTES, E., MEDEIROS, J., VEIGA, J.L.B., PANDOLFELLI, V.C. **Resistência a Erosão de Concretos de Alta Alumina Nanoligados**. *Cerâmica*, vol. 57, p. 231-236, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v57n342/a16v57n342.pdf>. Acesso em: 12 dezembro 2019.

SAVAZZINI-REIS, A.; DELLA-SAGRILLO, V. P.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Caracterização e propriedades cerâmicas de argilas usadas em cerâmica vermelha no Estado do Espírito Santo**. *Anais Cebcimat*, 2016. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/104-069.pdf>. Acesso em: 15 dezembro 2019.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R. **Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas**. *Cerâmica*, vol. 54, n. 332, p. 435 – 442, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v54n332/08.pdf>. Acesso em: 11 outubro 2018.

SCHNEIDER, H; SCHREUER, J; HILDMANN, B. **Structure and properties of mullite - a review**. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, n. 2, p. 329-344, 2008. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221907002634>. Acesso em: 10 janeiro 2020.

SHOVAL, S.; BOUDEULLE, M.; PANCZER, G. **Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting.** *Optical Materials*, vol. 34, n. 2, p.404 – 409, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346711004319>. Acesso em: 24 maio 2019.

SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W. **X-ray Diffraction Phase Analyses of Mullite Derived from Rice Husk Silica.** *Makara Journal of Science*, vol. 16/2, p. 77 –82, 2012. Disponível em: <http://journal.ui.ac.id/index.php/science/article/view/1399/1229>. Acesso em: 16 fevereiro 2020.

SILVA, M. V., FARIA, R. J. **Review. Efeito da adição de dopantes nas propriedades do beta – Al₂TiO₅.** Orientador: Sylma Carvalho Maestrelli. 2014. 36 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas – MG, 2014. Disponível em: https://www.unifal-mg.edu.br/engenhariaquimica/system/files/imce/TCC_2014_2/Marcela_Vanconsellos_e_Rafaela_Faria_TCC_2014_2.pdf. Acesso em: 20 fevereiro 2020.

SILVA, A. L., LUNA, C. B. B., CHAVES, A. C., NEVES, G. A. **Avaliação de novos depósitos de argilas provenientes da região sul do Amapá visando aplicação na indústria cerâmica.** *Cerâmica*, vol.64, n.369, p.69, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v64n369/1678-4553-ce-64-369-69.pdf>. Acesso em: 16 fevereiro 2020.

SKIDAN, B. S.; BORISOV, S. A. **A study of effective thermal conduction in lightweight foam corundum refractories.** *Refractories and industrial ceramics*, vol. 44, n. 6, p. 355-356, 2003. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FB%3AREFR.0000016769.38505.80.pdf>. Acesso em: 02 março 2020.

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

SOBROSA, F. Z. **Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos Refratários com Adição da Sílica Residual proveniente da queima da Casca de Arroz.** Orientador: Marco Antonio Durlo Tier. 2014. 130 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Área de concentração: Tecnologia de Materiais, Universidade Federal do Pampa, 2014. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/bitstream/rii/782/1/Desenvolvimento%20de%20cer%C3>

%A2mica%20refrat%C3%A1ria%20com%20fibra%20de%20a%C3%A7o%20e%20s%C3%ADlica%20residual%20proveniente%20da%20queima%20da%20casca%20de%20arroz.pdf. Acesso em: 19 abril 2019.

SOBROSA, F. Z.; STOCHERO, N. P.; MARANGON, E.; TIER, M. D. **Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash.** *Ceramics International*, vol. 43, n. 9, p. 7142 – 7146, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217303504>. Acesso em: 02 abril 2019.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M. I.; GONZALES, L. A. **Review on the physic chemical treatments of rice husk for production of advanced materials.** *Chemical Engineering Journal*, vol.264, p.899 - 935, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/Science/article/abs/pii/S1385894714015150>. Acesso em: 03 dezembro 2019.

SOUZA e SILVA, J. M. D. **Estéreo e sítio seletividade da epoxidação de diferentes terpenos com alumina obtida via sol-gel.** Orientador: Ulf Friedrich Scuchardt. 2005. 94 p. Dissertação (Mestrado em Química inorgânica). Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas - SP, 2005. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/249519/1/SouzaeSilva_JulianaMartinsde_M.pdf. Acesso em: 12 janeiro 2020.

