

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

CAMILA VARGAS CARDOSO

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS EM
COMPÓSITOS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS UTILIZANDO CINZA DE CASCA
DE ARROZ E LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Alegrete
2022

CAMILA VARGAS CARDOSO

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS EM
COMPÓSITOS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS UTILIZANDO CINZA DE CASCA
DE ARROZ E LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier

Coorientador: Prof. Dr. Ederli Marangon

**Alegrete
2022**

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

C268a Cardoso, Camila Vargas Cardoso
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOMECÂNICAS EM
COMPÓSITOS CERÂMICOS REFRAATÓRIOS UTILIZANDO CINZA DE CASCA DE
ARROZ E LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA / Camila Vargas
Cardoso Cardoso.
102 p.

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

1. Compósitos cerâmicos refratários. 2. Cinza da casca de
arroz. 3. Lodo de estação de tratamento de água. 4.
Reutilização de resíduos. I. Título.

CAMILA VARGAS CARDOSO

AValiação DAS PROPRIEDADES MECâNICAS E TERMOMEcâNICAS EM COMPôSITOS CERâmICOS REFRAtâRIOS UTILIZANDO CINZA DE CASCA DE ARROZ E LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

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

Dissertação defendida e aprovada em 25 de Outubro de 2022

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier

Orientador

UNIPAMPA

Prof. Dr. Ederli Marangon

Coorientador

UNIPAMPA

Profª. Drª. Ana Paula Garcia

UNIPAMPA

Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **MARCO ANTONIO DURLO TIER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/10/2022, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANA PAULA GARCIA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/10/2022, às 12:27, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **WLADIMIR HERNANDEZ FLORES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 26/10/2022, às 12:35, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **EDERLI MARANGON, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/11/2022, às 20:37, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0969781** e o código CRC **A397BC05**.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela Sua grandiosidade e amor por mim, por estar sempre comigo, me concedendo a força necessária para enfrentar e superar todas as adversidades.

Aos meus avós Delmiro e Eva (*in memoriam*) que serão sempre parte fundamental na pessoa e profissional que me tornei e me torno a cada dia.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais Neida e Luis e minha tia Jurema, por todo apoio, amor e orações, por me motivarem sempre a ir em busca dos meus objetivos.

Ao meu namorado Marlon por todo estímulo, paciência e companheirismo durante esse período, por trilhar junto comigo esse caminho, sempre me incentivando incondicionalmente.

Ao meu orientador professor Dr. Marco Tier por toda a compreensão e dedicação para orientar e auxiliar, um exemplo ímpar que sem dúvida acrescentou muito, profissional e pessoalmente, à minha trajetória.

Ao meu coorientador professor Dr. Ederli Marangon, o qual me acompanha desde a graduação, por todo suporte, ensinamentos passados, por influenciar positivamente os alunos a seguirem na área de pesquisa através do seu exemplo de empenho e dedicação.

Aos professores Dr^a. Ana Paula Garcia e Dr. Wladimir Flores, membros da banca, e à professora Dr^a. Simone Venquiaruto pelas contribuições valiosas para o aprimoramento do trabalho.

As minhas colegas e parceiras de pesquisa Gabriele, Mônica e Andreza, pessoas maravilhosas que estiveram lado a lado comigo, ajudando a concretizar esse sonho. A ajuda de vocês foi essencial nesse processo e os inúmeros dias no laboratório ficaram mais leves na companhia de vocês.

Aos colegas e amigos Matthews, Nadine, Danielli, Kevin, Pedro, Gustavo, Raquel, Juliana e Matheus que tive a felicidade de ter por perto durante essa etapa, por todo companheirismo nessa jornada, ajuda em laboratório, artigos, trabalhos e estudos. A turma mais alto astral e parceira que tive o prazer de ter por perto, dividindo momentos e criando lembranças que terei sempre comigo.

Ao meu chefe e amigo Ricardo por toda a compreensão, por flexibilizar meus horários de trabalho e fornecer incentivo e apoio que foram fundamentais durante essa etapa.

Aos engenheiros Dieison e Marcelo e técnicas Clarissa e Raquel por todo auxílio e suporte na utilização dos laboratórios.

As empresas parceiras, Grupo Pilecco e Helager Ind. e Com. de Abrasivos, pelas doações da cinza da casca do arroz e argila caulim, respectivamente.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

José de Alencar

RESUMO

De forma a minimizar os impactos ambientais, a utilização de resíduos agroindustriais para produção de novos materiais vêm sendo amplamente estudada nas últimas décadas. Visando desenvolver compósitos cerâmicos refratários (CCRs) mais sustentáveis a partir da utilização da cinza da casca do arroz (CCA) como fonte de sílica do lodo de estação de tratamento de água (LETA) como fonte de alumina e sílica, este estudo objetivou desenvolver e avaliar o desempenho de CCRs utilizando substituição parcial da argila caulim, em massa, por porcentagens de 10% de CCA e variações de 5%, 10% e 15% de LETA. Para caracterização das matérias-primas realizou-se os ensaios de fluorescência de raios X e granulometria à laser. A caracterização dos CCRs antes e após a queima foi realizada por difração de raios X. Foram avaliadas as propriedades físicas através de ensaios de retração linear de queima e variação de massa, densidade de massa aparente, porosidade aparente e absorção de água. O comportamento mecânico foi verificado através de ensaios de resistência à compressão e resistência à tração na flexão em três pontos. Para verificar o comportamento termomecânico, foi efetuado o ensaio de choque térmico. As fases químicas determinadas antes e após a sinterização corroboraram com os resultados de fluorescência de raios X. Foram encontradas fases típicas do sistema Al-Si, sendo que as substituições utilizadas contribuíram para formação de cristobalita, mulita, sillimanite e tridimita, bem como, com a diminuição da intensidade dos picos de quartzo. Em relação às propriedades mecânicas, a composição com 100% de argila caulim resultou em maior resistência à compressão e à tração na flexão. Dentre as composições utilizando substituição, o pior desempenho ocorreu para cerâmica com 10% de CCA enquanto o melhor desempenho ocorreu para cerâmica com 10% de CCA e 10% de LETA, sendo que em ambos os casos as misturas menos porosas foram as que demonstram melhor desempenho mecânico. No que tange à resistência ao choque térmico (RCT), o uso de LETA demonstrou ser benéfico, em especial a composição com 10% de CCA e 10% de LETA. A utilização de CCA e LETA demonstrou potencial para utilização com precursor cerâmico no desenvolvimento de refratários, sendo fontes sustentáveis de SiO_2 e Al_2O_3 . De modo geral, todos os novos refratários encontram-se dentro da faixa de utilização, demonstrando que são viáveis de utilização na indústria siderúrgica contribuindo com o desenvolvimento sustentável do país do ponto de vista técnico, ambiental e econômico.

Palavras-Chave: Compósitos cerâmicos refratários; Cinza da casca de arroz; Lodo de estação de tratamento de água; Reutilização de resíduos.

ABSTRACT

In order to reduce environmental impacts, the use of agro-industrial waste to produce new materials has been widely studied in recent decades. Aiming to develop more sustainable refractory ceramic composites (RCCs) using rice husk ash (RHA) as a source of silica from water treatment plant sludge (WTPS) as a source of alumina and silica, this study aimed to develop and evaluate the performance of CCRs using partial replacement of kaolin clay, in mass, by percentages of 10% of RHA and variations of 5%, 10% and 15% of WTPS. To characterize the raw materials, X-ray fluorescence and laser granulometry tests were carried out. The characterization of RCCs before and after firing was performed by X-ray diffraction. The physical properties were evaluated through tests of linear firing shrinkage and mass variation, bulk density, apparent porosity and water absorption. The mechanical behavior was determined from tests of compression strength and three-point bending tensile strength. To verify the thermomechanical behavior, the thermal shock test was performed. The chemical phases determined before and after sintering corroborated the X-ray fluorescence results. Typical phases of the Al-Si system were found, and the replacements used contributed to the formation of cristobalite, mullite, sillimanite and tridymite, as well as to the decrease in the intensity of quartz peaks. Regarding the mechanical properties, the composition with 100% kaolin clay resulted in greater compressive and tensile strength in bending. Among the replacement compositions, the worst performance occurred for ceramics with 10% RHA while the best performance occurred for ceramics with 10% RHA and 10% WTPS, and in both cases the less porous mixtures were the ones that showed better mechanical performance. Regarding to thermal shock resistance (TCR), the use of WTPS proved to be beneficial, especially the composition with 10% RHA and 10% WTPS. The use of RHA and WTPS showed potential for use as a ceramic precursor in the development of refractories, being sustainable sources of SiO_2 and Al_2O_3 . In general, all of the new refractories are within the range of use, demonstrating that they are viable for use in the siderurgy industry, contributing to the sustainable development of the country from a technical, environmental and economic point of view.

Key words: Refractory ceramic composites; Rice husk ash; Water treatment plant sludge; Reuse of waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Condutividade térmica em função da temperatura de matérias-primas cerâmicas...	24
Figura 2. Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.	26
Figura 3. Difratoograma da cinza da casca de arroz antes (a) e após a queima (b-e).	27
Figura 4. DRX de amostras de sílica.	28
Figura 5. Temperaturas de transformação das fases cristalinas da Al_2O_3 .	29
Figura 6. Diagrama de fases do sistema binário sílica-alumina.	30
Figura 7. Fluxograma do programa experimental.	40
Figura 8. Argila caulim (AC).	42
Figura 9. Cinza da casca de arroz (CCA).	42
Figura 10. Destorroamento do lodo de estação de tratamento de água (LETA).	44
Figura 11. LETA passante na peneira 2,40 mm.	44
Figura 12. (a) LETA seco à 105°C; (b) LETA calcinado à 1000°C.	45
Figura 13. LETA utilizado para produção dos CCRs.	46
Figura 14. Preparação dos CCRs.	48
Figura 15. Máquina de ensaios universais marca Instron.	49
Figura 16. Conformação dos CPs.	50
Figura 17. CPs extraídos após conformação.	51
Figura 18. CPs após conformação.	51
Figura 19. (a) forno tipo mufla; (b) posicionamento dos CPs dentro do forno.	52
Figura 20. Cinética de aquecimento (rampa/patamar) para sinterização.	53
Figura 21. Equipamentos utilizados para ensaios de DMA, PA e AA.	57
Figura 22. CP sendo cortado com auxílio da cortadora linear de precisão IsoMet 4000.	58
Figura 23. a) CPs para ensaio de resistência à compressão e (b) dimensões dos CPs.	58
Figura 24. Execução do ensaio de resistência à compressão.	59
Figura 25. Execução do ensaio de tração na flexão em três pontos.	60
Figura 26. Execução do ensaio de choque térmico:	62
Figura 27. Distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas.	63
Figura 28. Difratoograma composição 100AC antes da sinterização.	65
Figura 29. Difratoograma composição 10CCA antes da sinterização.	66

Figura 30. Difratoograma composição 10CCA5LETA antes da sinterização.....	66
Figura 31. Difratoograma composição 10CCA10LETA antes da sinterização.....	67
Figura 32. Difratoograma composição 10CCA15LETA antes da sinterização.....	67
Figura 33. Difratoograma composição 100AC sinterizada.	68
Figura 34. Difratoograma composição 10CCA sinterizada.....	69
Figura 35. Difratoograma composição 10CCA5LETA sinterizada.	69
Figura 36. Difratoograma composição 10CCA10LETA sinterizada.	70
Figura 37. Difratoograma composição 10CCA15LETA sinterizada.	70
Figura 38. Resultados médios para RLQ e VM.....	74
Figura 39. Resultados de DMA.	75
Figura 40. Resultados PA e AA.	76
Figura 41. Resultados médios de RCTA.	79
Figura 42. Corpos de prova após ensaio de compressão.	80
Figura 43. Resultados médios de RFTA.....	81
Figura 44. Modo de ruptura dos CPs para ensaio de tração na flexão em três pontos.	82
Figura 45. Relação entre a porosidade aparente e as propriedades mecânicas.....	84
Figura 46. Resultados ensaio de choque térmico.	86
Figura 47. Compósitos cerâmicos fraturados após ensaio de choque térmico.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos refratários quanto a composição química.	21
Tabela 2. Composição química da argila caulim.	41
Tabela 3. Composição química da cinza da casca de arroz.	43
Tabela 4. Composição química do lodo calcinado.	46
Tabela 5. Nomenclaturas e descrição da composição dos compósitos cerâmicos refratários. .	47
Tabela 6. Tamanhos de partículas e área superficial específica.	64
Tabela 7. Médias e desvios-padrão para variação de massa durante a secagem em estufa.	72
Tabela 8. Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para RLQ e VM.	73
Tabela 9. Densidade de massa (g/m^3) das fases presentes nos compósitos.	74
Tabela 10. Resultados ensaios físicos.	75
Tabela 11. Resultados de RCTA.	78
Tabela 12. Resultados de RFTA.	81
Tabela 13. Resultados para ensaio de choque térmico.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Absorção de água;
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
AC – Argila caulim;
ASE – Área superficial específica;
CA – Casca de arroz;
CCA – Cinza da casca de arroz;
CCR(s) – Compósito(s) cerâmico(s) refratário(s);
CNA – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil;
CP(s) – Corpo(s) de prova;
DMA – Densidade de massa aparente;
DRX – Difração de raios X;
ETA – Estação de tratamento de água;
FRX – Fluorescência de raios X;
IBAR – Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários;
IRGA – Instituto Riograndense do Arroz;
h – Hora;
K – Kelvin;
LETA – Lodo de estação de tratamento de água;
min – Minuto;
NBR – Norma Brasileira;
PA – Porosidade aparente;
PF – Perda ao fogo;
PNM – Plano Nacional de Mineração;
RCTA – Resistência à compressão à temperatura ambiente;
RFTA – Resistência à tração na flexão em temperatura ambiente;
RCT – Resistência ao choque térmico;
RLQ – Retração linear de queima;
SCA – Sílica da casca de arroz;
USEPA – United States Environmental Protection Agency;
VM – Variação de massa.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	18
1.2 Estrutura do trabalho	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Materiais cerâmicos refratários	20
2.1.1 Propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas.....	22
2.2 Cerâmicas refratárias sílico-aluminosas	25
2.2.1 Sílica.....	27
2.2.2 Alumina	29
2.3.1 Multitização	30
2.3.2 Cristobalização	32
2.4 Utilização de materiais residuais.....	33
2.4.1 Cinza da casca de arroz.....	33
2.4.2 Lodo de estação de tratamento de água	35
2.5 Estudos correlatos	36
3.1 Matérias-Primas	41
3.1.1. Argila caulim (AC)	41
3.1.2. Cinza da casca de arroz (CCA)	42
3.1.3 Lodo de estação de tratamento de água (LETA).....	43
3.2 Moldagem dos corpos de prova	47
3.2.1 Composições	47
3.2.2 Preparação das misturas.....	48
3.2.3 Conformação	49
3.2.4 Secagem	51
3.2.5 Sinterização	52
3.3 Análise das matérias-primas e CCRs	53
3.3.1 Granulometria das matérias-primas	54
3.3.2 Difração de raios X (DRX).....	54

3.4 Ensaio dos CPs	54
3.4.1 Ensaio Físicos	55
3.4.2 Ensaio Mecânicos	57
3.4.3 Ensaio Termomecânico	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Análises das matérias-primas e CCRs	63
4.1.1 Granulometria das matérias-primas	63
4.1.2 Difração de raios X (DRX).....	65
4.2 Análise das propriedades dos CPs	72
4.2.1 Propriedades Físicas.....	72
4.2.2 Propriedades Mecânicas	78
4.2.3 Propriedades Termomecânicas	84
5 CONCLUSÕES.....	88
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90

1 INTRODUÇÃO

A destinação adequada de resíduos agroindustriais tem sido objeto de estudo relevante nas últimas décadas (ANDREOLA *et al.*, 2007; DELLA; KUHN; HOTZA, 2001; EWAIIS *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2008; QUEVEDO *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2018; SEMBIRING *et al.*, 2016; SOBROSA *et al.*, 2017), dado que é de caráter primordial que haja uma utilização consciente e que, sempre que possível, estes resíduos sejam reutilizados para formação de novos materiais, minorando assim os impactos negativos causados ao meio ambiente.

Dentre os diversos tipos de resíduos encontrados atualmente, este estudo aborda a utilização de dois tipos distintos: a cinza da casca de arroz (CCA) caracterizada como resíduo agrícola e o lodo de estação de tratamento de água (LETA) classificado como resíduo sólido.

No Brasil, de acordo com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), em 2021 27,40% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro foi proveniente do setor do agronegócio, sendo o maior índice para a categoria desde 2004 (CNA, 2022). Ainda, o ramo agrícola teve um crescimento expressivo de 15,88% em 2021 em relação a 2020. O arroz é uma das principais culturas produzidas no Brasil, sendo o estado do Rio Grande do Sul, conforme dados disponibilizados pelo Instituto Riograndense do Arroz (IRGA), o maior produtor nacional, tendo produzido na safra 2020/2021 mais de 8,5 toneladas do cereal (IRGA, 2021).

A cadeia produtiva do arroz gera uma grande quantidade de casca de arroz (CA), correspondente a cerca de 23% do peso inicial (grão + casca), a qual apresenta um lento processo de biodegradação e, devido a quantidade de arroz produzida e sua baixa densidade, ocupa grandes volumes ao ser descartada (MAYER, 2009).

Em razão do seu elevado poder calorífico (16720 kJ/kg) a CA pode ser utilizada de forma sustentável como fonte de biomassa para geração de energia térmica em caldeiras para secagem do próprio cereal e, posteriormente, para geração de energia elétrica (DELLA; KUHN; HOTZA, 2005). Quando esse processo ocorre em temperatura de queima controlada é gerado subproduto de interesse comercial, a cinza da casca de arroz, a qual possui uma estrutura majoritariamente composta por sílica amorfa (80% a 95%), assumindo propriedades pozolânicas e tornando-se uma excelente opção sustentável de adição para fabricação de materiais como cimentos, concretos, polímeros e cerâmicas (LARRARD; GORSE; PUCH, 1992; ONOJAH; AGBENDEH; MBAKAAAN, 2013; SEMBIRING; SIMANJUNTAK, 2013).

Ainda, em relação aos resíduos gerados por processos de beneficiamento, a transformação da água bruta, comumente inadequada para consumo humano, em água própria para consumo humano (água potável) é realizada através das estações de tratamento de água (ETAs). Esta modificação acontece mediante as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, quando se faz necessário o uso de produtos químicos, como o sulfato de alumínio, sulfato de ferro, hidróxido de cálcio e cloro.

Como resultado desse tratamento há a formação de resíduos nos decantadores, o lodo de estação de tratamento de água (LETA), o qual torna-se um ponto desfavorável para as instituições que gerenciam estes sistemas sanitários e sua destinação em maioria dos casos, é o descarte diretamente nos corpos hídricos e no solo, afetando diretamente o meio ambiente.

O aproveitamento do LETA torna-se uma alternativa importante para controlar e/ou minimizar os impactos causados pelo consumo das matérias primas e energia (LEITE, 2001). Os insumos utilizados para tornar a água própria para consumo fazem com que o LETA possua elevadas concentrações de óxido de alumínio e óxido de silício, podendo apresentar-se como fonte sustentável destas substâncias.

Os materiais cerâmicos são uma combinação de elementos metálicos e não metálicos que possuem ligações atômicas predominantemente iônicas e alguma fração covalente. Devido a essa característica, há uma atração mútua entre os íons negativos e positivos, denotando um comportamento mecânico relativamente rígido e resistente (CALLISTER, 2008). Dentre os materiais cerâmicos, as cerâmicas refratárias são uma categoria notável, pois são indispensáveis para diversos processos industriais que envolvem altas temperaturas (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001).

O Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos apresentado pelo Ministério de Minas e Energia, ano base 2020, aponta que a indústria siderúrgica é a preponderante consumidora de refratários, absorvendo aproximadamente 70% do volume de sua produção. Este ainda destaca que há grande deficiência de dados estatísticos do setor, apresentando indicadores obtidos por intermédio do Projeto Estal/MME – consultor Emílio Lobato – de agosto de 2008, o qual apresentou a produção brasileira de refratários em 2008 como sendo de 543 mil toneladas (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2021).

Conforme dados do Plano Nacional de Mineração (PNM), estima-se que até 2030 haverá um aumento de 4,90% na produção, 5,10% na importação e 3,80% na exportação dos materiais refratários no Brasil (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

O surgimento de novos materiais através do uso de novas tecnologias é, cada vez mais imprescindível, visando melhorar suas propriedades, sejam estas mecânicas, termomecânicas

ou de durabilidade. Dentro deste contexto, cabe lugar de destaque aos materiais compósitos, visto que a partir da hibridização de materiais pode-se aprimorar a produtividade, reduzir custos e agregar positivamente às propriedades dos materiais (VENTURA, 2009).

Sob o olhar atual dos estudos realizados, é de consenso entre os autores que a utilização de resíduos nas mais diversas áreas é essencial para o desenvolvimento sustentável e que é possível realizar substituições de materiais convencionais por materiais alternativos sem prejudicar as suas propriedades, não obstante, conseguindo ainda, incrementar sua capacidade mecânica e/ou termomecânica (ANDREOLA *et al.*, 2007; DELLA; KUHN; HOTZA, 2001; EWAIS *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2008; QUEVEDO *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2018; SEMBIRING *et al.*, 2016; SOBROSA *et al.*, 2017).

O uso de CCA e LETA na composição de compósitos cerâmicos refratários (CCRs) exhibe potencial agregado, pois a CCA fornece alto teor óxido de silício, enquanto o LETA fornece o óxido de alumínio, bem como, o óxido de silício. Por conseguinte, através da combinação entre alumina e sílica, é possível a fabricação de compósitos cerâmicos sílico-aluminosos, com intuito da formação da fase mulita.

Encontrada na natureza na forma mineral, a mulita tem relevância sob o comportamento dos cerâmicos refratários, conferindo propriedades como baixa expansão e condutividade térmica, alta resistência à fratura e à fluência e melhora considerável no desempenho frente ao choque térmico (ANGGONO, 2005; HERCULANO, 2007; MENEZES *et al.*, 2008; SADIK; EL AMRANI; ALBIZANE, 2014; SERRA *et al.*, 2016; SOARES, 2007).

Diante do exposto, desenvolver novas tecnologias em compósitos cerâmicos refratários mostra-se como alternativa eficiente para colaborar com o crescente movimento em prol da sustentabilidade ambiental e da destinação correta dos resíduos agroindustriais e, ainda, gerando um produto final com igual ou superior desempenho e menor custo, quando comparados àqueles convencionais.

Desta forma, este trabalho visa estudar a substituição parcial de argila caulim por porcentagem fixa de CCA e diferentes porcentagens de LETA para produzir compósitos cerâmicos refratários mais sustentáveis, usando CCA como fonte de sílica e LETA com fonte de sílica e de alumina, sendo a proposta responder o seguinte questionamento: Compósitos cerâmicos refratários utilizando porcentagens de CCA e LETA conferem desempenho mecânico e termomecânico satisfatórios e são uma possibilidade viável para uso como materiais refratários na indústria siderúrgica?

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e avaliar o desempenho de compósitos cerâmicos refratários (CCRs) utilizando substituição parcial da argila caulim, em massa, por porcentagens de 10% de CCA e variações de 5%, 10% e 15% de LETA.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Verificar as fases químicas presentes nos compósitos antes e após a etapa de sinterização através do ensaio de difração de raios X.
- Analisar as propriedades físicas dos CCRs por meio de ensaios de retração linear de queima e variação de massa antes e após a sinterização, absorção de água, densidade de massa aparente e porosidade aparente;
- Avaliar o comportamento mecânico dos CCRs à temperatura ambiente mediante ensaios de resistência à compressão simples e resistência à tração na flexão em três pontos;
- Verificar o comportamento termomecânico dos CCRs através do ensaio de choque térmico à temperatura de 500°C (QUEVEDO, 2020).

1.2 Estrutura do trabalho

A pesquisa desenvolvida será apresentada em cinco seções conforme segue:

- **Seção 1: Introdução e Objetivos**

Apresenta uma breve contextualização do tema de pesquisa e sua importância, a justificativa para elaboração e escolha dos materiais empregados, bem como, os objetivos almejados.

- **Seção 2: Revisão Bibliográfica**

Aborda a fundamentação teórica sobre os assuntos referentes à pesquisa, visando familiarizar o leitor quanto ao estudo em questão, embasando sobre os materiais, propriedades, características, ensaios, bem como, expondo os resultados obtidos por pesquisas análogas e/ou paralelas com o tema.

- **Seção 3: Materiais e Métodos**

Relata os materiais e métodos experimentais utilizados para fabricação e análise dos compósitos, mostrando de forma detalhada as matérias-primas, processo de fabricação das cerâmicas e execução dos ensaios realizados.

- **Seção 4: Resultados e Discussão**

Apresenta os principais resultados obtidos quanto às propriedades avaliadas através dos ensaios realizados para as diferentes composições e a discussão dos fatores que relacionam os comportamentos encontrados através da comparação entre as propriedades e resultados de outros estudos encontrados na literatura.

- **Seção 5: Considerações Finais**

Aponta as principais conclusões encontradas a partir da pesquisa com base nos resultados discutidos.

- **Seção 6: Sugestões para Trabalhos Futuros**

Sugere temas correlatos ao trabalho para serem realizados em pesquisas futuras.

A dissertação é finalizada com a apresentação das Referências Bibliográficas utilizadas para elaboração deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos de literatura que embasam e norteiam esta pesquisa, denotando os aspectos que levaram os estudos sobre o comportamento de cerâmicas refratárias ao estado atual do conhecimento. Contextualizar-se-á o interesse em estudar cerâmicas refratárias e suas propriedades químicas, físicas, mecânicas e termomecânicas; fatores que propiciam a fabricação de compósitos cerâmicos refratários (CCRs) sílico-aluminosos e utilização de materiais residuais como substituição parcial em CCRs. Por fim, a revisão apresenta o estado da arte no que tange a produções científicas que estão sendo desenvolvidas no contexto desta pesquisa.

2.1 Materiais cerâmicos refratários

A combinação de elementos metálicos e não-metálicos dão origem as cerâmicas, possuindo predominantemente ligações atômicas de natureza iônica e alguma fração covalente. Em vista disso, há atração mútua entre íons negativos e positivos, proporcionando aos materiais cerâmicos elevada dureza e fragilidade (CALLISTER, 2008). Esta dureza, por consequência, atribui às cerâmicas uma ruptura frágil. No entanto, os materiais cerâmicos possuem propriedades isolantes térmicas e elétricas e apresentam comportamento mais resistente à altas temperaturas quando comparadas aos metais e polímeros (BOCH; NIÈPCE, 2007).

No que concerne aos materiais cerâmicos, os refratários ocupam lugar de destaque pois são materiais que têm capacidade de suportar elevadas temperaturas sem se fundir ou se decompor, além de se manterem não reativos e inertes, quando expostos a condições severas (CALLISTER, 2008; DELLA; KUHN; HOTZA, 2001; SCHMITT; BERTHAUD; POIRIER, 2002). Em decorrência das propriedades elencadas, sua aplicação em processos industriais, como siderúrgicas, em que são necessárias excelentes propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas, como resistência à corrosão, abrasão e choque térmico, estão intimamente relacionadas ao uso de refratários (IBAR, 2021; SU; XU; REN, 2014).

