

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

ANTÔNIO RODRIGUES PETTERLE

**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**

Alegrete

2018

ANTÔNIO RODRIGUES PETTERLE

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

Orientador: Prof. Dr^a. Silvia Margonei Mesquita
Tamborim

Alegrete

2018

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) .

P479a Petterle, Antonio Rodrigues

Avaliação do desempenho térmico da placa sistema de vedação vertical externo usando placas cerâmicas contendo lodo de ETA e cinza da casca de arroz. / Antonio Rodrigues Petterle.

92 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2018.

"Orientação: Silvia Margonei Mesquita Tamborim".

1. Sílica da casca de arroz. 2. Lodo de ETA. 3. Cerâmica Silicoaluminosa. I. Título.

ANTÔNIO RODRIGUES PETTERLE

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉRMICO DA PLACA SISTEMA DE
VEDAÇÃO VERTICAL EXTERNO USANDO PLACAS CERÂMICAS
CONTENDO LODO DE ETA E CINZA DE CASCA DE ARROZ**

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

Área de concentração: Tecnologia de Materiais

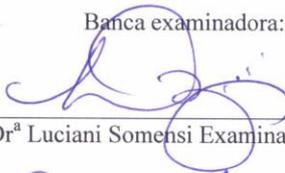
Dissertação defendida e aprovada em: 1 de Março de 2018.



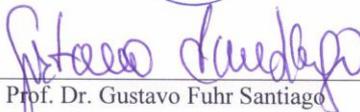
Prof.ª Dr.ª Silvia Margonei Mesquita Tamborim

Examinadora / Orientador / UFRGS

Banca examinadora:

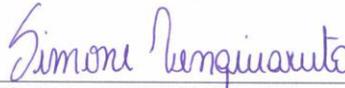


Prof. Dr.ª Luciani Somensi Examinadora / UFRGS



Prof. Dr. Gustavo Fuhr Santiago

Examinador / UNIPAMPA



Prof. Dr.ª Simone Dornelles Venquiaruto

Examinadora / UNIPAMPA

A todos os amigos e colaboradores que participaram na elaboração deste estudo, Muito Obrigado.

AGRADECIMENTOS

Ao grande amigo Dr. Luiz Alberto Mairesse (in memoriam), pesquisador, professor e grande incentivador na quebra de paradigmas, onde dizia que “A dúvida é o caminho para a verdade”.

Em especial a minha orientadora Prof. Dr^a. Silvia Margonei Mesquita Tamborim por todo apoio e oportunidade desde o início desta jornada.

Ao pesquisador e amigo Prof. Aldoni Wiedenhofst pela colaboração e participação no desenvolvimento deste estudo.

Aos amigos Eng.º Fabiano Zanini Sobrosa, Eng.º Mecânico Dieison Fantineli, Eng.º. Marcelo Oliveira pela amizade e apoio na construção dos meios necessários para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta me ajudaram ao longo do caminho.

“Cada dia que amanhece assemelha-se a uma página em branco, na qual gravamos os nossos pensamentos, ações e atitudes.

Na essência, cada dia é a preparação de nosso próprio amanhã”.

Francisco C. Xavier

RESUMO

Placas cerâmicas prensadas foram obtidas a partir de misturas com diferentes proporções contendo argila caulim, sílica extraída da casca de arroz após queima em temperatura controlada e lodo de estação de tratamento de águas (LETA). Propriedades físicas como densidade aparente, absorção de água e porosidade, propriedades mecânicas como resistência à compressão, e propriedades térmicas como condutividade térmica das placas cerâmicas após queima (Norma DIN EN12667) foram avaliadas. A sílica quando inserida na argila caulim propicia aumento da fase vítrea, redução na fase porosa, redução de condutividade térmica e aumento de resistência mecânica. O uso do LETA quando inserido na massa cerâmica propicia aumento considerável dos picos de mulita e de cristobalita, expressivo aumento de porosidade e diminuição das resistências térmica e mecânica. As placas cerâmicas com traço de mistura contendo 80% argila caulim, 20% sílica de casca de arroz e 10% LETA apresentaram o menor valor de condutividade térmica na placa cerâmica após queima de $0.2574\text{W} / \text{mK}$, e a maior resistência à compressão de 189.97 MPa quando comparada aos demais traços testados. Em função dessas propriedades termomecânicas, as placas cerâmicas com esta formulação foram aplicadas como revestimento em uma parede de alvenaria em escala real com dimensões $1,20\text{ m}$ de largura x $2,20\text{ m}$ de altura, sendo submetida ao ensaio de calor e choque térmico (ABNT NBR 15575). O desempenho a durabilidade indicou que a placa cerâmica contendo esta formulação tem potencial para ser utilizada como revestimento em fachadas de edifícios. O resultado do ensaio de durabilidade não apresentou nenhuma degradação tais como: deformação, fissuras ou desnivelamento, e apresentou um deslocamento horizontal de $1,13\text{ mm}$, sendo este um valor abaixo do estabelecido na norma NBR 15575 que prediz 8 mm para uma altura de $2,40\text{ m}$.

Palavras-chave: cinza da casca de arroz, lodo de Eta, desempenho térmico.

ABSTRACT

Pressed ceramic plates were obtained from mixtures with different proportions containing kaolin clay, silica extracted from the rice husk after burning at controlled temperature and sludge from a water treatment plant (LETA). Physical properties such as bulk density, water absorption and porosity, mechanical properties such as compressive strength, and thermal properties as thermal conductivity of the ceramic plates after firing (DIN EN12667) were evaluated. The silica when inserted in the kaolin clay provides an increase in the glassy phase, reduction in the porous phase, reduction of thermal conductivity and increase of mechanical resistance. The use of the LETA when inserted in the ceramic mass provides a considerable increase of the mullite and cristobalite peaks, expressive increase of porosity and decrease of the thermal and mechanical resistances. The ceramic plates with a mixture trace containing 80% kaolin clay, 20% silica rice husk and 10% LETA showed the lowest value of thermal conductivity in the ceramic plate after burning of 0.2574W / mK, and the highest compressive strength of 189.97 MPa when compared to the other traits tested. Due to these thermomechanical properties, the ceramic plates with this formulation were applied as a coating on a real-scale masonry wall with dimensions 1.20 m wide x 2.20 m high, being submitted to the heat and thermal shock test (ABNT NBR 15575). The durability performance indicated that the ceramic plate containing this formulation has potential to be used as coating on building facades. The results of the test of durability did not present any degradation such as: deformation, cracks or unevenness, and presented a horizontal displacement of 1,13 mm, being this a value below that established in norm NBR 15575 that predicts 8 mm for a height of 2 , 40m.

Keywords: Rice husk ash, sludge SWTP, Thermal performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de porosidade: (a) porosidade aberta, (b) porosidade fechada.....	27
Figura 2- Efeito da quantidade e tamanho das partículas na eficiência de empacotamento	29
Figura 3 - Diagrama de fases sistema sílica e alumina.....	33
Figura 4- Micrografia eletrônica de varredura da mulita.....	34
Figura 5 - Modelos diferentes de empacotamento para mesma distribuição granulométrica ...	35
Figura 6 - Formas de poros das partículas.....	36
Figura 7 - Microscopia da CCA.....	40
Figura 8 - Fluxograma do Planejamento Experimental.....	45
Figura 9 – Argila caulim.....	47
Figura 10 - Sílica da casca de arroz.....	48
Figura 11 - Difratorômetro de raios-X.....	51
Figura 12 - Matriz para prensagem dos corpos de prova.....	53
Figura 13 - . Extração dos corpos-de-prova após prensagem.....	54
Figura 14 -. Equipamentos para ensaio de absorção de água.....	55
Figura 15 - Ciclo térmico de sinterização.....	55
Figura 16 – Dimensões dos corpos-de-provas para ensaio de compressão.....	59
Figura 17 - Parede restringida por porte metálico e câmara para ensaios ao choque térmico.....	61
Figura 18- Microscópio eletrônico de Varredura (MEV)	62
Figura 19 – Curva granulométrica da argila caulim, do lodo de ETA e da SCA	63
Figura 20 - Espectroscopia do infravermelho (FT-IR) do lodo de ETA	67
Figura 21-. Espectro de difração de raio-X da SCA.....	66
Figura 22 - Espectro de difração de raio-X da argila caulim.....	67
Figura 23 - Gráfico da porosidade aparente, absorção de água e condutividade térmica para cada tipo de material. (g/cm ³)	68
Figura 24 - Gráfico da densidade de massa aparente para cada tipo de material.....	69
Figura 25 - Gráfico de condutividade térmica.....	71

Figura 26 - Fotomicrográficas em MEVda superfície de rupturada amostra AR.....	78
Figura 27 - Fotomicrográficas em MEVda superfície de rupturada amostra AR20.....	73
Figura 28 - Fotomicrográficas em MEVda superfície de rupturada amostra AR20/10	74
Figura 29 - Fotomicrográficas em MEVda superfície de rupturada amostra AR20/20	74
Figura 30 - Fotomicrográficas em MEVda superfície de rupturada amostra AR20/30	75
Figura 31 - Fotomicrográficas em MEVda superfície de rupturada amostra SL50/50.....	76
Figura 32 – Difratoograma de raio-X para cada tipo de mistura.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos refratários quanto à natureza química.....	24
Tabela 2- Classificação dos refratários quanto à composição química.	25
Tabela 3 - Refratariedade de alguns materiais.....	30
Tabela 4 - Composição química da argila caulim.....	47
Tabela 5- Composição química da Sílica da casca de arroz	48
Tabela 6 - Composição química do Lodo de ETA.	49
Tabela 7- Formulação em percentual para cada traço de mistura.....	51
Tabela 8- Peso de cada formulação para preenchimento da forma de.....	52
Tabela 9 - Composição química dos materiais utilizados.....	66
Tabela 10 - Apresentação dos resultados dos ensaios realizados.....	68
Tabela 11 – Deslocamento horizontal instantâneo	78
Tabela 12 - Média de deslocamento em mm x tempo.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS

Al_2O_3 - Óxido de alumínio

CaO - Óxido de cálcio

Fe_2O_3 - Óxido de ferro

K_2O - Óxido de potássio

MgO - Óxido de Magnésio

Na_2O - Óxido de sódio

P_2O_5 - Óxido de fósforo

SiO_2 - Óxido de silício

TiO_2 - Óxido de Titânio

Cr_2O_3 - Óxido de Cromo

$3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2(\text{SiO}_2)$ - Aluminossilicato

t- Tonelada

CCA - Cinza da Casca do Arroz

SCA - Sílica da casca do arroz

CA - Casca do Arroz

DRX - Difração de raio-X

LETA - Lodo da Estação de Tratamento de Águas

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

LISTA DE SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

CAAL – Cooperativa Agroindustrial Alegrete Ltda

CORSAN – Companhia Riograndense de Saneamento

GEEA – Geradora de Energia elétrica LTDA

IRGA - Instituto Rio Grandense de Arroz

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LVDT - Transformador Diferencial Variável Linear

UTECAAL – Unidade Termoelétrica CAAL

LISTA DE SÍMBOLOS

μm - Micrômetro

AA - Absorção de água

Pu - Peso do corpo de prova saturado

Ps - Peso do corpo de prova seco

Pi - Peso do corpo de prova imerso em água

PA - Porosidade aparente

D.M.A - Densidade de Massa Aparente

v.a - Volume aparente

V.M - Variação da massa

Co - Comprimento inicial

Cf - Comprimento final

σc - Resistência à compressão à temperatura ambiente

P- Carga

A – Área

L- Distância

a - Largura do corpo de prova

h - Altura

T - Tenacidade

b - Largura da seção transversal da Amostra

SUMÁRIO

1	<i>INTRODUÇÃO</i>	19
1.1	Objetivo Geral	21
1.2	Objetivos específicos.....	21
1.3	Estrutura do trabalho	21
2	<i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	23
2.1	Cerâmica Refratária.....	23
2.1.1	Classificação das cerâmicas refratárias.....	23
2.1.2	<i>Propriedades das cerâmicas refratárias</i>	27
2.1.3	Matéria-prima empregada na fabricação de cerâmica refratária.....	32
2.2	<i>Etapas na Produção de materiais cerâmicos</i>	35
2.2.1	<i>Dosagem e Mistura</i>	36
2.2.2	<i>Métodos de Conformação</i>	37
2.2.3	<i>Secagem</i>	39
2.2.4	<i>Sinterização</i>	39
2.3	Matérias-primas alternativas na produção de materiais cerâmicos.....	40
2.3.1	Sílica da casca do arroz	40
2.3.2	<i>Lodo residual da Estação de tratamento de água</i>	42
2.4	Considerações finais da revisão	44
3	<i>PROGRAMA EXPERIMENTAL</i>	46
3.1	Materiais e Métodos	47
3.2	Matérias-primas	47
3.2.1	Argila caulim	47
3.2.2	Sílica da casca do arroz	48
3.2.3	Lodo ETA.....	50
3.3	Análise e caracterização da Matéria Prima	50
3.3.1	Granulometria	50
3.3.2	Espectrometria de Fluorescência de raios-X.....	51
3.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ..	51
3.3.4	Difração de raios-X.....	51
3.4	<i>Preparação dos Corpos de Prova</i>	52
3.4.1	Prensagem dos corpos de prova.....	53
3.4.2	Secagem	55
3.4.3	Sinterização	56
3.5	<i>Ensaio realizados nos corpos-de-prova</i>	57

3.5.1	<i>Ensaio físico</i>	57
3.5.2	<i>Ensaio mecânico e termomecânico</i>	59
4	<i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	64
4.1	Análise físico-química das Matérias-Primas	64
4.1.1	Granulometria	64
4.1.2	Espectrometria de fluorescência de raios-X	65
4.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	66
4.1.4	Difração de raios-X.....	67
4.2	Propriedades físicas e termomecânicas	68
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	73
4.2.2	Difração de raio-X	77
4.2.3	Ensaio Ação de Calor	79
5	<i>CONCLUSÕES</i>	81
5.1	Sugestões de trabalhos futuros.....	82
6	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	83

1 INTRODUÇÃO

Em princípio, toda atividade industrial e agroindustrial produz resíduos, classificados conforme normas específicas para cada atividade, podendo ser tóxicos e perigosos. Não é possível descartar esses produtos sem que haja prejuízo ao meio ambiente e à sociedade como um todo (FUNGARO et al.; 2011).

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos para avaliar os efeitos da adição e/ou substituição de resíduos na produção de cerâmicas. Dentre esses, pode-se citar: lodo residual da indústria da celulose (CAUX,2006), lodo residual do tratamento de águas (DUARTE, 2008), resíduos da indústria cerâmica (MARTINS, 2005), resíduos da queima do carvão mineral (CHIES et al,2009), resíduos do beneficiamento de granito (Menezes et al., 2002, sílica gel da casca de arroz (SILVA Jr,2009), resíduos de pó de mármore (ANSAR et al, 2011, utilização do lodo ETA na cerâmica estrutural (WOLF et al., 2015), efeito de adição do lodo tratamento de esgoto nas propriedades de materiais cerâmicos (BARBIERI et al., 2011), resíduo da etapa de lapidação de vidro (LICURGO et al., 2014), resíduos do tratamento de águas (KIZINIEVIC et al., 2013), sílica extraída da queima controlada da casca de arroz (SOBROSA, 2014), entre outros.

O estado do Rio Grande do Sul é o principal produtor de arroz irrigado do Brasil, conforme dados do IRGA safra 2016/17, a produção foi de 8.746.825 t do cereal (IRGA 2016/17).

Desta produção, 20% em peso corresponde a casca de arroz (CA), um resíduo que possui alto poder calorífico (16720 kJ/kg), portanto, apresenta alto potencial como fonte alternativa de energia térmica. Em razão disto, indústrias de beneficiamento utilizam a mesma para a secagem do próprio cereal (DELLA, et a. 2005).

Como resultado do aproveitamento da CA, tem-se também a geração de um novo resíduo, a cinza da casca do arroz (CCA), que, quando queimada com temperatura de combustão controlada apresenta grande quantidade de sílica amorfa (SCA) com elevado grau de pureza (HOPPE, 2008).

Segundo Folleto et al., (2005), o teor de sílica na CCA pode chegar a mais de 95% agregando valor a este subproduto devido a sua grande aplicabilidade nas mais diversas indústrias de transformação como eletrônicos, cerâmicas, materiais refratários, entre outros.

De acordo com dados da Aneel, existem no Rio Grande do Sul nove unidades termoelétricas produtoras de energia que utilizam como fonte de calor a biomassa da casca do arroz, entre essas, duas no Município de Alegrete: A GEEA - Geradora de Energia Elétrica

Alegrete Ltda empresa do grupo Pilecco Nobre e a UTECAAL – Unidade Termoelétrica Empresa da Cooperativa Agroindustrial Alegrete Ltda.

A Sílica Verde do Arroz Ltda do grupo Pilecco Nobre, localizada em Alegrete/RS, é uma das indústrias que utilizam a casca de arroz como biomassa para geração de energia elétrica com queima controlada e que já obtêm sucesso na comercialização da sílica com uso para adição em concretos.