STOCHERO, N. P.; MARANGON, E.; NUNES, A. S.; TIER, M. D. **Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash and steel fibres.** *Ceramics International*, vol. 43, n. 16, p.13875 – 13880, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217315419>. Acesso em: 19 março 2019.

SUBHASH, H. R.; JOSEPH A. P. **SiO₂-Al₂O₃ metastable phase equilibrium diagram without mullite.** *Journal of Materials Science*, vol. 13, p. 2449-2454, 1978. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00808060.pdf>. Acesso em: 20 março 2019.

VARGAS, F.; RESTREPO, E.; RODRIGUEZ, J.E.; ARBELÁEZ, L.; CABALLERO, P.; DUARTE, G. **Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings.** *Ceramics International*, vol, 44, n. 4, p.3556-3562, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217325026>. Acesso em: 04 março 2020.

VIEIRA, C.M.F.; PINHEIRO, R. M. **Evaluation of kaolinitic clays from Campos dos Goytacazes used for red ceramic fabrication.** *Cerâmica*, São Paulo, vol. 57, n. 343, p. 319-

323, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v57n343/10.pdf>. Acesso em: 05 fevereiro 2020.

VILLAS BÔAS, M. O. C.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. **Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas**. *Cerâmica*, vol. 53, n. 328, p. 361-367, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v53n328/a0553328.pdf>. Acesso em: 12 março 2020.

VIVALDINI, D. O.; MOUR'AO, A. A. C.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. **Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho**. *Cerâmica*, vol. 60, n.354, p. 297-307, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v60n354/a21v60n354.pdf>. Acesso em: 10 março 2020.

Zake-Tiluga, I., Svinka, V., Svinka, R., Zierath, B., Greil, P., & Fey, T. **Thermal conductivity and microstructure characterisation of lightweight alumina and alumina–mullite ceramics**. *Journal of the European Ceramic Society*, vol.36, n.6, p. 1469-1477, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221915302855>. Acesso em: 05 janeiro 2020.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. **Defeitos de Queima Causados pelo Quartzos em Monoporosas**. *Cerâmica Industrial*, vol. 6, n.2, p.40 - 45, 2001. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876570b7f8c9d6e028b4644/pdf/ci-6-2-5876570b7f8c9d6e028b4644.pdf>. Acesso em: 18 outubro 2018.

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

APÊNDICE I – Informações Sobre os Equipamentos

A Tabela 19 apresenta informações importantes para trabalhos futuros, indicando a localização e contato do responsável de cada equipamento utilizado nesta pesquisa.

Tabela 19. Informações dos principais equipamentos utilizados na pesquisa.