De acordo com a NBR 8826 (ABNT, 2014), refratário é um material cerâmico, natural ou artificial, conformado ou não-conformado, que ao ser submetido a temperaturas elevadas tem capacidade para preservar seu formato físico e comportamento químico.

As propriedades necessárias aos refratários modificam-se de acordo com a aplicação desejada, dado que é possível desenvolvê-las a partir da natureza das matérias-primas e do processo empregado para fabricação (LI; ZHANG; YANG, 2014). Sadik, El Amrani e

Albizane (2014) classificam os materiais refratários em conformidade com os critérios da composição química (ácido, básico, neutro e especial), método de fabricação (fusão ou sinterização), aplicação (conformado ou não conformado) e porosidade (poroso e denso). Dessa forma, por possuírem múltiplas composições químicas e mineralógicas, em cada uma delas, os refratários mostram-se mais apropriados a uma determinada aplicação.

Em vista disso, no que se refere à classe química e mineralógica dos constituintes, a norma NBR 10237 (ABNT, 2014) categoriza os refratários em quatro grupos: ácidos (silicosos e sílico-aluminosos), básicos (magnesianos, magnésia-cromita, cromo-magnesianos e dolomíticos), neutros (aluminosos, cromíticos e de carbono) e especiais (de carbetto de silício, de cordierita e de mulita). A norma também classifica os refratários conforme a composição química, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos refratários quanto a composição química.

Grupo	Tipo	Classe/Características				
Ácidos	Silicosos (%SiO ₂)	SL-1 65 – 84,99	SL-2 85 – 92,99	SL-3 mín. 93		
	Sílico-aluminosos (%Al ₂ O 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		
	Cromo- magnesianos (%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 ₂ O ₃)	AL-50 49 – 55,99	AL-60 56 – 65,99	AL-70 66 – 75,99	AL-80 76 – 85,99	AL-90 mín. 86
	Cromíticos (%Cr ₂ O ₃)	CR-30 25 – 34,99	CR-40 35 – 44,99	CR-50 mín. 45		

Fonte: adaptado de NBR 10237 (ABNT, 2014)

A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e tecnologias disponíveis fomentaram o progresso da indústria de materiais cerâmicos no Brasil, fazendo com que atingisse nível de qualidade mundial (BUSTAMENTE; BRESSIANI, 2000). Neste

sentido, a qualidade dos refratários está associada com as características das matérias-primas utilizadas na sua fabricação. Assim sendo, a exigência da aplicação é diretamente proporcional a seleção destas, visando obter os requisitos necessários para satisfazer as propriedades pretendidas (ISAIA, 2010).

2.1.1 Propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas

A densidade de massa aparente possui grande influência em propriedades como resistência à compressão e ao impacto (BUDNIKOV, 1964). De acordo com Duarte (2005) esta propriedade expressa indiretamente a medida da capacidade térmica que um refratário tem de armazenar energia térmica. Além disso, pode-se obter informações indiretas relativas à resistência à corrosão e mecânicas, uma vez que, quanto maior a densidade, menor o volume de vazios e, por conseguinte, maior a resistência mecânica, resistência à corrosão e maior condutividade térmica.

Em propriedades como resistência à compressão e resistência à abrasão, a porosidade é um fator que pode afetar direta ou indiretamente o desempenho dos materiais refratários (RAAD, 2008). Innocentini e Pandolfelli (1999) constataram que a porosidade também é uma propriedade de suma importância para obter refratários com maior durabilidade, dado que seu desempenho está associado a habilidade em não reagir com líquidos e gases, que podem ocasionar a sua degradação.

De maneira geral, a baixa porosidade em refratários resulta em melhor resistência à ataques químicos, corrosão, penetração de gases, escórias, metal líquido e à erosão (SILVA, 2011). O aumento da porosidade ocasiona diminuição da resistência mecânica, refratariedade sob carga e da resistência à penetração por escória (PASCOAL; PENDOLFELLI, 2000; RICHERSON, 1982 apud JUNIOR, 2009; JONES *et al.*, 1985 apud JUNIOR, 2009). Por outro lado, no caso de materiais isolantes, o aumento da porosidade é benéfico.

As cerâmicas porosas, embora tenham menor resistência mecânica, vêm sendo empregadas para aplicações que requerem isolamento térmico, tais como produção de vidros, isolamento acústicos, assim como em coletores de partículas sólidas em filtros (ARANTES; DE SOUSA; SALOMÃO, 2016).

A partir da otimização do empacotamento das partículas que constituem os materiais cerâmicos refratários, é possível alcançar cerâmicas mais densas e com melhor resistência mecânica em consequência do menor volume de vazios formados. Conforme Oliveira *et al.* (2000), ajustar a proporção certa e o tamanho congruente dos materiais particulados viabiliza

que vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, os quais são complementados com partículas ainda menores, o que ocorre sucessivamente. Em contrapartida, empacotamentos com baixa densidade são oportunos para produção de revestimentos com baixa condutividade térmica.

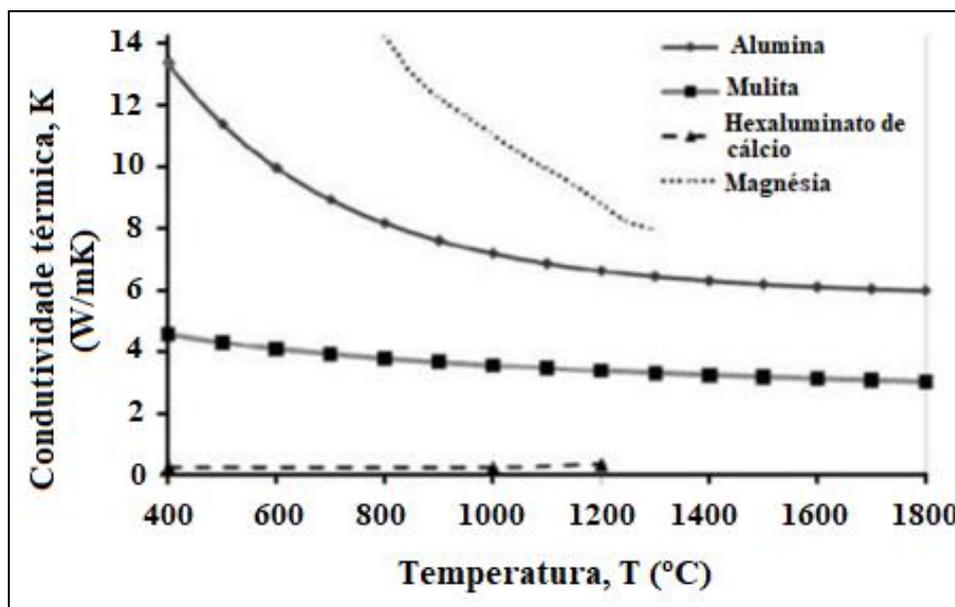
Callister (2008) menciona que as cerâmicas apresentam melhor resistência à compressão do que à tração, em razão de que quando submetidas a esforços de compressão não surgem tensões ligadas a qualquer tipo de defeito. O tipo de ligação química, a temperatura de queima utilizada e a porosidade mostram-se como as variáveis que mais influenciam a resistência mecânica do material, sendo que a resistência à compressão está relacionada ainda com outras propriedades como a resistência à abrasão e ao impacto (DUARTE, 2005).

Em conformidade com o estudo de Duarte (2005), a resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA) não pode ser empregada diretamente para indicar a performance dos materiais refratários, mas propiciam um indicativo do seu desempenho. A RCTA é determinada com objetivo de garantir a integridade física das peças, a fim de assegurar o manuseio e aplicação dos refratários, dispõe de informações sobre a homogeneidade dos tratamentos térmicos praticados e, indiretamente, fornece informações sobre outras propriedades como abrasão, por exemplo (SILVA, 2011). No que se refere à refratários atuantes diretamente em contato com cargas erosivas, é exigida elevada RCTA (GONÇALVES, 2009).

Por causa da dificuldade de fabricação dos espécimes com geometria precisa, dificuldade de fixação das cerâmicas sem fraturá-las, bem como, a exigência que estes estejam perfeitamente alinhados, a resistência à flexão é determinada utilizando o ensaio de tração na flexão em três ou quatro pontos e não através do ensaio de tração convencional (CALLISTER, 2008).

Acerca das propriedades térmicas, para avaliar a qualidade dos materiais refratários, determinam-se, usualmente, a condutividade térmica, refratariedade e resistência ao choque térmico. Com base no estudo de Vivaldini *et al.* (2014) sobre o desenvolvimento de isolantes térmicos refratários de alto desempenho, é possível observar através da Figura 1 a análise de condutividade térmica de algumas matérias-primas cerâmicas. Nota-se que a alumina, a mulita e a magnésia mostram valores elevados de condutividade térmica. Tal fato ocorre por serem materiais extremamente densos, isto é, de baixa porosidade. Ademais, constata-se que a condutividade térmica decresce com o aumento da temperatura.

Figura 1. Condutividade térmica em função da temperatura de matérias-primas cerâmicas.



Fonte: adaptado de Vivaldini *et al.* (2014).

A resistência ao choque térmico indica a habilidade do material em suportar as tensões geradas pelo grande gradiente de temperatura, pois em virtude das mudanças de temperatura, os refratários podem sofrer prejuízos como o surgimento de micro e macro fissuramento. Além disso, a resistência ao choque térmico é influenciada pelas interações entre os defeitos e sua evolução com o transcorrer do tempo (GONÇALVES, 2009; SILVA 2011).

Um dos parâmetros largamente estudados no que concerne à materiais cerâmicos é a resistência ao choque térmico, dado que esta é uma desvantagem de engenharia e uma consequência de sua fragilidade inerente. Em vista disso, a análise do comportamento experimental das cerâmicas frente ao choque térmico tem sido um dos principais enfoques das pesquisas encontradas na literatura, dado que, ainda ocorrem divergências e os autores relatam diferentes resultados para este ensaio (CHEN *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2018; SOBROSA *et al.*, 2017; STOCHERO *et al.*, 2017; YOU *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2016).

Conforme Ghosh e Subhash (2013), existem choques mecânicos nos espécimes em que se quer analisar o comportamento ao choque térmico. Ao realizar estudos de resistência ao choque térmico pelo processo de têmpera, os corpos de prova são submetidos a elevadas temperaturas e depois colocados rapidamente em meios de resfriamento; assim, através desse processo choques mecânicos são comumente introduzidos. Fonseca *et al.* (2016) reportam ainda que a resistência ao choque térmico em materiais cerâmicos é afetada por diversos fatores como porosidade, rugosidade da superfície e tamanho dos espécimes, entre outros.

A refratariedade é a capacidade do material em resistir aos efeitos das altas temperaturas, sem que o seu ponto de fusão seja atingido. A resistência estrutural à altas temperaturas está intimamente ligada com as características químicas e mineralógicas do material, pela presença de fases cristalinas e, ainda, pela razão entre a quantidade das fases cristalinas e vítreas e a viscosidade que a fase líquida forma quando as fases cristalinas e vítreas de baixa fusão se liquefazem (RAAD, 2008).

Pascoal, Machado e Pandolfelli (2002) verificaram que a quantificação das fases cristalinas e amorfas é primordial em um material refratário, visando prever suas propriedades a altas temperaturas, pois as fases têm a função de definir a refratariedade do material, como também, sua resistência ao choque térmico. Neste contexto, a fase vítrea, formada a partir da fusão de fases presentes na microestrutura, aumenta a resistência mecânica do material quando em temperatura ambiente e aumenta a tendência de deformação quando este é sujeito a altas temperaturas.

Segundo Melchiades, Quinteiro e Boschi (1997), não há uma regra geral em relação as propriedades finais dos materiais e seu comportamento durante a sinterização. Assim, para cada massa cerâmica é necessário determinar seu comportamento durante a queima, estipular uma faixa de variação admissível e obter controle das variáveis a fim de que o produto final esteja dentro dos limites almejados. As características finais dos produtos variam, porém, de modo geral destacam-se: as dimensões, a forma, a absorção de água, o tamanho médio e a distribuição do tamanho dos poros, resistência mecânica, expansão térmica e a cor de queima.

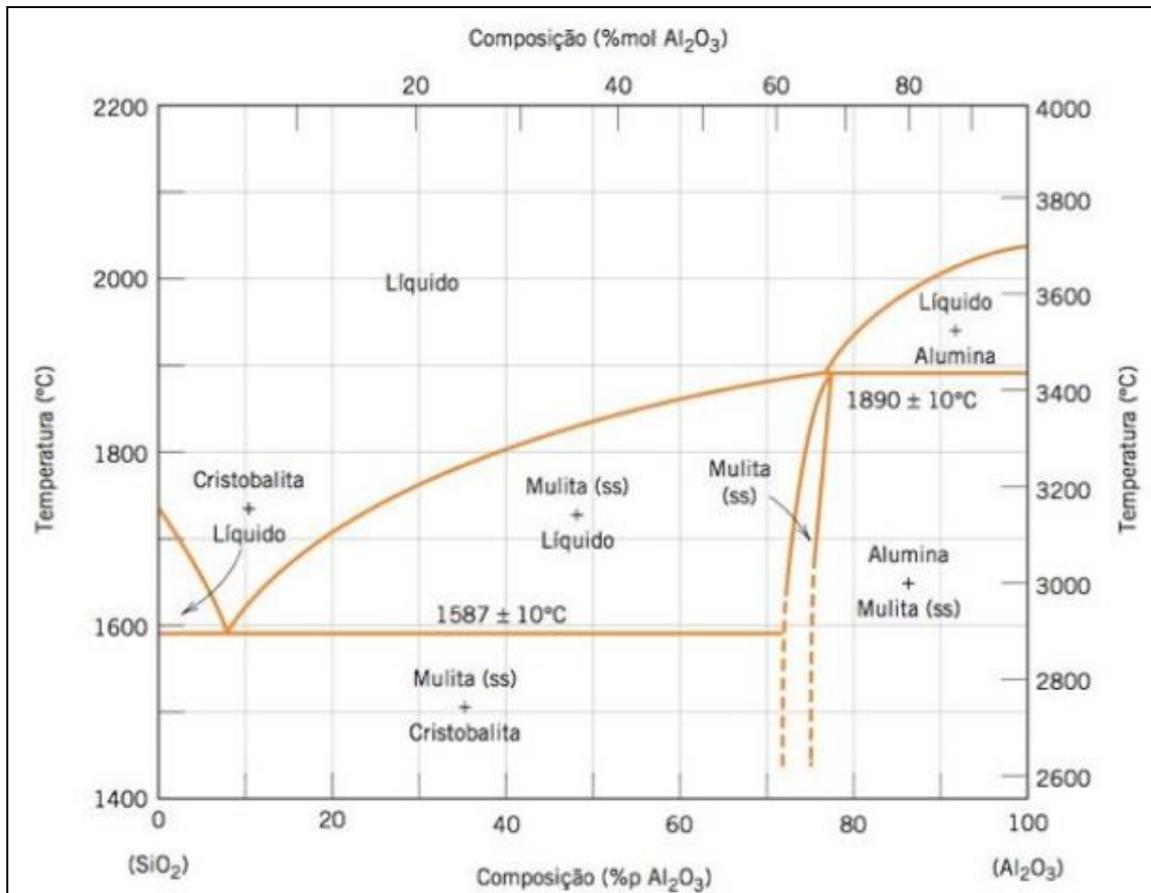
2.2 Cerâmicas refratárias sílico-aluminosas

O refratário mais comum, a base de argila, é fabricado utilizando a caulinita, uma mistura de alumina (Al_2O_3) entre 22% e 46% e sílica (SiO_2) entre 50% e 70%, além de constituintes em menor quantidade, como CaO , Fe_2O_3 , MgO e TiO_2 , os quais somam menos de 5% do todo e são considerados impurezas, sobretudo o óxido de ferro (NEWELL, 2010).

De maneira geral, os refratários sílico-aluminosos possuem baixos teores de óxido de ferro e álcalis e são relativamente baratos em comparação a outros materiais refratários especiais, resultando em maior demanda. Desta forma, são utilizados para revestimento de fornos em laboratório, isolamento térmico, suportes refratários, e outras aplicações nas indústrias cerâmicas, químicas e de fabricação de alimentos, entre outras (MOTA, 2010; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; SADIK; EL AMRANI; ALBIZANE, 2014; SCHNEIDER, SCHREUER; HILDMANN, 2008).

Observando-se o diagrama de fases para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2) é possível constatar a larga faixa de proporções nas quais a SiO_2 e Al_2O_3 podem ser combinadas. Importante destacar que concentrações altas de alumina apresentam uma influência positiva a respeito do desempenho destes materiais refratários e que as adições de Al_2O_3 aumentam a temperatura máxima de utilização, o que indica que a fase líquida aparece somente em temperaturas superiores a 1890°C .

Figura 2. Diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Adaptado de Klug; Prochazka; Doremus, 1987 apud Callister (2008).

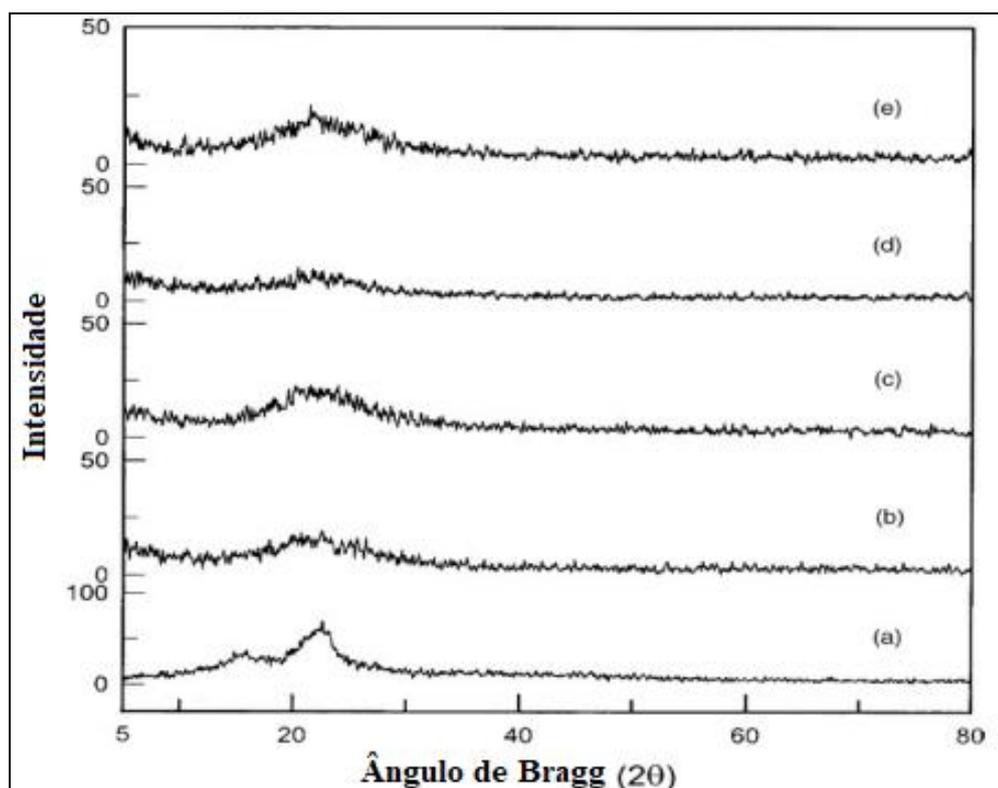
Mota (2010) enfatiza que estes diagramas se baseiam em elementos puros e sob condições de equilíbrio e tais fatos não são verificados na fabricação dos refratários nem quando estes estão sob condições operacionais. Assim, unir as informações fornecidas pelos diagramas de fase com outros dados adicionais (informações como viscosidade das fases fundidas ou velocidades de reação) é fundamental para melhorar a compreensão do comportamento dos refratários.

2.2.1 Sílica

O dióxido de silício (SiO_2), também conhecido como sílica, constituinte básico dos materiais cerâmicos, é encontrado na natureza de forma pura, hidratada ou mineral (CALLISTER, 2008). É um componente comum nas argilas, logo, faz parte de todos os refratários que utilizam argila como matriz precursora (ISAIA, 2010).

A sílica apresenta uma variedade de formas cristalinas e não cristalinas e as três formas cristalinas polimórficas principais são o quartzo, a tridimita e a cristobalita (KINGERY *et al.*, 1976). De acordo com Liou (2004), a sílica amorfa exibe um aspecto típico em seu difratograma, possuindo um pico difuso com centro em $2\theta = 22,5^\circ$, respaldado pela presença de cristobalita desordenada para várias taxas de aquecimento entre 300K e 1000K, conforme pode ser visto na Figura 3.

Figura 3. Difratograma da cinza da casca de arroz antes (a) e após a queima (b-e).

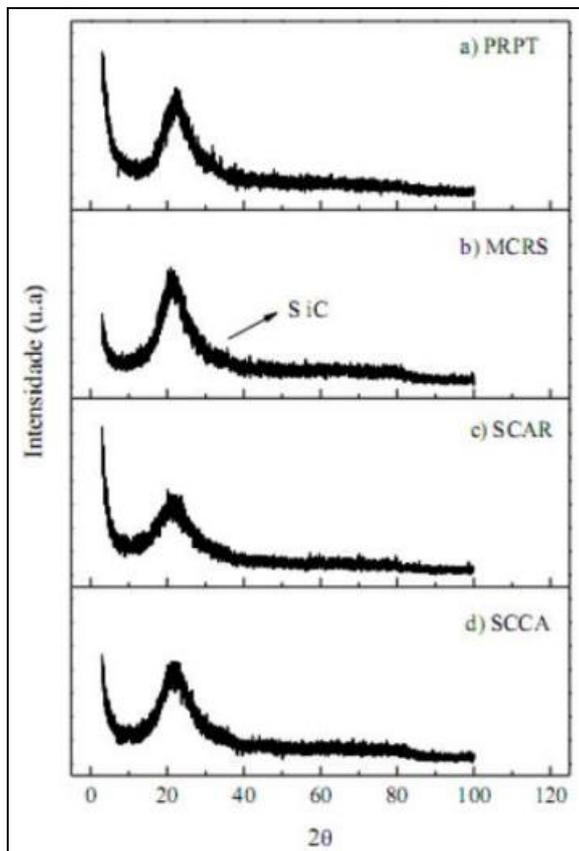


Fonte: Adaptado de Liou (2004).

Fernandes (2014) verificou a formação de mulita *in situ*, (Figura 4), a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas, constatando um perfil característico de baixa cristalinidade para as sílicas estudadas: um largo pico de difração de baixa intensidade localizado em $2\theta = 22^\circ$.

Figura 4. DRX de amostras de sílica.

a) sílica precipitada; b) microssílica; c) sílica da casca do arroz e d) sílica da CCA.



Fonte: Fernandes (2014).

No que concerne aos materiais refratários sílico-aluminosos e suas aplicações, a principal desvantagem consiste nas variações polimórficas da sílica cristalina, existindo dois tipos de polimorfismo: transformação reconstitutiva e de inversão. Na transformação reconstitutiva as ligações precisam ser rompidas, enquanto na inversão isso não ocorre, mas esta é acompanhada de variação de volume e assim, medidas específicas são necessárias, para evitar tensões severas que podem ocasionar fissuração do material (BRAGANÇA, 2002).

Os cerâmicos formados por SiO_2 resistem adequadamente à fluência em altas temperaturas, sendo viáveis de serem empregados por longos períodos em temperatura próxima da fusão (SADIK; EL AMRANI; ALBIZANE, 2014). Além disso, Marinho (2016) destaca a importância de se introduzir pequenas quantidades de SiO_2 na composição de cerâmicas refratárias para o favorecimento da formação *in situ* de mulita, que resulta em um aprimoramento das propriedades microestruturais.

Estudos de Della, Kuhn e Hotza (2001) e Andreola *et al.* (2007) demonstram a eficácia do uso da CCA como uma boa substituição na obtenção de SiO_2 para produzir cerâmicas com a finalidade de aprimorar suas propriedades mecânicas.

2.2.2 Alumina

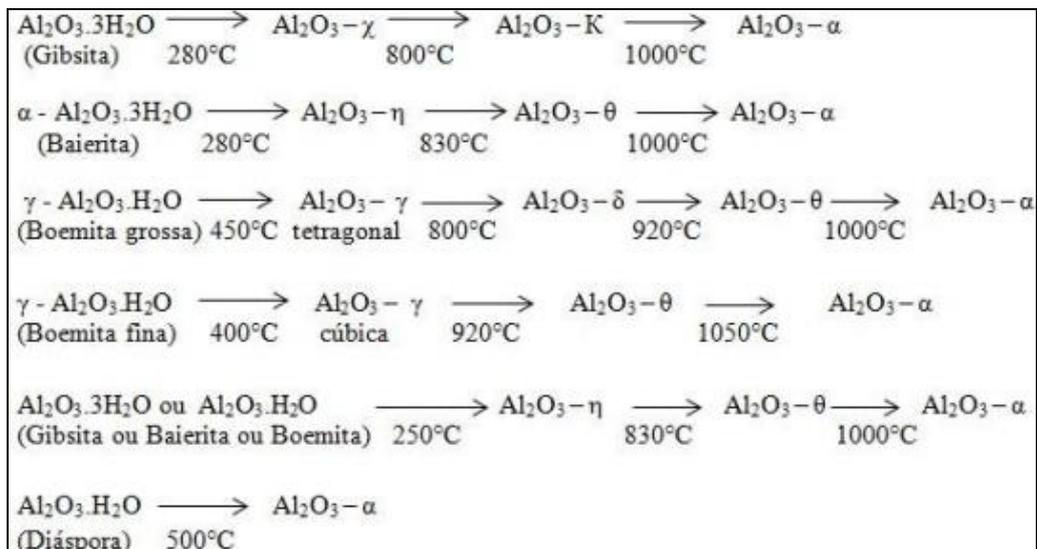
Conforme Souza e Silva (2005), a disponibilidade da matéria-prima e as propriedades físico-químicas, além do baixo custo, são fatores que incentivam o uso do óxido de alumínio (Al_2O_3) nos materiais cerâmicos refratários. A fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais comumente encontrada e termodinamicamente estável, sendo geralmente chamada de alumina ou corundum.

De acordo com Silva e Faria (2014) a alumina é uma matéria prima amplamente utilizada na engenharia, em virtude do custo-benefício. Dentre as suas características cita-se a elevada dureza, resistência à abrasão, inércia química, estabilidade térmica e baixa condutividade térmica, tornando-a uma excelente opção para uso em ambientes agressivos. O aumento na quantidade de Al_2O_3 em refratários sílico-aluminosos ocasiona um incremento em sua refratariedade e em sua temperatura de amolecimento (MARI, 1998). Não obstante, quando comparados com outras cerâmicas avançadas, mostra desempenho inferior no que tange à resistência à tração, flexão, impacto e choque térmico (SILVA; FARIA, 2014).

Embora a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seja muito estável, existem fases metaestáveis identificadas à temperatura ambiente, chamadas de aluminas de transição, estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície. A fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais conhecida, apresentando uma forma policristalina, com alta área de superfície específica. (AUROUX *et al.*, 2003).

A fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transforma rapidamente em fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em razão da temperatura (Drodza, 2012). À exceção da diáspora (Figura 5), todas as reações da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são obtidas em torno dos 1000°C (acima da qual o material se apresenta de forma cristalina).

Figura 5. Temperaturas de transformação das fases cristalinas da Al_2O_3 .



Fonte: Alves (2017).