As estações de tratamento de água (ETA) transformam a água bruta, normalmente inadequada para o consumo humano, em água potável, através dos processos de coagulação, floculação, decantação e filtração.

Durante esses processos, adicionam-se como insumos vários produtos químicos, como o sulfato de alumínio, sulfato de ferro, hidróxido de cálcio e cloro. Esses insumos conduzem a formação de resíduos nos decantadores, denominados de lodo de ETAs, com elevadas concentrações de alumínio, sílica e ferro (NOVAES, 2008).

Estudos para o reaproveitamento do lodo de ETA tem-se desenvolvido nas mais diversas áreas, principalmente na fabricação de cimentos e na produção de cerâmicas, em função de altas concentrações de alumínio, sílica e óxido de ferro.

Até o presente momento, não se tem o conhecimento da utilização do lodo de ETA como constituinte de massa cerâmica objetivando o desenvolvimento de placas cerâmicas a serem utilizadas na construção civil. Assim, este trabalho propõe a combinação de sílica e lodo de ETA, na expectativa de conferir melhores propriedades mecânicas e termomecânicas ao material e agregar valor aos resíduos utilizados.

De acordo com Sobrosa (2014), que realizou uma pesquisa na área de cerâmica refratária, analisando o efeito da substituição parcial da argila pela sílica da casca do arroz em percentuais de 5%, 10% e 20%, e observou que, conforme aumentava-se a substituição de argila por CCA, era obtido um melhor empacotamento da mistura e conseqüentemente uma melhora nas propriedades mecânicas do material. Por outro lado, as amostras com 20% de sílica resultaram em uma menor resistência ao choque térmico.

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos para avaliar os efeitos da adição e/ou substituição de resíduos na produção de cerâmicas. Em razão disto, neste trabalho pretende-se através da adição do lodo de ETA (LETA) em diferentes proporções, terá expectativa de conferir melhores propriedades termomecânicas ao material, dando um destino final a esses resíduos dentro do conceito de sustentabilidade ambiental.

Como matéria-prima foram utilizados a argila caulim, adquirida da empresa Helager Indústria e Comércio Ltda, a empresa Sílica Verde do Arroz Ltda forneceu a sílica proveniente

da queima com temperatura controlada de casca do arroz (91% de pureza), e o Lodo de ETA foi coletado na estação de tratamento de águas CORSAN na cidade de Alegrete.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade técnica do uso do lodo residual da estação de tratamento de águas (LETA) e a sílica residual proveniente da queima da casca de arroz na fabricação de placas de revestimento cerâmico, buscando melhorar suas propriedades termomecânicas e investigar o desenvolvimento de novas fases cristalinas resultantes.

1.2 Objetivos específicos

- a) Produzir placas cerâmicas a partir da massa cerâmica formulada com 80% de argila caulim e 20% de sílica proveniente da queima com temperatura controlada da casca de arroz, com substituição parcial da mistura por lodo de LETA, em teores de 10%, 20% e 30%, em massa.
- b) Avaliar o comportamento físico e termomecânico das placas produzidas e das placas aplicadas no sistema;
- c) Analisar as transformações mineralógicas e microestruturais ocorridas;
- d) Avaliar o desempenho térmico das placas cerâmicas frente a variações bruscas da ação de calos e resfriamento.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em 7 capítulos, estando organizado da seguinte forma:

O Capítulo 1 – Introdução, apresenta a importância da pesquisa, justificando a escolha do tema e objetivos propostos.

No Capítulo 2- Revisão Bibliográfica, aborda características e propriedades das cerâmicas sílicoaluminosas, matérias-primas convencionais e alternativas, com ênfase na Sílica e no lodo de ETA, além das etapas de produção – dosagem e mistura, método de conformação, secagem e sinterização.

O Capítulo 3- Materiais e Métodos, descreve a metodologia empregada na produção das cerâmicas refratárias, e apresenta os ensaios físicos, químicos, mecânicos e termomecânicos que foram realizados.

No Capítulo 4- Resultados e Discussão dos resultados, é realizada a discussão dos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

No Capítulo 5- Considerações finais, são apresentadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos de pesquisas.

No Capítulo 6- Referências Bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em função da composição química e mineralógica da cinza da casca de arroz (SCA), do lodo de ETA e da argila caulim apresentarem elevados teores de Sílica e Alumina, e da massa cerâmica produzida a partir destes principais constituintes ser submetida a tratamento térmico por sinterização, queima com temperatura à 1300°C, o foco principal desta revisão são as cerâmicas refratárias sílicoaluminosas.

2.1 Cerâmica Refratária

Por definição, refratário é um material, em geral não-metálico, tendo como propriedade fundamental a capacidade de suportar altas temperaturas em ambiente confinado resistindo às variações ambientais em meios agressivos.

Para Callister (2002) os materiais cerâmicos são geralmente uma combinação de elementos metálicos e não-metálicos apresentando ligações atômicas de natureza predominantemente iônica, formando óxidos, nitretos e carbetos.

Conforme Su et al.(2014) e MATCHINE (2012), as cerâmicas refratárias são de extrema importância para a indústria de transformação, como siderúrgicas, que necessitam de materiais com excelentes propriedades térmicas, possuem a capacidade de suportar temperaturas elevadas sem se fundir ou se decompor e tem a capacidade de permanecerem não reativas e inertes, quando expostas a ambientes severos.

Para se produzir refratários necessita-se de elementos químicos no composto que tenham elevado ponto de fusão e alto grau de pureza, são eles: silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo, zircônio e carbono. Na natureza encontramos esses elementos químicos em abundância principalmente nas argilas e rochas, destacam as argilas (Si, Al), rochas (Si), Magnesita (Mg), dolomita (Mg, Ca), cromita (Cr, Fe, Al) e minerais de zircônio (CALLISTER, 2002).

2.1.1 Classificação das cerâmicas refratárias

A norma NBR 10237 (2001), classifica as cerâmicas refratárias pelo método de fabricação (fusão ou sinterização), pelo método de conformação (conformado ou não-conformado), ou conforme o meio ou atmosfera em que deverá apresentar elevada resistência: ácidos, básicos, neutros e especiais, conforme a Tabela 1.

Refratários Ácidos: como principal constituinte há predominância do óxido de sílica (SiO_2). Sua utilização é compatível com meios quimicamente ácidos.

Refratários Básicos: podem ter a dominância do óxido de magnésio (Magnesiano) ou Cromo-Magnesiano, compatíveis com meio quimicamente básico.

Refratários Neutros: classificados pela predominância do óxido de alumínio ou óxido de cromo, sendo aluminoso ou cromático. Sua utilização é compatível com meios quimicamente básicos.

Os refratários especiais são relativamente caros, pois incluem os óxidos de elevada pureza, como a magnesita, alumina, sílica, berília, zircônia, mulita, além de outros compostos a base de carbetos de silício. Esses materiais, como o carbetos de silício (SiC), tem sido aplicados para fabricar elementos de aquecimento como os cadinhos (CALLISTER, 2008). A Tabela 1 apresenta a natureza dos materiais refratários quanto a natureza química.

Grupo Classe	
Ácidos	Silicosos
	Sílico aluminosos
Básicos	Magnesianos
	Magnesiano-Cromáticos
	Cromo-Magnesiano
	Dolomíticos
	Magnésia
Neutros	Aluminosos ou de alumina
	Alumina-carbono
	Alumina-carbetos-carbono, de silício carbono
	Aluminosos Cromáticos ou de alumina cromita
	Cromáticos
Especiais	Carbetos de silício
	Cordierita
	Mulita

Tabela 1 - Classificação dos refratários quanto à natureza química.
Fonte: NBR10237, 2001.

A NBR 10237 também classifica os refratários segundo a composição química, conforme a

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

Tabela .

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

Tabela 2 - Classificação dos refratários quanto à composição química.
Fonte: Adaptado de NBR 10237.

Refratários Silicosos: composto por altos teores de sílica normalmente com valores superior a 93% de SiO₂. São fabricados com quartzitos e outras rochas silicosas, possuem alta refratariedade, alta resistência ao choque térmico, alta estabilidade volumétrica, sendo muito utilizados na indústria vítrea e siderúrgicas.

Refratários de Magnesiano: possuem em sua composição química teores de Magnesita, cujo componente principal é o óxido magnésio em concentração mínima de 82%. Suas propriedades dependem diretamente das concentrações das ligações do silicato. Possuem alta resistência as escórias ricas em óxido de ferro e/ou cálcio.

Refratários aluminosos: possuem teor de Al₂O₃ superior a 50% e são fabricadas, essencialmente com minérios aluminosos, como as bauxitas, e argilas refratárias aluminosas.

Refratários de cromita-magnésia e magnésia-cromita: são fabricados a partir de misturas de cromita com magnésia em diferentes proporções. Normalmente, a primeira palavra do nome indica o óxido predominante.

Refratários Cromíticos: são fabricados a partir de minério de cromita, com teor de óxido de cromo mínimo de 30%.

Refratários silicoaluminosos: possuem teor de Al₂O₃ compreendido entre 15 a 45% e são fabricados, essencialmente, de argilas refratárias cauliníticas

2.1.2 *Propriedades das cerâmicas refratárias*

As propriedades dos materiais cerâmicos refratários estão apresentadas em três grupos: propriedades mecânicas, físicas e térmicas.

- *Propriedades mecânicas*

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos refratários estão divididas no presente trabalho em: resistência à abrasão e erosão, à tração direta e à flexão, resistência à compressão e tenacidade.

Resistência a abrasão e erosão: é a propriedade que os materiais refratários têm de resistir ao efeito abrasivo de outros materiais duros ou erosivo causado pela ação de gases. Esta propriedade é influenciada pela temperatura que o material é submetido em uso influenciando diretamente no tempo de durabilidade do mesmo. Os materiais que apresentam maior resistência mecânica são os materiais com maior resistência a abrasão. A norma NBR 13185 (1999) determina o processo para medição destas propriedades.

Resistência à tração direta, à flexão e a compressão: estas propriedades estão relacionadas ao fato de que, durante o processo de aquecimento no uso dos refratários, é comum o aparecimento destas tensões devido aos efeitos de dilatação e contração no material.

Segundo Duarte (2008) elas podem ser medidas à temperatura ambiente ou em qualquer temperatura. Contudo, a resistência à compressão obtida na temperatura ambiente não pode ser usada diretamente para prever a performance do refratário, mas fornece uma ideia aproximada de seu desempenho.

A NBR 6224 (2001) determina os procedimentos para a obtenção da resistência à compressão à temperatura ambiente.

A resistência à flexão tem seu procedimento orientado pela norma NBR 5014 (2012), para determinação desta resistência à temperatura ambiente, enquanto que para a resistência à tração não há normativa brasileira vigente para materiais refratários até o momento.

As variáveis que mais afetam a resistência mecânica do material são o tipo de ligação química, a temperatura de queima utilizada e a porosidade. A resistência à compressão é uma propriedade ligada também a outras como a resistência à abrasão e a resistência ao impacto (DUARTE, 2005).

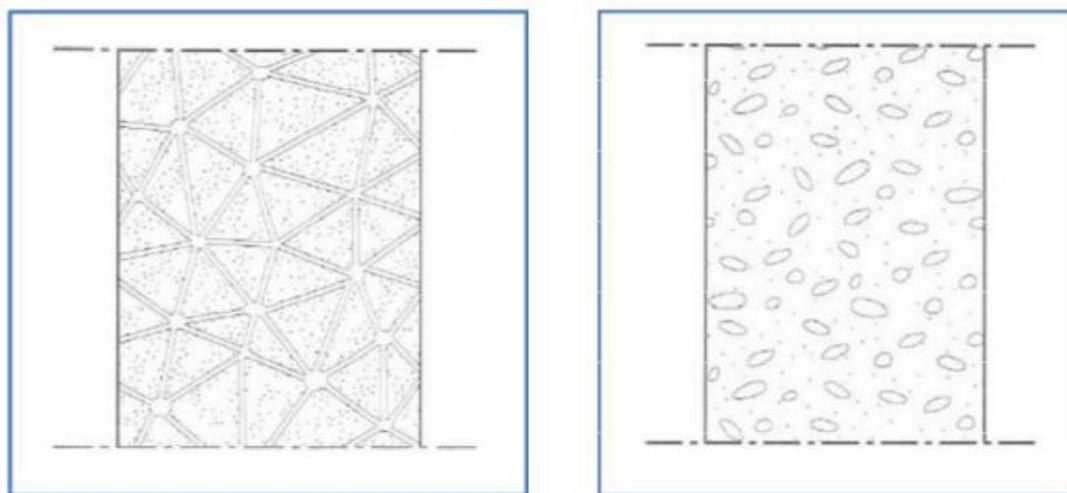
Tenacidade: a tenacidade de um material representa sua capacidade de absorver energia até sua fratura (CALLISTER, 2002).

Nos materiais cerâmicos em geral, devido às ligações iônicas e/ou covalentes, ordem à longa distância e planos de deslizamento independentes, esses materiais apresentam fragilidade com baixa tenacidade e ductilidade. Em muitos casos são adicionadas fibras de vidro para se aumentar a tenacidade e a resistência mecânica. A tenacidade em materiais cerâmicos refratários é importante para aumentar a resistência à degradação em serviço, aumentando sua tolerância a fissuras (BECHER, 1991).

- Propriedades físicas

Densidade de massa aparente: segundo a NBR 6220 (2011), é a relação entre a massa em kg de um refratário e o volume que ele ocupa (kg/m^3). Esta propriedade expressa uma medida indireta da capacidade térmica de um refratário armazenar calor. Também fornece uma informação indireta sobre a resistência à corrosão e resistência mecânica dos materiais, pois, quanto maior a densidade, menor o volume de vazios e, conseqüentemente, maior a resistência mecânica, resistência à corrosão e maior condutividade térmica (DUARTE, 2005).

Porosidade: conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a porosidade pode ser classificada de duas maneiras. Como porosidade aberta, em que os poros se comunicam entre si, ou porosidade fechada, onde os vazios estão isolados uns dos outros. A Figura 1 ilustra estes dois tipos de porosidade.



(a) Porosidade aberta

(b) Porosidade fechada

Figura 1- Tipos de porosidade: (a) porosidade aberta e (b) porosidade fechada .

Fonte: Freitas e Torres, 2008.

A porosidade aparente ou porosidade aberta é a medida de poros abertos existentes no refratário. Sendo assim, a absorção de água está relacionada com a porosidade aparente do material, pois a diminuição da absorção de água pode caracterizar a diminuição da porosidade aparente do corpo cerâmico. A porosidade fechada é de difícil determinação, uma vez que os

poros fechados estão localizados no interior da partícula sem comunicação com o exterior (DUARTE, 2005).

A porosidade é uma propriedade de extrema importância no desempenho dos materiais refratários, pois afeta direta ou indiretamente outras propriedades do material como resistência à compressão e resistência à abrasão, entre outras (RAAD, 2008).

Para a maioria das utilidades, as cerâmicas são imaginadas como densas, duras, extremamente resistentes. Esses tipos gerais de cerâmica são encontrados em praticamente tudo, desde louça branca a fios de fibra ótica. Porém, há outros tipos de cerâmica que são desenvolvidas devido a sua natureza porosa que, por serem hidrofílicas, permitem o transporte de substâncias polares, tais como a água (VLACK e HALL, 1973).

Quanto mais poroso é um material, mais fácil é a penetração de líquidos e vapores e isso sempre vem associado a um dano ao material, exceto no caso de materiais isolantes, em que a porosidade é útil (JONES et al., 1985 apud JUNIOR, 2009).

Conforme Yoshimura et al. (2005), a porosidade aparente também influencia a dureza do material. Quanto maior a porosidade, maior a tendência para o surgimento de microtrincas na região da indentação, proporcionando maior movimentação entre as partículas durante o processo de indentação e, como consequência, a diminuição da rigidez local.

Distribuição Granulométrica: esta propriedade é importante para se determinar características como densidade e permeabilidade e também, para se prever o grau de empacotamento do sistema. O aumento do empacotamento do sistema através do melhor posicionamento das partículas preenchendo os macroporos e poros capilares diminui a porosidade (DUARTE, 2005).

Algumas propriedades dos materiais cerâmicos refratários dependem do empacotamento das partículas que os constituem, como, por exemplo, a resistência mecânica e a porosidade. É possível obter cerâmicas mais densas e com maior resistência mecânica em função do menor volume de vazios obtido com a otimização do empacotamento. Segundo Oliveira et al. (2000), a correta proporção e o tamanho adequado dos materiais particulados permitem que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente, conforme se observa na Figura 2. Por outro lado, para a produção de revestimentos com baixa condutividade térmica, empacotamentos com baixa densidade são necessários.