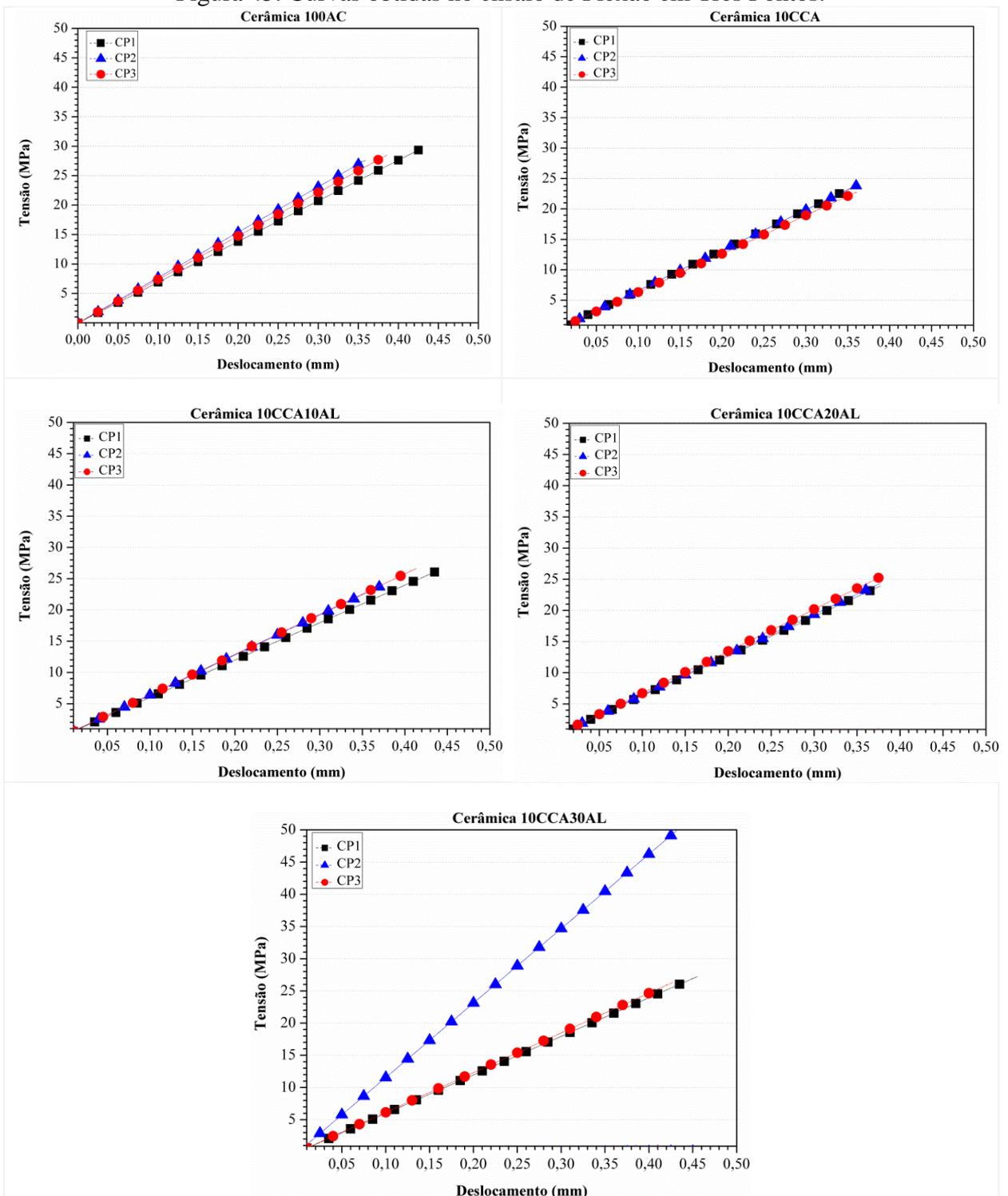
| Equipamento: Prensa Hidráulica | |
|--|--|
| Laboratório | Lab. de Engenharia Civil |
| Localização | UNIPAMPA |
| Campus | Alegrete |
| Responsável | marcelooliveira@unipampa.edu.br |
| Equipamento: Forno Mufla | |
| Laboratório | Lab. de Metalografia |
| Localização | UNIPAMPA |
| Campus | Alegrete |
| Responsável | dieisonfantineli@unipampa.edu.br |
| Equipamento: Microscópio eletrônico de varredura | |
| Laboratório | Lab.de Microscopia Eletrônica |
| Localização | UNIPAMPA |
| Campus | Alegrete |
| Responsável | dieisonfantineli@unipampa.edu.br |
| Equipamento: Analisador de Partículas a Laser | |
| Laboratório | Lab. de Nanobiotecnologia |
| Localização | UNIPAMPA |
| Campus | Uruguaiana |
| Responsável | sandrahass@unipampa.edu.br |
| Equipamento: Espectômetro de Fluorescência de Raios X | |
| Laboratório | Lab. de Lavra, Planejamento e Tratamento de Minerais |
| Localização | UNIPAMPA |
| Campus | Caçapava do Sul |
| Responsável | angelafleck@unipampa.edu.br |
| Equipamento: Difrátômetro de Raios X | |
| Laboratório | Lab. de Física |
| Localização | UNIPAMPA |
| Campus | Bagé |
| Responsável | wladimirflores@unipampa.edu.br |

Fonte: Própria autora.

APÊNDICE II – Curvas do Ensaio à Tração na Flexão em Três Pontos

Figura 45 apresenta as curvas obtidas no ensaio de flexão que foi executado em triplicata.

Figura 45. Curvas obtidas no ensaio de Flexão em Três Pontos.



Fonte: Própria autora.