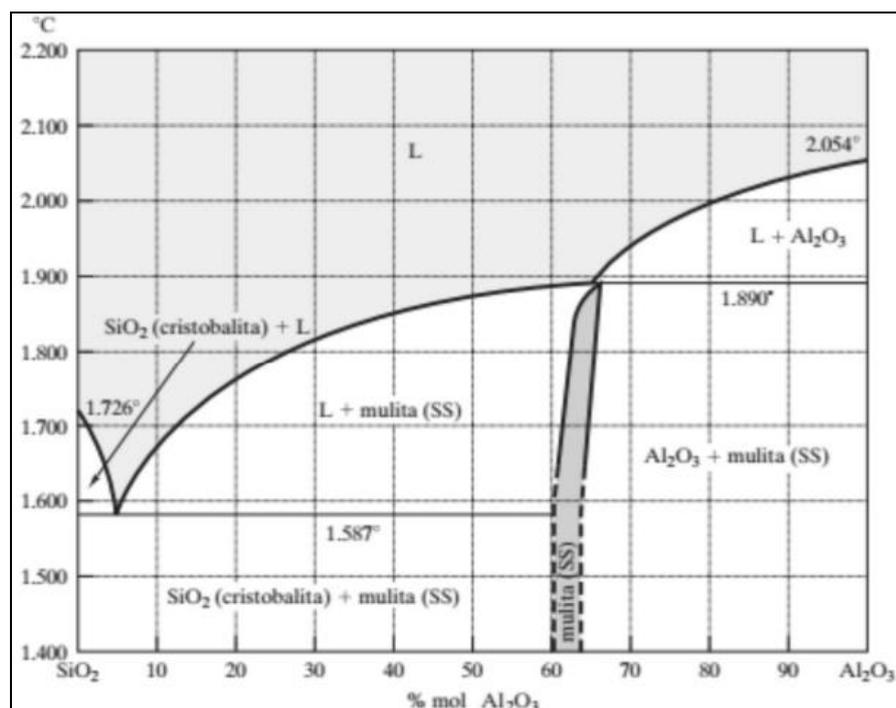
2.3 Fatores que viabilizam a produção dos compósitos refratários sílico-aluminosos

Sadik *et al.* (2014) apontam que a demanda por refratários de sílica-alumina é cada vez maior e sua produção obrigatoriamente abrange a síntese de mulita. Além disso, uma das suas vantagens é o custo relativamente menor, quando comparado a outros materiais refratários como os especiais de carbono, zircão, zircônia e refratários fundidos. A cristobalização vem de encontro à mulitização pois é um fenômeno recorrente à tentativa de se obter mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). Visto isso, os itens 2.3.1 e 2.3.2 discorrem sobre os aspectos inerentes à mulitização e cristobalização, respectivamente, na produção de materiais refratários.

2.3.1 Mulitização

A mulita é a única fase cristalina intermediária estável no sistema binário sílica-alumina à pressão atmosférica. Com base na Figura 6 é possível verificar que o sistema apresenta larga faixa de proporções nas quais a SiO_2 e a Al_2O_3 podem ser ajustadas. Além disso, ao incrementar a quantidade de Al_2O_3 , aumenta-se a temperatura máxima de emprego do material, isto é, haverá a formação de líquido apenas em temperaturas superiores à 1890°C , sendo esta uma característica relevante para materiais refratários (HERCULANO, 2007).

Figura 6. Diagrama de fases do sistema binário sílica-alumina.



Fonte: Marinho (2016).

A mulita apresenta-se como uma ótima fase para materiais refratários, pois possui propriedades como elevada refratariedade, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, excelente resistência ao choque térmico, boa resistência à erosão e ataques químicos, alta dureza e tenacidade, elevada resistência à altas temperaturas, entre outras (ARANTES; DE SOUSA; SALOMÃO, 2016; MARINHO, 2016; MOTA, 2010; VIEIRA S.; RAMOS; VIEIRA M., 2007).

Schacht (2004) define a mulita como um aluminossilicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), correspondendo à 71,60% de Al_2O_3 e 28,40% de SiO_2 . Artificialmente é obtida a partir de SiO_2 e Al_2O_3 , argila e Al_2O_3 , entre outros, seja por fusão da mistura em forno elétrico (mulita eletro-fundida) ou pela reação em estado sólido (sinterização).

Segundo Magliano e Pandolfelli (2010) a mulitização ocorre por intermédio do mecanismo de nucleação e crescimento através de fluxo semi-viscoso de partículas sólidas de Al_2O_3 em contato com a SiO_2 viscosa. Nesta perspectiva, a dissolução dos íons de Al_2O_3 no líquido silicoso e difusão destes íons mostra-se como os dois aspectos principais que controlam a reação de mulitização.

Chen, Lan e Tuan (2000) estudaram a obtenção de mulita através da reação de sinterização de caulinita e alumina e verificaram que a alumina permanece inerte até que a temperatura alcance 1200°C . Entre as temperaturas de 1300°C à 1500°C , a quantidade de mulita é rapidamente aumentada em decorrência da diminuição da quantidade de alumina.

Em contrapartida, Sembiring e Simanjuntak (2013) desenvolveram refratários muliníticos a partir de nitrato de alumínio hidratado e sílica da casca de arroz e constataram que a formação de mulita tem início na temperatura de 1000°C e aumenta conforme a temperatura é acrescida.

De acordo com Magliano e Pandolfelli (2010) a mulitização em larga escala, de maneira geral, é obtida em temperaturas superiores à 1450°C . A formação de mulita em baixas temperaturas ocorre apenas em pequenas quantidades e com a formação conjunta de cristobalita. Todavia, Vieira S., Ramos e Vieira M. (2007) enfatizam que a temperatura de mulitização depende da condição de mistura das matérias-primas.

Para que seja possível obter uma microestrutura homogênea formada basicamente por mulita é preciso utilizar altas temperaturas, bem como, tempos longos de queima e, mesmo assim, o produto final pode conter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 , na forma de quartzo ou cristobalita (MENG; CAO; PENG, 1983).

Visando melhorar o custo de produção e facilitar a aplicação, cada vez mais busca-se a redução da temperatura de formação da fase mulita. Para isso, utiliza-se fontes de Al_2O_3 e SiO_2 com elevada reatividade, assim como, técnicas de processamento que aumentem a homogeneidade, pois dessa forma há formação do líquido em temperaturas inferiores e em menores ciclos de queima, fazendo com que a formação da mulita ocorra previamente.

Neste contexto, empregam-se precursores altamente reativos, tais como SiO_2 proveniente da casca de arroz e Al_2O_3 com dimensões submicrométricas e nanométricas (menores do que $10\ \mu\text{m}$), a fim de possibilitar tanto o incremento da mistura entre os precursores da mulita, quanto a cinética do processo de síntese por se tratar de partículas muito reativas (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; MENEZES *et al.*, 2008).

2.3.2 Cristobalização

A sílica e a alumina não são mutuamente solúveis. Tal fato é evidenciado pela ausência de soluções sólidas em ambas as extremidades do diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2). Gerotto (2000) aponta que a cristalização da sílica amorfa é um fenômeno comum para formação de mulita, a partir de fontes de Al_2O_3 e SiO_2 . Segundo o autor, a mistura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microssílica ocasiona o aparecimento de cristobalita, por volta da temperatura de 1200°C , devido a cristalização de SiO_2 .

Em temperaturas superiores à 1200°C , os picos de cristobalita reduzem a intensidade e os picos de mulita começam a aparecer. Para temperaturas superiores à 1500°C os picos de cristobalita desaparecem por completo, enquanto os picos de mulita têm sua intensidade aumentada (GEROTTO, 2000; SACKS *et al.*, 1997).

Com base nas análises de temperatura, Gerotto (2000) e Sacks *et al.* (1997) concluíram que, entre as temperaturas de $1200^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$, a saturação do líquido por íons de alumínio não acontece rapidamente, devido à reduzida solubilidade de Al_2O_3 . Assim, para que a proporção de saturação dos íons seja alcançada, a cristobalita é gerada como forma de remover os íons de silício excedentes no líquido.

A dissolução da cristobalita no líquido e a precipitação da mulita são fenômenos que ocorrem de forma simultânea. Quando a temperatura atinge valores maiores que 1440°C , a capacidade de solubilização de Al_2O_3 e a concentração de saturação de íons de alumínio no líquido aumentam. Assim, maior quantidade de Al_2O_3 é liberada, assegurando que os íons precipitados de silício novamente se dissolvam, uma vez que a estequiometria da mulita foi atingida dado a quantidade de alumina disponível (GEROTTO, 2000; SACKS *et al.*, 1997).

2.4 Utilização de materiais residuais

Propiciar uma destinação adequada aos resíduos agroindustriais vem sendo amplamente estudado, visando, sempre que possível, reutilizá-los para fabricação de novos materiais mais sustentáveis, diminuindo os impactos causados ao meio ambiente e, ainda, agregando valor ao material residual (EWAIS et al., 2017; QUEVEDO et al., 2021; SANTOS et al., 2018; SEMBIRING et al., 2016; SOBROSA et al., 2017). Dentre os materiais residuais encontrados atualmente, esta pesquisa utiliza um resíduo agrícola, a cinza da casca de arroz (CCA) e um resíduo sólido, o lodo de estação de tratamento de água (LETA).

Dessa forma, os itens 2.4.1 e 2.4.2 apresentam, respectivamente, uma revisão baseada em estudos realizados para os dois resíduos utilizados nesta pesquisa, a CCA e o LETA.

2.4.1 Cinza da casca de arroz

Uma das principais culturas agrícolas produzidas no Brasil é o arroz, sendo que o estado do Rio Grande do Sul detém a maior produção nacional. Mais de 8,5 toneladas do cereal foram produzidas na safra 2021/2022, de acordo com dados disponibilizados pelo Instituto Riograndense do Arroz (IRGA). Associado a produção do arroz, há a geração de expressiva quantidade de casca de arroz (CA), cerca de 23% do peso inicial. Devido à grande quantidade de arroz produzida e baixa densidade da CA, esta ocupa grandes volumes ao ser descartada, além de apresentar lento processo de biodegradação (MAYER, 2009). Em virtude de seu elevado poder calorífico (16720 kJ/kg), a CA vem sendo empregada como fonte de energia térmica em caldeiras, para realização da secagem do próprio cereal e, ainda, para geração de energia elétrica (DELLA; KUHN; HOTZA, 2005).

A queima da CA gera um novo resíduo agroindustrial, a cinza da casca do arroz (CCA). O principal parâmetro de influência nas características físicas e químicas da CCA está relacionado à temperatura, tempo e tipo de queima (CHAKRADHAR *et al.*, 2006). De acordo com Barbosa (2006), a diferença entre a CCA produzida com controle de temperatura e a CCA residual é evidenciada, basicamente, pelo teor de material amorfo, dado que, quando a temperatura de queima é baixa a CCA apresenta estrutura predominantemente amorfa.

Quando esta queima ocorre de maneira controlada, a CCA apresenta potencial comercial, pois possui uma estrutura majoritariamente composta por sílica amorfa (80% a 95%) e detém propriedades pozolânicas, mostrando-se como uma ótima opção sustentável de adição para produção de materiais como cimentos, concretos, polímeros e cerâmicas (LARRARD; 1992; ONOJAH; 2013; SEMBIRING; SIMANJUNTAK, 2013).

Diversos autores indicam que a atividade pozolânica da CCA é fortemente influenciada tanto pelas condições de queima para sua obtenção, quanto pela heterogeneidade das composições físicas (finura) e químicas (teor de SiO_2) da cinza (LARRARD; GORSE; PUCH, 1992; ONOJAH; AGBENDEH; MBAKAAN, 2013; SEMBIRING; SIMANJUNTAK, 2013). Nesta perspectiva, Kook *et al.* (2016), destacam que o aumento da temperatura de queima ocasiona maior quantidade de CO_2 presente nas cinzas, isto é, maior o teor de impurezas.

No que se refere aos estudos sobre a utilização da CCA, Della, Kuhn e Hotza (2001) realizaram uma caracterização da CCA para fabrico de materiais cerâmicos refratários à base de SiO_2 . Os autores evidenciam que o alto ponto de fusão, baixa densidade e alta porosidade aliados à vasta disponibilidade e baixo custo, denotam o grande potencial do material para fabricação de tijolos refratários em fornos siderúrgicos.

Bezerra *et al.* (2011) estudaram a fabricação de argamassa de assentamento utilizando percentuais entre 6% e 30%, em massa, de CCA como substituição parcial do cimento. Os corpos de prova com incorporação de CCA resultaram em valores superiores para propriedades físicas e mecânicas quando comparadas aos de referência. Os resultados obtidos denotam que a CCA é um pozolana de utilização viável, tanto do ponto de vista técnico quanto em relação a sustentabilidade, por tratar-se de um resíduo agroindustrial.

Sembiring *et al.* (2016) analisaram o efeito da temperatura de sinterização na formação das fases cristalinas e características físicas de refratários de cordierita preparados a partir de sílica da casca de arroz, alumina e óxido de magnésios. A formação de cordierita foi seguida pela diminuição da densidade, porosidade e do coeficiente de expansão térmica. No entanto, houve aumento da dureza e da resistência à flexão. Baseando-se nas propriedades determinadas, as amostras foram consideradas isolantes térmicos com potencial de utilização em dispositivos refratários.

Por pirólise da CCA produz-se biocarvão, o qual tem sido usado como catalisador de reações de transesterificação e esterificação (LI; CHEN; ZHU, 2013). Moayedi *et al.* (2019) investigaram diferentes aplicações da CCA, utilizando-a como adsorvente na água ou no solo, catalisador e material pozolânico para estabilidade do solo.

Menezes *et al.* (2008) enfatizam que desenvolver materiais cerâmicos de alto desempenho através do aproveitamento da CCA como substituição parcial, encoraja e fundamenta a sua reciclagem, produzindo materiais com grande quantidade de CCA e aumentando seu valor agregado.

2.4.2 Lodo de estação de tratamento de água

As estações de tratamento de água (ETAs) funcionam como indústrias de processamento de água e, como em todos os processos industriais, há a geração de resíduos. Estes resíduos devem ser tratados e dispostos de forma adequada, procedimento que não é corriqueiro.

A partir dos principais processos utilizados em ETAs como a coagulação, floculação, decantação e filtração é gerado o resíduo denominado de lodo de estação de tratamento de água (LETA) (HAMODA *et al.*, 2004). Em sua maioria, o LETA é originado nas fases de decantação e filtração, através da lavagem dos filtros e decantadores, sendo que na decantação é encontrado o maior volume e concentração de sólidos, os quais são encaminhados para os coletores (FEITOSA; CONSONI, 2006; HAMODA *et al.*, 2004; LOPES; SERRA, 2016).

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), o LETA é rico em argilominerais, silte e areia, sendo classificado como resíduo classe IIA, não inerte, por possuir normalmente contaminantes químicos e concentrações de sólidos maiores que 2,5µm.

As características e a composição do LETA estão relacionadas com a qualidade da água bruta, da quantidade, concentração e tipo de produtos químicos utilizados e seus auxiliares empregados na coagulação (CARNEIRO *et al.*, 2013; OLIVEIRA; RONDON, 2016).

Pela composição da água bruta o LETA pode conter sólidos em suspensão, que abrangem tanto material inorgânico (silte, areia, argila e óxidos metálicos hidratados) quanto material orgânico (partículas coloidais floculadas e componentes que conferem cor à água), assim como, sólidos dissolvidos que são formados por compostos inorgânicos dissolvidos. Já pelos produtos químicos adicionados ao processo de tratamento, o LETA pode conter metais oriundos dos coagulantes utilizados (sais de alumínio, sais de ferro) e suas impurezas, polímeros auxiliares de coagulação, permanganato de potássio (controla o sabor e odor), soda cáustica (reduz a dureza) (USEPA, 2011).

Os resíduos gerados nas ETAs são potencialmente poluidores e contaminantes, em decorrência das impurezas retiradas da água bruta e também dos componentes químicos adicionados através do coagulante durante o tratamento (LOMBARDI, 2009).

O LETA geralmente apresenta a presença de metais pesados, como cobre, chumbo, cádmio, cromo, zinco, níquel e altas porcentagens de alumínio, o que torna inviável seu lançamento em redes de esgoto ou corpos d'água, exigindo soluções técnicas economicamente viáveis para sua disposição final (BARROSO; CORDEIRO, 2001).

Apesar disso, a destinação do LETA tem sido realizada, majoritariamente, em corpos d'água mais próximos, contrariando a legislação vigente e causando severos impactos ambientais no corpo hídrico receptor, tais como: mudança de cor, aumento das concentrações de alumínio e ferro (provenientes dos sais utilizados no processo de coagulação), aumento na quantidade de sólidos em suspensão, além de assoreamentos dos compartimentos hídricos (ACHON *et al.*, 2013; JUNIOR, 2009).

Desta forma, salienta-se a importância de proporcionar uma destinação adequada ao LETA. Alternativas utilizando este resíduo para fabricação de cimento, argamassas e cerâmicas vêm sendo objeto de estudo entre os autores. Monteiro *et al.* (2008) estudaram a influência da temperatura de queima na fabricação de cerâmica vermelha, a partir de uma massa cerâmica a base de argila caulínica com adição de LETA. Além da mistura referência, os autores utilizaram misturas com quantidades de substituição 3%, 5% e 10% em peso da argila por LETA, em temperaturas de sinterização de 700°C, 900°C e 1100°C. Com base nos resultados logrados, verificou-se que a incorporação do LETA aumentou a absorção de água e reduziu a resistência mecânica da cerâmica.

2.5 Estudos correlatos

Andreola *et al.* (2007) verificaram a potencialidade da CCA como fonte de sílica na produção de cerâmicas com pigmentos. Os autores avaliaram percentuais de 5% a 20%, em massa. Os melhores resultados foram encontrados para 5% de substituição. As cerâmicas fabricadas com CCA apresentaram pigmentos estáveis, com uma cor amarela intensa, semelhante à cerâmica de referência, evidenciando que a CCA foi capaz de produzir o pigmento amarelo de zircônio.

Paixão *et al.* (2008) recomendam que seja utilizada substituição com valor máximo de 5% em massa de lodo de ETA, a fim de que não ocorra a redução das propriedades mecânicas do cerâmico seco, devido ao aumento da porosidade aparente e em consequência da absorção de água.

Ewais *et al.*, (2017) estudaram a fabricação de tijolos refratários isolantes a partir da queima do lodo de ETA de El-Kureimat (Giza, Egito) e acréscimo de CCA em porcentagens de 5 e 10%, os quais foram sinterizados entre 800°C e 1200°C, com taxa de variação de 100°C. Os autores apontam que o lodo de ETA desidratado do filtro de prensa pode ser usado em sua forma original, sem tratamento adicional, como material isolante e de construção.

Além disso, o teor de CCA na mistura e a temperatura de queima mostraram-se como dois fatores principais que afetam a qualidade dos tijolos. Assim, a adição de CCA resultou em tijolos refratários isolantes de alta qualidade, mostrando ser uma opção com viabilidade técnica, econômica e ambientalmente adequada para diversas aplicações de isolamento térmico (EWAIS *et al.*, 2017).

Sobrosa *et al.* (2017) produziram materiais cerâmicos refratários a partir da substituição parcial de argila caulim por sílica da casca de arroz em percentuais de 5%, 10% e 20%. Melhores propriedades mecânicas como resistência a compressão e resistência à tração na flexão foram obtidas para os refratários com substituição de 10% e 20% de sílica. Em relação a resistência ao choque térmico, o refratário com substituição de 20% apresentou comportamento mais frágil e decréscimo na resistência ao choque térmico, ocorrendo fraturas nos espécimes em menos ciclos. No entanto, para substituição de 10% não ocorreu redução do desempenho do compósito cerâmico em relação ao choque térmico, mantendo ainda níveis acrescidos de resistência mecânica.

Nunes (2017) encontrou acréscimos na resistência à compressão e à tração na flexão em três pontos para substituição de 20% de argila caulim por sílica de casca de arroz, ocorrendo um aumento de 1,3% e 70,7%, respectivamente.

Stochero *et al.* (2017) produziram cerâmicas com substituição de 20% de CCA (em volume) e com incorporação de fibras de aço em teores volumétricos de 3%, 6% e 9%. Como resultado, obtiveram melhora na ductilidade e resistência ao choque térmico dos materiais refratários.

Santos (2017) investigou a utilização de cerâmicas refratárias com adição de cinza residual da casca de arroz juntamente com reforço por fibras de aço. Ensaios de choque térmico a 1200 °C demonstraram que as amostras que continham substituição residual e reforço fibroso de 2% obtiveram melhor resistência ao choque térmico, uma vez que estes compósitos possuíam uma capacidade superior de interceptar fissuras, pois as fibras atuam como ponte de transferência e redistribuição de tensões internas no material.

Petterle (2018) produziu placas cerâmicas a partir de argila caulim, substituindo esta por diferentes porcentagens de SiO₂ proveniente da casca do arroz e lodo de estação de tratamento, em massa. O autor destaca que o traço contendo 80% de argila caulim, 20% de sílica e 10% lodo foi aquele que melhor atendeu o conceito de sustentabilidade e reaproveitamento de resíduos, conferindo às cerâmicas com esta composição excelentes propriedades termomecânicas.

Santos *et al.* (2018) incorporaram CCA em porcentagens de 15 e 20% e fibras de aço em porcentagens volumétricas de 1% e 2% em materiais cerâmicos refratários. Os autores obtiveram um leve incremento na resistência mecânica, possivelmente devido à redução da porosidade, pois o compósito apresentou alta densidade de empacotamento, ou ainda, em razão do aumento do nível de vitrificação e maior tenacidade do material.

Em relação à resistência ao choque térmico, Cenci *et al.* (2019) apresentam resultados inconclusivos, visto que corpos de prova produzidos com diferentes teores de substituição de argila refratária por CCA denotaram ruptura sempre no primeiro ciclo do ensaio. Os autores sugerem a necessidade de serem adotados parâmetros de ensaio mais coerentes às características da cerâmica refratária do que aqueles especificados pela NBR 13202 (ABNT, 2015).

Estes dados corroboram os estudos apontados por Kou *et al.* (2017), os quais discorrem sobre o quanto os choques mecânicos interferem no comportamento ao choque térmico, tal como pode ocorrer através do ensaio realizado conforme a norma supracitada, o qual cria um ambiente agressivo ao compósito podendo ocasionar mudanças no comportamento do material frente ao choque térmico.

Quevedo *et al.* (2021) produziu cerâmicas refratárias a partir de argila caulim com substituições em massa por alumina calcinada e CCA em cinco diferentes composições. Em relação à resistência ao choque térmico, utilizando a temperatura de 500°C, a partir a composição com substituição de 10% CCA e 20% de alumina calcinada obtiveram o melhor comportamento frente ao choque térmico, tanto no que tange ao ciclo de fratura, quanto à sobrevivência após a formação da primeira trinca. Com relação à temperatura utilizada (500°C), verificou-se que esta foi eficaz para comparar a resistência ao choque térmico dos refratários avaliados, pois resultou em índices distintos para as composições cerâmicas utilizadas. No que se refere ao modo de ruptura, todas as misturas apresentaram fratura do tipo zigue-zague, o que demonstra que houve uma maior energia de ruptura, pois apresentou trincas com trajetórias mais longas.

Silva *et al.* (2020) avaliaram os efeitos da incorporação de CCA e diferentes percentuais de microfibras de wollastonita em substituição parcial à argila nas propriedades físicas e térmicas de compósitos cerâmicos refratários. A substituição da argila por CCA e pelos diferentes percentuais de wollastonita apresentou redução na retração linear de queima e aumento na absorção de água e da porosidade aparente. Os autores atribuem o aumento da porosidade provavelmente à reação de multização insuficiente. Quanto à resistência ao

choque térmico, os autores apontam que a temperatura de 1000 °C foi excessivamente alta e não é recomendada para trabalhos futuros. Além disso, os autores destacam que a CCA provou potencial como precursor cerâmico no desenvolvimento de refratários.

Quevedo *et al.* (2022) constataram que, após a sinterização, ao substituir parcialmente a argila caulim por alumina calcinada nos percentuais de 10, 20 e 30%, juntamente com 10% de CCA, ocorreu a redução da retração linear de queima e da variação da massa. Além disso, houve aumento da absorção de água e porosidade aparente.

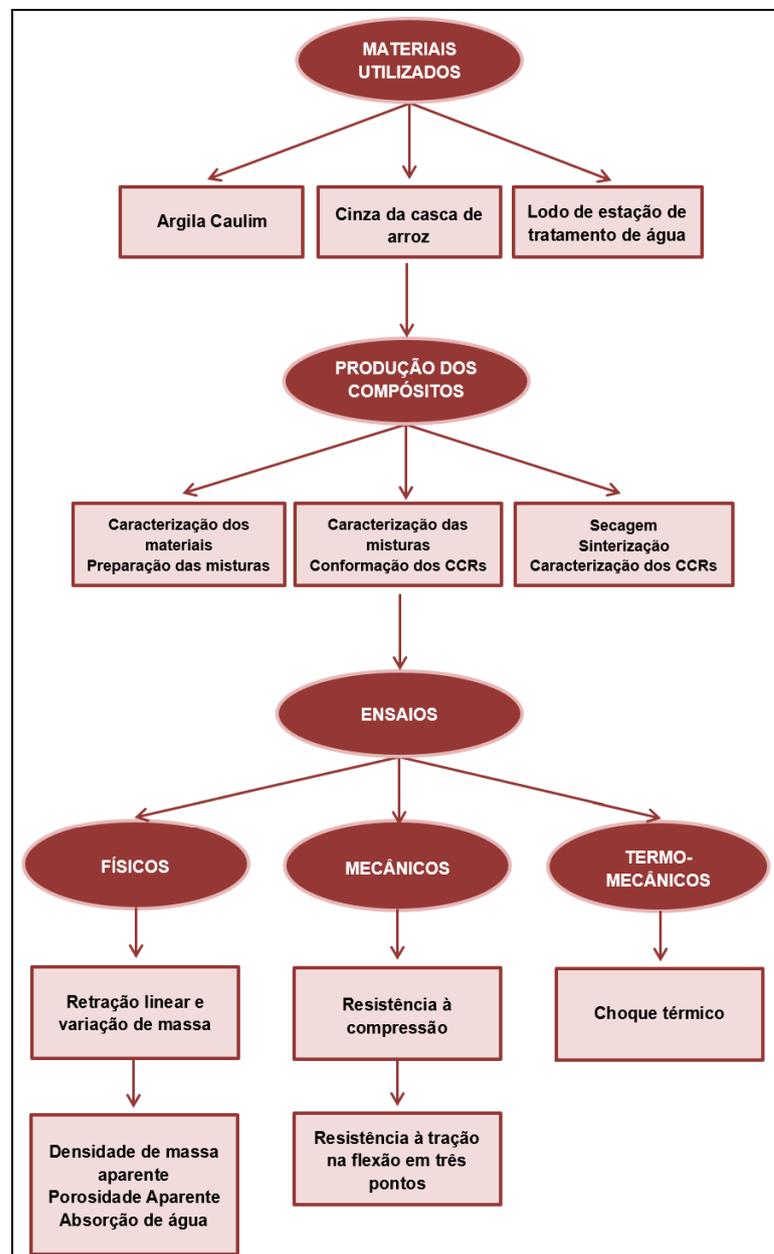
Diante do exposto, com intuito de produzir refratários com boas propriedades mecânicas e termomecânicas, de forma que seja uma opção viável nos âmbitos técnico, ambiental e econômico, optou-se por utilizar a cinza da casca e de arroz e o lodo de estação de tratamento de água em substituição a argila caulim para desenvolvimento dos compósitos cerâmicos refratários, buscando aliar e proporcionar uma destinação adequada aos resíduos sem comprometer a capacidade dos materiais refratários em sua utilização na indústria siderúrgica.