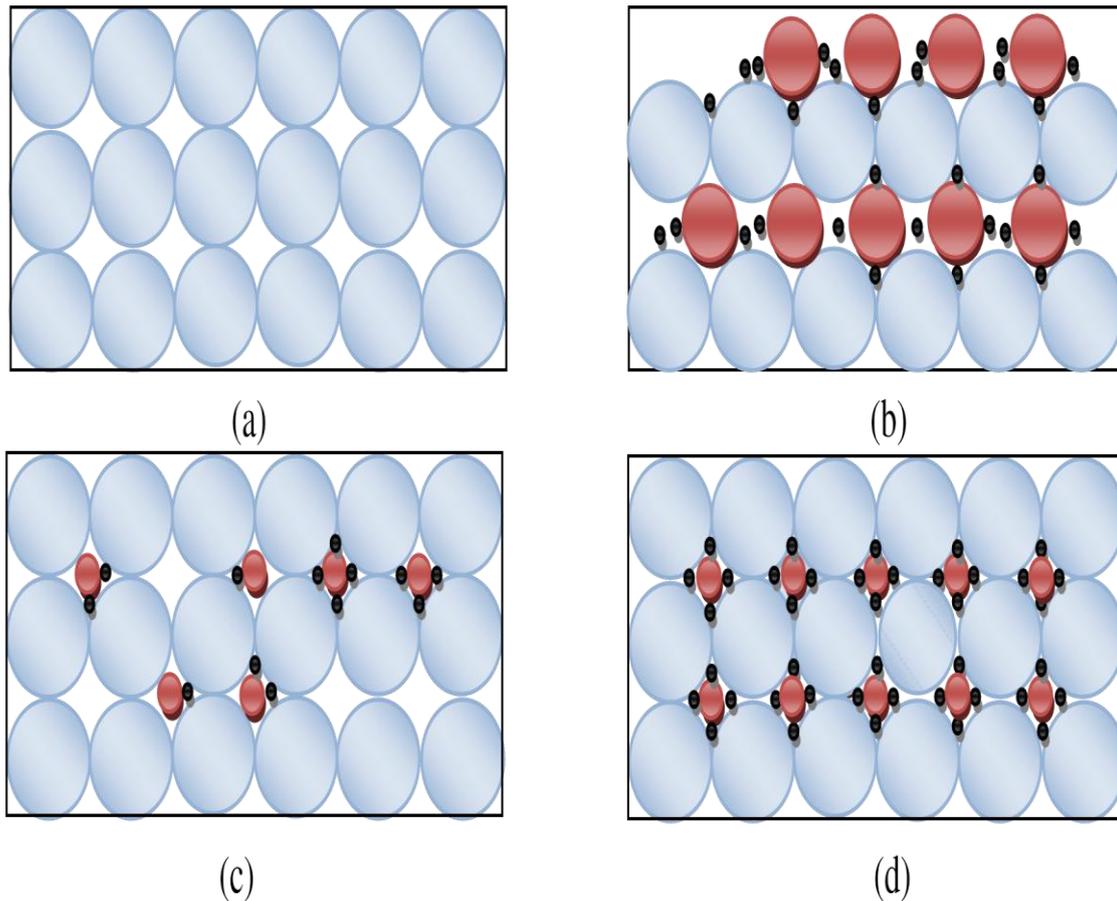


Figura 2-. Efeito da quantidade e tamanho das partículas na eficiência de empacotamento. Pag.120. Adaptado por Sobrosa(2014). (a) partículas de um único tamanho; (b) distribuição inadequada de tamanhos de partículas; (c) falta de partículas pequenas; (d) máxima densidade de empacotamento teórico.
Fonte: Oliveira et al. (2000).

- Propriedades térmicas

Refratariedade: capacidade de suportar altas temperaturas (acima de 1100°) resistindo ao seu próprio peso sem se deteriorar e sem que ocorra a fusão completa, procedimento este avaliado pela normativa NBR 6222 (1995), através do ensaio do cone pirométrico. A Tabela 1 apresenta a refratariedade de alguns materiais.

Material refratário	Refratariedade (°C)
Argila refratária	1580-1750
Produtos semiácidos	1610-1710
Produtos de chamote	1610-1750
Quartzito	1730-1750
Caulim	1740-1770
Produtos com alta alumina	1780-2000
Produtos de cromo-magnesita	Acima de 2000
Produtos de dolomita	Acima de 2000
Produtos a base de Magnesita	Acima de 2300

Tabela 1 - Refratariedade de alguns materiais.
Fonte: Raad (2005).

Estabilidade ao choque térmico: esta propriedade é especificada pela normativa NBR 13202 (1997) que determina a resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Definida como a capacidade dos materiais refratários tem de resistirem às tensões ocasionadas pelas variações térmicas. Esta propriedade está relacionada diretamente com a condutividade térmica do material. Quanto maior a condutividade térmica, menor a tensão desenvolvida no sistema em função da homogeneidade da distribuição das tensões no sistema (Raad, 2005).

Expansão e retração térmica: materiais refratários quando expostos a altas temperaturas ou resfriados sofrem variações de composição de suas fases, recristalizações e sinterizações, provocando variações no volume do material que afetam o seu comportamento durante uso. Esta propriedade é importante para avaliar o comportamento do material quando exposto ao choque térmico. As expansões ou retrações, quando ocorridas por tempo prolongado, podem gerar deformações permanentes na estrutura devido à formação de fases estáveis no material (BUDNIKOV, 1964).

A propriedade de dilatação térmica reversível é determinada pela normativa NBR 6637 (2013) aplica-se a materiais refratários expostos a temperaturas abaixo da temperatura de sinterização que tendem a retornar a sua dimensão original sem deformações permanentes.

2.1.3 Matéria-prima empregada na fabricação de cerâmica refratária

Em função das matérias-primas delimitadas para este estudo apresentarem elevados teores de sílica e alumínio, será aprofundado portanto o estudo das características das cerâmicas silicoaluminosas.

A principal matéria-prima empregada na fabricação de produtos cerâmicos é a argila, material abundante em todas as regiões brasileiras. As argilas são definidas como sendo um produto natural, terroso, constituídas por componentes de grãos muito finos, entre os quais se destacam os minerais argilosos (DONDI et al. 2014).

Os argilominerais compreendem uma grande família de minerais, que podem ser classificados em diversos grupos. Os principais grupos são fundamentalmente formados por silicatos hidratados de alumínio, que são as: caulinitas, ilitas e montmorilonita. A caulinita é mais refratária, pois são quase isentas de óxidos e hidróxidos de ferro. O grupo da montmorilonita exibe uma maior plasticidade em função das partículas serem mais fino que as demais. As ilitas apresentam características intermediárias (MURRAY, 2001; NJOYA, 2012).

Nessa seção é abordado as matérias-primas empregadas na fabricação: argila caulinita, mulita e a alumina, em função de sua composição química e propriedades refratárias.

- Argila Caulinitica

O Caulim é uma argila formada pela predominância de alumínio e sílica de granulometria muito fina recebendo a denominação de argila caulinita. Possui alto grau de pureza e geralmente apresenta cor branca, após a queima.

Tecnicamente podemos dividir as argilas caulinita da seguinte forma: quando o teor de alumina varia entre 20 e 45% aproximadamente são denominadas de Fire Clay.

O primeiro grupo das argilas caulínicas são compostas basicamente por caulinita rica em matéria orgânica, alta plasticidade, baixa refratariedade e baixo teor de alumina. É importante mencionar que devido a compactação, os canais internos existentes entre as partículas são diminuídos, dificultando a eliminação de água durante o processo de secagem, aumentando assim, o gradiente de umidade no interior do produto e provocando fortes retrações e deformações (RIBEIRO et al.,2004).

O segundo grupo das argilas caulim, denominadas de argila dura ou flint e/ou semiflnt Clay, são compostas basicamente por caulinita com alto teor de alumina, bem cristalizada, baixa plasticidade, e alta refratariedade

As argilas que apresentam elevado teores de silicato de alumínio quando exposta a temperaturas superiores a 1000 °C, o caulim se converte em aluminossilicato $3(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2)$ denominado de mulita, desenvolvendo uma fase vítrea que contribui para o aumento da resistência mecânica, mantendo-se estável em elevadas temperaturas. Sua utilização é muito ampla no preparo de massas cerâmicas na produção de louças, isolante elétrico e muito empregada na produção de materiais refratários.

- Alumina

O alumínio é um dos três metais mais abundantes da crosta terrestre, juntamente com o ferro e cálcio. Como a maioria dos metais o alumínio não é encontrado na natureza na sua forma metálica, pois se combina com oxigênio muito rapidamente formando uma variedade de minerais (CRISTOPHER, 2006).

O óxido de alumínio, usualmente chamado de alumina é largamente utilizado em uma variedade de produtos como abrasivos, isolantes e refratários, devido a sua alta dureza e resistência a altas temperaturas (CRISTOPHER, 2005).

A refratariedade do silicoaluminosos é influenciada principalmente com aumento do teor de óxido de alumínio. No entanto, estas propriedades não dependem apenas do teor de Al_2O_3 , mas também do teor total dos materiais fundentes presentes na composição química (NAKATA et al.; 1987).

- Mulita

Segundo Schacht (2004), define a Mulita como um aluminossilicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3. 2\text{SiO}_2$), correspondendo a 71,6% de Al_2O_3 e 28,4% de SiO_2 , obtida artificialmente a partir de seus constituintes sílica e alumina, argila e alumina, entre outros, seja por fusão da mistura em forno elétrico (mulita eletrofundida), ou, pela reação de sinterização. Conforme a Figura 3 a temperatura em que ocorre a mulitização está relacionada com a estequiometria entre a proporção de alumina e sílica.

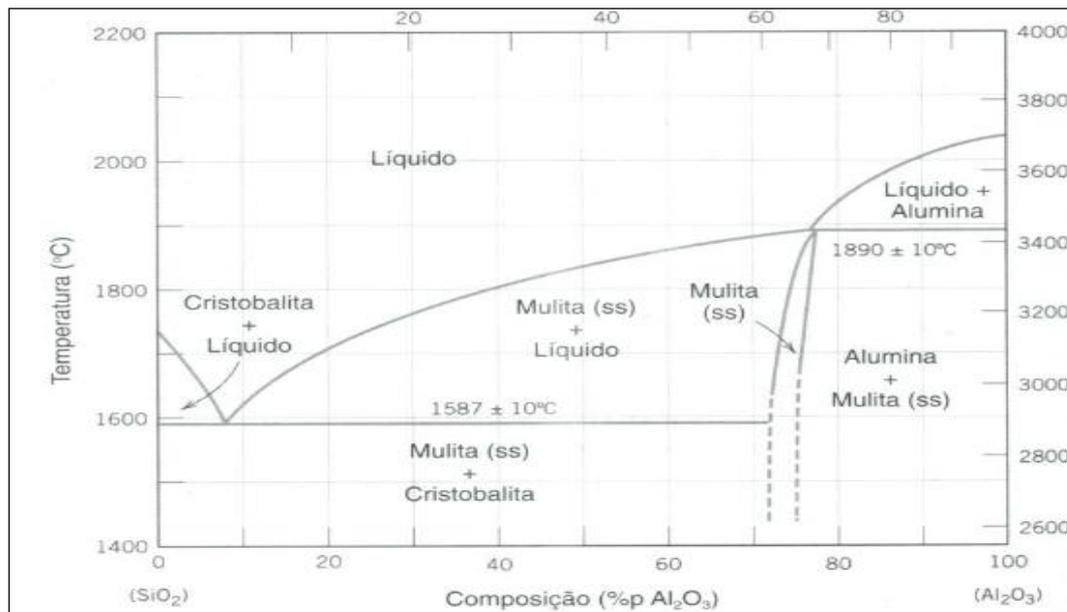


Figura 3 - Diagrama de fases sistema sílica e alumina.
Fonte: Callister, 2008

O diagrama de fases para o sistema sílica-alumina, Figura 3, indica a larga faixa de proporções nas quais a sílica e a alumina podem ser combinadas. Observa-se que a maior temperatura possível ao longo de toda a faixa de composição sem presença de uma fase líquida é de 1587°C. Abaixo dessa temperatura, as fases em equilíbrio que estão presentes são a mulita e a sílica (cristobalita).

Conforme podemos observar no diagrama de fases do sistema sílica-alumina, a síntese da mulita ocorre em uma ampla faixa de temperatura. Em um corpo cerâmico a mulita se divide em dois tipos, mulita primária e secundária.

Para Bragança e Bergmann (2004), a formação da mulita primária é uma consequência direta da decomposição do caulim com o aumento de temperatura, foi descrita como em forma de um agregado de cristais de pequenas dimensões (<0,5µm) formada na região da argila, e mulita secundária, como em forma característica de uma agulha prismática formada na região do feldspato. A formação da mulita secundária dá-se na fase vítrea formada pela fusão do feldspato, sendo fortemente influenciada pela viscosidade e composição química da fase vítrea.

Chen et al. (2000), estudaram a obtenção de mulita pela reação de sinterização entre a caulinita e a alumina, e observaram que a alumina permanece inerte até a temperatura de 1200°C. Já entre 1300°C a 1500°C a quantidade de mulita aumenta rapidamente pela diminuição da quantidade de alumina.

A Figura 4, mostra uma microestrutura homogênea e rica em mulita, claramente identificada pela sua forma de agulha fina.

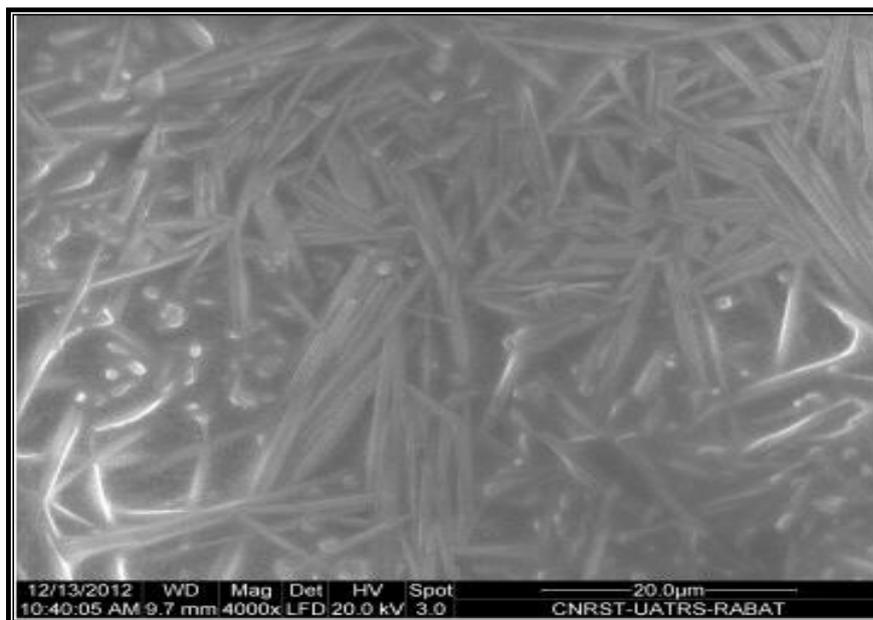


Figura 4- Micrografia eletrônica de varredura da mulita.
Fonte: Sadik et al., 2014

Os refratários silicoaluminosos são materiais que têm uma maior demanda no mercado, sua fabricação, envolve a síntese de mulita, podem ser utilizados em diversos processos industriais com alta eficiência térmica, como revestimento para fornos, isolamento térmico, ou seja, em processos industriais que envolvam altas temperaturas (SCHNEIDER, et al., 2008; PANDOLFELLI et al., 2010b; SADIK et al., 2014).

As fases cristobalita e tridimita são formadas pelo aquecimento a altas temperaturas. O quartzo é estável abaixo de 870° C, acima desta temperatura ocorre a transformação em tridimita. A transição de tridimita em cristobalita ocorre em 1470° C, sendo a cristobalita estável até 1705° C. Acima desta temperatura a sílica encontra-se no seu estado amorfo. A Figura 3 apresenta um resumo dessas transformações (PAGLIARI, et al. 2013).

2.2 *Etapas na Produção de materiais cerâmicos*

Os processos para produção de materiais cerâmicos envolvem inúmeras variáveis. Quaisquer modificações alteram o produto final, como por exemplo, modificar os métodos de processamento, variar a composição da massa, variações de temperatura e velocidade de queima, podem afetar de forma significativa os resultados finais (BORGERT, 1999).

A produção da cerâmica refratária está dividida em quatro etapas: dosagem e mistura, conformação, secagem, e sinterização.

2.2.1 *Dosagem e Mistura*

No preparo da massa cerâmica, a etapa de dosagem e mistura das matérias-primas, está relacionada a diversos fatores como empacotamento das partículas bem como, a granulometria e sua porosidade. São fatores que influenciam no resultado final das propriedades mecânicas e termomecânicas desenvolvidas nas cerâmicas. (RIBEIRO et al., 2010).

Segundo Oliveira et al. (2000), a correta proporção e o tamanho adequado dos materiais particulados permitem que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. A correta proporção das misturas tende a melhorar a resistência necessária para a manipulação e procedimentos antes de serem submetidas ao processo de sinterização. Dessa forma, é possível obter corpos mais densos e mais resistentes após sinterizados. Deve-se destacar que partículas esféricas tendem a aumentar o grau de empacotamento do material (Duarte, 2005).

A Figura 5 ilustra como a técnica de compactação pode influenciar o empacotamento de um material com a mesma distribuição granulométrica.

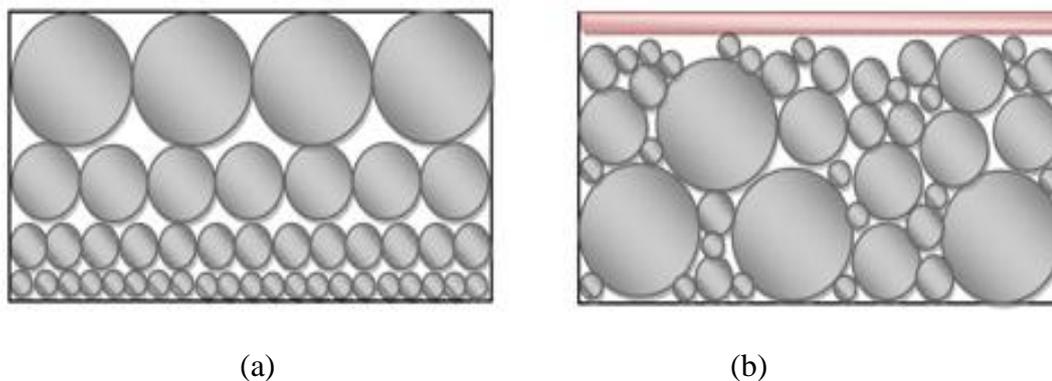


Figura 5 - Modelos diferentes de empacotamento para uma mesma distribuição granulométrica: (a) camadas monodispersas; (b) empacotamento aleatório submetido a vibração. A faixa vermelha representa a redução de espaço ocupado pelas partículas em função da otimização

Fonte: Sobrosa(2014) Pág. 41

A porosidade e densidade das partículas são outros fatores importantes que afetam o empacotamento de materiais. Segundo Germam (1995) as partículas podem ser totalmente densas, com porosidade aberta ou fechada, conforme pode se observar na Figura 6.

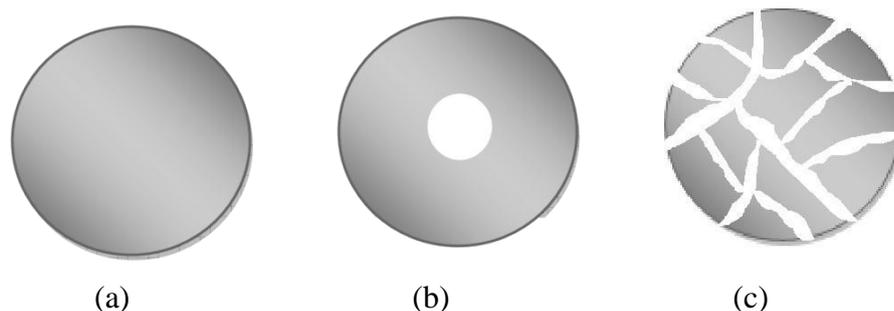


Figura 6 - Formas de poros: Partícula densa (a) ; porosidade fechada (b); porosidade aberta(c) .
Fonte: Germam 1995. Adaptado pelo autor.

Duarte (2005) descreve que existem duas classificações para a porosidade no material: porosidade aberta e porosidade fechada. A porosidade aberta é constituída de poros conectados com a superfície, ou seja, são condutores de material entre o interior e o exterior da estrutura. Estes são mais prejudiciais à resistência mecânica, visto que muitas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais, tais como os poros.

Os materiais podem ter a resistência mecânica melhorada, através do empacotamento correto das partículas. A proporção e a granulometria adequadas da matéria-prima permitem que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios são preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Dessa forma, é possível obter corpos mais densos e com maior resistência mecânica. Porém, quando é desejado obter materiais com baixa condutividade térmica, o empacotamento com baixa densidade é necessário (SOBROSA, 2014 apud OLIVEIRA et al., 2000).

De acordo com Callister (2008), a porosidade tem um efeito negativo sobre a resistência das cerâmicas, pois os poros atuam como concentradores de tensão.

Por outro lado, os poros que não são conectados com a superfície são denominados fechados, mesmo que eles sejam conectados internamente. Os poros fechados podem ser causados pelo fechamento de poros abertos, devido à evolução da sinterização.

2.2.2 *Métodos de Conformação*

Diversas técnicas de conformação são utilizadas no processo de moldagem e dar forma ao material.

De acordo com a norma NBR 10237 (2001), os materiais refratários podem ser conformados pelos seguintes métodos: prensagem, extrusão, moldagem manual, por colagem, vertimento, vibração e eletrofusão.

Os métodos mais utilizados são a extrusão e a prensagem. A extrusão consiste na passagem forçada de uma massa cerâmica por uma matriz ou boquilha reproduzindo seu formato. Nesse método, a plasticidade é um dos parâmetros fundamentais para se obter sucesso na extrusão do material. Caso a plasticidade seja insuficiente, ocorrerão dificuldades na conformação, e poderão ocorrer diversos defeitos no material produzido (RIBEIRO et al. 2005).

De acordo com Sobrosa (2014), com o aumento da taxa de substituição da argila pela sílica, ocorreu perda acentuada de plasticidade, impossibilitando quantidades superiores a 20% de sílica, mostrando que a escolha do método de conformação depende das características da matéria-prima. O método de conformação por extrusão foi fator limitante no aumento do percentual de substituição. Assim, o trabalho sugere o método de conformação por prensagem, principalmente quando se utiliza matérias primas redutoras de plasticidade.

A prensagem é considerada por vários autores o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica, devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças e formas variadas, com contração mínima na secagem (AMORÓS, 2000a, HENDERSON et al. 2000; GU et al. 2006).

Segundo Amorós (2000b), a prensagem é a compressão de um pó cerâmico dentro de uma cavidade por um pistão ou punção, ocorrendo inicialmente a redução do volume ocupado pelos poros intergranulares e a reordenação dos grânulos, em seguida, ocorre a redução do volume e tamanho dos espaços intergranulares por deformação plástica associada com o esmagamento de grânulos ociosos e, finalmente, a diminuição de volume e tamanho dos poros intergranulares pelo deslizamento e reordenação das partículas buscando alcançar um empacotamento mais denso.

Amorós (2001), cita que o comportamento de compactação da massa cerâmica depende consideravelmente do teor de umidade, sendo que para cada pressão empregada, existe um teor de umidade da massa que resulta em um valor máximo do grau de avanço da compactação. Utiliza baixo teor de água de amassamento, facilidade de automação, capacidade de produzir peças de formas variadas com baixo índice de retração após processo de secagem (HENDERSON et al. 2000; GU et al. 2006).

Muller et al. (2011), estudaram a obtenção de filtros cerâmicos a partir de manta cerâmica refratária silicoaluminosa, prensada uniaxialmente, sinterizada a 1200°C. Diferentes pressões de compactação produziram materiais com diferentes faixas de porosidades, resultando em uma estrutura fibrilar porosa, composta por mulita ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), com

porosidade na faixa de 50 a 75%. Esta estrutura possui grande potencial para revestimentos térmicos, filtros para aerossóis e craqueamento catalítico.

2.2.3 *Secagem*

A secagem é o estágio do processo cerâmico pelo qual é retirada a água que foi adicionada para auxiliar na operação de conformação da massa cerâmica. A quantidade de água está relacionada com o método empregado para conformação.

Logo após a conformação da peça, a água está distribuída quase que homogeneamente entre as partículas de argila e outros componentes da massa cerâmica. Quanto maior for a quantidade de água utilizada, maior será a retração no processo de secagem.

O processo de secagem pode ser natural (diretamente ao sol) ou artificial, sendo a secagem natural a mais utilizada. Visando acelerar a produção, muitas indústrias utilizam a secagem artificial, que é realizada em grandes estufas com temperaturas controladas, geralmente com temperatura de 110°C por 24 horas (DUTRA, 2007).

Para Isaac (2004), a secagem é uma etapa crítica no processamento de materiais cerâmicos devido aos defeitos que são introduzidos no material durante a saída da água contida em sua estrutura, isto é, a umidade superficial irá secar mais rapidamente do que a interior, ocorrendo grande probabilidade de defeitos como trincas e rachaduras.

2.2.4 *Sinterização*

A sinterização, conhecida como queima, é um processo no qual uma massa cerâmica, compactada, recebe tratamento térmico em uma temperatura sempre menor que a temperatura de fusão. Este processo altera a microestrutura e as propriedades físico-mecânicas do material devido a várias reações químicas e alterações físicas ativadas termicamente. Um fator determinante nessas reações é a quantidade e o tipo dos óxidos fundentes que fazem parte do processo. O objetivo principal da queima é consolidar o formato definido pelo processo de conformação.

Parte da massa cerâmica quando exposta a elevadas temperaturas se transforma em um líquido viscoso que ocupa os espaços vazios entre as partículas maiores, formando novas ligações químicas estáveis. Se no ciclo de queima a temperatura necessária para fusão das fases cristalinas é atingida ou superada, a taxa de resfriamento afeta de maneira significativa

a quantidade de cristais formados, porém se a temperatura atingida é inferior ou insuficiente, o resfriamento pouco afetará a fração cristalizada (QUINTEIRO et. al, 2002).

Estas propriedades podem ser analisadas pelas curvas de gresificação do material, a qual é a representação gráfica simultânea das variações de absorção de água e retração linear da peça com a temperatura de queima. A temperatura ideal, a velocidade de queima, o resfriamento e a composição química da massa cerâmica estão intimamente relacionados com a qualidade do produto final (NICOLAU, 2012).

Em temperaturas superiores ocorre a formação de fases cristalinas ou fases vítreas. Se a sílica livre reagir com a alumina, a fase cristalina formada é a mulita, caso contrário, é formada cristobalita.

2.3 Matérias-primas alternativas na produção de materiais cerâmicos

Esta seção foca no tema principal do trabalho, que são as pesquisas científicas envolvendo o aproveitamento da sílica da casca do arroz e o Lodo residual do tratamento de águas, como matérias-primas alternativas na produção de materiais cerâmicos, oportunizando o descarte final, de forma sustentável, de encontro ao conceito de sustentabilidade em reaproveitamentos de resíduos.

2.3.1 Sílica da casca do arroz

Em função da crise energética e da elevação de custos de energia, a queima da casca de arroz surgiu como alternativa de combustível para as indústrias de beneficiamento de arroz por ter alto poder calorífero em torno de aproximadamente 3200 kcal/kg.

Na totalidade do arroz industrializado aproximadamente 23% do total é convertido em casca, que após queimada resulta em 4% da massa original convertidos em cinza, permanecendo um material com estrutura celular porosa, com alta superfície específica contendo elevada quantidade de sílica, em torno de 93%. Somente o estado do Rio Grande do Sul gera em torno de 2.000.000 toneladas de casca e 300.000 toneladas de cinza por ano, dependendo da safra. (IRGA safra 2016/17).

Para após a combustão da casca do arroz, a cinza da casca do arroz (CCA) é composta basicamente por dióxido de silício (SiO_2), apresentando pequenos percentuais de óxidos, como: potássio (K_2O), cálcio (CaO), alumina (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO),

enxofre (SO_3), carbono (CO_2) manganês (MnO), fósforo (P_2O_5) e cloro (Cl) (DELLA et al., 2001; YALÇIN et al. 2001; PRUDÊNCIO JUNIOR et al., 2003).

A sílica possui numerosas aplicações especializadas. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga inerte, componente catalisador, na produção de cimentos sendo, entre outros. Sílica é um material básico na indústria de vidro, e para a produção de cerâmicas refratários em função das características de alta refratariedade, resistência mecânica, baixa condutividade térmica (HOTZA et. al.; 2005).

Para Pouey (2006) as principais influências nas propriedades físico-químicas da CCA com relação aos teores de sílica, carbono e superfície específica estão relacionadas com o método de queima, o tempo e a temperatura utilizado no processo. Em última instância definem as qualidades físico-químicas do produto final.

A principal característica da CCA onde se utiliza o processo de combustão em leito fluidizado com controle de temperatura é basicamente a produção de uma sílica amorfa, de elevada reatividade. Por outro lado, a queima sem controle de temperatura pode se atingir temperaturas muito elevadas chegando a 1000°C , induzindo a cristalização da estrutura do material. A Figura 7 (a) mostra a diferença estrutural da CCA proveniente da queima em um forno comum, e outra Figura 7 (b), oriunda em leito fluidizado. Observa-se que a CCA obtida por leito fluidizado possui uma estrutura mais porosa, enquanto que a produzida em forno comum possui uma estrutura mais compacta devido ao longo período no forno.

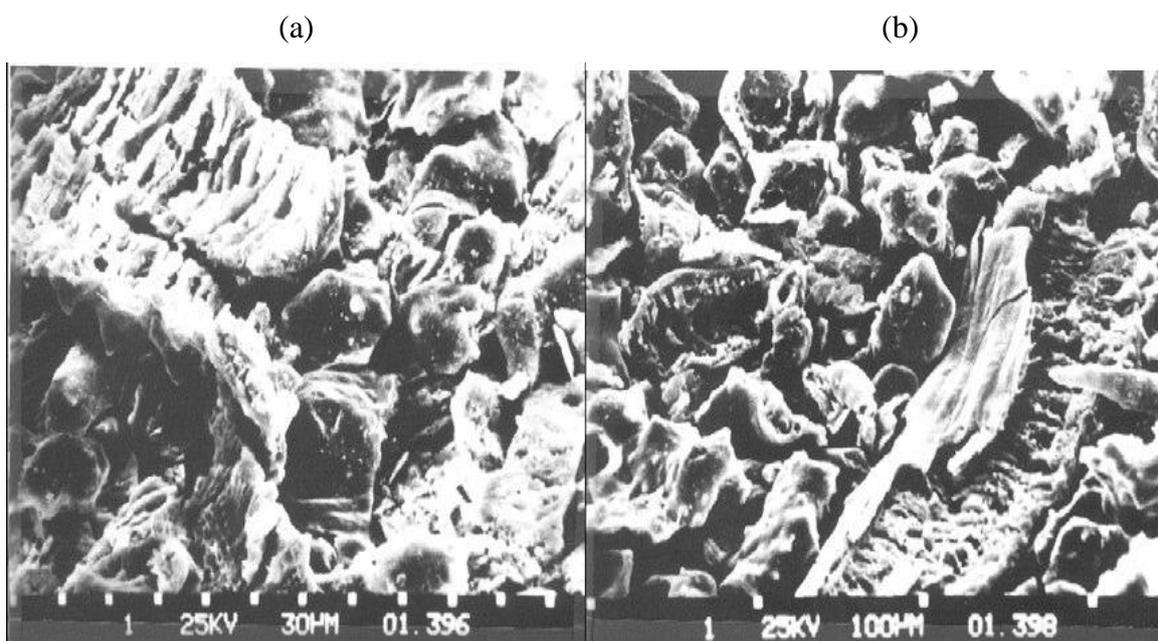


Figura 7 - Microscopia CCA: (a) CCA obtida pela combustão em forno comum e (b) CCA obtida pela combustão em leito fluidizado.

FONTE: Agopyan, 2000.

Diversos autores estudaram o efeito da temperatura e do tempo de queima da casca de arroz para obtenção da sílica em estado amorfo. Segundo (SOUZA et al., 1999; SOUZA et al., 2000; AGOPYAN 2000; DELLA et al., 2005; LIOU, 2004), chegaram a conclusão que a maior reatividade da CCA está fortemente influenciada pela temperatura de queima, onde a maior atividade pozolânica encontrado foi com temperatura em torno de 500° C e 650 ° C.

Com o objetivo de aumentar a reatividade da sílica a moagem é incorporado ao processo de beneficiamento da CCA.

O processo de moagem promove a redução das partículas, conseqüentemente, ocorrendo o aumento de sua área específica, aumentando sua reatividade, e melhorando também, o fator de empacotamento das partículas. Suas principais propriedades são a resistência a choques térmicos e baixa condutividade.

Podemos citar na forma de sílicas cristalina o quartzo, a tridimita e cristobalita, as sílicas vítreas e as sílicas amorfas com excelentes propriedades refratárias e altamente reativas. Considerado um mineral de grande interesse pela sua diversidade de aplicações nos processos industriais em função de ter alta resistência mecânica, alta refratariedade, baixa condutividade térmica, resistência aos ataques químicos e variações térmicas acima de 600°C (FONSECA,1999).

Em relação aos estudos sobre CCA no Brasil, Della et. al (2001) realizaram um importante trabalho referente a caracterização da cinza da CCA para a fabricação de cerâmica refratária a base de sílica. De acordo com a pesquisa, o alto ponto de fusão aliado a grande disponibilidade e baixo custo da cinza, são uma das maiores potencialidades da CCA e indicativos para a fabricação de tijolos refratários em fornos siderúrgicos.

Sobrosa (2014), que analisou o efeito da substituição parcial da argila pela sílica da casca do arroz em percentuais de 5%, 10% e 20%, foi constatado que no ensaio de resistência a compressão o material com 20% de SCA apresentou uma ruptura mais frágil, com aumento de resistência no ensaio de resistência a tração direta. No ensaio de resistência à flexão a três pontos, os traços utilizando-se 10% e 20% de SCA tiveram aumento significativo de resistência. No ensaio ao choque térmico a mistura com 20% de substituição apresentou maior fragilidade e menor resistência.