Além disso, destaca-se que ao realizar a busca em plataformas científicas por trabalhos correlatos à esta pesquisa, os estudos encontrados mais recentes e com maior afinidade com o objeto de estudo deste trabalho foram realizados por autores advindos Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, mostrando que a instituição e o programa são pioneiros em nível mundial em estudos de cerâmicas refratárias utilizando substituição de CCA, agregando também a hibridização através de outras substituições, como alumina calcinada, fibras de aço, microfibras de wollastonita e, agora também, na utilização de CCA juntamente com LETA em substituição à argila (CENCI *et al.*, 2019; NUNES, 2017; QUEVEDO *et al.*, 2021; QUEVEDO *et al.*, 2022; SANTOS, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2020; SOBROSA *et al.*, 2017; STOCHERO *et al.*, 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e metodologias aplicadas à pesquisa para a produção de cerâmicas refratárias à base de argila, com incorporação, em substituição em massa, 10% de cinza da casca de arroz (fixa) e 5, 10 e 15% de lodo de estação de tratamento de água. Foram abordadas as normas técnicas e trabalhos científicos que norteiam o estudo, bem como os métodos empregados para caracterizar as matérias primas, bem como, os compósitos cerâmicos refratários (CCRs) física, mecânica e termomecânica. A Figura 7 apresenta um fluxograma das etapas utilizadas para realização do procedimento experimental.

Figura 7. Fluxograma do programa experimental.



Fonte: autoria própria.

3.1 Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas para produzir os CCRs, bem como, suas composições químicas são mostradas nos itens 3.1.1 a 3.1.3.

3.1.1. Argila caulim (AC)

Como matéria-prima base para a fabricação dos compósitos cerâmicos utilizados neste estudo, a argila caulim (AC), Figura 8, foi doada pela empresa Helager Indústria e Comércio de Abrasivos Ltda., da cidade de Louveira/SP, com densidade (fornecida pela empresa) de 2,73 g/cm³.

O ensaio de fluorescência de raios X (FRX) foi realizado no Instituto Tecnológico da Unisinos, utilizando o espectrômetro de bancada Epsilon 1 marca PANalytical, para verificação da composição química da matéria-prima e perda ao fogo do material, conforme mostra a Tabela 2. Cabe destacar que a AC foi escolhida por pertencer a uma classe de argilas com pequena concentração de óxido de ferro em sua composição (2,25%), favorecendo a refratariedade do compósito, bem como, pelo seu baixo custo. A perda ao fogo encontrada para a AC foi de 7,60%.

Tabela 2. Composição química da argila caulim.

Argila Caulim	
Elemento	% em massa
Óxido de silício - SiO ₂	60,112
Óxido de alumínio - Al ₂ O ₃	27,169
Óxido de ferro (III) - Fe ₂ O ₃	2,253
Óxido de potássio - K ₂ O	1,690
Pentóxido de fósforo -P ₂ O ₅	0,462
Dióxido de titânio - TiO ₂	0,295
Cloro - Cl	0,193
Óxido de cálcio - CaO	0,101
Óxido de bário - BaO	0,037
Dióxido de zircônio -ZrO ₂	0,023
Dióxido de manganês - MnO	0,011

Fonte: autoria própria.

Figura 8. Argila caulim (AC).



Fonte: autoria própria.

3.1.2. Cinza da casca de arroz (CCA)

A cinza da casca de arroz (CCA) utilizada, Figura 9, é advinda de doação da empresa Sílica Verde do Arroz Ltda., grupo Pilecco Nobre, da cidade de Alegrete/RS, com densidade de $2,03 \text{ g/cm}^3$ (fornecida pela empresa). A CCA é obtida através da combustão da casca do arroz em leito fluidizado para geração de energia elétrica. Esse processo é realizado em temperatura controlada, o que propicia a extração da cinza com estrutura preeminente composta por sílica amorfa.

Através do ensaio de FRX (o mesmo mencionado no item 3.1.1), como mostra a Tabela 3, é possível observar a composição química da CCA, a qual possui 92,78% de concentração de SiO_2 , que atua como precursor no que tange a produção de CCRs sílico-aluminosos, intuito desta pesquisa. A perda ao fogo encontrada para CCA foi de 3,10%.

Figura 9. Cinza da casca de arroz (CCA).



Fonte: autoria própria.

Tabela 3. Composição química da cinza da casca de arroz.

Cinza da casca de arroz	
Elemento	% em massa
Óxido de silício - SiO ₂	92,777
Óxido de potássio - K ₂ O	1,888
Pentóxido de fósforo - P ₂ O ₅	0,704
Óxido de cálcio - CaO	0,673
Dióxido de manganês - MnO	0,380
Cloro - Cl	0,275
Óxido sulfúrico - SO ₃	0,091
Óxido de ferro - Fe ₂ O ₃	0,055
Óxido de európio (III) - Eu ₂ O ₃	0,036

Fonte: autoria própria.

O percentual de SiO₂ encontrado mostrou-se acima dos valores obtidos por Stochero (2015) e Nunes (2017) de 91,48%, por Silva (2019) de 89,06% e por Quevedo (2020) de 81,10%, os quais utilizaram CCA do mesmo fornecedor. Isso demonstra que a CCA utilizada neste trabalho foi queimada em temperatura controlada, pois de acordo com Ferro *et al.* (2007), quando a queima é realizada em condições controladas, no intervalo entre 400°C e 700°C, geram-se cinzas com elevado teor de SiO₂ no estado amorfo, a qual possui alta reatividade.

3.1.3 Lodo de estação de tratamento de água (LETA)

O lodo foi proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) do município de Caçapava do Sul, a qual, de acordo com Santos (2018), emprega o processo convencional de tratamento da água, sendo realizadas etapas de correção de pH, coagulação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. A correção do pH é obtida através da adição de cal hidratada e o coagulante utilizado é o sulfato de alumínio.

A partir dos processos de limpeza dos filtros e decantadores da ETA é gerado o lodo, dado que os filtros recebem limpeza diariamente e os decantadores a cada 30 dias. A destinação final do lodo na ETA de Caçapava do Sul é realizada por gravidade através de uma tubulação para uma unidade de desaguamento a céu aberto (SANTOS, 2018).

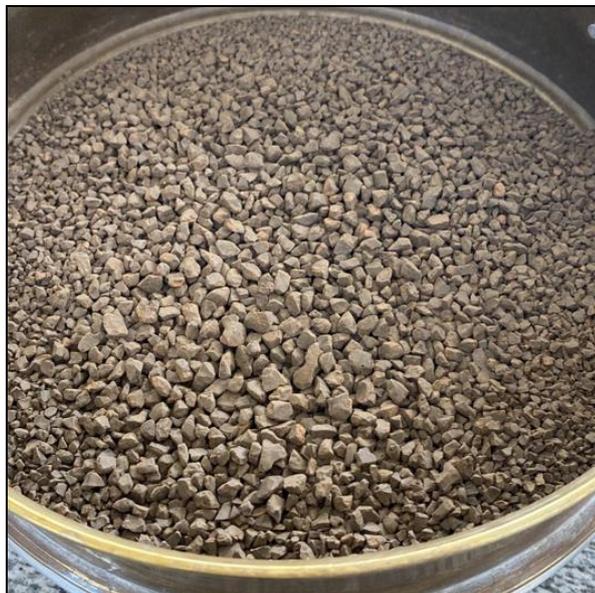
Todo LETA que foi utilizado na pesquisa foi coletado no mesmo dia e armazenado em sacos plásticos em local seco e protegido de umidade para que houvesse secagem ao ar. O estado do LETA após a coleta era de formação de conglomerados maiores, com granulometria grosseira, podendo ser comparado a pedregulho devido ao tamanho dos grãos ($>4,8\text{mm}$), os quais precisaram ser desagregados. Este processo foi feito manualmente utilizando almofariz e pilão como mostra a Figura 10. O procedimento foi repetido até o que lodo apresentasse tamanho passante na peneira 2,40mm, em que o LETA já demonstrava possibilidade para ser levado a secagem em estufa (Figura 11).

Figura 10. Destorroamento do lodo de estação de tratamento de água (LETA).



Fonte: autoria própria.

Figura 11. LETA passante na peneira 2,40 mm.



Fonte: autoria própria.

Para determinar o teor de umidade do LETA efetuou-se a secagem em estufa à 105°C em triplicata, utilizando-se cápsulas metálicas como recipiente e pesando a massa úmida de 50g de lodo inicialmente e a após 48h de secagem. Obteve-se um teor de umidade de 20,96% ($\pm 0,27$) (ABNT NBR 6457, 2016). Posteriormente, foi realizado o processo de calcinação do LETA em forno à 1000°C por 3h, visando a eliminação da matéria orgânica (PAIXÃO et al., 2008). O LETA foi dividido em três partes e pesado antes e após a calcinação.

Após a calcinação houve redução média de 35,43% ($\pm 1,25$) do peso. Ressalta-se a coloração marrom do LETA seco, Figura 12 (a), indicando a presença de matéria orgânica, e a cor avermelhada, Figura 12 (b), depois da calcinação indicando a sua eliminação.

Figura 12. (a) LETA seco à 105°C; (b) LETA calcinado à 1000°C.



Fonte: autoria própria.

Após a calcinação do LETA, realizou-se o peneiramento do material para posterior utilização na produção dos CCRs. Mesmo representando uma granulometria maior do que aquela obtida para a argila caulim, optou-se por utilizar nos compósitos todo o material passante na peneira 600 μ m (Figura 13), visando um melhor aproveitamento do material.

Para identificar a composição química do LETA o ensaio FRX (o mesmo mencionado no item 3.1.1) foi realizado e os resultados são mostrados na Tabela 4, obtendo-se perda ao fogo de 1,7%. Cabe destacar o teor de 41,08% de Al_2O_3 e de 30,92% de SiO_2 , os quais influenciam como precursores da obtenção de CCRs sílico-aluminosos.

Figura 13. LETA utilizado para produção dos CCRs.



Fonte: autoria própria.

Tabela 4. Composição química do lodo calcinado.

Lodo calcinado	
Elemento	% em massa
Óxido de alumínio - Al ₂ O ₃	41,075
Óxido de silício - SiO ₂	30,918
Óxido de ferro (III) - Fe ₂ O ₃	19,827
Pentóxido de fósforo - P ₂ O ₅	2,774
Óxido de potássio - K ₂ O	0,939
Óxido de cálcio - CaO	0,833
Dióxido de titânio - TiO ₂	0,487
Óxido sulfúrico - SO ₃	0,418
Dióxido de manganês - MnO	0,275
Óxido de zinco - ZnO	0,183
Cloro - Cl	0,151
Óxido de magnésio - MgO	0,149
Óxido de európio (III) - Eu ₂ O ₃	0,109
Óxido de bário - BaO	0,059
Dióxido de zircônio - ZrO ₂	0,032
Pentóxido de vanádio - V ₂ O ₅ ; Óxido de rubídio - Rb ₂ O Óxido de cobre (II) - CuO; Monóxido de chumbo - PbO Óxido de itérbio (III) - Yb ₂ O ₃ ; Óxido de estrôncio - SrO	≤ 0,015

Fonte: autoria própria.

3.2 Moldagem dos corpos de prova

As composições escolhidas para fabricação dos CCRs, o processo de preparação das misturas, conformação dos corpos de prova (CPs), secagem e sinterização são apresentados, respectivamente, nos itens 3.2.1 a 3.1.5.

3.2.1 Composições

Foram estudadas cinco composições de cerâmicas refratárias. A formulação de referência foi realizada utilizando 100% de argila caulim.

A porcentagem de 10% de substituição de argila por CCA foi definida com base na pesquisa realizada por Sobrosa *et al.* (2017), na qual os autores apontam melhora nas propriedades mecânicas das cerâmicas, sem reduzir a resistência destas ao choque térmico, dado que esta também é uma propriedade relevante para materiais cerâmicos refratários, pois estão suscetíveis a bruscas variações de temperatura. Assim, para esta pesquisa fixou-se o valor de substituição em 10% da massa de AC para CCA.

A variação dos teores de LETA utilizada nas composições foi de 5, 10 e 15%, em massa, sendo definida baseando-se no estudo realizado por Petterle (2018), o qual obteve boas propriedades mecânicas utilizando 10% de LETA e 20% de sílica de casca de arroz como substituição parcial à argila na produção de placas cerâmicas (não-refratárias). A Tabela 5 mostra a descrição das composições e as nomenclaturas utilizadas para cada uma delas.

Tabela 5. Nomenclaturas e descrição da composição dos compósitos cerâmicos refratários.

Nomenclatura das composições	Descrição das porcentagens
100AC	100% argila caulim
10CCA	90% argila caulim e 10% cinza da casca de arroz
10CCA5LETA	85% argila caulim, 10% cinza da casca de arroz e 5% lodo de estação de tratamento de água
10CCA10LETA	80% argila caulim, 10% cinza da casca de arroz e 10% lodo de estação de tratamento de água
10CCA15LETA	75% argila caulim, 10% cinza da casca de arroz e 15% lodo de estação de tratamento de água

Fonte: autoria própria

3.2.2 Preparação das misturas

Para a moldagem dos compósitos todas as matérias-primas foram previamente secas em estufa por um período de 24 horas a temperatura de 105 °C, a fim de evitar a influência da umidade no teor de água da mistura.

Anteriormente à preparação das misturas foi verificado o teor de umidade ótimo, de maneira experimental, com base em inspeções visuais, sendo utilizada a formulação 100AC para este teste. Em seguida, realizou-se a conformação do corpo de prova (CP), visando validar a porcentagem de água utilizada. O teor de água escolhido foi de 7% (em massa), visto que foi obtida uma mistura com boa trabalhabilidade e uniformidade e após a conformação o corpo de prova apresentou-se íntegro e sem arestas vivas.

Definido o teor de umidade, as misturas para cada composição foram realizadas manualmente por aproximadamente cinco minutos, após a adição de água, até completa uniformização da massa cerâmica. A Figura 14 apresenta o processo de preparação dos CCRs.

Figura 14. Preparação dos CCRs.

(a) mistura das matérias-primas; (b) matérias-primas homogêneas; (c) adição da porcentagem de água e mistura; (d) massa cerâmica uniformizada após completa homogeneização.



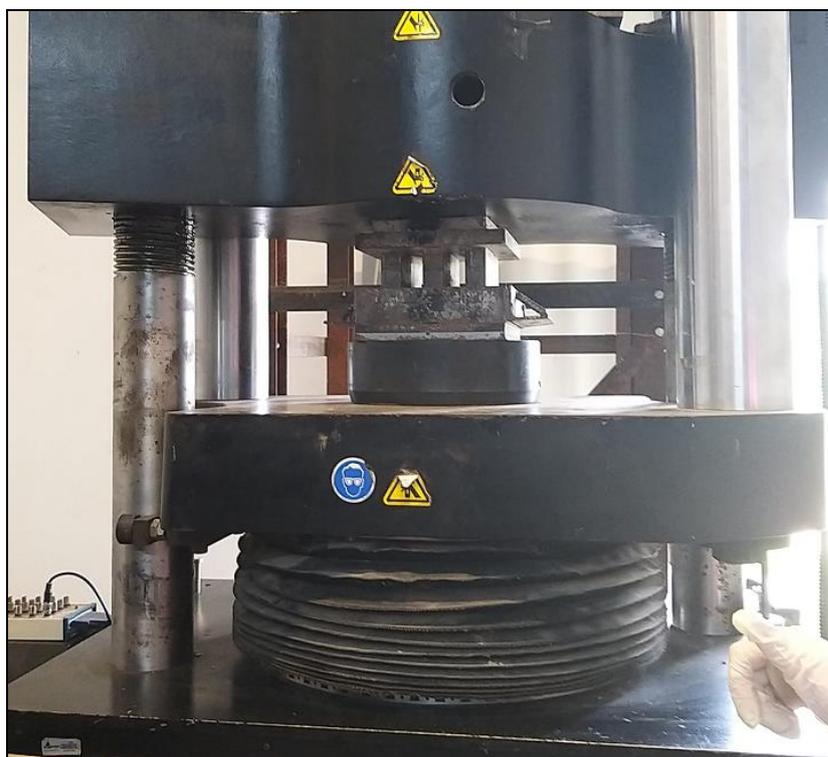
Fonte: autoria própria.

Primeiramente utilizou-se somente as matérias-primas (Figura 14a) e, quando estes mostravam-se homogêneos (Figura 14b), foi adicionada a porcentagem em massa de água (Figura 14c). Após esta adição as composições foram misturadas novamente manualmente, por aproximadamente cinco minutos até completa uniformização da massa cerâmica (Figura 14d). A escolha por misturar manualmente deu-se através de testes prévios em que, ao misturar-se em misturador mecânico, obteve-se a formação de grânulos maiores os quais não desmanchavam e, com isso, não era possível obter uma completa homogeneização e uniformização da massa cerâmica.

3.2.3 Conformação

A conformação dos corpos de prova (CPs) foi efetuada na máquina de ensaios universais, com capacidade de carga de 1500 kN, marca Instron, modelo HVL 5545 (Figura 15), a qual encontra-se no Laboratório de Engenharia Civil da Unipampa – Campus Alegrete.

Figura 15. Máquina de ensaios universais marca Instron.



Fonte: autoria própria.

Ao todo foram conformados 50CPs, 10 CPs para cada uma das composições propostas, sendo que estes foram divididos conforme segue: 2 CPs que foram posteriormente cortados em CPs de menor tamanho e utilizados para ensaio de compressão, 4 CPs para

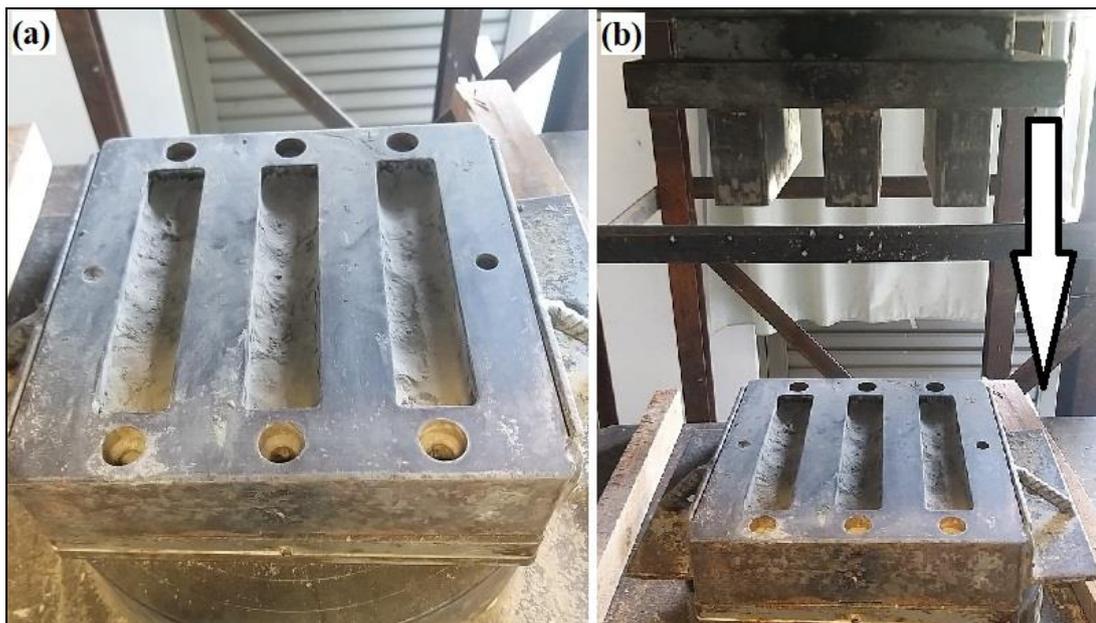
ensaio de tração na flexão em três pontos e, os 4 CPs restantes, primeiramente foram utilizados para execução dos ensaios físicos e, como estes não prejudicam a integridade dos espécimes, foram posteriormente utilizados para realização do ensaio de choque térmico.

A pressão escolhida para conformação dos compósitos foi de 42,5 MPa, com velocidade de 2mm/min, pois, de acordo com estudos prévios realizados no trabalho de Quevedo (2020), esta foi a que forneceu melhores propriedades termomecânicas às cerâmicas refratárias.

Os CPs foram moldados em geometria prismática, em molde de aço do tipo macho-fêmea, com capacidade para 3 CPs por conformação. Na Figura 16a são mostradas as misturas colocadas nos moldes tipo fêmea, antes da conformação, já na Figura 16b pode-se observar o processo de aplicação da carga conformação.

Figura 16. Conformação dos CPs.

(a) molde fêmea preenchido com a massa cerâmica; (b) aplicação da carga de conformação.



Fonte: autoria própria.

Posterior a etapa de conformação faz-se necessário a extração dos CPs. Com auxílio de duas ripas em madeira, suspende-se o molde fêmea em suas laterais e, a seguir, o molde macho é movimentado junto ao travessão para cima. Para manter a integridade dos CPs foi colocado um pano visando amortecer o contato quando estes se desprendem do molde, conforme apresenta a Figura 17. Todos os CPs foram verificados quanto a integridade e ausência de cantos vivos.

Figura 17. CPs extraídos após conformação.



Fonte: autoria própria.

A Figura 18 mostra a aparência final destes após a conformação, os quais possuem dimensões de aproximadamente 150 x 30 x 20 mm, sendo que estas são reduzidas após os CPs passarem pelo processo de secagem e, principalmente, sinterização.

Figura 18. CPs após conformação.



Fonte: autoria própria.

3.2.4 Secagem

Em sequência à etapa de conformação, os CPs foram identificados conforme a composição e numerados, tomando-se nota do peso e medidas de cada um deles. Para o processo de secagem optou-se por uma secagem sequencial, para que ocorresse a eliminação

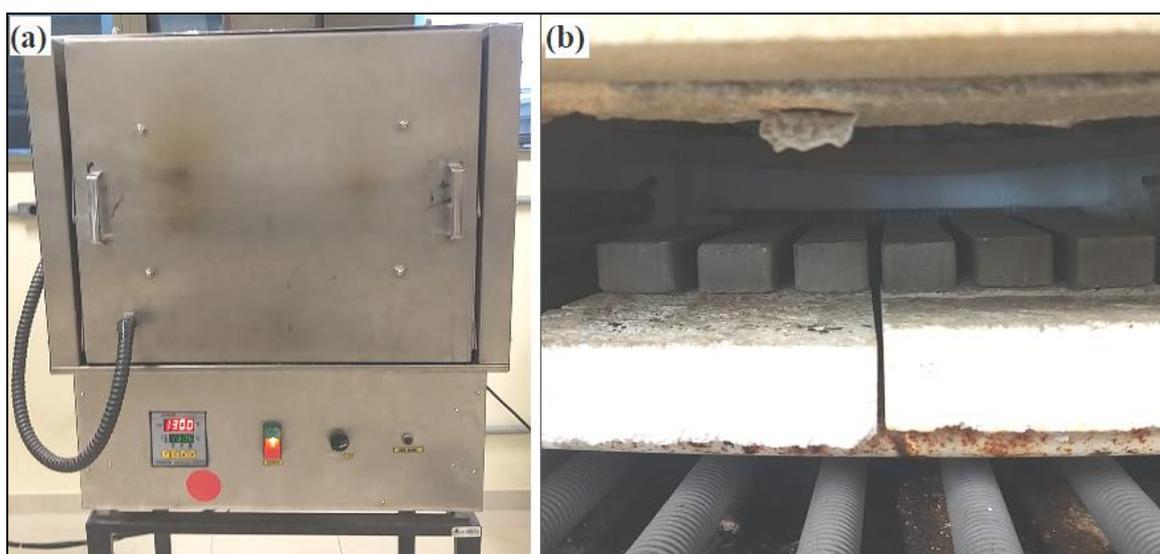
da umidade de forma lenta e gradual em estufa com temperatura controlada, minimizando desta forma a possibilidade de prejudicar a integridade dos espécimes.

Com base em trabalho prévio de Nieswald e Tier (2020), optou-se por realizar a secagem em quatro patamares em estufa, nas temperaturas de 25°C, 35°C, 50°C e 105°C por 24 horas em cada patamar, sendo que a cada uma delas os CPs foram pesados e medidos com auxílio de balança de precisão e paquímetro digital, respectivamente, para verificar a influência de cada temperatura na eliminação de umidade.

3.2.5 Sinterização

O processo de sinterização foi realizado em forno de queima rápida, tipo mufla, marca Inti, modelo FQR 1300/3 (Figura 19a), com capacidade de aquecimento de até 1350°C, constante no Laboratório de Engenharia Mecânica da Unipampa – Campus Alegrete. Os CPs foram alocados dentro do forno sobre tijolos refratários e igualmente espaçados no interior do equipamento (Figura 19b), para que houvesse adequada sinterização e com intuito de minimizar a possibilidade de empenamentos. Devido a capacidade do forno os CPs que ainda não estavam sendo sinterizados permaneceram em estufa à temperatura de 60°C até a execução da etapa de sinterização.

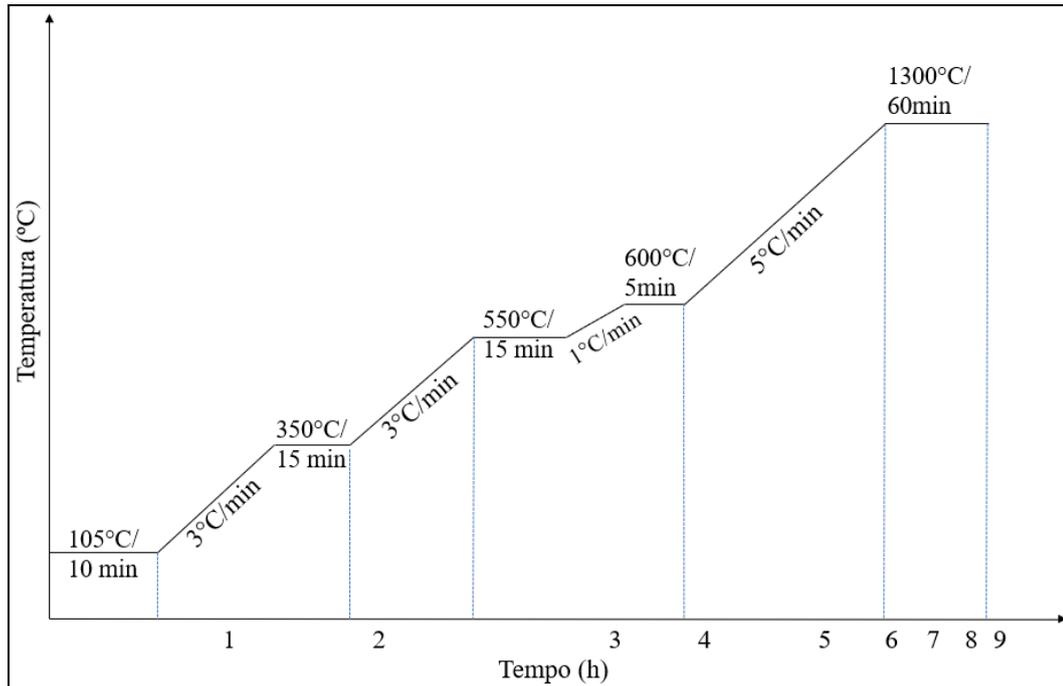
Figura 19. (a) forno tipo mufla; (b) posicionamento dos CPs dentro do forno.