2.3.2 *Lodo residual da Estação de tratamento de água*

A indústria de tratamento de água do Brasil produz em torno de 40.10⁶ m³/dia de água tratada, através de estações de tratamento de água (ETAs). As ETAs podem ser vistas como

mini fábricas de resíduos, na faixa de 1 a 4 % do volume total de água tratada, que corresponderia à geração de 613.037 m³/dia de resíduos de ETA (IBGE/DPIS 2013).

Segundo a CORSAN (2014), no Estado do Rio Grande do Sul, as matérias primas utilizadas no processo são ácido sulfúrico, bauxita e hidróxido de alumínio

A produção de lodo nas ETAs que utilizam hidróxido de alumínio como coagulante é cerca de 20 g de sólidos/m³ de água tratada, resultando em elevada concentração de alumina residual, com potencial como matéria-prima de material refratário silicoaluminoso.

Os principais processos utilizados em ETA são: coagulação, floculação, decantação e filtração. Esses sistemas de tratamento de água geram um resíduo denominado lodo de ETA, e é originado, na maioria das vezes, na fase de decantação e filtração (HAMODA et al, 2004).

O resíduo gerado no decantador é um material rico em SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Do ponto de vista mineralógico, é constituído de caulinita, mica, sílica e gibsita, com predominância de caulinita. O resíduo apresenta morfologia irregular das partículas e larga distribuição de tamanho de partículas, entre 1 até 425µm.

Segundo a Norma ABNT NBR 10004/87, o lodo de ETA é material classificado como rico em argilominerais, silte e areia, sendo classificado como resíduo classe IIA não Inerte por possuírem normalmente contaminantes químicos e concentrações de sólidos maior que 2,5µm.

Devido a sua composição química, o lodo de ETA, é considerado um resíduo sólido não inerte que necessita de uma disposição final adequada, porém o seu destino na maioria das vezes são corpos d'água mais próximos (JUNIOR, 2009).

As características físico-químicas do lodo estão relacionadas com a qualidade da água bruta e a quantidade de produtos químicos utilizados, aumentando sua produção nos períodos chuvosos. O descarte final do lodo de ETA deve ser ponderado para todas as ETA individualmente em função de seus aspectos técnicos, econômicos e ambientais (TEIXEIRA et. al.; 2006).

O lodo de ETAs, apresentam, muitas vezes a presença de metais pesados, como cobre, chumbo, cádmio, cromo, zinco, níquel e altas porcentagens de alumínio tornando inviável seu lançamento em redes de esgoto ou corpos de água, exigindo soluções técnica economicamente viável para sua disposição final, podendo restringir até mesmo a reutilização destes resíduos, (BARROSO e CORDEIRO 2001).

Monteiro *et al.* (2007) investigaram a influência da temperatura de queima na produção de cerâmica vermelha, desenvolvida a partir de uma massa cerâmica a base de argila caulínica adicionada com lodo de ETA. Foram preparadas misturas com quantidades de 0%,

3%, 5% e 10% em peso de lodo ETA, submetidas ao processo de sinterização com temperaturas de 700, 900 e 1100° C. Os resultados das análises indicaram que a incorporação do lodo de ETA aumenta a absorção de água e reduz a resistência mecânica da cerâmica. Esta é uma consequência das mudanças causadas na porosidade pela perda de peso relativamente elevada durante a fase de sinterização.

Huang et al. (2001) relatam que o reaproveitamento do lodo de ETA na produção de tijolos cerâmicos a temperatura de queima tem influência sobre as propriedades mecânicas das cerâmicas. Os corpos-de-prova sinterizados com temperatura 1.050 ° C tiveram uma absorção de água inferior a 15%, a resistência à compressão e densidade aparente ficaram dentro do Padrão Nacional Chinês (CNS). O mesmo material, quando sinterizados a temperatura de 1.100° C, resultou em uma retração linear em torno de 45%, mantendo os mesmos resultados obtidos nos saios de resistência à compressão e densidade aparente iniciais.

Paixão et al. (2008) investigando os efeitos da adição de um lodo de ETA nas características físicas e mecânicas de uma cerâmica preparada com massa cerâmica. Foi adicionado a massa cerâmica lodo de ETA traço de mistura correspondente a 2%, 5% e 10% de em peso. Os corpos prensados foram sinterizados a 950, 1000 e 1050 °C em forno elétrico. A adição de lodo causou diminuição da resistência à flexão do corpo seco, devido à redução da retração linear de secagem. A temperatura máxima de sinterização da cerâmica com lodo, para a não ocorrência de retração linear excessiva, foi diminuída para ~1000 °C. Até esta temperatura, a incorporação do lodo pouco afetou a retração linear da cerâmica, mas aumentou a absorção de água e diminuiu a resistência à flexão.

De uma maneira geral, a obtenção de cerâmicas porosas, consiste na incorporação de produtos orgânicos nos corpos cerâmicos, os quais são removidos durante a queima, deixando poros cujo tamanho está associado com as partículas dos agentes orgânicos (DUTRA e PONTES, 2002).

2.4 Considerações finais da revisão

Considerando todos os esforços e pesquisas contemplando o reaproveitamento de materiais a fim de minimizar os impactos ambientais a partir de fontes inócuas, o objetivo do presente trabalho busca aliar às propriedades da sílica amorfa, devido a sua baixa condutividade térmica as estabilidade dimensional, as do lodo de ETA, que apresenta na composição química elevados teores de alumina, propondo o desenvolvimento de placas cerâmicas visando o estudo de seu desempenho térmico.

Dessa forma, esta pesquisa pretende determinar as melhores propriedades mecânicas e termomecânicas em materiais cerâmicos silicoaluminosos, incorporando ambas as matérias-primas alternativas, sílica e lodo de ETA.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O fluxograma abaixo apresenta, esquematicamente, o procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho, conforme a Figura 8.

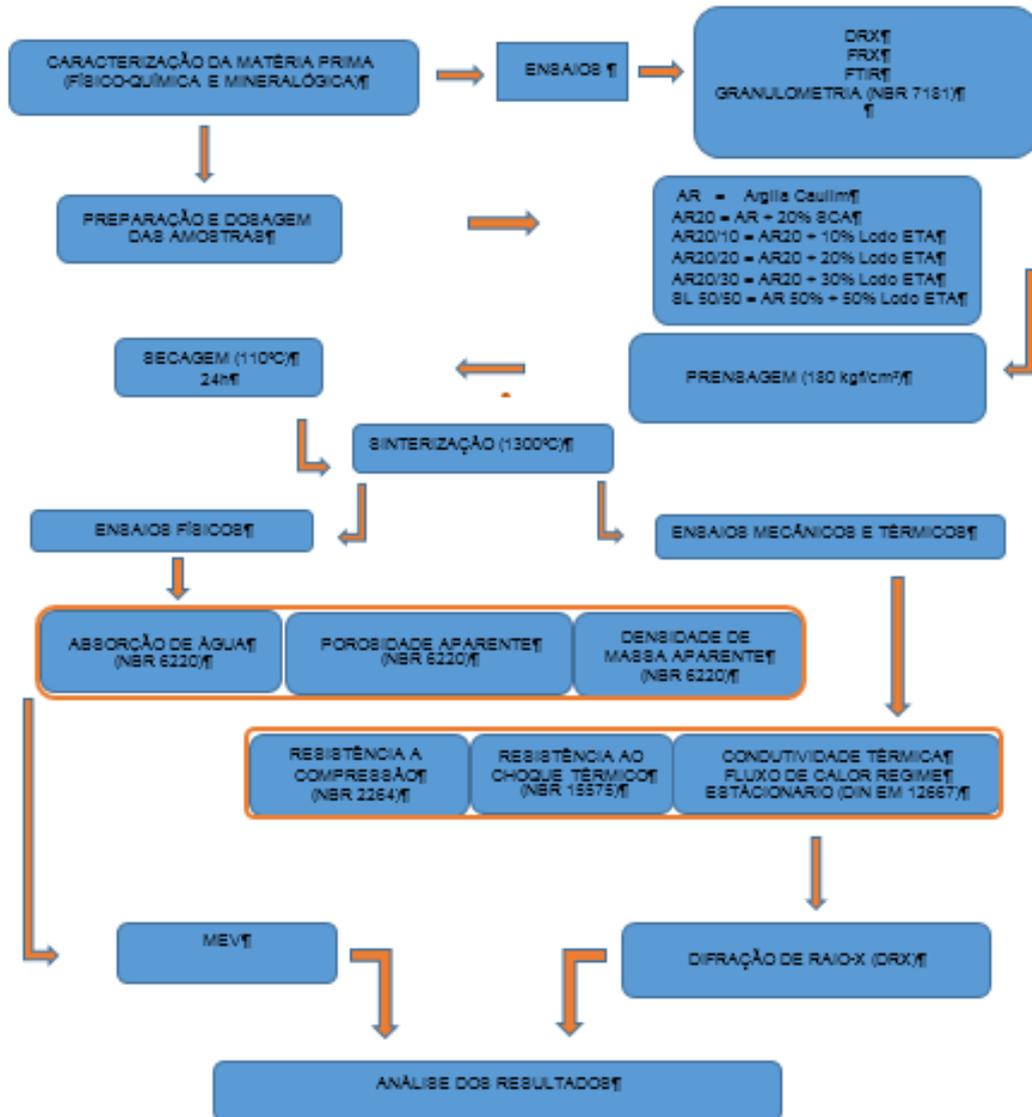


Figura 8 – Fluxograma do planejamento experimental

3.1 Materiais e Métodos

Este capítulo descreve as matérias-primas, a metodologia e os ensaios físicos-mecânicos e termomecânicos realizados. As amostragens foram realizadas em triplicata para cada ensaio.

Conforme proposta de trabalho apresentada para a banca qualificadora no desenvolvimento do presente estudo, a mesma sugeriu que, em função das “matérias primas” alternativas serem de origem de resíduos de atividades industriais, que fizéssemos uma investigação complementar das propriedades termomecânicas, produzindo placas cerâmicas sem a utilização da argila caulim como constituinte da massa cerâmica, em razão do lodo de ETA ser classificado como argilomineral. Definiu-se o traço de mistura utilizando-se 50% sílica de casca de arroz X 50% lodo de ETA, denominado pela sigla SL 50/50, conforme tabela 7, quantidades expressas em massa. Em razão disto, o traço de mistura SL 50/50, não foi comparado com o material cerâmico utilizado como referência.

O segundo passo deste trabalho, foi a comparação dos resultados termomecânicos obtidos, elegendo o traço de mistura que melhor representa essas propriedades, quando utilizados a combinação simultânea da sílica da casca do arroz e o lodo de ETA, submetendo-o ao ensaio ao choque térmico pela normativa NBR 15575-4 (2013).

3.2 Matérias-primas

As matérias-primas para a produção das placas cerâmicas em estudo, são: argila caulim, sílica proveniente da queima com temperatura controlada da casca de arroz e lodo residual da estação de tratamento de águas.

3.2.1 Argila caulim

A argila caulinita utilizada neste trabalho é originária do norte de São Paulo na região de Vargem Grande do Sul, fornecida pela empresa Helager Indústria e Comércio Ltda. Este material, após ser extraído da jazida, foi submetido ao processamento de lavagem para a retirada da matéria orgânica, e posteriormente seca a uma temperatura de 350° C em forno rotativo por um período de tempo de 12 horas. Após, foi moído e peneirado para desaglutinar e padronizar o tamanho de partículas, para finalmente serem embaladas. A Figura 9 apresenta o aspecto visual da argila caulim.



Figura 9 – Argila caulim
Fonte: Próprio Autor (2017)

Tabela 2 apresenta a composição química da argila caulim

Elemento	Porcentagem (%)
SiO ₂	57,83
Al ₂ O ₃	27,52
Fe ₂ O ₃	2,25
TiO ₂	0,38
CaO	0,13
MgO	0,36
Na ₂ O	<0,001
K ₂ O	1,87
MnO	<0,01
Perda ao fogo	8,63

Tabela 2 - Composição química da argila caulim
Fonte: Helager Indústria e Comércio Ltda.

3.2.2 Sílica da casca do arroz

A Sílica usada no desenvolvimento deste trabalho foi produzida pelo processo de geração de energia através da queima casca de arroz com temperatura controlada. Possui

aproximadamente 92% de sílica, é obtida através da combustão da casca de arroz em leito fluidizado e seu processo de obtenção conta com um sistema de automação no intervalo de temperatura entre 600°C / 700°C, que permite a extração da sílica da casca de arroz com estrutura predominantemente amorfa. A Figura 10 mostra Sílica da casca de arroz comercializada pela empresa Sílica Verde do Arroz Ltda.



Figura 10 - Sílica da casca de arroz.
Fonte: Autor (2017)

A Tabela 5 apresenta os resultados da composição química da Sílica da casca de arroz.

Elemento	Porcentagem (%)
SiO ₂	91,48
CaO	0,36
MgO	0,32
Fe ₂ O ₃	0,05
Al ₂ O ₃	ND
Na ₂ O	0,04
K ₂ O	1,40
TiO ₂	0,003
MnO	0,32
SO ₃	0,15
P ₂ O ₅	0,45
Perda ao fogo	3,50

Tabela 3- Composição química da Sílica d casca de arroz.
Fonte: Sílica Verde do Arroz Ltda.

3.2.3 Lodo ETA

As amostras de lodo de ETA foram coletadas na estação de tratamento de águas da cidade de Alegrete/RS, nos tanques de sedimentação. A CORSAN instituição responsável pela operação e tratamento da água forneceu laudo físico-químico do lodo residual, conforme Tabela 6.

Composição	% em peso
Al ₂ O ₃	32,31
SiO ₂	36,11
Fe ₂ O ₃	11,58
TiO ₂	1,02
MnO	0,07
MgO	0,48
CaO	0,42
K ₂ O	0,55
Na ₂ O	0,03
P ₂ O ₅	0,35
Perda ao fogo	16,88

Tabela 4 - Composição química do Lodo de ETA.
Fonte: CORSAN (2017)

3.3 Análise e caracterização da Matéria Prima

Nesta seção abordaremos os métodos de caracterização das matérias-primas.

3.3.1 Granulometria

Sílica (SCA): a granulometria foi obtida por granulometria a laser no laboratório de Física da UNIPAMPA, Campus Bagé, a fim de determinar o diâmetro das partículas, a qual apresentou um diâmetro médio de 0,01353mm.

Argila caulínica: a granulometria foi realizada por peneiramento e sedimentação, no laboratório de solos do campus Alegrete da UNIPAMPA, seguindo orientações da NBR 7181(1984).

Lodo de ETA: a granulometria foi realizada por peneiramento e sedimentação, no laboratório de solos do campus Alegrete da UNIPAMPA, seguindo orientações da NBR 7181(1984).

3.3.2 Espectrometria de Fluorescência de raios-X

A análise química da sílica, foi realizado pelo método de espectrometria de fluorescência de raios-X, resultado fornecido pela empresa Sílica Verde do Arroz LTDA. A análise da composição química da argila caulim, realizada pelo mesmo método, foi informada pela empresa produtora Helager Indústria e Comércio Ltda.

O método baseia-se no fato de que a absorção dos raios-X pelo material provoca a excitação dos átomos e permite uma radiação secundária chamada fluorescência. Estes raios emitidos têm um comprimento de onda característico para cada material que constitui a amostra, na proporção dos elementos presentes.

3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

O método da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) permiti identificar os grupos químicos presentes em uma substância. O lodo de ETA foi caracterizado por esta técnica, para identificar os grupos existentes no material. O ensaio de caracterização foi realizado no laboratório de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.3.4 Difração de raios-X

O método de difração de raios-X (DRX), foi utilizado para identificar as fases existentes e as transformações ocorridas, após os materiais serem submetidos ao processo de sinterização.

Empregou-se para a análise da mineralogia das misturas um Difrátômetro $\theta 2\theta$ marca Rigaku modelo Ultima IV com geometria Bragg Brentano, no laboratório de física do Campus de Bagé da Unipampa.

A Figura 11, mostra o equipamento utilizado para as difrações de raios-X.



Figura 11 - Difratorômetro de raios-X.
Fonte – Autor (2017)

3.4 *Preparação dos Corpos de Prova*

Foram realizadas seis formulações para a cerâmica, a primeira com 100% argila caulim (AR), e a segunda com 80% de argila caulim e 20% de sílica (AR20), sendo esta, uma mistura de referência, na qual posteriormente ocorreu a substituição parcial em 10, 20 e 30 % por lodo de ETA respectivamente. Desta forma, na terceira, na quarta e na quinta formulações realizou-se a substituição parcial por lodo de ETA, fração em massa sobre a mistura referência. Para a sexta formulação utilizou-se uma mistura de 50% de sílica e 50% de lodo de ETA, representada pela sigla SL50/50. A Tabela 7 apresenta as seis formulações realizadas em % em massa, referente a cada microconstituente.

Argila Caulim (%)	Sílica (%)	Lodo ETA (%)	Sigla
100	0	0	AR
80	20	0	AR20
72	18	10	AR20/10
64	16	20	AR20/20
56	14	30	AR20/30
0	50	50	SL 50/50

Tabela 7- Formulação em percentual para cada tipo de mistura.
Fonte: Autor (2017)

Toda matéria-prima foi previamente seca em estufa na temperatura de 110 ± 10 °C por 24 h antes de ser homogeneizada e posteriormente acondicionada em recipientes plásticos vedados.

As matérias-primas foram misturadas primeiramente em um saco plástico para a completa homogeneização. Em seguida foram levadas para um misturador do tipo planetário onde houve a adição de 12% de água. Este teor de umidade foi definido após ensaios preliminares realizados no laboratório Unipampa.

A quantidade de massa requerida para cada molde foi determinada para cada uma das seis misturas, conforme Tabela 8, sendo estas estabelecidas para que os corpos de prova apresentassem altura de 20 mm. A Tabela 8 apresenta o peso de cada formulação para preenchimento do molde da forma de prensagem.

Formulações/ Sigla	Tijolo (g)	Placas (gr)
AR	180	550
AR20	175	550
AR20/10	175	550
AR20/20	175	550
AR20/30	175	550
SL50/50	170	550

Tabela 8- Peso de cada formulação para preenchimento da forma de prensagem.
Fonte: Autor (2017)

A massa cerâmica depois de umedecida foi acondicionada em recipientes plásticos por mais de 24 h para assegurar uma hidratação homogênea do material. Após esse período de hidratação o material foi considerado pronto para prensagem.

3.4.1 Prensagem dos corpos de prova

A escolha da prensagem uniaxial como método de conformação foi em função da argila caulínica apresentar baixa plasticidade. Atraves do método da prensagem é possível aumentar os percentuais de substituição parcial da argila pela SCA / LETA, obtendo-se assim um melhor empacotamento dos mesmos. É importante enfatizar que, nos materiais cerâmicos onde a argila apresenta baixos teores de caulinita, um maior empacotamento resulta em um

material com menor porosidade, maior densidade e aumento de resistência mecânica (YOSHIMURA et al. 2005).

Os corpos de prova foram conformados por uma prensa macho-fêmea apresentado na Figura 12, que tem a capacidade de produzir três amostras a cada prensagem. Cada molde tem dimensão de 150 mm de comprimento por 30 mm de largura por 50 mm de espessura.

Este processo de prensagem foi realizado em uma prensa Emic, com capacidade de carga de 200 KN, no Laboratório da Engenharia Civil/ Unipampa - Alegrete.

Previamente à prensagem, foi coletada uma amostra do material a ser conformado e imediatamente pesado e seco para a determinação da umidade real no processamento. Com a massa cerâmica semiúmida foram conformados 30 corpos prismáticos, pelo processo de prensagem uniaxial sendo considerado material “verde” com dimensões iniciais padronizadas. A massa foi compactadas numa matriz de aço, desenvolvida para o presente projeto, onde os corpos-de-prova tem o formato de uma tijoleta maciça. Foi aplicada uma pressão de compactação aproximadamente 300 kg/cm². A Figura 12 mostra a matriz utilizada para prensagem dos corpos de prova.

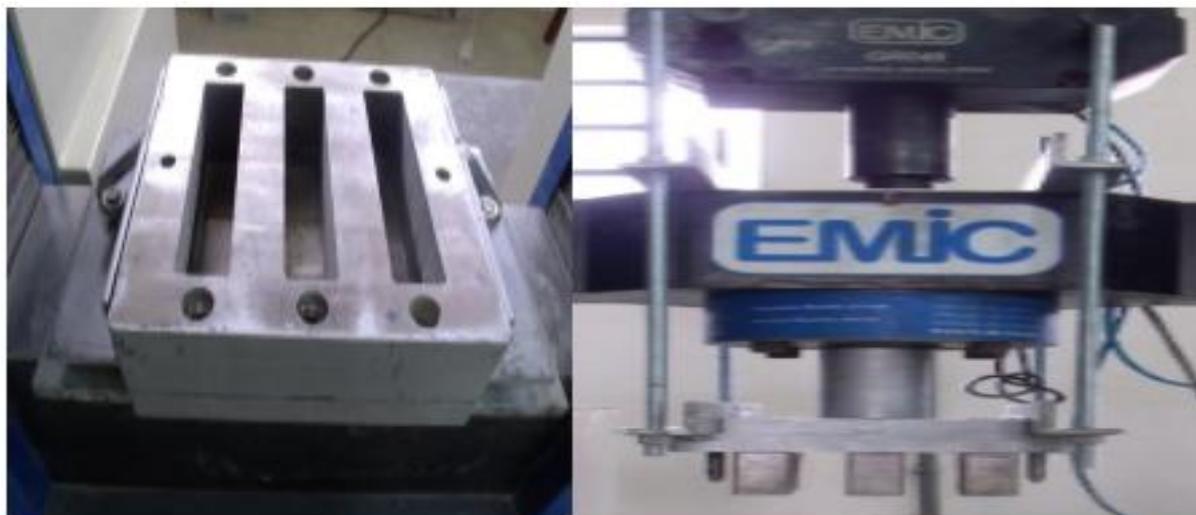


Figura 12 - Matriz para prensagem dos corpos de prova.
Fonte: Autor (2017).

Para realizar o ensaio de condutividade térmico foram produzidas placas cerâmicas com dimensões de 150 X 150 X 20mm, sendo essas dimensões mínimas uma exigência do equipamento para se realização das leituras térmicas, conforme Figura 13 a seguir.



Figura 13- Extração das placas cerâmicas após prensagem.
Fonte: Autor (2017)

3.4.2 Secagem

Os corpos-de-prova foram colocados sobre um pano de algodão, com temperatura ambiente, por um período de 24 horas com o objetivo de eliminar a água proveniente da preparação da massa, iniciando assim a secagem de forma gradual para evitar as tensões internas. Após esta fase, os corpos de prova foram colocados na estufa para secagem por mais 24 horas à temperatura de $100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. A Figura 14(a) e (b) ilustram os corpos de provas produzidos com as identificações respectivas.



(a)

(b)

Figura 14 - Corpos de prova produzidos (a), e Identificação dos corpos de prova (b).
Fonte: Próprio autor. (2017).

3.4.3 Sinterização

Após a secagem, os corpos de prova receberam tratamento térmico à temperatura de 1.300°C. Foi utilizado um forno da marca INTI, com capacidade de aquecimento até 1.350°C. Na realização do processo de sinterização definiu-se o ciclo de queima com três patamares de aquecimento baseado na pesquisa realizada por Pereira et al (2002) e Sobrosa (2014). No primeiro patamar foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5° C/min até a temperatura de 150°C, onde permanecendo por 10 minutos para eliminação da umidade superficial. No patamar seguinte se a taxa de aquecimento foi de 3°C/min até a temperatura de 500°C, onde permanecendo por mais 10 minutos para eliminação dos gases originados da combustão e reações do material. No terceiro patamar a taxa de aquecimento será de 5 ° C/min até a temperatura de 1.300 °C permanecendo neste patamar por 30 minutos. O resfriamento foi feito de forma natural dentro do forno após o seu desligamento. A Figura 11 mostra a rampa de aquecimento utilizada.

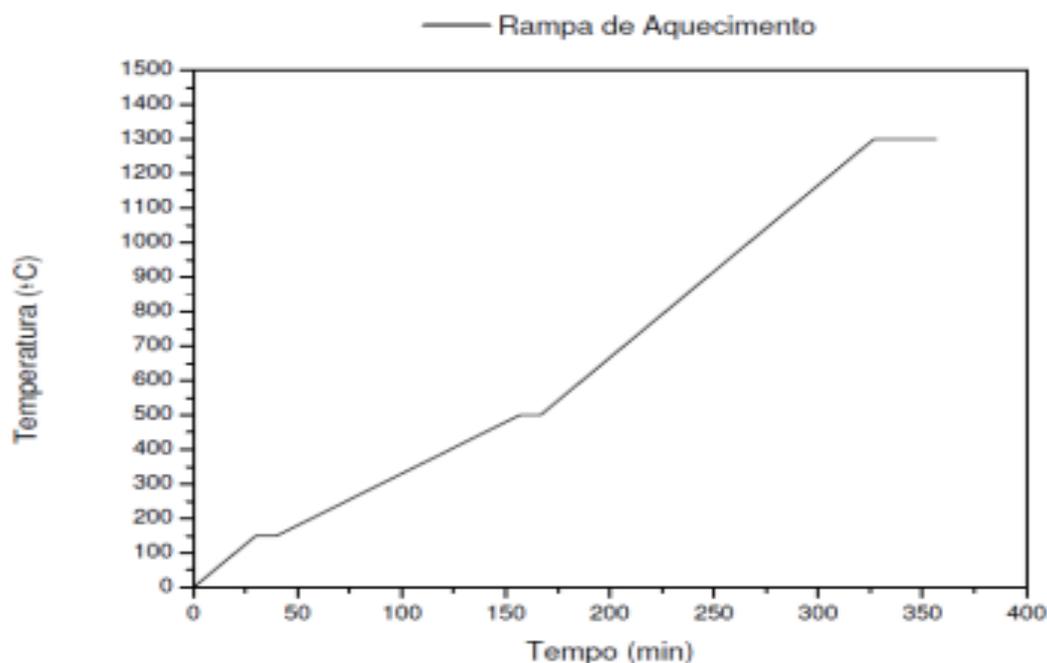


Figura 15 - Ciclo térmico de sinterização.
Fonte: Sobrosa (2014)

A temperatura de queima de 1.300° C foi adotada com base na bibliografia que sugere o uso desta temperatura para se obter menor porosidade e maior módulo de ruptura, assim como elevado grau de multização no material. Em temperaturas mais elevadas Bragança e

Bergmann (2004) reportam a ocorrência do aumento de porosidade e diâmetro dos poros em função da liberação de gases resultantes da precipitação e dissolução de fases cristalinas. O equipamento utilizado foi um forno simulador de queima cerâmica da marca INTI, com capacidade de aquecimento até 1400° C.

3.5 *Ensaio realizados nos corpos-de-prova*

Foram realizados nos corpos-de-prova (PC), ensaio físico, ensaio mecânico, térmicos, e a investigação da microestrutura (MEV), descritas a seguir

3.5.1 *Ensaio físicos*

Os corpos-de-prova após serem submetidos a tratamento térmico por sinterização foram avaliadas as seguintes propriedades físicas como: absorção de água, porosidade aparente, densidade de massa aparente.

Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado conforme orientações da NBR 6220 (2011), onde a capacidade de absorção de água está relacionada com a quantidade de água em porcentagem que o corpo absorve após a queima, de acordo com a equação (1).

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s) \times 100}{P_s} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

AA = Absorção de água (%)

P_u = peso do corpo de prova saturado (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

Porosidade aparente

O ensaio de porosidade aparente foi realizado obedecendo a orientações da NBR 6220 (2011); os resultados apresentam o volume de poros abertos do corpo de prova em relação ao seu volume total. A porosidade aparente foi determinada através da equação (2):

$$PA(\%) = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

PA = Porosidade aparente (%)

P_u = peso do corpo de prova saturado (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

P_i = peso do corpo de prova imerso em água (g)

Densidade de massa aparente

A densidade de massa aparente é expressa pelo quociente do peso do corpo de prova seco (em g) pelo seu volume aparente (em cm³). Determinada pela NBR 6220 (2011) através da equação (3):

Eq.

(3)

$$D.M.A = \frac{P_s}{v.a.}$$

Onde:

D.M.A = Densidade de Massa aparente (g/cm³)

P_s = Peso do corpo de prova seco (g)

v.a. = Volume aparente (cm³)

Para a realização dos ensaios de absorção de água, porosidade aparente e densidade de massa aparente foram utilizadas equipamento de banho-maria com termostato digital, balança com precisão de 0.01g, estufa para secagem do material e balança hidrostática, conforme ilustra a Figura 14. Equipamentos que foram utilizados para ensaio de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente. (a) Equipamento de banho-maria (b) Balança Hidrostática (c) balança (d) estufa.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 14- Equipamentos para ensaio de absorção de água (a) equipamento de banho-maria, (b) balança Hidrostática, (c) balança de precisão, (d) estufa.
Fonte: Autor (2017).

Inicialmente os corpos de prova foram pesados para então se realizar a saturação por fervura durante 1 hora. Logo após a fervura os corpos de prova foram resfriados à temperatura ambiente, mantendo-os sempre cobertos pela água. Para determinar a massa imersa, a pesagem foi feita suspendendo-se a amostra em uma cesta presa à balança, e em seguida a massa saturada foi determinada, retirando-se o excesso de água da superfície do material cerâmico através de um pano úmido.

3.5.2 *Ensaios mecânicos e termomecânicos*

Os ensaios mecânicos e termomecânicos foram divididos em: ensaio de compressão, ensaio à flexão em três pontos e ensaio de choque térmico.

Ensaio de compressão

Este ensaio foi realizado seguindo as orientações da NBR 6224 (2001). A resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA) foi determinada através da equação 4.

Eq. (4)

$$\sigma_c = \frac{P}{A}$$

Onde:

σ_c = Resistência à compressão à temperatura ambiente (em MPa)

P = carga atingida no momento da ruptura (em N)

A = Área da seção transversal (em mm²)

Para a realização deste ensaio foi utilizado uma prensa da marca Emic com capacidade de carga de 200 kN, com velocidade de 0,2 mm/min, a mesma utilizada na prensagem dos corpos-de-prova, conforme a Figura 16. O ensaio foi realizado em triplicata. As dimensões dos corpos de prova utilizados para este ensaio estão apresentadas na Figura 16.

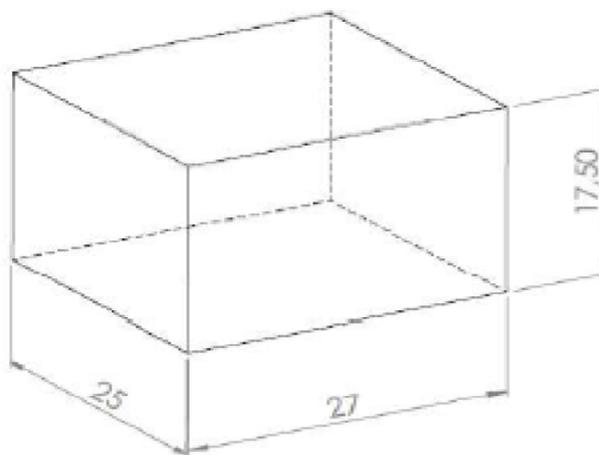


Figura 16 - Dimensões dos corpos de prova para o ensaio de compressão (mm).
Fonte: Próprio Autor

Somente os corpos de prova submetidos aos ensaios de resistência à compressão, foram previamente capeados com uma película extremamente fina nas duas faces com cola Epóxi Sikadur 32, para o nivelamento da superfície, evitando assim o rompimento da amostra por cisalhamento, causada por eventuais irregularidades superficiais.

Ensaio de Condutividade térmica

Para determinação da condutividade térmica das placas cerâmicas foi utilizado o método de fluxo de calor em regime estacionário, Norma DIN EN12667, foi utilizado o equipamento da LaserComp modelo 304. Como resultado a média do fluxo de calor é usada para calcular a condutividade térmica (λ) e resistência térmica (R), de acordo com a Lei de Fourier.

$$\lambda = \frac{Q}{A} \frac{L}{\Delta T} \quad (W/m.K) \quad \text{Eq. (5)}$$

λ = condutividade térmica

Q = quantidade de calor transmitida

A = área

L = espessura

ΔT = diferença na transferência de temperatura entre as placas

W = watt

m = metro

K = kelvin

Ensaio de Ação de Calor

A avaliação da durabilidade de sistemas construtivos envolve a identificação dos agentes de degradação, como por exemplo altas temperaturas e chuvas. A ação desses agentes é mais atuante nas fachadas dos edifícios, por sofrerem continuamente aquecimento, em razão da radiação solar, e resfriamento, em função de chuvas ou oscilações térmicas, fenômeno conhecido como choque térmico. A resistência à ação de calor e choque térmico de fachadas é tratada na norma de desempenho de edificações NBR 15575- 4 (2013).

O ensaio ação de calor foi realizado em uma parede em alvenaria estrutural com blocos cerâmicos, nas dimensões de 1,20m de largura e 2,40m de altura, sendo restringida dentro de um pórtico metálico, simulando uma possível parede contínua conforme a Figura 17 (a) e (b). Foi revestida com placas cerâmicas AR20/10 assentadas com uma argamassa comercial AC-III. As paredes foram confeccionadas com blocos cerâmicos estruturais com dimensões

14x19x39cm (largura x altura x comprimento), argamassa de assentamento (composta por cimento Portland, areia quartzosa, cal hidratado e aditivos) e argamassa estabilizada

Para realização do ensaio a parede é envolvida por uma câmara, hermeticamente fechada, sendo submetida a dez ciclos sucessivos de calor e resfriamento. A parede é aquecida até atingir a temperatura superficial de $(80 \pm 3) ^\circ\text{C}$, medida através de cinco termopares fixados em sua face aquecida. Depois de atingida a temperatura estabelecida, a mesma é mantida durante 1 h, e então o corpo de prova é resfriado pela ação de jatos de água, até atingir temperaturas superficiais entre $25 ^\circ\text{C}$ e $15 ^\circ\text{C}$. O ensaio consiste em simular uma situação real na qual a fachada, após um dia ensolarado, é atingida por chuva repentina. Durante o ensaio, são realizadas medidas de deslocamento horizontal instantâneo (dh), aos 45 min após o corpo de prova atingir a temperatura de $(80 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

(a)

(b)



Figura 17- Parede restringida por porte metálico (a) e (b)

Fonte: Próprio Autor

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises na microestrutura dos corpos-de-prova sinterizados através do Microscópio Eletrônico de Varredura. O objetivo é identificar a presença de porosidade na microestrutura, assim como análise da superfície do material.