Fonte: autoria própria.

A Figura 20 apresenta a cinética de aquecimento (rampa/patamar) utilizada para sinterização dos CPs.

Figura 20. Cinética de aquecimento (rampa/patamar) para sinterização.



Fonte: Adaptado de Ibañes e Sandoval (1996).

Iniciou-se com uma taxa de aquecimento de 3°C/min até atingir 105°C com permanência de 10min, para eliminação de qualquer umidade superficial restante; após, manteve-se a taxa de aquecimento até chegar à temperatura de 350°C permanecendo por 15min, para eliminação da umidade estrutural e decorrido este tempo até alcançar à temperatura de 550°C, continuando neste por mais 15min, a fim de eliminar os gases originários da combustão e reações químicas dos materiais.

Posteriormente, a taxa de temperatura foi diminuída para 1°C/min até chegar a 650°C com permanência de 5min, pois de acordo com Zauberas e Riella (2001) à temperatura de 573 °C acontece um aumento de volume, em virtude da transformação do quartzo α em quartzo β , provocando tensões internas na peça. Por fim, a taxa de temperatura foi alterada para 5°C/min até atingir 1300°C, mantendo-se neste patamar por 60min. O resfriamento aconteceu de forma natural, dentro do forno, a partir do seu desligamento.

3.3 Análise das matérias-primas e CCRs

O ensaio de granulometria, para avaliação do tamanho de partículas das matérias-primas, é apresentado no item 3.3.1. Já o item 3.3.2 apresenta sobre a realização dos ensaios de difração de raios X para identificação das fases presentes antes e após a sinterização dos CCRs.

3.3.1 Granulometria das matérias-primas

Os ensaios de granulometria para as matérias-primas, argila caulim, cinza da casca do arroz e lodo de estação de tratamento de água, foram efetuados em analisador de tamanho de partícula de dispersão a laser, utilizando água como dispersante. O equipamento encontra-se no Laboratório de Nanobiotecnologia da Unipampa – Campus Uruguaiana, modelo Mastersizer 2000, marca Malvern. As matérias-primas AC e CCA foram enviadas, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento prévio. Já para o caso do LETA, foi enviado para análise o material calcinado passante na peneira 600 μ m, do modo em que fora usado na fabricação dos compósitos cerâmicos.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

O método de difração de raios X (DRX) foi aplicado com intuito de avaliar a mineralogia dos materiais empregados e dos CCRs fabricados antes e após a sinterização. Para tal, foi utilizado o difratômetro θ - 2θ , Rigaku, modelo Ultima IV, com geometria Bragg Brentano, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1541$ nm), operando a 40 kV e 20 mA, o qual está localizado no Laboratório de Física da Unipampa – Campus Bagé. A identificação das fases foi realizada através do software X-pert Highscore e do banco de dados ICSD.

A fim de viabilizar a obtenção do pó, para que fosse possível realizar o ensaio DRX, os CCRs já sinterizados foram moídos em almofariz e acondicionados em sacos plásticos identificados em amostras tanto em relação às composições utilizadas, quanto em antes e após a sinterização.

3.4 Ensaio dos CPs

Os CPs foram avaliados a partir de ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos. No que concerne aos ensaios físicos verificou-se a retração linear de queima (RLQ) e variação de massa (VM) de acordo com os procedimentos utilizados por Sobrosa (2014) e Stochero (2015), densidade de massa aparente (DMA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) seguindo orientações da NBR 16661 (ABNT, 2017).

A análise do comportamento mecânica foi feita através de ensaios de compressão e tração na flexão em três pontos, conforme as normas NBR 10059-2 (ABNT, 2014) e NBR 5014 (ABNT, 2012). A avaliação termomecânica se deu através da realização de ensaio de choque térmico, consoante à NBR 13202 (ABNT, 2015).

3.4.1 Ensaios Físicos

A seguir serão apresentados os procedimentos e equações utilizadas para determinar as propriedades físicas de retração linear de queima, variação de massa (no período de secagem e após a sinterização), densidade de massa aparente, porosidade aparente e absorção de água dos CPs após a sinterização.

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

Através das equações 01 e 02, respectivamente, determinou-se a retração linear após a queima e a variação massa para o período de secagem e também após a sinterização. O procedimento foi análogo ao utilizado por Sobrosa (2014), realizando as medições com auxílio de paquímetro digital e verificação da massa em balança com precisão de 0,01 g.

$$RLQ = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100 \quad \text{Equação 01}$$

Em que:

RLQ – Retração linear de queima (%);

C_o – Comprimento inicial do CP (mm);

C_f – Comprimento final do CP (mm).

$$VM = \left(\frac{M_o - M_f}{M_o} \right) \times 100 \quad \text{Equação 02}$$

Em que:

VM – Variação de massa (%);

M_o – Massa inicial (g);

M_f – Massa final (g).

Densidade de Massa Aparente (DMA)

A partir da relação entre a massa seca do corpo de prova (CP) pelo volume aparente (Eq. 03), que representa o volume do material sólido adicionado ao volume dos poros abertos e fechados, determinou-se a densidade de massa aparente, conforme a Eq. 04.

$$V_a = \left(\frac{M_u - M_i}{m_{liq}} \right) \quad \text{Equação 03}$$

$$DMA = \left(\frac{M_s}{V_a} \right) \times 100 \quad \text{Equação 04}$$

Em que:

DMA – Densidade de massa aparente (g/cm^3);

M_s – Massa seca do CP (g);

V_a – Volume aparente (cm^3);

M_u – Massa saturada do CP (g);

M_i – Massa imersa do CP (g).

Porosidade Aparente (PA)

Definida pelo quociente do volume de poros abertos do CP pelo volume aparente (Eq. 03), a porosidade aparente foi calculada através da Eq. 05.

$$PA = \left(\frac{M_u - M_s}{m_{liq} \times V_a} \right) \times 100 \quad \text{Equação 05}$$

Em que:

PA – Porosidade aparente (%);

M_u – Massa saturada do CP (g);

M_s – Massa seca do CP (g);

m_{liq} – Massa específica do líquido saturante (g/cm^3);

V_a – Volume aparente (cm^3).

Absorção de Água (AA)

Consiste no quociente entre água absorvida pelo CP após a queima em relação à massa do CP seco e é determinada através da Eq. 06.

$$AA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad \text{Equação 06}$$

Em que:

AA – Absorção de água (%);

M_u – Massa saturada do CP (g);

M_s – Massa seca do CP (g).

A execução dos ensaios físicos de densidade de massa aparente (DMA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) pode ser visualizada na Figura 21, os quais seguiram as orientações da norma NBR 16661 (ABNT, 2017), utilizando estufa para eliminação da umidade dos CPs, bomba de vácuo, dessecador, béquer e balança de precisão de 0,01g e balança hidrostática.

Figura 21. Equipamentos utilizados para ensaios de DMA, PA e AA.



Fonte: autoria própria.

3.4.2 Ensaios Mecânicos

Para avaliar as propriedades mecânicas foram realizados os ensaios de compressão e tração na flexão em três pontos. A descrição dos métodos de ensaio e as equações utilizadas para determinar as resistências à compressão e à tração na flexão são apresentados abaixo.

Resistência à Compressão

A partir da geometria prismática sinterizada, os CPs para ensaio de resistência à compressão foram cortados com auxílio de uma cortadora linear de precisão IsoMet 4000, marca Buehler (Figura 22), com velocidade da lâmina de 2500 rpm, marcando-se 25mm em

relação ao seu comprimento, mantendo as demais dimensões de largura e altura obtidas após a sinterização (Figura 23).

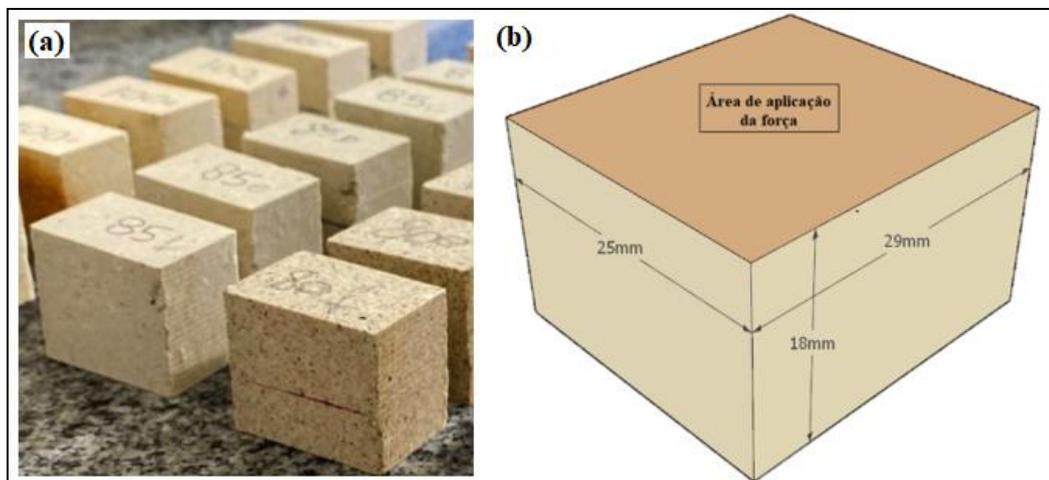
Dessa forma, a partir dos 2 CPs (por composição) que foram destinados para o ensaio de compressão, obtiveram-se 6 CPs com as dimensões pertinentes ao ensaio. Para manter a integridade dos CPs foi colocado um pano visando amortecer o contato quando o corte fosse finalizado.

Figura 22. CP sendo cortado com auxílio da cortadora linear de precisão IsoMet 4000.



Fonte: autoria própria.

Figura 23. a) CPs para ensaio de resistência à compressão e (b) dimensões dos CPs.



Fonte: autoria própria

O ensaio de resistência à compressão foi realizado nos CPs em temperatura ambiente conforme instruções da norma NBR 10059-2 (ABNT, 2014) utilizando a máquina de ensaios mecânicos prensa EMIC (Figura 24), com velocidade de deslocamento do travessão de 0,2mm/min, localizada no Laboratório de Engenharia Civil da Unipampa – Campus Alegrete.

Figura 24. Execução do ensaio de resistência à compressão.



Fonte: autoria própria.

Embora os CPs apresentem mínimas irregularidades, anteriormente aos ensaios de compressão, os CPs tiveram as faces que entram em contato com a máquina regularizadas através de lixamento com lixa grão 320, objetivando uniformizar a distribuição de tensões aplicadas durante o ensaio. Ademais, foram utilizadas folhas placas de teflon, uma para cada uma das faces de contato, a fim de diminuir o atrito entre os pratos metálicos da máquina e os espécimes. A Equação 07 denota como a resistência à compressão dos espécimes foi determinada.

$$RCTA = \left(\frac{F_{m\acute{a}x}}{A_o} \right)$$

Equação 07

Em que:

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

$F_{m\acute{a}x}$ – Carga máxima registrada (N);

A_o – Área inicial da seção transversal do espécime (mm²).

Resistência à Tração na Flexão em Três Pontos

Para execução do ensaio de resistência à tração na flexão foram seguidas as orientações da NBR 5014 (ABNT, 2012). No ponto de aplicação da carga, a superfície superior do CP é submetida a um estado de compressão, enquanto a superfície inferior está sob tração. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Mecânica Aplicada na Unipampa – Campus Alegrete, utilizando-se uma máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, com capacidade de carga de 5 kN, com velocidade ensaio de 0,15 mm/minuto (Figura 25). A distância entre os apoios utilizada foi de 100mm. A resistência à tração na flexão em temperatura ambiente foi calculada através da Equação 08.

$$RFTA = \frac{3PL}{2ah^2}$$

Equação 08

Em que:

$RFTA$ – Resistência à tração na flexão em temperatura ambiente (MPa);

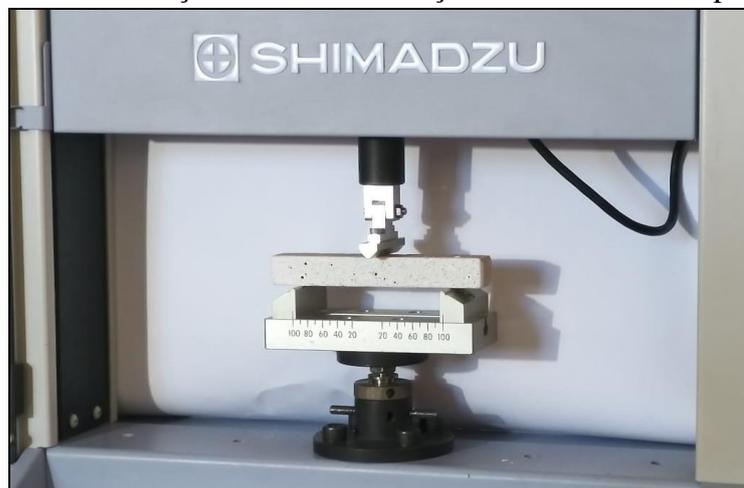
P – Carga atingida no momento da ruptura (N);

L – Distância entre os apoios (mm);

a – Largura do CP (mm);

h – Altura do CP (mm).

Figura 25. Execução do ensaio de tração na flexão em três pontos.



Fonte: autoria própria.

3.4.3 Ensaio Termomecânico

O ensaio de choque térmico foi efetuado a fim de verificar a capacidade termomecânica dos CPs. A seguir, são apresentados o procedimento utilizado para sua realização, bem como, as equações para determinar a resistência ao choque térmico.

Resistência ao Choque Térmico

Os ensaios de choque térmico seguiram as orientações da NBR 13202 (ABNT, 2015), alterando-se a temperatura de aquecimento de 1200°C para 500°C, pois de acordo com Quevedo *et al.* (2021) a temperatura de 1200°C sugerida pela norma mostra-se muito severa e a partir dos resultados obtidos pelos autores verificou-se que esta foi eficaz para comparar a resistência ao choque térmico dos refratários avaliados. Ressalta-se que foram utilizados 4 CPs de cada composição para realização avaliação quanto à resistência ao choque térmico.

Os CPs foram aquecidos em forno mufla até a temperatura de 500°C, onde permaneceram por 30 min quando foram imediatamente resfriados em água agitada à temperatura ambiente, por 5 min. Após o resfriamento, os CPs foram mantidos ao ar livre por 10min e posteriormente levados novamente a mufla para um novo ciclo. O ensaio de cada CP foi interrompido quando este chegou à ruptura.

A metodologia usual para análise de resistência ao choque térmico leva em consideração a sobrevivência do material após a formação da primeira trinca, sendo calculada pelo quociente entre o número do ciclo em que surge a primeira trinca (determinado por inspeção visual) e o número de ciclos em que ocorre a ruptura total do CP. No entanto, esta metodologia não aponta corretamente o desempenho do material frente a sua capacidade total até a ruptura, visto que corpos de prova com desempenhos diferentes podem apresentar os mesmos índices com base neste cálculo (SOBROSA *et al.*, 2017; STOCHERO *et al.*, 2017).

Desse modo, nesta pesquisa os CPs foram avaliados ao choque térmico com base no número de ciclos de aquecimento/resfriamento necessários para ocasionar a ruptura total de cada um dos CPs. Assim, a resistência ao choque térmico (RCT) é diretamente proporcional a quantidade de ciclos até a ruptura. Ademais, além do número de ciclos de aquecimento/resfriamento resistidos por cada uma das amostras, também foram coletadas informações como o ciclo em que surgiu a primeira trinca (por inspeção visual) e o modo de fratura apresentado após o ensaio.

A Figura 26 apresenta a execução do ensaio de choque de choque térmico, mostrando os CPs sendo retirados do forno (Figura 26a) e o tanque com água agitada utilizado para resfriamento (Figura 26b).

Figura 26. Execução do ensaio de choque térmico:
(a) CPs sendo retirados do forno e (b) tanque com água agitada.



Fonte: autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a caracterização das matérias-primas e compósitos cerâmicos refratários (CCRs) antes e após a sinterização, bem como as propriedades obtidas através de ensaios físicos, mecânicos e termomecânicos realizados nos corpos de prova (CPs) fabricados.

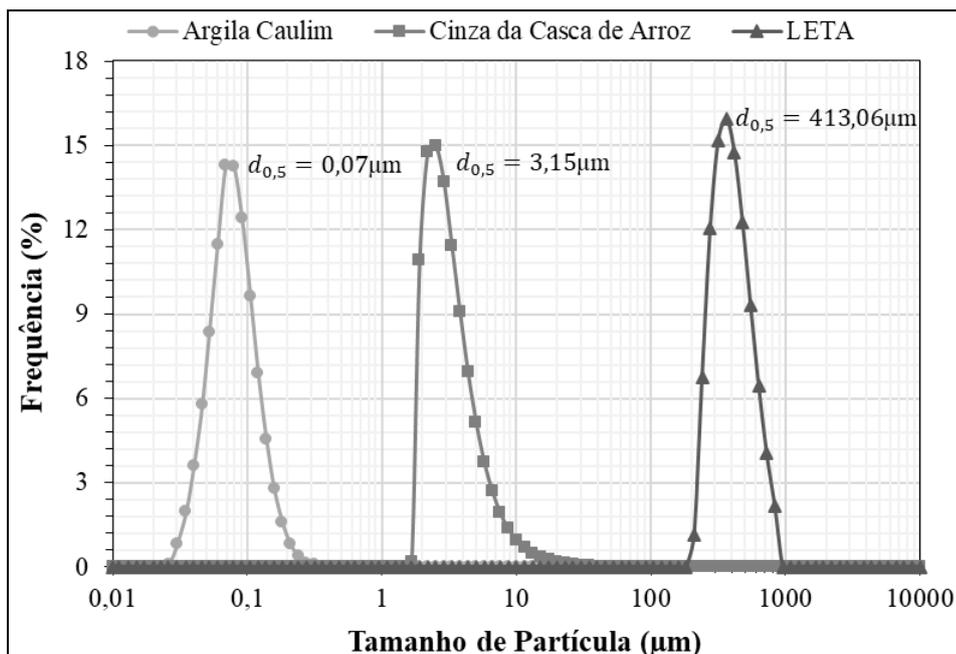
4.1 Análises das matérias-primas e CCRs

Os itens 4.1.1 e 4.1.2 referem-se, respectivamente, a análise da distribuição granulométrica das matérias-primas utilizadas e verificação das fases cristalinas presentes nos compósitos antes e após a sinterização através do ensaio de difração de raios X.

4.1.1 Granulometria das matérias-primas

A Figura 27 apresenta a granulometria da argila caulim (AC), cinza da casca de arroz (CCA) e lodo de estação de tratamento de água (LETA), mostrando a distribuição do tamanho de partículas e seus diâmetros médios ($d_{0,5}$). A Tabela 6 traz ainda os valores para os diâmetros mínimos ($d_{0,1}$), diâmetros máximos ($d_{0,9}$) e a área superficial específica (ASE) para matérias-primas supracitadas.

Figura 27. Distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas.



Fonte: autoria própria.

De acordo com a ABNT, a AC pode ser classificada como argila, pois possui diâmetros que variam até 2 μm e a CCA como silte, com diâmetros compreendidos entre 2 μm e 60 μm . Para o LETA, seus diâmetros mínimo e médio são caracterizados como areia média, pois variam entre 200 μm e 600 μm , já o diâmetro máximo configura areia grossa, pois está entre 600 μm e 2000 μm .

Tabela 6. Tamanhos de partículas e área superficial específica.

Tamanho de partículas (μm)	Matérias-primas		
	AC	CCA	LETA
$d_{0,1}$	0,044	2,166	283,362
$d_{0,5}$	0,072	3,155	413,061
$d_{0,9}$	0,121	6,377	663,260
ASE	57,600	0,490	0,0122

Fonte: autoria própria.

Percebe-se que a AC tem partículas menores do que a CCA. Por sua vez, o LETA possui diâmetro médio mais de 100 vezes maior que a CCA, evidenciando a escolha da utilização do LETA que foi passante na peneira 600 μm e, ainda assim, foi encontrado diâmetro máximo maior. É importante ressaltar que a área superficial aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, fato que pode ser comprovado na comparação entre ASEs encontradas.

Olhero *et al.* (2004) apontam ser benéfico o uso de combinações de tamanhos diferentes de partículas, relacionando-os ao controle de contração, densidade e homogeneidade da microestrutura de cerâmicas antes e após a sinterização.

Para um melhor aproveitamento do LETA, optou-se em utilizar todo o material passante na peneira 600 μm e além disso, nota-se que, comparativamente à granulometria da AC, a CCA possui granulometria mais grossa. Assim, segundo Sobrosa (2014), cerâmicas mais densas e com maior resistência mecânica podem ser produzidos se uma granulometria adequada for ajustada, permitindo que haja um melhor empacotamento das partículas, ou seja, que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente.

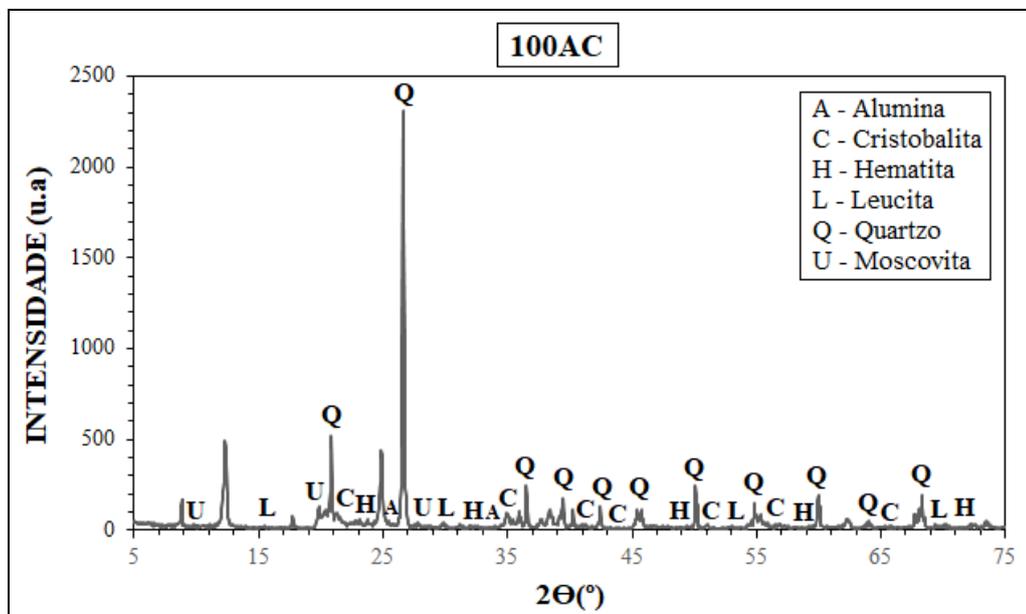
4.1.2 Difração de raios X (DRX)

A análise dos difratogramas foi realizada para cada uma das composições antes e após a sinterização à 1300 °C, visando verificar as transformações de fases.

As Figuras 28 a 32 apresentam, respectivamente, os difratogramas das cinco formulações utilizadas, antes da etapa de sinterização, sendo os compostos encontrados: quartzo (SiO_2), código de referência 01-078-1253; cristobalita (SiO_2), código de referência 01-076-0934; leucita ($\text{K(AlSi}_2\text{O}_6)$), código de referência 01-076-2298; moscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$), código de referência 00-046-0741; alumina (Al_2O_3), código de referência 00-031-0026; hematita (Fe_2O_3), código de referência 01-073-0603; e silicato de alumínio ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$), código de referência 00-025-0021.

Os compostos encontrados para a composição referência (100AC), usando apenas argila caulim (AC), convergem com os elementos encontrados através da análise de fluorescência de raios X (FRX), Tabela 2, tais como: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O . Os picos de quartzo e também de cristobalita presentes na Figura 28 evidenciam a elevada proporção em massa de SiO_2 na AC (60,11%).

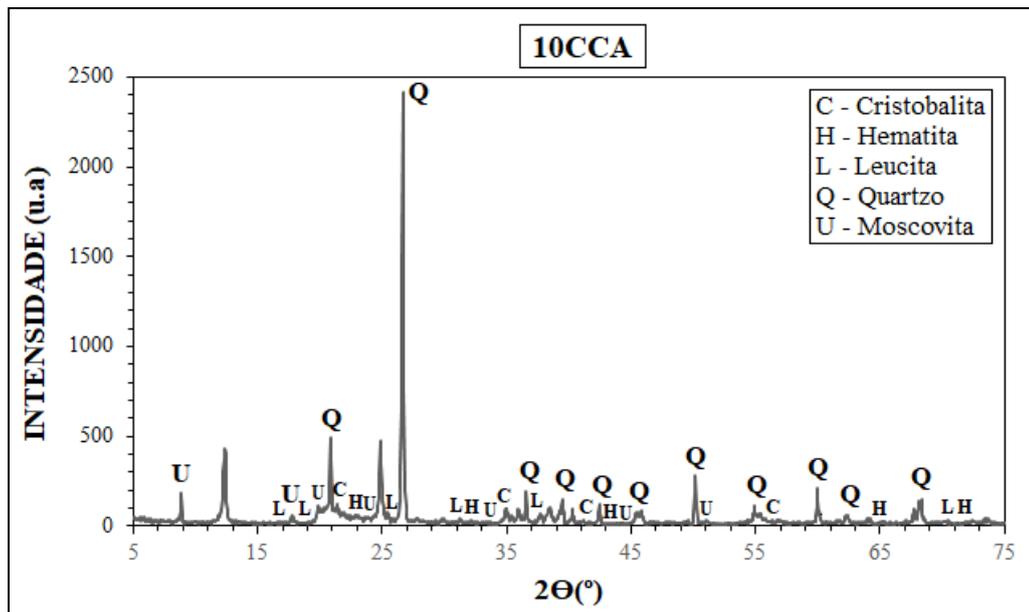
Figura 28. Difratograma composição 100AC antes da sinterização.



Fonte: autoria própria.

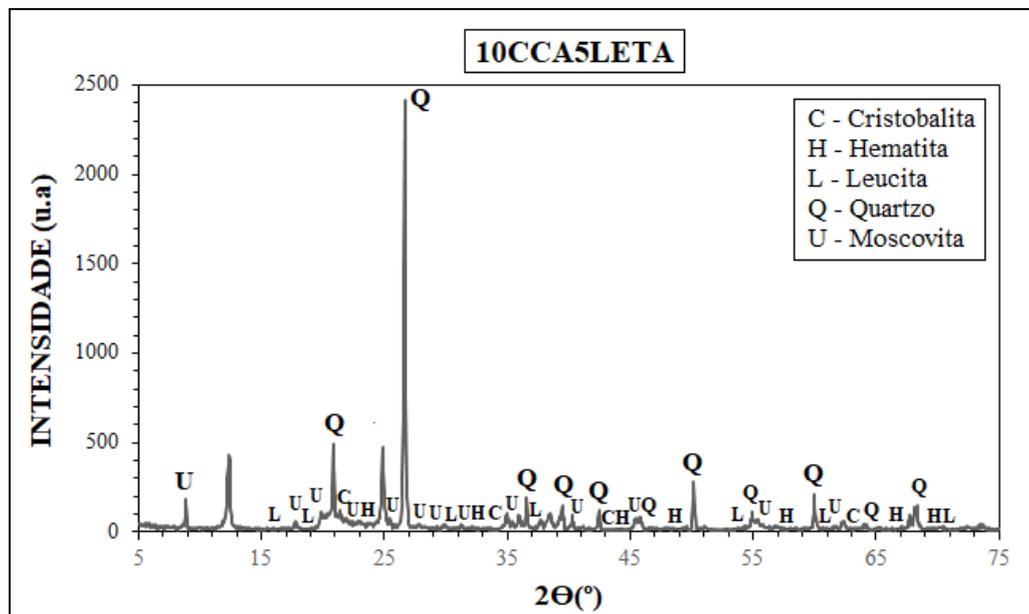
A composição 10CCA (Figura 29) também apresenta a presença de picos de quartzo e cristobalita, corroborando com a análise de FRX que mostrou um teor de SiO_2 de 92,78% para a CCA.