As amostras tiveram que ser preparadas antecipadamente pelo processo de metalização, com a finalidade melhorar a condutividade elétrica, obtendo-se imagem de melhor qualidade, contribuindo para uma melhor interpretação das informações. Foi utilizado

o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório da Unipampa, Campus Alegrete. As amostras foram metalizadas com ouro no laboratório da Unipampa/Alegrete. A Figura 18 apresenta fotos do Microscópio eletrônico de Varredura.

(a)

(b)



Figura 18 - Microscópio eletrônico de Varredura (a); Amostra no interior do equipamento (b).
Fonte: Próprio Autor (2017)

O funcionamento baseia-se no mapeamento da superfície da amostra por um feixe de elétrons fino e de alta energia. Quando esse feixe atinge a amostra, parte dele é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em uma imagem de elétrons retroespalhados, Callister (2010).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios físico-químicos e mineralógicos, dos materiais utilizados, bem com, do material cerâmico em estudo

4.1 Análise físico-química das Matérias-Primas

A seguir apresentamos os resultados dos ensaios de composição físico-química e mineralógica das matérias-primas através das técnicas Espectroscopia de fluorescência de raio-X, Difração de raio-X e Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT- IR)

4.1.1 Granulometria

Quanto a distribuição granulométrica, Figura 19, os constituintes apresentam tamanhos de grãos muito variados. Para a SCA os resultados foram obtidos por granulometria a laser no laboratório de Física da UNIPAMPA, Campus Bagé, a qual apresentou um diâmetro médio de grãos em torno 0, 013 mm predominando a presença de grãos grande. A Figura 19, apresenta as curvas granulométricas da argila caulim, do lodo de ETA e da SCA utilizadas.

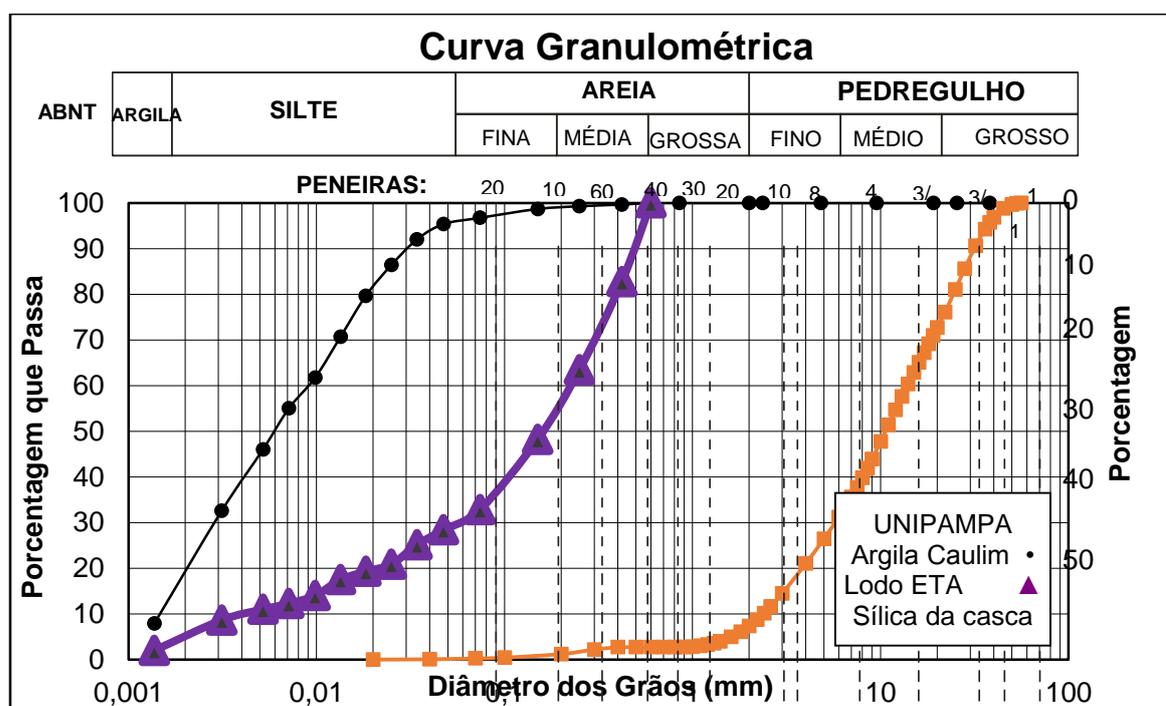


Figura 19 - Curva granulométrica da argila Caulim, do lodo ETA e da Sílica Verde
 Fonte: Autor (2017).

A granulometria do lodo de ETA e da argila caulim foram realizadas por peneiramento e sedimentação, no laboratório de solos do campus Alegrete da UNIPAMPA, seguindo orientações da NBR 7181. O resultado de granulometria do lodo de Eta permite concluir que a areia (71,12%) é formada por minerais ou partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,02 mm e 0,8 mm, o silte (22,15%) é formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm e a argila (6,73%) possui graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm.

Quanto a distribuição granulometria argila caulim apresentou em torno de 3,2% de areia, formada por minerais ou partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 0,8 mm, observa-se a predominância do silte (75,67%), formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm e a argila (21,13%) possui graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm.

4.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X

A composição química da sílica, do lodo de ETA e da argila caulim determinados pela espectrometria de fluorescência de raio X, os resultados são apresentados a seguir na Tabela 9. Segundo a classificação da NBR 10237, quanto à composição química, a argila caulim utilizada no presente trabalho é uma argila silicoaluminosa classe SA-4, em função do seu teor de alumina encontrado.

O principal constituinte da sílica da casca de arroz é o óxido de silício (91,48%) e óxidos fundentes, tais como os óxidos de cálcio (0,36%), óxido de potássio (1,40%), potássio que possibilitam durante a sinterização a formação de fase vítrea, com cerca de 3,50% de perda ao fogo, provavelmente pelo elevado carbono residual presente.

A Argila caulim, segundo a classificação da NBR 10237 [20], quanto à composição química é classificada como silicoaluminosa é constituída basicamente por de óxido de silício (57,83%), alumina (27,52%), por óxidos fundentes como, óxido de ferro (2,25%), óxido de potássio (1,87%) formador de fase vítrea. Apresenta perda ao fogo de 8,63% provavelmente pela presença de argilominerais, hidróxidos e matéria orgânica.

O lodo de ETA é um composto silicoaluminoso constituído basicamente por de óxido de silício (36,11%) na forma de quartzo, alumina (32,31%), óxidos de ferro (18,58%), óxidos de magnésio (0,48%) e óxido de cálcio (0,42%), constituintes que despertam interesse da indústria cerâmica. Apresenta perda ao fogo aproximadamente 16,88% pela presença da caulinita e matéria orgânica.

Elemento	SCA (%)	Argila caulim (%)	Lodo ETA (%)
SiO ₂	91,48	57,83	36,11
CaO	0,36	0,13	0,42
MgO	0,32	0,36	0,48
Fe ₂ O ₃	0,05	2,25	11,58
Al ₂ O ₃	ND	27,52	32,31
Na ₂ O	0,04	<0,001	0,03
K ₂ O	1,40	1,87	0,55
TiO ₂	0,003	0,38	1,02
MnO	0,32	<0,01	0,07
SO ₃	0,15	X	X
P ₂ O ₅	0,45	X	0,35
Perda ao fogo	3,50	8,63	16,88

Tabela 9 – Composição química da SCA, da argila caulim e do lodo de ETA.

Fonte: Próprio Autor (2017)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9 os somatórios de perda ao fogo dos constituintes são bastante elevados correspondendo a 29,01%, indicando baixas temperaturas na obtenção e beneficiamento das matérias-primas. Quando sinterizados proporcionam a formação de poros provavelmente pela presença de argilominerais, hidróxidos e matéria orgânica.

4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT- IR) do lodo ETA apresentado na Figura 20, apresentaram picos de difração característicos das fases cristalinas referentes a caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), sílica (SiO₂) e gibsitita (Al(OH)₃), Gibsitita (Al(OH)₃), Hematita Fe₂O₃, Goethita FeO(OH)), Moscovita (KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂) rutilo (TiO₂), dentre outros.

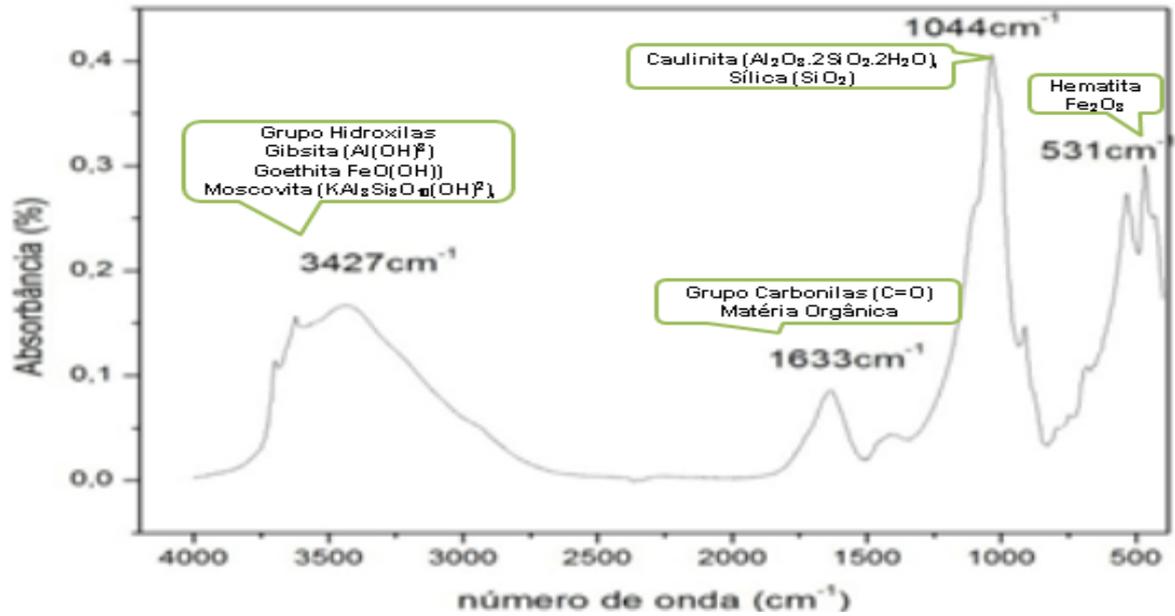


Figura 20 - Espectroscopia do infravermelho (FT-IR) do lodo de ETA.

Fonte: Próprio Autor (2017)

4.1.4 Difração de raios-X

Conforme a Figura 21, o espectro de difração de raio-X da SCA indica uma estrutura predominantemente amorfa, devido a sua estabilidade dimensional, menor organização estrutural e baixa condutividade térmica ser um microconstituente de interesse na produção de cerâmicas.

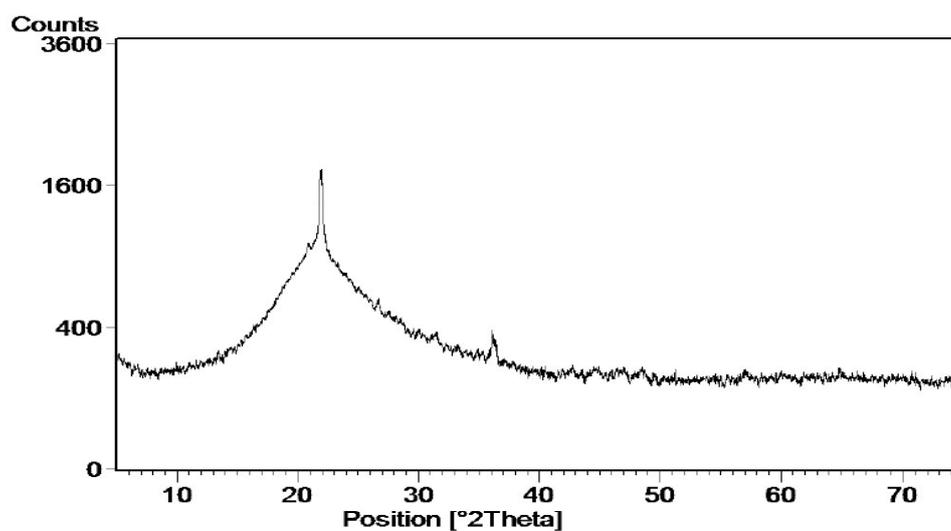


Figura 21 - Espectro de difração de raio-X da SCA

Fonte: Autor (2017)

A Figura 22 abaixo apresenta o resultado do espectro de difrações de raio-X da argila caulim.

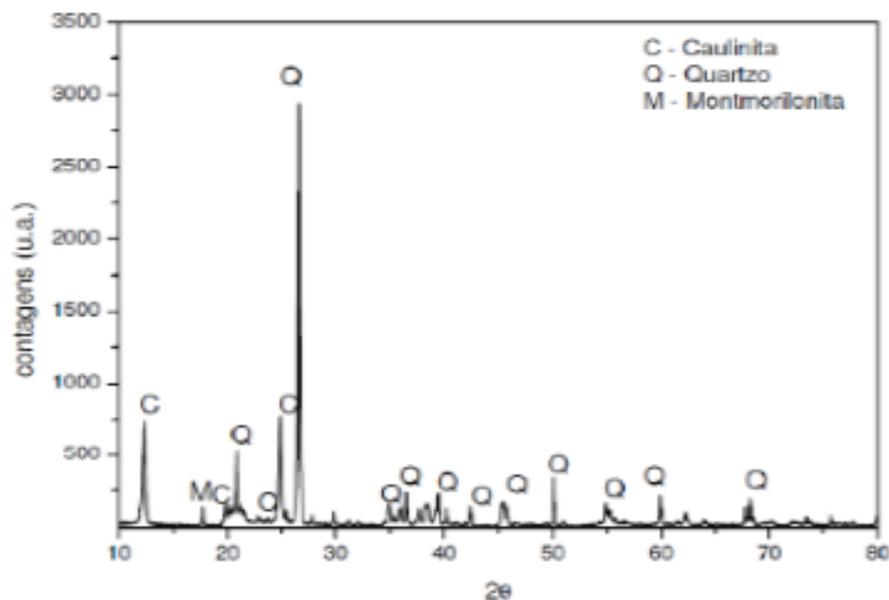


Figura 22– Espectro de difração de raio-X da argila caulim
Fonte: Autor (2017)

Podemos observar o espectro para a posição angular entre 12,0 e 27,0 θ na Figura 22, a composição mineralógica mostra basicamente o quartzo se destacando como principal constituinte, a caulinita como constituinte secundário e um pequeno pico de montmorilonita, mineral provavelmente resultante das reações entre os componentes químicos Ca, Mg, Al e Na de origem sedimentar.

4.2 Propriedades físicas e termomecânicas

Nesta seção conforme Tabela 10 são apresentados os resultados das amostras que foram submetidas a tratamento térmico por sinterização, avaliou-se as propriedades físicas como, porosidade aparente, absorção de água, e densidade da massa aparente, e os ensaios de resistência à compressão e condutividade térmica. Os resultados obtidos foram correlacionados entre si, a fim de identificar o possível surgimento de novas fases.

A seguir a Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de absorção de água, porosidades aparente, densidade de massa aparente, resistência a compressão e condutividade térmicas.

Misturas	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à compressão(MPa)	Condutividade térmica(W/m.K)
AR	4,92 ± 0,37	11,31± 5,2	2,13 ± 0,00	171,01 ± 6,42	0,2368 ± 0,006
AR 20	3,93 ± 0,32	8,9 ± 3,1	2,27 ± 0,01	189,97 ± 3,37	0,2258± 0,002
AR 20/10	4,72 ± 0,43	10,6 ± 0,91	2,23 ± 0,007	172,12 ± 6,31	0,2574 ± 0,003
AR 20/20	6,25 ± 0,22	13,32 ± 0,40	2,13 ± 0,01	125,94 ± 3,6	0,3086 ± 0,002
AR 20/30	6,65 ± 0,13	14,11 ± 0,25	2,12 ± 0,004	100,24 ± 2,24	0,3280 ± 0,003
SL 50/50	36,46	40,04	1,09	4,92	0,2544

Tabela 10- Apresentação dos resultados dos ensaios realizados
Fonte: Autor (2017)

As Figuras 23 (a) e (b), apresentam a análise dos resultados obtidos de absorção de água e porosidade aparente que nos permitiu identificar que, com a substituição parcial da argila caulim (AR) por 20% de sílica da casca de arroz (AR20), houve um decréscimo de aproximadamente 27,09% na porosidade e 25,19% de absorção de água.