Figura 29. Difratograma composição 10CCA antes da sinterização.



Fonte: autoria própria.

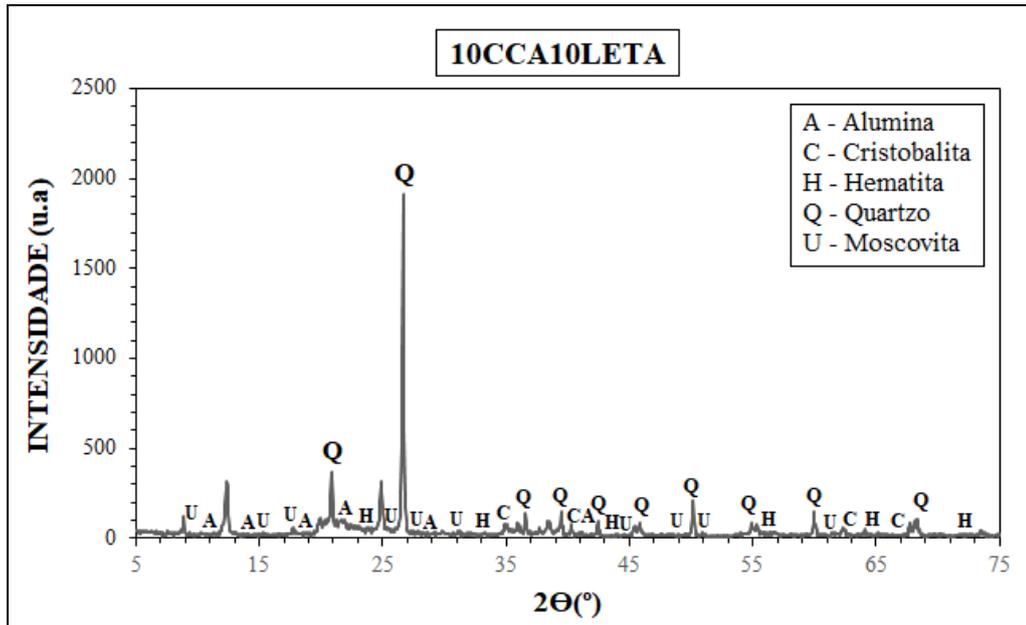
Figura 30. Difratograma composição 10CCA5LETA antes da sinterização.



Fonte: autoria própria.

A adição do LETA em porcentagem de 5% de substituição a AC, junto com a CCA (Figura 30), manteve basicamente os mesmos compostos já encontrados sem alteração na intensidade do pico de quartzo à $2\theta=27^\circ$.

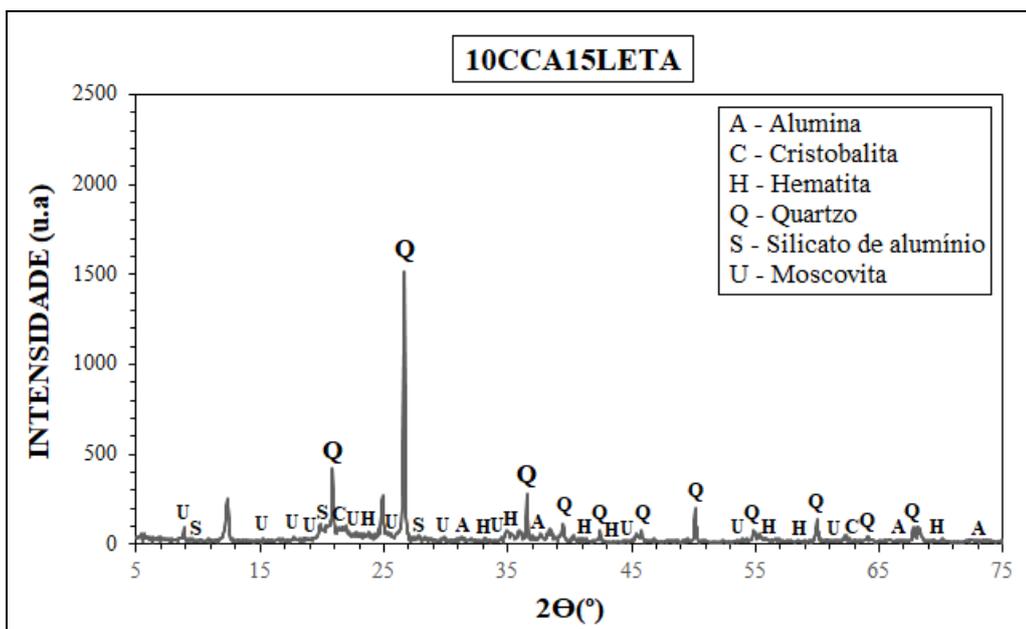
Figura 31. Difratoograma composição 10CCA10LETA antes da sinterização.



Fonte: autoria própria.

Quando se aumentou a porcentagem de LETA para 10% (Figura 31), ocorreu a diminuição da intensidade do pico de quartzo à $2\theta=27^\circ$. Percebe-se também o aparecimento de alguns picos de alumina, mostrando correlação com a composição do material, visto que o LETA possui 41,08% de Al_2O_3 . Além disso, mesmo que o LETA apresente 19,83% de Fe_2O_3 , foi possível uma substituição de 10% sem o aumento do aparecimento dos picos de hematita.

Figura 32. Difratoograma composição 10CCA15LETA antes da sinterização.



Fonte: autoria própria.

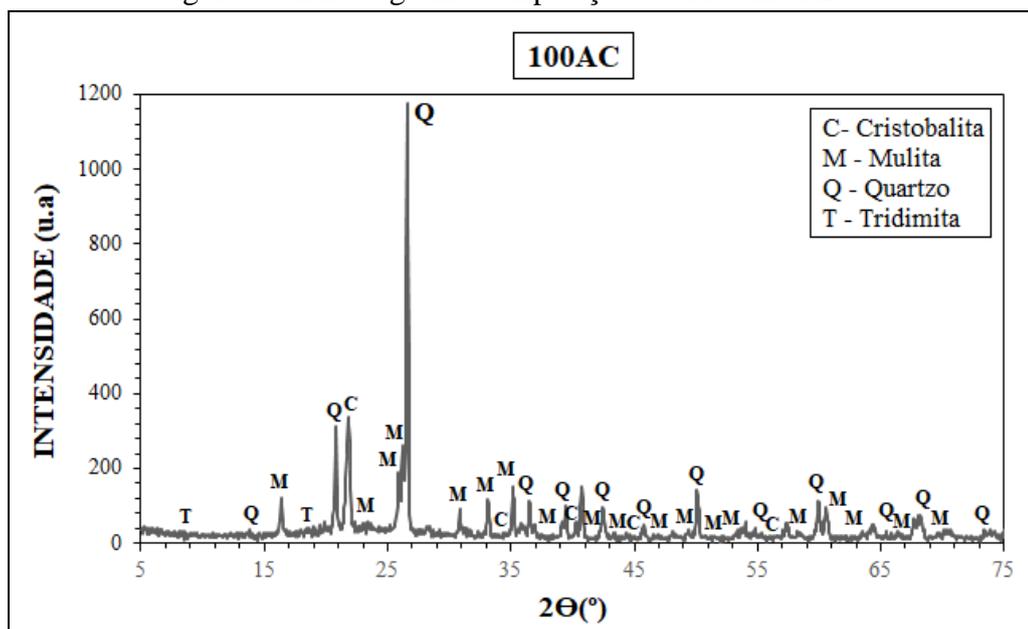
Para a mistura 10CCA15LETA (Figura 32), destaca-se a diminuição da intensidade do pico de quartzo à $2\theta=27^\circ$ quando comparado as demais misturas. Ademais, em todas as composições houve picos de moscovita, podendo ser correlacionado com a presença de elementos como potássio, alumínio, oxigênio, assim como o silício.

As Figuras 33 a 37 apresentam os difratogramas para as composições após a sinterização à temperatura de 1300°C . Foram identificadas as fases: quartzo (SiO_2), código de referência 01-078-1252; mulita ($\text{Al}_2(\text{Al}_{2,8}\text{Si}_{1,2})\text{O}_{9,6}$), código de referência 01-079-1275; cristobalita (SiO_2), código de referência 00-027-0605; tridimita (SiO_2), código de referência 00-016-0152; e sillimanite (Al_2SiO_5), código de referência 00-001-0627.

A presença de quartzo em todas formulações indica que o tempo e/ou temperatura utilizados para sinterização não promoveram a total transformação dessa fase. Picos de tridimita, fase cristalina polimórfica de alta temperatura do quartzo, também foram encontrados em todas as composições.

Observa-se na Figura 33 que, mesmo para mistura 100AC, já houve a formação de mulita e cristobalita e redução da intensidade do pico de quartzo à $2\theta=27^\circ$ após a sinterização, indicando que ocorreu dissolução na fase líquida. Conforme o diagrama $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, Figura 6, na faixa de temperatura de 1300°C ocorre o aparecimento de cristobalita e mulita. Ressalta-se que para a composição 100AC, a única fonte de SiO_2 e Al_2O_3 é a da própria argila, fato que favoreceu a mulitização (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

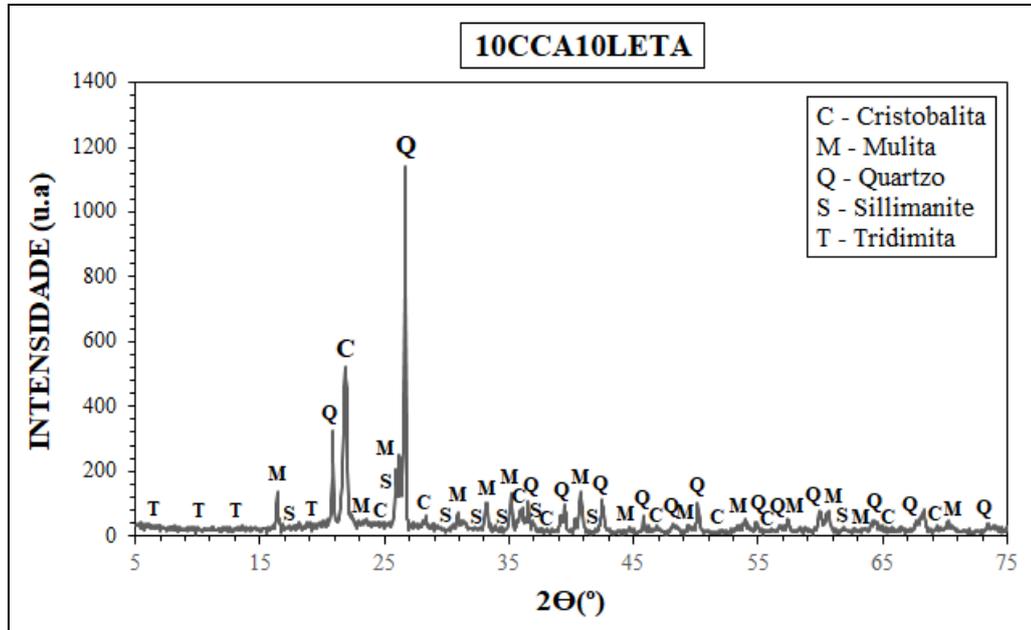
Figura 33. Difratoograma composição 100AC sinterizada.



Fonte: autoria própria.

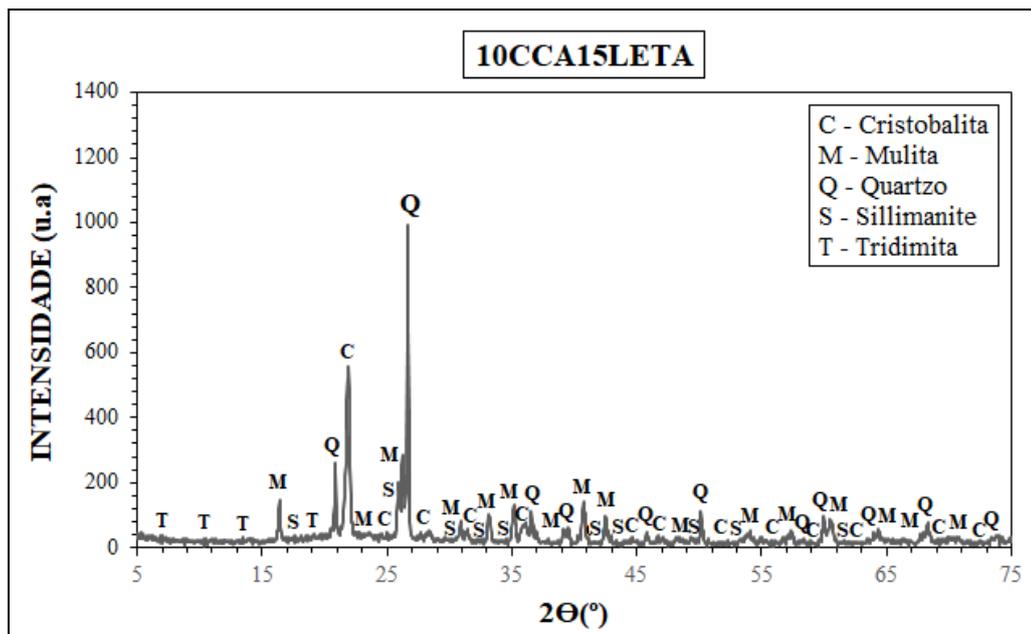
Ao adicionar o LETA na fração de 5% à mistura com 10% de CCA (Figura 35), nota-se um acréscimo na intensidade do pico de quartzo à $2\theta=27^\circ$, mantendo-se o aparecimento picos de mulita e cristobalita.

Figura 36. Difratoograma composição 10CCA10LETA sinterizada.



Fonte: autoria própria.

Figura 37. Difratoograma composição 10CCA15LETA sinterizada.



Fonte: autoria própria.

Ao aumentar o incremento de LETA para 10% (Figura 36), mistura 10CCA10LETA, a intensidade do pico de quartzo à $2\theta=27^\circ$, voltou ao patamar similar da mistura 10CCA, mantendo-se ainda a ocorrência de picos de cristobalita e mulita. Quando se utilizou 15% de LETA, composição 10CCA15LETA (Figura 37), percebe-se que ocorreu a menor intensidade no pico de quartzo à $2\theta=27^\circ$ quando comparada às demais composições utilizadas.

As baixas intensidades observadas para os picos de mulita e cristobalita, após a sinterização, foram mantidas para todas as composições estudadas. Ainda, observando-se os difratogramas após a sinterização, percebe-se que o pico de cristobalita à $2\theta=22^\circ$ para 100AC tem intensidade muito próxima do pico de quartzo à $2\theta=21^\circ$. No entanto, ao se analisar a composição 10CCA nota-se o aumento da intensidade deste mesmo pico de cristobalita enquanto a intensidade do pico de quartzo imediatamente ao lado foi mantida. O mesmo fenômeno também corre as cerâmicas 10CCA5LETA e 10CCA10LETA. Já para a composição 10CCA15LETA a intensidade do mesmo pico de quartzo supracitado diminui.

Segundo Magliano e Pandolfelli (2010), a precipitação de cristobalita é uma forma de alcançar a estequiometria da mulita de forma mais ágil, por intermédio da diminuição dos íons excedentes de sílica, isto é, para que a esta ocorra é preciso ter um excesso de sílica.

De modo geral houve redução dos picos de quartzo após a sinterização, fato que também foi observado por Nunes (2017) e Quevedo (2020). Medeiros *et al.* (2016), por sua vez, explicam que o quartzo sofre a dissolução pelo mecanismo de fase líquida (rica em sílica), para formação das novas fases químicas, mulita e cristobalita. A formação da mulita ocorre devido à reação entre a SiO_2 e a Al_2O_3 , a fim de atingir a estequiometria da fase.

Os picos de cristobalita indicam que a temperatura de sinterização utilizada (1300°C) foi suficiente para a formação de fase líquida em todas as composições. No entanto, não houve alumina suficiente para ocorrer a reação e, por consequência, a formação de mais fase mulita, resultando, portanto, nos picos de cristobalita. Esse tipo de comportamento é comum em baixas temperaturas de sinterização e também foi observado por Magliano e Pandolfelli (2010), Penteado (2015), Nunes (2017) e Quevedo (2020).

Os resultados obtidos por Magliano e Pandolfelli (2010) demonstram que em baixas temperaturas a formação da mulita ocorre em pequenas quantidades, sendo predominante a formação de cristobalita. A mulitização em larga escala ocorre em temperaturas superiores a 1450°C . No entanto, a temperatura em que ocorre a mulitização ainda está relacionada com a estequiometria entre a proporção $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, podendo esta modificar de um material para outro, variando, assim, também a temperatura de obtenção da mulita.

4.2 Análise das propriedades dos CPs

Nos itens 4.2.1 a 4.2.3 são avaliadas as propriedades físicas, propriedades mecânicas e comportamento termomecânico dos CPs obtidos a partir dos ensaios descritos na seção 3.4.

4.2.1 Propriedades Físicas

Os resultados referentes à variação de massa durante a secagem, retração linear de queima e variação de massa após a queima, densidade de massa aparente, porosidade aparente e absorção de água dos CPs são apresentados abaixo.

Variação de massa durante a secagem

Para uma eliminação lenta e gradual da umidade, após a conformação, os CPs foram levados para secagem em estufa em quatro patamares, 25°C, 35°C, 50°C e 105°C por 24 horas em cada patamar. A variação de massa durante o processo de secagem foi aferida, a fim de avaliar a influência de cada temperatura na eliminação de umidade antes da sinterização. Os resultados são apresentados na Tabela 7, sendo constituídos pela média entre 10 CPs moldados para cada composição.

Tabela 7. Médias e desvios-padrão para variação de massa durante a secagem em estufa.

Composições/ Temperatura	Variações de Massa - VM (%)				
	100AC	10CCA	10CCA 5LETA	10CCA 10LETA	10CCA 15LETA
25 °C	4,160 (±0,819)	4,755 (±0,639)	4,445 (±0,380)	4,360 (±0,220)	4,015 (±0,177)
35 °C	0,596 (±0,187)	0,711 (±0,081)	1,304 (±0,439)	1,725 (±0,256)	1,458 (±0,169)
50 °C	0,096 (±0,051)	0,151 (±0,072)	0,102 (±0,064)	0,138 (±0,049)	0,150 (±0,043)
105 °C	0,108 (±0,038)	0,078 (±0,029)	0,102 (±0,075)	0,204 (±0,065)	0,156 (±0,050)

Fonte: autoria própria.

A temperatura de 25 °C mostrou-se como a que mais ocorre eliminação de umidade para todas as composições, dada a variação de massa encontrada. Para esta mesma

temperatura percebe-se que as composições com maiores teores de substituição apresentam menor desvio-padrão, indicando um aumento na uniformidade da eliminação de água.

Na temperatura de 35 °C, as misturas 100AC e 10CCA, apresentaram as menores variações de massa. A variação de massa nas temperaturas de 50 °C e 105 °C foi similar para a composição 100AC enquanto a composição 10CCA eliminou mais umidade à 50 °C do que à 105 °C. As misturas supracitadas demonstraram menor variação de massa do que aquelas contendo LETA.

Para as composições 10CCA5LETA e 10CCA15LETA obteve-se variações de massa próximas tanto à 50 °C quanto à 105 °C, ocorrendo assim eliminação similar de umidade em ambas as temperaturas. Já para a composição 10CCA10LETA à 105 °C houve maior eliminação de umidade quando compara a temperatura de 50 °C.

Assim, constata-se que a temperatura de 25 °C foi a que resultou em maior variação de massa e, conseqüentemente, eliminação de umidade. As demais temperaturas contribuíram para que o restante da eliminação de umidade ocorresse de forma gradativa, sem prejudicar a integridade dos espécimes. Ademais, não foram observadas variações expressivas de retração linear durante a secagem em estufa.

Retração linear de queima e variação de massa

A Tabela 8 e Figura 38 apresentam a média para retração linear de queima (RLQ) e variação de massa (VM) após a sinterização à 1300 °C para 10 CPs de cada composição.

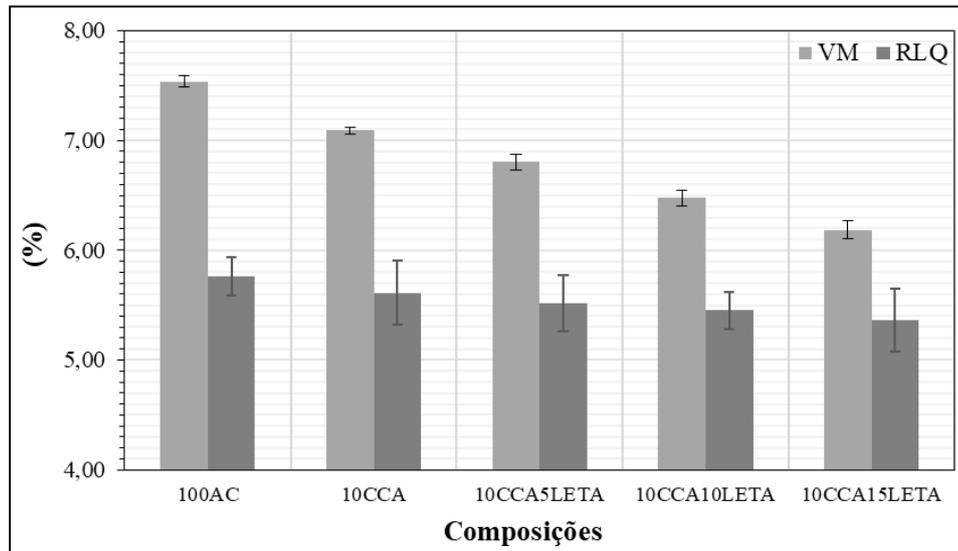
Tabela 8. Médias, desvios-padrão e coeficientes de variação para RLQ e VM.

Composições	Retração Linear de Queima		Variação de Massa Pós-Queima	
	RLQ (%)	Coef. de Variação (%)	VM (%)	Coef. de Variação (%)
100AC	5,762 (±0,172)	2,989	7,538 (±0,050)	0,657
10CCA	5,613 (±0,295)	5,255	7,089 (±0,027)	0,385
10CCA5LETA	5,516 (±0,255)	4,628	6,804 (±0,073)	1,072
10CCA10LETA	5,451 (±0,171)	3,144	6,476 (±0,075)	1,152
10CCA15LETA	5,361 (±0,289)	5,388	6,187 (±0,083)	1,339

Fonte: autoria própria.

A formulação 100AC foi a que apresentou maior variação de massa (VM). Este fato pode ser explicado pelo elevado valor de perda ao fogo da AC (7,60%). Savazzini-Reis, Della-Sagrillo e Valenzuela Díaz (2016) apontam que a VM na AC está associada à desidroxilação dos argilominerais (caulinita) e à oxidação de matéria orgânica.

Figura 38. Resultados médios para RLQ e VM.



Fonte: autoria própria.

Com as adições de CCA e LETA nota-se que houve redução em relação à VM, fato que pode ser explicado pelo surgimento das novas fases após a sinterização, com destaque para a mulita e a sillimanite, fases mais densas do que as demais fases presentes (Tabela 9).

Tabela 9. Densidade de massa (g/m^3) das fases presentes nos compósitos.

Quartzo (SiO_2)	Cristobalita (SiO_2)	Tridimita (SiO_2)	Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	Sillimanite (Al_2SiO_5)
2,65	2,32 – 2,36	2,25 – 2,28	3,16 – 3,22	3,23 – 3,24

Fonte: LEME, 2017; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008.

Observou-se uma tendência de diminuição da retração linear de queima (RLQ) à medida que se acrescentou a substituição de LETA em comparação às composições 100AC e 10CCA. Essa diminuição pode estar associada com a lenta dissolução e taxa de difusão do alumínio (MA *et al.*, 2019). Ressalta-se que todos os coeficientes de variação, no que tange à RLQ, mantiveram-se bem abaixo de 6% e quanto à VM não ultrapassaram 1,5%, sendo, dessa forma, considerados baixos, apontando um conjunto de dados homogêneo (GOMES, 1985).

Densidade de Massa Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água

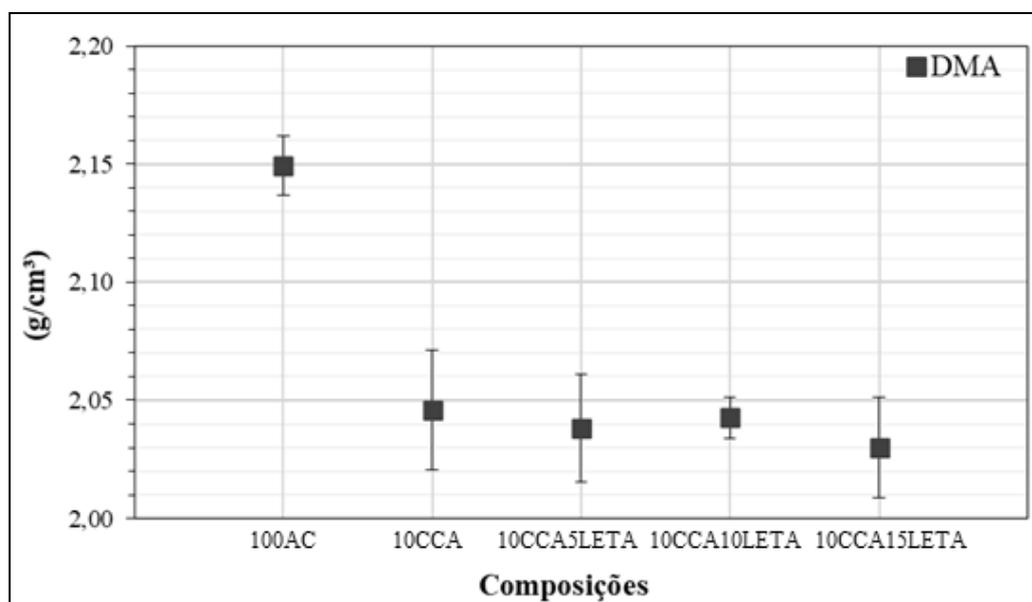
A Tabela 10 apresenta os resultados referentes à densidade de massa aparente (DMA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA). Observa-se que os coeficientes de variação para DMA e PA estão abaixo dos 7% e para AA abaixo de 14%, sendo considerados baixo e médio, respectivamente, de acordo com a classificação de Gomes (1985). Com intuito de facilitar a visualização dos dados obtidos, geraram-se os gráficos constantes nas Figuras 39 e 40.

Tabela 10. Resultados ensaios físicos.

Composições	DMA (g/cm ³)	Coef. de Variação (%)	PA (%)	Coef. de Variação (%)	AA (%)	Coef. de Variação (%)
100AC	2,149 (±0,012)	0,584	13,834 (±0,718)	5,193	6,438 (±0,372)	5,773
10CCA	2,046 (±0,025)	1,230	16,448 (±1,144)	6,956	4,875 (±0,657)	13,485
10CCA5LETA	2,038 (±0,022)	1,112	15,991 (±0,962)	6,015	5,473 (±0,550)	10,047
10CCA10LETA	2,04 (±0,008)	0,429	14,799 (±0,207)	1,397	7,245 (±0,130)	1,794
10CCA15LETA	2,030 (±0,021)	1,057	14,894 (±1,025)	6,884	7,341 (±0,587)	7,996

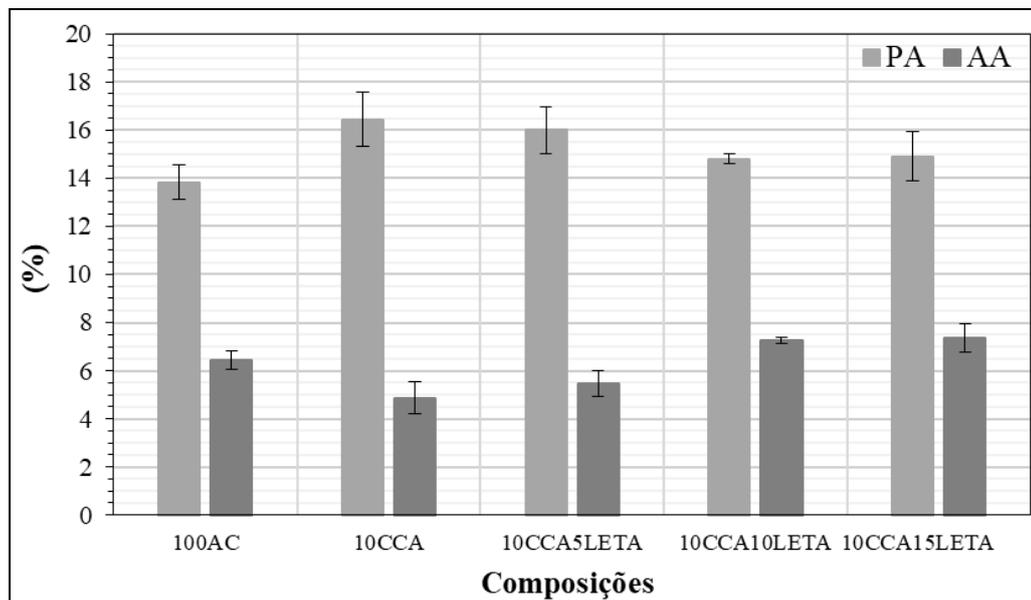
Fonte: autoria própria.

Figura 39. Resultados de DMA.



Fonte: autoria própria.

Figura 40. Resultados PA e AA.



Fonte: autoria própria.

Ao analisar os resultados obtidos para DMA nota-se que a variação entre as composições foi pequena, uma vez que para o cálculo considera-se apenas a massa seca e o volume da parte sólida do CP, desconsiderando-se a porosidade do material.

A substituição de 10% de CCA (10CCA) resultou em uma redução de 4,8% na DMA em relação à composição 100AC, comportamento similar ao encontrado por Quevedo (2020) para mesma porcentagem de substituição de AC por CCA.

Tal fato pode estar correlacionado com a maior quantidade de quartzo na cerâmica, principalmente, pela formação de picos de maior intensidade de cristobalita (Figura 34), fase de menor densidade que a mulita (Tabela 9).

Para as composições usando LETA, a DMA mostrou pequena variação (0,5%) ao comparar as três composições entre si. Contudo, a composição 10CCA10LETA demonstrou menor desvio padrão e coeficiente de variação entre elas e até mesmo quando comparada à referência, 100AC. Ao compararmos as composições usando LETA com a 100AC, há redução de 5% na DMA.

Analisando a Figura 40, observa-se que a mistura 10CCA apresentou diminuição da AA em relação à 100AC. Conforme o LETA foi adicionado às misturas, aumentando a sua porcentagem, ocorreu acréscimo progressivo da AA comparado com a 10CCA.

A mistura 10CCA apresentou aumento de cerca de 16% para a PA em relação à 100AC. Para as misturas usando LETA também foi verificado aumento da PA. No entanto, observou-se uma diminuição da mesma ao se comparar com a composição 10CCA. Assim, percebe-se que houve aumento da PA para todas as composições quando comparadas à referência.

Segundo Ma et al., (2019), em temperaturas entre 1100 e 1450 °C, a porosidade aumenta com o aumento da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 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.

A PA pode influenciar diretamente nas propriedades finais do material, dado que, um material mais poroso, conseqüentemente menos denso, apresenta um desempenho mecânico inferior (CALLISTER, 2008).

Entre as composições utilizando substituições a composição 10CCA10LETA foi a que apresentou menor PA (14,80%) seguida da composição 10CCA15LETA (14,89%). Este resultado pode estar relacionado ao efeito da adição de CCA e LETA com quantidade suficiente de SiO_2 para que, quando ocorresse a sinterização, a sílica presente na mistura em forma de quartzo inicie a formação de fase líquida. Assim, uma parte reage com Al_2O_3 presente na mistura (advinda da AC e LETA) formando a fase mulita, e outra parte transforma-se em cristobalita e penetra nos poros existentes, fechando-os e isolando-os dos poros vizinhos, enquanto o restante continua na forma de quartzo (NUNES, 2017).

Ao se aumentar a quantidade de LETA para 15% de substituição (10CCA15LETA) há um incremento de 0,6% na PA quando comparada à 10CCA10LETA. Tal fato pode estar associado ao aumento do percentual de alumina (proveniente da composição química do LETA), que é um óxido refratário, tendendo a formar menor fase líquida durante a sinterização e, conseqüentemente, exibir maior porosidade (NUNES, 2017).

Nos resultados obtidos por Petterle (2018) ao fabricar placas cerâmicas a base com argila caulim e substituição de 20% de sílica da casca de arroz (SCA) e 10% de LETA, também se verificou cerca de 6,3% de diminuição da PA em relação a referência usando apenas AC. Ainda, para mistura usando substituição de 20% de SCA e 20% de LETA houve um acréscimo em torno de 15,1% na PA em relação a referência usando 100% de AC, corroborando ao encontrado nesta pesquisa.

Ademais, 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

aplicações específicas na indústria (AMERICAN FOUNDRY SOCIETY, 1994). Assim, pode-se verificar que todas as formulações dos compósitos cerâmicos se encontram dentro deste intervalo.

4.2.2 Propriedades Mecânicas

A seguir são apresentados os resultados referentes às propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de resistência à compressão e resistência à tração na flexão em três pontos nos CPs.

Resistência à compressão

A Tabela 11 apresenta os resultados de resistência à compressão em temperatura ambiente (RCTA) para cada uma das composições avaliadas. Para melhor visualização, gerou-se o gráfico com as médias e desvios-padrão, como mostra a Figura 41.

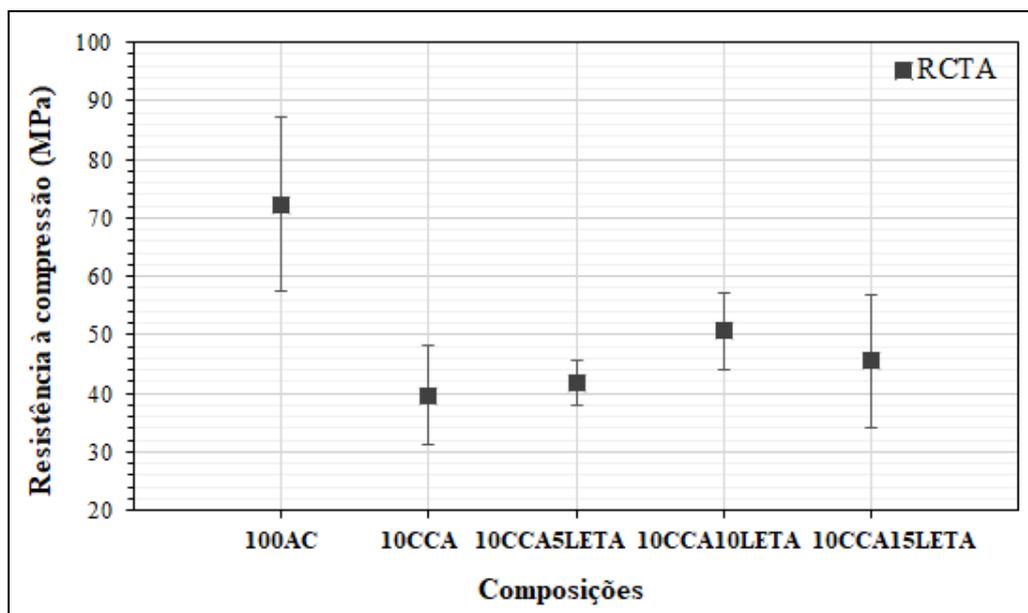
Observa-se que foram ensaiados seis CPs para cada composição, todavia, optou-se por retirar, em cada composição, os dois ensaios que demonstraram maior variabilidade. Assim, a média foi constituída por quatro CPs em cada composição.

Tabela 11. Resultados de RCTA.

Composições	Médias		Coef. de Variação (%)
	F _{máx} (N)	RCTA (MPa)	
100AC	51408,000	72,360 (±14,827)	20,491
10CCA	28339,250	39,717 (±8,469)	21,324
10CCA5LETA	29835,500	41,886 (±3,856)	9,207
10CCA10LETA	36134,000	50,699 (±6,560)	12,939
10CCA15LETA	32465,000	45,622 (±11,362)	24,905

Fonte: autoria própria.

Figura 41. Resultados médios de RCTA.



Fonte: autoria própria.

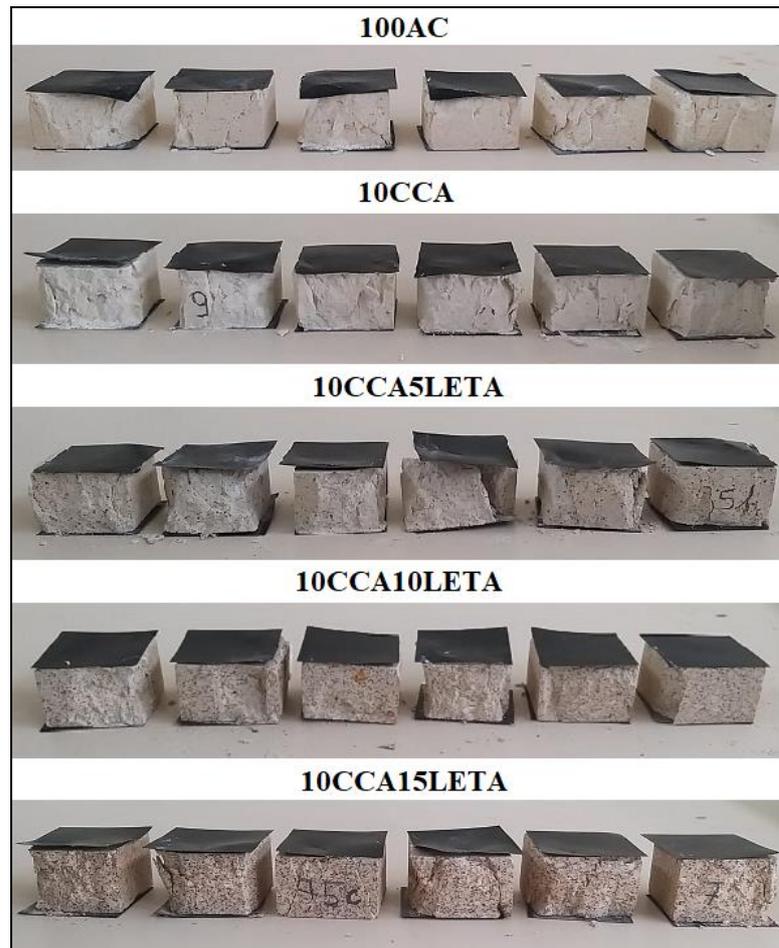
Ao observar a Tabela 11 nota-se que os coeficientes de variação podem ser considerados altos para as formulações 100AC, 10CCA e 10CCA15LETA, médio para a 10CCA10LETA e baixo para 10CCA5LETA, de acordo com Gomes (1985).

A maior RCTA encontrada foi para a composição referência 100AC (72,36 MPa). A composição 10CCA, foi a que apresentou menor valor de RCTA (39,72 MPa), com decréscimo de cerca de 45% em relação à 100AC.

Ao se adicionar 5% de LETA, nota-se que houve um pequeno acréscimo comparado à 10CCA. Já a composição 10CCA10LETA foi a que, dentre as composições com substituição, demonstrou melhor comportamento mecânico à compressão (50,70 MPa), embora ainda cerca de 30% menor do que a composição 100AC. Já a composição 10CCA15LETA apresentou diminuição em torno de 10% para RCTA em comparação à 10CCA10LETA.

A Figura 42 mostra o modo de ruptura das CPs à compressão uniaxial, podendo-se observar a ruptura frágil e, em alguns casos, o aparecimento de trincas macroscópicas e a desagregação das partes dos CPs após a realização do ensaio.

Figura 42. Corpos de prova após ensaio de compressão.



Fonte: autoria própria.

Resistência à tração na flexão em três pontos

A Tabela 12 apresenta os resultados para resistência à tração na flexão em três pontos os quais, para facilitar a visualização também são mostrados na Figura 43.

Foram ensaiados quatro CPs para cada composição. Todavia, optou-se por retirar o ensaio que demonstrou maior variabilidade. Assim, a média foi constituída por três CPs em cada composição. Cabe destaque que os coeficientes de variação encontrados estão abaixo de 5%, estando na faixa de baixa variabilidade (GOMES, 1985).

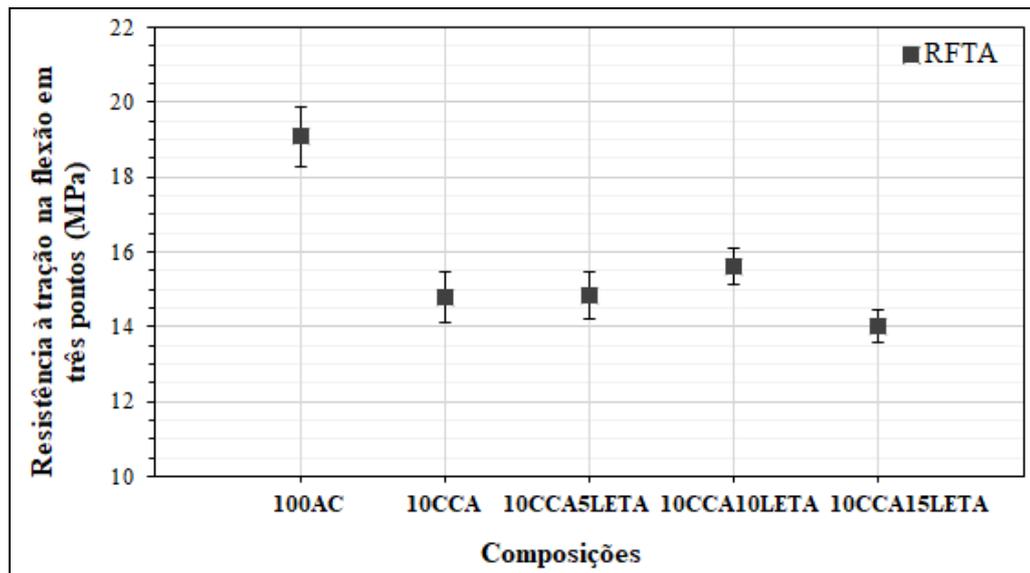
A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a composição 100AC foi a que apresentou maior resistência à tração na flexão (19,01 MPa), seguido da composição 10CCA10LETA (15,62 MPa). Dentre as demais composições (10CCA, 10CCA5LETA e 10CCA15LETA) pode-se verificar com base na Figura 43, a similaridade entre os valores obtidos para RFTA, podendo ser observado através do desvio-padrão que estes resultados se sobrepõem.

Tabela 12. Resultados de RFTA.

Composições	Médias		Coef. de Variação (%)
	F _{máx} (N)	RFTA (MPa)	
100AC	1157,708	19,085 (±0,795)	4,168
10CCA	998,065	14,789 (±0,655)	4,430
10CCA5LETA	1039,571	14,845 (±0,645)	4,341
10CCA10LETA	1121,153	15,621 (±0,490)	3,134
10CCA15LETA	1045,443	14,657 (±0,672)	4,585

Fonte: autoria própria.

Figura 43. Resultados médios de RFTA.

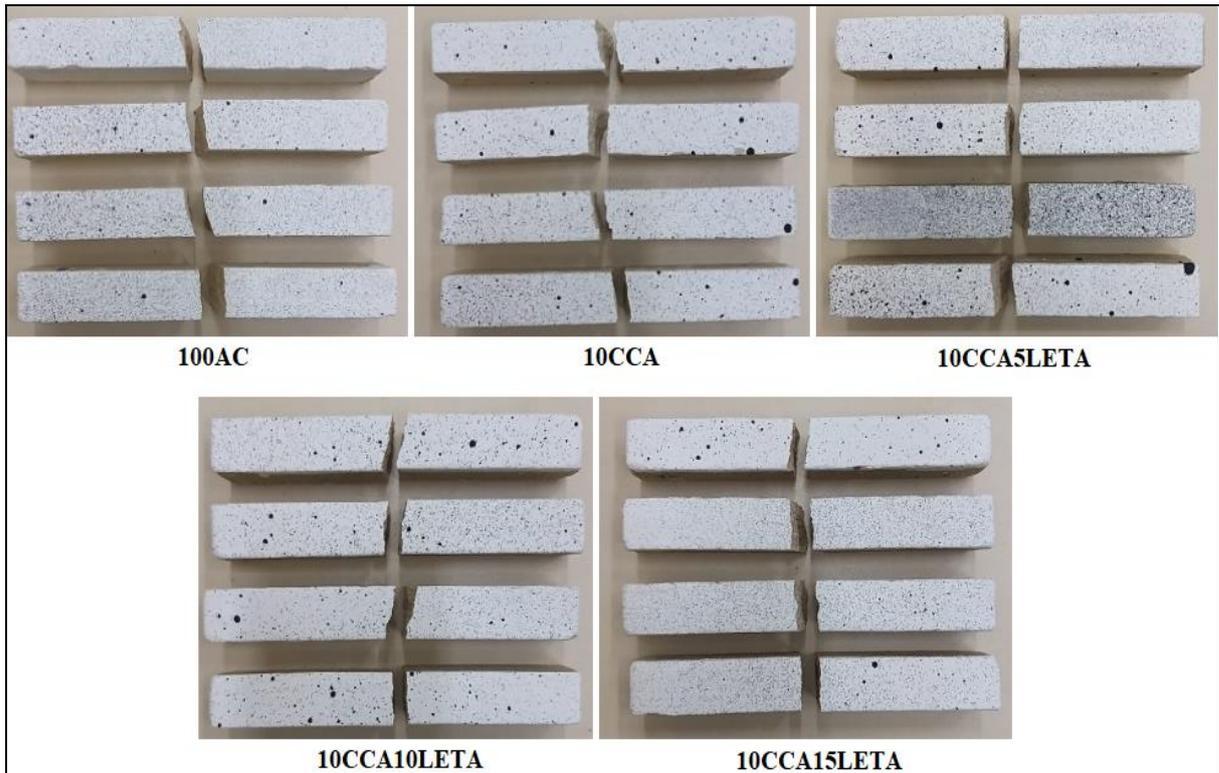


Fonte: autoria própria.

Conforme Cunha-Duncan *et al.* (2003) a faixa de resistência à flexão para refratários é entre 10 MPa e 40 MPa à temperatura ambiente, sendo que, para maioria das aplicações, os refratários precisam suportar o seu próprio peso. Visto isso, as composições avaliadas encontram-se dentro da faixa aceitável para aplicações como refratários.

O modo de fratura das cerâmicas para ensaio de tração na flexão em três pontos é ilustrado na Figura 44.

Figura 44. Modo de ruptura dos CPs para ensaio de tração na flexão em três pontos.



Fonte: autoria própria.

Nota-se que a ruptura ocorreu no terço central dos CPs, onde o momento é máximo entre os apoios. A superfície de fratura apresenta-se plana para todos os CPs. Ressalta-se ainda que os compósitos cerâmicos não apresentaram patamar de escoamento, rompendo abruptamente e comprovando a fragilidade do compósito.

Análise do Desempenho Mecânico dos CPs

Conforme supracitado, os melhores resultados para RCTA (72,36 MPa) e RFTA (19,08 MPa) foram obtidos para a composição referência 100AC, seguido da composição 10CCA10LETA em que se obteve RCTA 50,70 MPa e RFTA de 15,62 MPa. Cabe destacar que estas foram também, respectivamente, as composições que apresentaram menor porosidade aparente.

Dessa forma, a RCTA e RFTA podem ser associadas com a porosidade aparente do material, visto que as composições menos porosas resultaram em melhor comportamento mecânico de compressão e tração na flexão em três pontos. Como citado na revisão bibliográfica, Duarte (2005) salienta que a porosidade está entre as variáveis que mais influência na resistência mecânica do material.

Raad (2008), aponta que em propriedades como resistência à compressão e resistência à abrasão, a porosidade é um fator que pode afetar o desempenho dos materiais refratários.

De acordo com Callister (2008) há dois motivos pelos quais a porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão: primeiro porque os poros reduzem a área da seção transversal onde a força é distribuída e, segundo, porque estes poros atuam como concentradores de tensão.

Sobrosa *et al.* (2017), obteve acréscimo nas propriedades mecânicas de RCTA e RFTA utilizando substituições de 10% e 20% de sílica de casca de arroz (SCA) à argila caulim. Este resultado enfatiza a influência da porosidade no comportamento mecânico dos refratários, visto que os autores obtiveram diminuição em torno de 60% da porosidade com o acréscimo de 10% de SCA e 85% utilizando 20% de SCA, quando comparadas à referência.

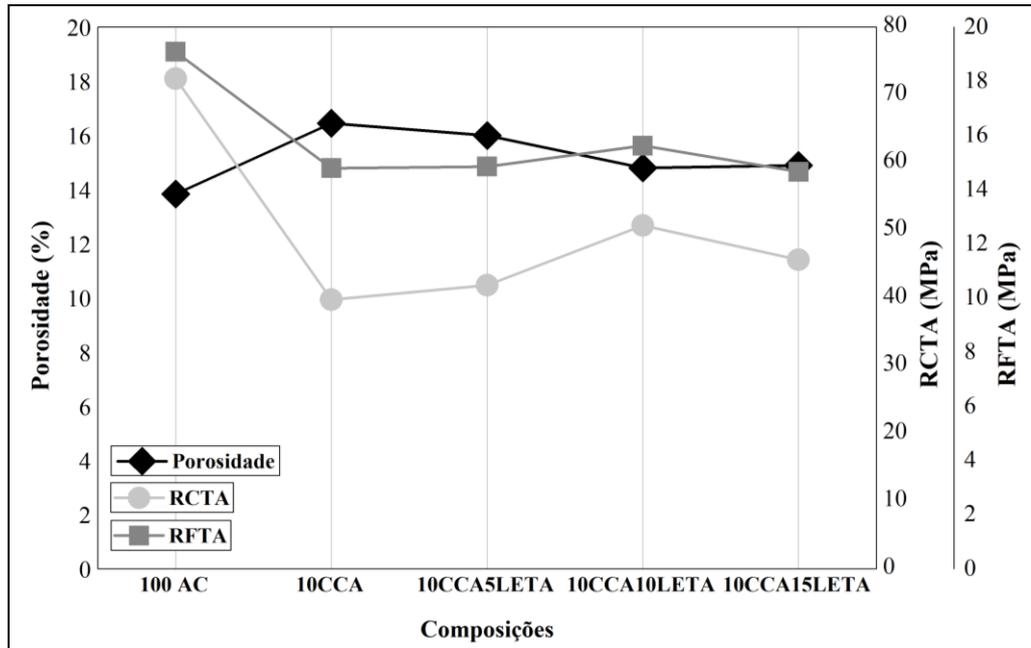
Não obstante, é pertinente destacar que, neste estudo, a composição com 10% de substituição de argila por CCA resultou em decréscimo na RCTA e RFTA, de cerca de 45% e 22%, respectivamente. Além disso, diferente do encontrado por Sobrosa *et al.* (2017), a porosidade para a composição 10CCA aumentou em torno de 16% em relação à referência, corroborando para a relação entre esta e a capacidade mecânica das cerâmicas.

Para explicar a diferença sensível dos resultados ressalta-se que o processo de fabricação dos CPs utilizado na pesquisa de Sobrosa *et al.* (2017) foi extrusão, enquanto que nesta pesquisa, os CPs foram conformados por prensagem, fato que pode ter influenciado na diferença entre a porosidade e, como consequência, no desempenho mecânico resultante.

A Figura 45 ilustra a relação entre a porosidade e as propriedades mecânicas de compressão e tração na flexão em três pontos. Fica evidente que, quando valores maiores foram obtidos para porosidade, houve redução da RCTA e RFTA, sendo as composições 100AC e 10CCA10LETA aquelas em que se obteve melhor desempenho mecânico. Para a composição 10CCA15LETA em houve um crescimento de 0,6% na porosidade em relação à 10CCA10LETA, que foi refletido também no comportamento mecânico dos CPs 10CCA15LETA, ocasionando uma diminuição de 10,2% e 6,2%, respectivamente, para RCTA e RFTA em comparação à 10CCA10LETA.

Cabe destacar que, os CCRs em que se empregaram maiores porcentagens de substituição de argila caulim pelos resíduos CCA e LETA, apresentaram desempenho mecânico satisfatório para serem utilizados como refratários, estando dentro da faixa aceitável.

Figura 45. Relação entre a porosidade aparente e as propriedades mecânicas.



Fonte: autoria própria.

Dessa forma, buscando aliar o comportamento à compressão e tração na flexão em três pontos, e o aproveitamento dos materiais sustentáveis utilizados, verifica-se que as composições 10CCA10LETA e 10CCA15LETA, foram as que resultaram em uma melhor combinação de fatores positivos entre todas as composições estudadas. Assim, enfatiza-se que nesta pesquisa conseguiu-se lograr resultados positivos usando substituição de argila caulim por 20% e 25% de subprodutos residuais.

4.2.3 Propriedades Termomecânicas

Os resultados obtidos através do ensaio termomecânico de choque térmico como ciclo de primeira trinca, ciclo de fratura dos CPs são apresentados a seguir.

Resistência ao Choque térmico

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de choque térmico. Foram realizados quatro ensaios para uma das composições, no entanto, optou-se por retirar o ensaio que demonstrou maior variabilidade.

Tabela 13. Resultados para ensaio de choque térmico.

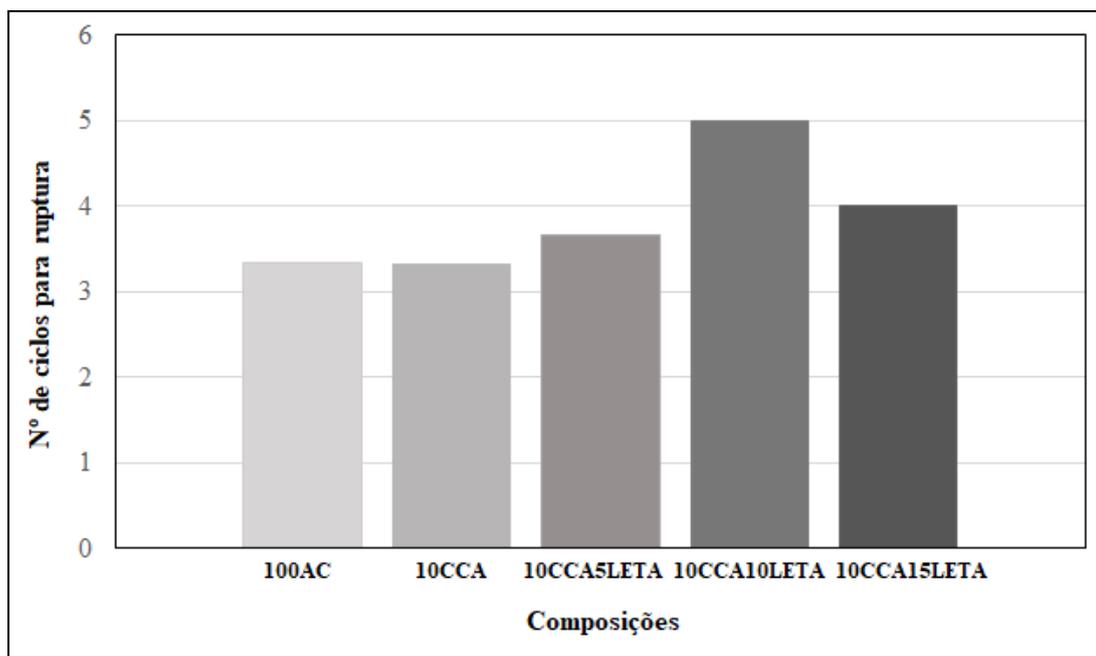
Composições	Ciclo de primeira trinca	Ciclo de ruptura
100AC	1	3
	1	4
	1	3
Média	1,000	3,333
10CCA	2	3
	1	4
	1	3
Média	1,333	3,333
10CCA5LETA	2	4
	2	4
	2	3
Média	2,000	3,667
10CCA10LETA	1	3
	1	7
	1	5
Média	1,000	5,000
10CCA15LETA	1	3
	1	2
	1	7
Média	1,000	4,000

Fonte: autoria própria.

Nota-se através da Tabela 13 que o ciclo de primeira trinca variou entre o primeiro e o segundo ciclo para todas as composições. Visando facilitar a análise dos dados foi traçado o gráfico mostrado na Figura 46.

Visto que, quanto maior a quantidade de ciclos necessários para causar a ruptura do material, melhor é a sua resistência ao choque térmico (RCT), a cerâmica 10CCA10LETA foi a que obteve melhor desempenho termomecânico dentre as composições avaliadas.

Figura 46. Resultados ensaio de choque térmico.



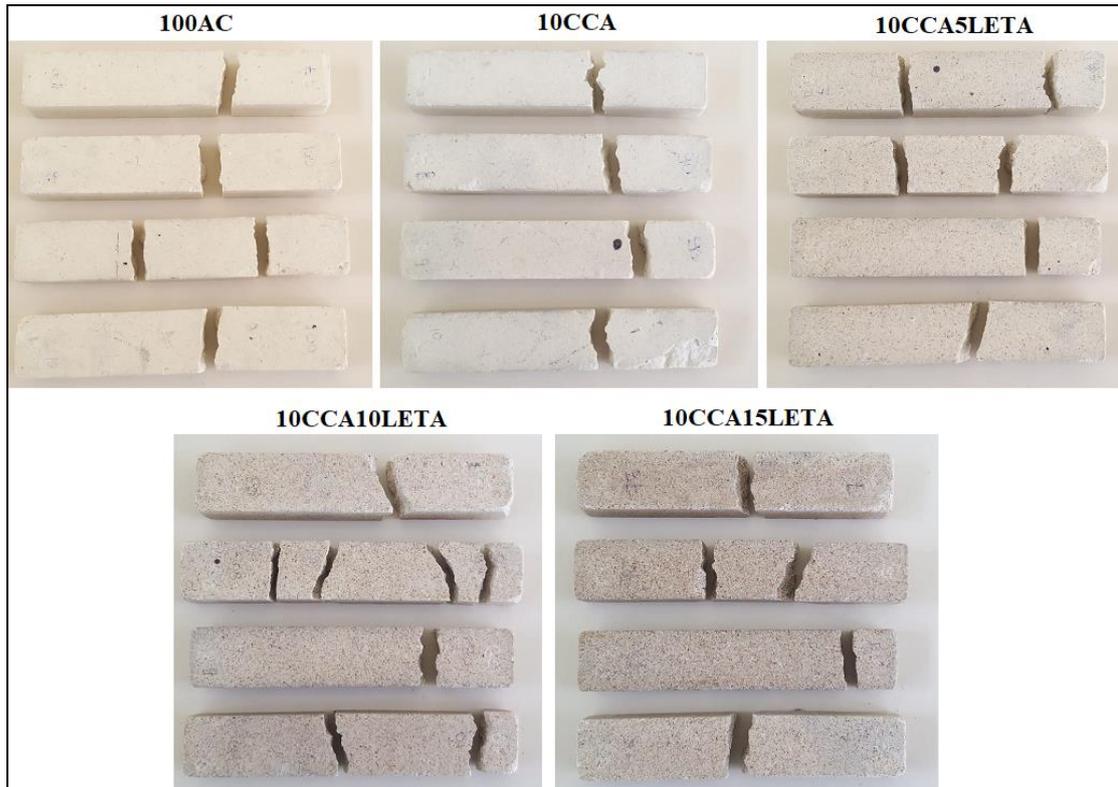
Fonte: autoria própria.

Analisando a Figura 46, é possível observar que a mesma RCT foi obtida para as composições 100AC e 10CCA e que, com a adição de 5% de LETA houve um leve aumento da média do nº de ciclos antes da ruptura. A composição em que se acrescentou 10% de LETA foi a que demonstrou melhor comportamento frente ao choque térmico com posterior redução quando se utilizou 15% de LETA.

A Figura 47 ilustra as fraturas após o ensaio de choque térmico. Observa-se que todas as composições apresentaram fratura do tipo zigue – zague e algumas ainda mostraram a presença de várias microfissuras, mostrando outros caminhos de direcionamento da trinca. Conforme apresentado no capítulo de revisão bibliográfica, esse modo de ruptura indica que houve uma maior energia total de fratura dado que, exibe trincas cujas trajetórias são mais longas (QUEVEDO *et al.*, 2021).

Li e Li (2016) ressaltam que o tipo e o número de fissuras assim como, a força residual dos materiais cerâmicos varia de acordo com a forma de entrada na água, que pode ser lateralmente ou longitudinalmente. Este modo de inserção das amostras influencia no desempenho frente ao choque térmico. Neste trabalho os CPs foram inseridos na água longitudinalmente. Kou et al. (2017) apontam que ao realizar o ensaio de choque térmico por aquecimento até a temperatura máxima e resfriamento em banho de água fria, ocorrem choques mecânicos e estes também podem influenciar os resultados de RCT. No entanto poucos pesquisadores estudaram até o momento o efeito desse fenômeno.

Figura 47. Compósitos cerâmicos fraturados após ensaio de choque térmico.



Fonte: autoria própria.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a influência da incorporação, em substituição parcial à argila caulim (AC), na porcentagem fixa de 10% de cinza da casca do arroz (CCA) como fonte de SiO_2 , e de porcentagens variáveis de 5, 10 e 15% de lodo de estação de tratamento de água (LETA) como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , na produção de compósitos cerâmicos refratários. Foram analisadas as fases químicas, propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas.

A proposta desta pesquisa foi de responder o seguinte questionamento: compósitos cerâmicos refratários utilizando substituições de CCA e LETA conferem desempenho mecânico e termomecânico satisfatórios e são uma possibilidade viável para uso como materiais refratários na indústria siderúrgica?

Através dos resultados e análises obtidos, as seguintes conclusões podem ser apontadas:

- As fases químicas encontradas corroboram com os resultados da análise química por ensaio de fluorescência de raios X, apresentando fases típicas do sistema Al-Si, mostrando que as substituições contribuíram para formação da cristobalita, mulita, sillimanite e tridimita após a sinterização.
- Em relação a composição referência (100 AC), após a sinterização houve diminuição da intensidade dos picos de quartzo e aumento da incidência dos picos de cristobalita para as composições que empregaram substituição.
- Após a sinterização, as cerâmicas utilizando substituições simultâneas de CCA e LETA apresentaram diminuição tanto para variação de massa quanto para a retração linear de queima em comparação às composições 100AC e 10CCA.
- A densidade de massa aparente apresentou pequena variação entre as composições, sendo maior para 100AC.
- A absorção de água diminuiu ao se adicionar CCA, porém, aumentou conforme o LETA foi adicionado à mistura.
- A cerâmica referência 100AC mostrou-se como a menos porosa e a 10CCA a mais porosa. Para as amostras com substituições de LETA a amostra 10CCA10LETA foi o que apresentou menor porosidade.

- Em relação a resistência à compressão (RCTA) e resistência à tração na flexão em três pontos (RFTA), a composição 100AC resultou em maior resistência.
- Dentre as composições utilizando substituição obteve-se o melhor desempenho para 10CCA10LETA e o pior desempenho para 10CCA, tanto para RCTA quanto para RFTA.
- A porosidade aparente teve uma influência inversa no desempenho mecânico aferido através dos ensaios de resistência à compressão e resistência à tração na flexão em três pontos: quanto maior a porosidade, menor a resistência mecânica.
- A utilização de LETA contribuiu para a melhora da resistência ao choque térmico nos compósitos com substituição, em especial às composições 10CCA10LETA e 10CCA15LETA.
- Através das análises realizadas pode-se apontar que entre as misturas com substituição, o compósito cerâmico refratário 10CCA10LETA foi o que obteve a melhor desempenho quanto as propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas avaliadas.
- O compósito 10CCA15LETA também mostrou desempenho aceitável, embora tenha apresentado leve decréscimo frente ao desempenho mecânico e termomecânico estudados.
- De maneira geral, todas as composições propostas encontram-se dentro da faixa de utilização de refratários, demonstrando que são viáveis para uso na indústria siderúrgica.
- Os resíduos agroindustriais empregados, CCA e LETA, demonstraram ser matérias-primas com potencial de utilização como precursor cerâmico no desenvolvimento de refratários sílico-aluminosos, sendo fontes sustentáveis de SiO_2 e Al_2O_3 .
- Ainda cabe destacar o pioneirismo desta pesquisa utilizando a hibridização da matriz cerâmica de argila caulim com substituição dos dois resíduos escolhidos, CCA e LETA, para fabricação de compósitos cerâmicos refratários.
- Por fim, verifica-se que as composições 10CCA10LETA e 10CCA15LETA foram aquelas em que se obteve a melhor relação entre desempenho dos refratários e a utilização dos resíduos, conseguindo-se resultados promissores substituindo em massa, respectivamente, 20% e 25% de argila por materiais residuais, contribuindo com o desenvolvimento sustentável do país do ponto de vista técnico, ambiental e econômico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da análise dos resultados realizada nesta pesquisa, faz-se as seguintes sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Verificar se a linha tênue de quantidade de adição de LETA fora alcançada com a substituição de 10% de CCA e 10% de LETA à mistura, utilizando composições com porcentagens de LETA superiores à 15%.
- Avaliar a utilização de diferentes granulometrias de LETA para verificar a influência nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e termomecânicas das cerâmicas.
- Aumentar a temperatura de sinterização e verificar as transformações químicas que ocorrem bem como, sua relação com o desempenho físico, mecânico e termomecânico das cerâmicas.
- Avaliar a condutividade térmica e a microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura.
- Utilizar argila refratária com elevado teor de alumina, visando junto com as substituições de CCA e LETA, aumentar a formação da fase mulita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.** Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, São Paulo, 2017.

AMARAL, E. M. **Análise da Influência da Granulometria e Dispersão das Partículas nas Propriedades de Concretos Refratários.** Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Materiais. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, Minas Gerais, 2016.

AMRANE, B.; OUEDRAOGO, E.; MAMEN, B.; DJAKNOUN, S.; MESRATI, N. Experimental study of the thermo-mechanical behavior of alumina-silicate refractory materials based on a mixture of Algerian kaolinitic clays. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3217-3227, 2011.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; TIZIANO, M. Valorization of rice ash as secondary raw material in the ceramic industry. **In: Proc. 10th Int. Conference of European Ceramic Society (ECERS)**, v. 1798, Baden-Baden, Germany, 2007.

ANDREOLA, F.; MARTÍN, M. I.; FERRARI, A. M.; LANCELLOTTI, I.; BONDIOLI, F.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M.; BARBIERI, L. Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5427-5435, 2013.

ANGGONO, J. Mullite ceramics: its properties structure and synthesis. **Jurnal Teknik Mesin**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2005.

ARANTES, V. L.; DE SOUSA, L. L.; SALOMÃO, R. Sinterização de Cerâmicas Porosas à Base de Mullita para Uso em Altas Temperaturas. **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Águas de Lindóia, São Paulo, 2016.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR. 13202: Materiais refratários – Determinação do choque térmico pelo módulo de elasticidade residual.** Rio de Janeiro, 2015.

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

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

____. **NBR 6457: Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação.** Rio de Janeiro, 2016.

____. **NBR. 13202: Materiais refratários – Determinação do choque térmico pelo módulo de elasticidade residual.** 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 8826: Materiais Refratários – Terminologia.** Rio de Janeiro, 2014.

____. **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, 2004.

____. **NBR. 10237: Materiais refratários – Classificação.** Rio de Janeiro, 2014.

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.

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

BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Problemática dos Metais nos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária**, v. 21, João Pessoa, Paraíba, 2001.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J.; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639-645, 2011.

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

BRAGANCA, S. R. **Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgicas e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2002.

BUDNIKOV, P. P. **The Technology of Ceramics and Refractories**. 1ª ed. Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1964.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 3, p. 31-36, 2000.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª ed. LTC Editora, p. 265-285, 2008.

CARNEIRO, C.; WEBER, P. S.; ROSS, B. Z. L.; GERVASONI, R.; SIMON, P. L.; MORO, B. G.; MOTTA, A. C. V. Caracterização do Lodo de ETA gerado no Estado do Paraná. In: **Lodo de Estações de Tratamento de Água: Gestão e Perspectivas Tecnológicas**. Curitiba: Sanepar, p. 132-178, 2013.

CENCI, C. S.; CARDOSO, C. V.; QUEVEDO, J. C.; TIER, M. A. D.; MARANGON, E. COB-2019-1899 - Mechanical and thermal behavior of refractory ceramic composites with substitution of rice husk ash. **25th ABCM International Congress of Mechanical Engineering**, 2019.

CHAKRADHAR, R.P.S.; NAGABLUSHANA, B.M.; CHANDRAPPA, G.T.; RAMESH, K.P.; RAO, J.L.; Solution combustion derived nanocrystalline microporous wollastonite ceramics. **Material Chemistry Physics**, v. 95, p. 169-175, 2006.

CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Preparations of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 14-15, p. 2519-2525, 2000.

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 of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 4, p. 622-629, 2013.

CNA – **PIB do agronegócio cresceu abaixo das projeções**. Disponível em: https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/Cepea_CNA_PIB_JAn_Dez_2021_Mar%C3%A7o2022.pdf . Acesso em: 18 maio 2022.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de refratários. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 199-215, 2003.

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.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agroindustriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Revista Cerâmica Industrial**, p. 22-25, 2005.

DROZDA, F. O. **Desenvolvimento in situ de revestimentos cerâmicos de alumina pelo processo de plasma com arco transferido**. Tese de Doutorado. Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2012.

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

EWAI, E. M. M.; ELSAADANY, R. M.; AHMED, A. A.; SHALABY, N. H.; AL-ANADOU, B. E. H. Insulating Refractory Bricks from Water Treatment Sludge and Rice Husk Ash. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 58, n. 2, p.136-144, 2017.

FEITOSA, C. A. G.; CONSONI, A. J. Análise de oportunidades de minimização da geração de lodo na Estação de Tratamento de Água Alto da Boa Vista, São Paulo. **INTERFACEHS – Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v. 3, n. 2, 2006.,

FERNANDES, L. **Formação de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (SAS’s)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2014.

FONSECA, M. H. F.; BARBOSA, M. P. S.; VILAR, Z. T.; DE LUCENA JUNIOR, U. P.; LOBO, C. D. S. Estudo da influência da porosidade em materiais cerâmicos. In: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2016.

GEROTTO, M.V. **Concretos Refratários Aluminosos com Matrizes Mulíticas pela Adição de Microssílica Caulim ou Metacaulim**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2000.

GHOSH, D.; SUBHASH, G. Recent progress in Zr (Hf) B₂ based ultrahigh temperature ceramics. **Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties**, p. 267-299, 2013.

GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. ESALQ/USP, 1985.

GONÇALVES, G. A interpretação prática dos testes de qualidade executados pelo GCQ. In: **PALESTRA GCQ**. Belo Horizonte, Minas Gerais, 2009.

HAMODA, M. F.; AL-GHUSAIN, I.; AL-MUTAIRI, N.Z. Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. **Desalination**, v. 164, n. 3, p. 203-211, 2004.

HERCULANO, G.E.G.C. **Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais, 2007.

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

IBAR – **Curvas Típicas de Condutividade Térmica**. 2021. Disponível em: <http://www.ibar.com.br>. Acesso em: 15 maio de 2022.

INNOCENTINI, M.; PANDOLFELLI, V. Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer. **Cerâmica**, v. 45, p. 61-67, 1999.

IRGA – **Boletim de Resultados da Safra 2020/21 em terras baixas: arroz irrigado e soja**. 2021. Disponível em: <https://irga.rs.gov.br/upload/arquivos/202109/27151231-boletim-de-resultados-da-safra-2020-2021-compressed.pdf>. Acesso em: 18 maio 2022.

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

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

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2ª ed., v. 17, John Wiley & Sons, 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**, v.181, p. 942-950, 2016.

KOU, H.; LI, W.; ZHANG, X.; SHAO, J.; ZHANG, X.; GENG, P.; DENG, Y.; MA, J. Effects of mechanical shock on thermal shock behavior of ceramics in quenching experiments. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1584-1587, 2017.

LARRARD, F.; GORSE, J. F.; PUCH, C. Comparative study of various silica fumes as additives in high – performance cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 25, n. 5, p. 265-272, 1992.

LEME, T. G. **Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: NESOSSILICATOS**. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”. 2017. Disponível em: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-SILLIMANITA.pdf> . Acesso em: 28 setembro de 2022.

LEME, T. G. **Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: TECTOSSILICATOS**. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”. 2017. Disponível em: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/04/Museu-HE-CRISTOBALITA.pdf> . Acesso em: 28 setembro de 2022.

LEITE, B. M. **Avaliação de propriedades mecânicas de concretos produzidos com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2001.

LI, A; ZHANG, H; YANG, H. Evaluation of aluminum dross as raw material for high-alumina refractory. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12585-12590, 2014.

LI, D.; LI, W.; WANG, R.; FANG, D. The effects of water entry postures on the thermal shock behavior of alumina. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 13, n. 1, p. 56-60, 2016.

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**, v. 34, n. 9, p.1674-1682, 2013.

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

LOMBARDI, R. **Desempenho de reator anaeróbico de fluxo ascendente alimentado com lodo de estação de tratamento de água e esgoto sanitário**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agropecuária. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, São Paulo, 2009.

LOPES, J. C.; SERRA, J. C. V. Adensamento mecânico e desidratação do lodo da eta-6 por filtro prensa. **Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal**, v. 13, n. 1, p. 126-132, 2016.

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**, v. 45, p. 17946-17954, 2019.

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

MARI, E.A. **Los Materiales Cerámicos**. TECNIBOOK EDICIONES, 1998.

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

MAYER, F. D. **Aproveitamento da casca de arroz em uma micro central termoelétrica – Avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.

MEDEIROS, S. G.; DUTRA, R. P. S.; GRILO, J. P. F.; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A.; MACEDO, D. A. Preparação de compósitos alumina-mullita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, vol. 62, p. 266-271, 2016.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva de gresificação: Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 2, p. 01/02 - 23-26 02, 1997.

MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de mullita 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**, v. 54, p. 245-252, 2008.

MENG, G.; CAO, W.; PENG, D. Chemical synthesis and conductivity study of doped mullite solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 18, p. 732-735, 1986.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Plano Nacional de Mineração (PNM) 2030**. Disponível em: <http://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/destaques-do-setor-de-energia/plano-nacional-de-mineracao-2030>. Acesso em: 15 de maio de 2022.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos apresentado pelo Ministério de Minas e Energia**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos/anuario-estatitico-2021-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos-ano-base-2020.pdf/view> . Acesso em: 08 de setembro de 2022.

MOAYEDI, H.; AGHEL, B.; ABDULLAHI, M. M.; NGUYEN, H.; RASHID, A. S. A. Applications of rice husk as green and sustainable biomass: review. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117851, 2019.

MONTEIRO, S. N.; ALEXANDRE, J.; MARGEM J. I.; SÁNCHEZ, R.; VIEIRA, C. M. F. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 6, p. 1281-1287, 2008.

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

NEWELL, J. **Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais**. Grupo Gen-LTC, 2010.

NIESWALD, R.; TIER, M. A. D. Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários empregando sílica residual da casca de arroz. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 11, n. 2, 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**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa, Alegrete, Rio Grande do Sul, 2017.

OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. **Powder Technology**, v. 139, n. 1, p. 69-75, 2004.

OLIVEIRA, I. D.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas—princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo arte editorial**, v. 224, p. 119-137, 2000.

OLIVEIRA, I. Y. Q.; RONDON, O. C. Diagnóstico da gestão de lodo de estação de tratamento de água em Mato Grosso do Sul. **Interações (Campo Grande)**, v. 17, p. 687-698, 2016.

ONOJAH, A. D.; AGBENDEH, N. A.; MBAKAAN, C. Rice husk ash refractory: the temperature dependent crystalline phase aspects. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 15, n. 2, p. 246-248, 2013.

PAIXÃO, L. C. C.; YOSHIMURA, H. N.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmica argilosa. **Cerâmica**, v. 54, p. 63-76, 2008.

PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, v. 48, p. 61-69, 2002.

PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V. C. Bauxitas Refratárias: Composição Química, Fases e Propriedades – Parte II. **Cerâmica**, v. 46, p. 131-138, 2000.

PENTEADO, L.F.S. **Sinterização reativa por micro-ondas a 30 GHz da mulita e compósitos mulita-alumina**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais e Manufatura. Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2015.

PETTERLE, A. R. **Avaliação do desempenho térmico da placa do sistema de vedação vertical externo usando placas cerâmicas contendo lodo de ETA e cinza de casca de arroz**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul, 2018.

QUEVEDO, J. C. **Estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas de cerâmicas refratárias derivadas da cinza da casca de arroz e alumina calcinada**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul, 2020.

QUEVEDO, J. C.; CARDOSO, C. V.; TIER, M. A. D.; MARANGON, E. Evaluation of thermal performance in ceramic composites using substitution with rice husk ash and calcined alumina. **5th Brazilian Conference on Composite Materials BCCM 5**, Sao Carlos School of Engineering – University of Sao Paulo, 2021.

QUEVEDO, J. C.; TIER, M. A. D.; MARANGON, E.; CENCI, C. S. Avaliação das propriedades físicas e térmicas de cerâmicas refratárias produzidas com cinza da casca de arroz e alumina calcinada. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, 2022.

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

SACKS, M.D.; WANG, K.; SCHEIFFELE, G.W.; BOZKURT, N. Effect of composition on multization behavior of α -alumina/silica microcomposite powders. **American Ceramic Society**, v. 80, p. 663-672, 1997.

SADIK, C.; EL AMRANI, I.; ALBIZANE, A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 2, p. 83-96, 2014.

SANTOS, F. P. **Caracterização e estudo da incorporação do lodo de ETA em argamassa.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul, 2018.

SANTOS, P.R. **Investigação das Propriedades Mecânicas e Termomecânicas de Materiais Cerâmicos Refratários Produzidos com Sílica Residual da Casca de Arroz e Fibra de Aço.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul, 2017.

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**, v. 44, p. 14291-14296, 2018.

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.

SCHACHT, C. **Refractories Handbook**. CRC Press, 2004.

SCHMITT, N.; BURR, A; BERTHAUD, Y.; POIRIER, J. Micromechanics applied to the thermal shock behavior. **Mechanics of Materials**, v. 34, n. 11, p. 725-747, 2002.

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

SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W. X-ray diffraction phase analyses of mullite derived from rice husk silica. **Makara Journal of Science**, v. 16/2, p. 77–82, 2013.

SEMBIRING, S.; SIMANJUNTAK, W.; SITUMEANG, R.; RIYANTO, A.; SEBAYANG, K. Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8431-8437, 2016.

SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; GAUNA, M. R.; SUÁREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 4, n. 1, p. 61-67, 2016.

SILVA, D. B. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos refratários silico-aluminosos contendo cinza da casca de arroz e wollastonita.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul, 2019.

SILVA, D. B.; PACHLA, E.; MARANGON, E.; TIER, M.; GARCIA, A. P. Effects of rice husk ash and wollastonite incorporation on the physical and thermal properties of refractory ceramic composites. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 2020.

SILVA, G. Refratários para siderurgia. **MOURÃO, M. et al. Introdução à siderurgia. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM)**, p. 257-307, 2011.

SILVA, M. V.; FARIA, R. J. **Review. Efeito da adição de dopantes nas propriedades do beta – Al₂TiO₅**. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, Minas Gerais, 2014.

SOARES, R.M. **Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricação por sinterização, caracterizações microestrutural, elétrica e mecânica**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais, 2007.

SOBROSA, F. Z. **Desenvolvimento de materiais cerâmicos refratários com adição da sílica residual proveniente da queima da casca de arroz**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul, 2014.

SOBROSA, F. Z.; STOCHERO, N.P.; MARANGON, E.; TIER, M.A.D. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7142-7146, 2017.

SOUZA e SILVA, J.M. **Estéreo e sítio seletividade da epoxidação de diferentes terpenos com alumina obtida via sol-gel**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química inorgânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2005.

STOCHERO, N. P. **Desenvolvimento de cerâmica refratária com fibra de aço e sílica residual proveniente da queima da casca de arroz**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul, 2015.

STOCHERO, N.P.; MARANGON, E.; NUNES, A.S.; TIER, M.D. Development of refractory ceramics from residual sílica derived from rice husk ash and steel fibres. **Ceramics Internacional**, v. 43, n. 16, p. 13875-13880, 2017.

SU, H; XU, J; REN, W. Mechanical properties of ceramic fiber-reinforced concrete under quasi-static and dynamic compression. **Materials & Design**, v. 57, p. 426-434, 2014.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Drinking water treatment plant residual management technical report: Summary of residuals generation, treatment and disposal at large community water systems**. USEPA, 378 p., 2011.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos materiais**, v. 21, n. 3/4, p. 10-19, 2009.

VIEIRA, S. C.; RAMOS, A. S.; VIEIRA, M. T. Mullitization kinetics from sílica and alumina rich wastes. **Ceramics Internacional**, v. 33, p. 59-66, 2007.

VIVALDINI, D. O.; MOURÃO, 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**, v. 60, p. 297-309, 2014.

YOU, X. Q.; SI, T. Z.; LIU, N.; REN, P. P.; XU, Y. D.; FENG, J. P. Effect of grain size on thermal shock resistance of Al₂O₃-TiC ceramics. **Ceramics International**, v. 31, n. 1, p. 33-38, 2005.

ZAUBERAS, R. T.; RIELLA, H. G. Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 40-45, 2001.

ZHANG, J.; DONG, X.; HOU, F.; LIU, J.; GUO, A. Effect of mullite fiber content on the microstructure and properties of porous mullite fiber/silica composite. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6520-6524, 2016.