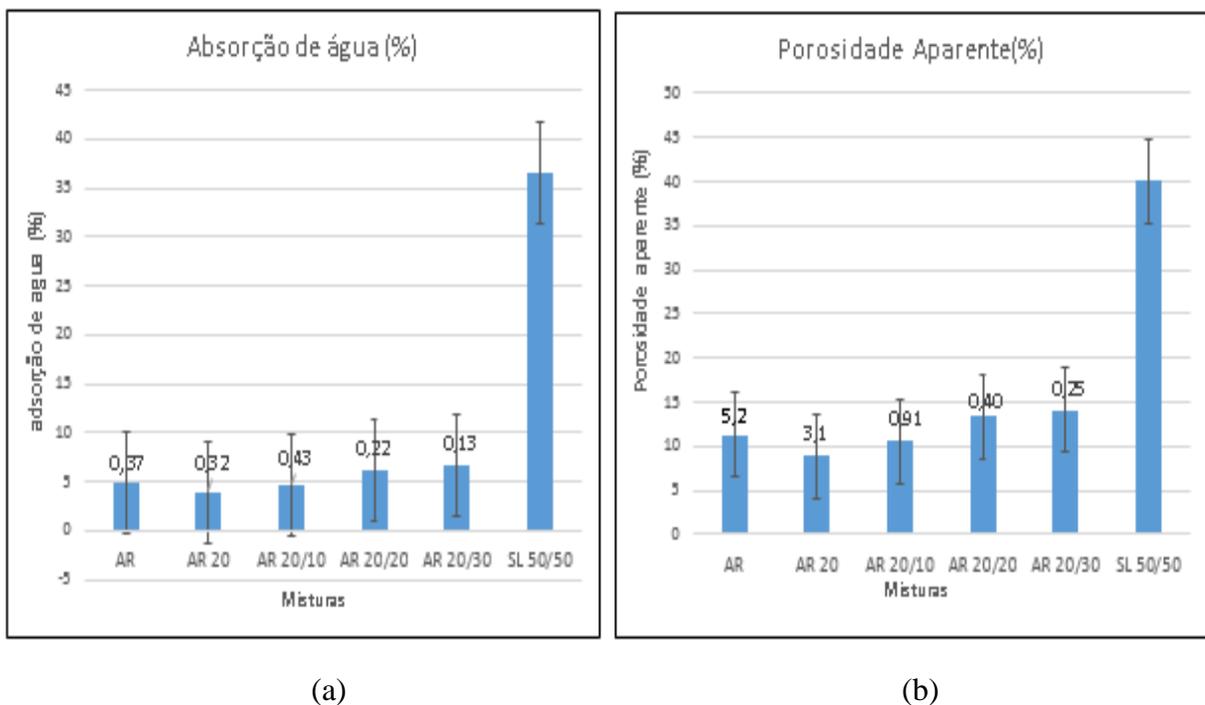


Figura 23 – Gráfico de absorção de água (a), e porosidade aparente (b)
Fonte: Autor (2017)

Conforme se implementou a substituição parcial na mistura referência AR 20 por 10% lodo de ETA (AR20/10) ocorreu um acréscimo de porosidade na ordem de 19,10% e 20,10% de absorção de água, enquanto que, na substituição parcial por 20% lodo de ETA (AR20/20), esse aumento foi de aproximadamente 49,66% de porosidade e 59,03% de absorção de água, visto que, onde ocorreu a substituição parcial na ordem de 30% por lodo ETA (AR20/30), foi 58,53% e 69,21% respectivamente.

Os resultados dos ensaios de absorção de água indicam a presença de poros abertos. Sendo assim, a absorção de água está relacionada com a porosidade aparente do material, pois o aumento da absorção de água pode caracterizar o aumento da porosidade aparente do corpo cerâmico.

Na mistura SL 50/50, a microestrutura resultante apresentou aumento elevado de absorção de água da ordem de 36,46%, e porosidade aparente de 40,04% aproximadamente, valores expressos em massa.

A seguir a Figura 24 apresenta os resultados dos ensaios de densidade aparente (a), e de resistência à compressão (b), para cada tipo de mistura.

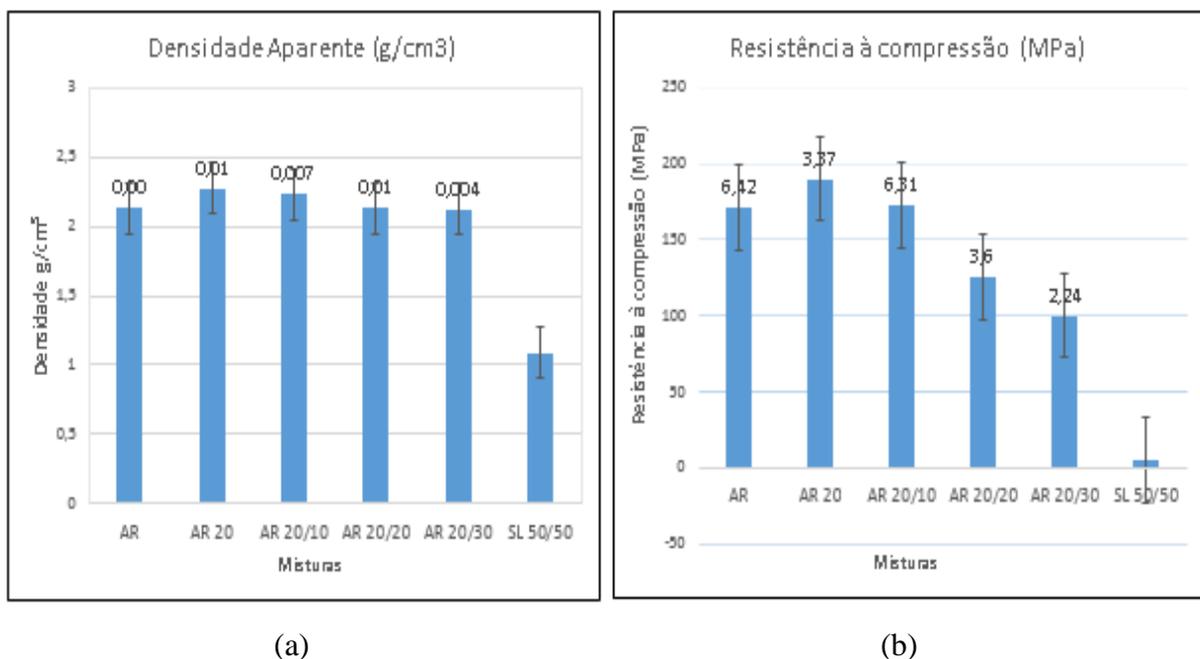


Figura 24 – Gráfico de densidade aparente (a), e resistência à compressão (b), para cada tipo de mistura
Fonte – Próprio autor (2017)

Na Figura 24 (a), observa-se que a cerâmica de referência (AR20) obteve um acréscimo na densidade aparente, e aumento de fase vítrea, fato este, relacionado com a diminuição da porosidade. Segundo Yoshimura et al. (2005), o aumento da densificação é

devido a diminuição do volume de espaços vazios entre as partículas em função do aumento do volume de líquidos pela elevada temperatura de sinterização.

As análises dos resultados obtidos com o ensaio de absorção de água e porosidade aparente permitiu identificar que conforme se aumentou o teor de sílica houve um decréscimo de absorção de água e porosidade aparente. Quanto à densidade não houve uma relação direta em função da massa específica da sílica ser menor que a massa específica da argila refratária utilizada como matriz. Porém, mesmo assim nota-se que a densidade obtida com 20% de substituição de sílica foi a mesma que a obtida com a argila refratária conforme apresentado na tabela 4.

Após a realização dos ensaios de resistência à compressão, apresentados na Figura 24 (b), verificou-se que ocorreu um aumento de resistência média à compressão de 171,01 MPa na mistura AR para 189,97 MPa na mistura AR20, com substituição de 20% de sílica da casca de arroz ocorreu uma variação de aproximadamente 11,08%. Conforme ocorreram as substituições parciais na mistura referência AR 20 por lodo de ETA em teores aproximados de 10%, 20% e 30% em massa, ocorreram perdas da resistência à compressão de aproximadamente 10,37%, 50,84% e 89,51% respectivamente.

O material cerâmico produzido com SCA e lodo de ETA quando submetido ao ensaio à compressão verificou-se uma perda muito expressiva de resistência à compressão, se compararmos 189,97 MPa na mistura referência AR20 para 4,92 MPa na mistura SL50/50 conforme podemos observar na Figura 24 (b). A placa cerâmica SL50/50 apresentou problemas de falta de estabilidade microestrutural, degradação espontânea e muito suscetível a erosão.

Assim, observa-se pelos resultados de resistência à compressão, o desenvolvimento de diferentes microestruturas, relacionadas com os diferentes percentuais de substituições dos constituintes nas composições das massas cerâmicas.

A densidade de massa aparente é expressa pelo quociente do peso do corpo de prova seco (g) pelo seu volume aparente (cm³).

O traço de mistura SL 50/50, apresentou como resultado de densidade de massa aparente uma perda de massa bastante elevada em relação a seu volume. A fim de ilustrar, observamos perda de massa média da ordem de 99,63% aproximadamente em relação aos demais traços de misturas em estudo.

A condutividade térmica dos materiais cerâmicos ocorre basicamente pela vibração da rede cristalina (transporte de calor por fônons). O coeficiente de transmissão térmico de um corpo cerâmico está relacionado diretamente com as fases presentes em sua microestrutura,

função de sua porosidade ou densidade aparente. No entanto, a dispersão dos dados de densidade aparente e de condutividade térmica em certos estudos, particularmente quando os dados de tijolos industrializados estão envolvidos, sugere que a condutividade térmica depende, além da porosidade, da composição mineralógica, microestrutura, umidade e presença de sais solúveis, entre outras diferentes variáveis, que poderiam influenciar a condutividade térmica e a resistência mecânica (GARCIA, et al.; 2010).

A análise das medidas de condutividade térmica das placas cerâmica apresentada na Figura 25, mostra uma redução de 4,87% nos índices de condutividade térmica da placa AR20 quando comparada a placa AR, o que se atribui possivelmente a intensificação da fase vítrea devido ao incremento da sílica presente nos microconstituintes e a redução de porosidade.

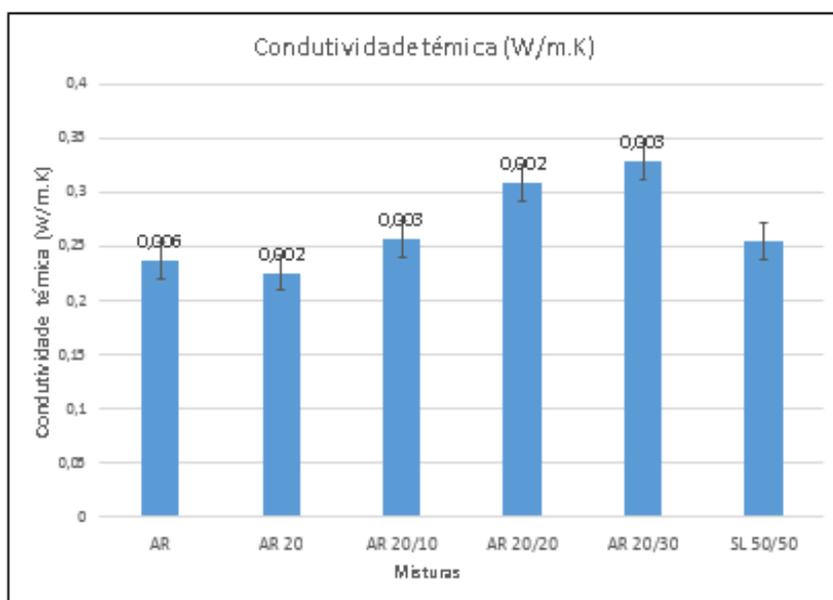


Figura 25 – Gráfico de condutividade térmica.
Fonte: Próprio Autor (2017)

A inclusão do lodo de ETA nas proporções de 10%, 20% e 30% na massa cerâmica referência (AR20), gerou um acréscimo de condutividade térmica na ordem de 8,69%, 30,32% e 38,30% respectivamente. Sugere-se que este aumento de condutividade térmica está relacionado com o aumento de quartzo presente no lodo de ETA. Todavia, observamos que todos os resultados de condutividade térmica da matriz em estudo são muito próximos a parâmetros térmicos de concretos com incorporação de ar com densidade 1300Kg/m^3 e argamassas isolantes entre 0,23/0,40 W/m.K.

As placas cerâmicas AR20/10 e SL50/50, conforme Figuras 24 (a) e (b), apresentaram resultados de condutividade térmica valores bastante semelhantes 0,2574W/mK e

0,2544W/mK respectivamente, entretanto, desenvolveram propriedades microestruturais totalmente diferentes. A resistência média à compressão variou de 172,12 MPa na mistura AR20/10 para 4,92 MPa na mistura SL50/50 assim como, a densidade média variou de 2,23g/m³ para 1,09 g/m³ respectivamente, conforme Tabela 10. As placas cerâmicas SL50/50 não configuraram possibilidades para que a mesma fosse estudada em sistemas de vedação vertical considerando suas restrições em relação a microestrutura resultante. As Figuras 23 e 24, (a) (b), apresentar os resultados de absorção de água, porosidade, densidade e resistência à compressão.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As Figuras 26 a 31 apresentam as imagens obtidas na superfície de fratura dos corpos de prova para as diferentes misturas utilizadas.

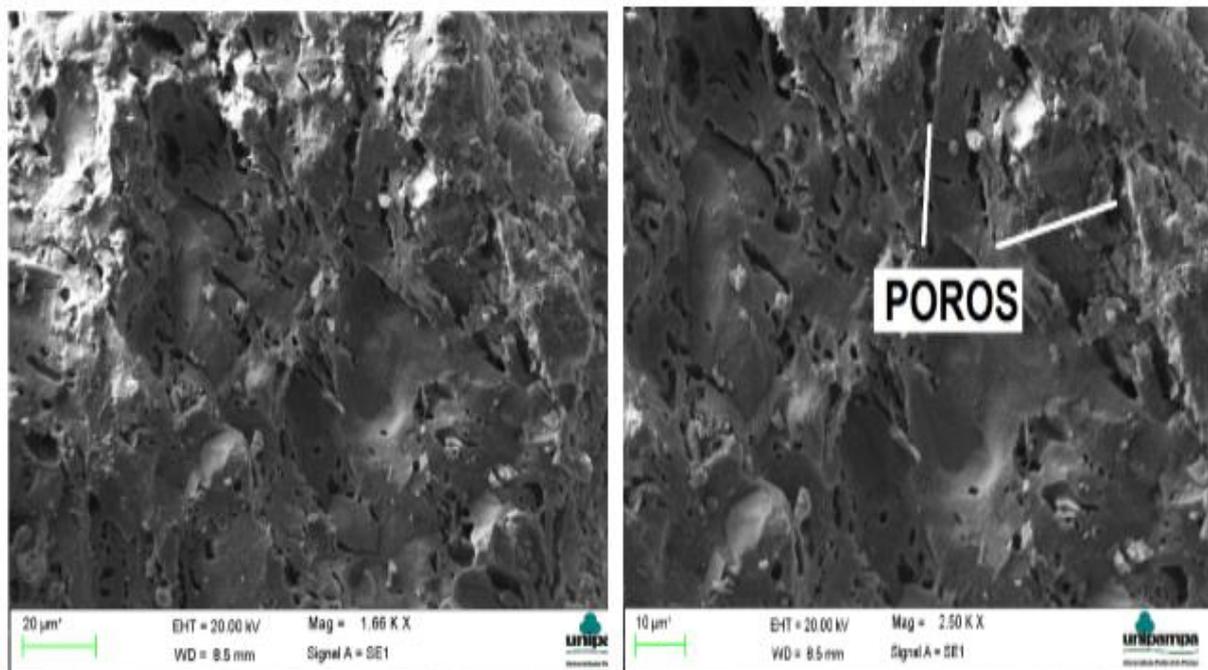


Figura 26 – fotomicrográficas em MEV da superfície de ruptura da amostra com argila caulim (AR): (a) Magnificação 1660x; (b) Magnificação 2500x.

Fonte: Autor (2017)

Conforme Figura 26, análise do MEV demonstra a microestrutura interna do material produzido somente com a argila caulim, apresenta poros alongados e de diversos tamanhos provavelmente pela queima da matéria orgânica quando sinterizado. Se compararmos com as imagens da Figura 27, onde promovemos substituição parcial da argila caulim por 20% SCA

(AR20), observa-se que, com o incremento da SCA, ocorreu uma vitrificação mais expressiva. A porosidade tende a diminuir no momento em que a matriz vítrea tende a aumentar. Sugere-se que esta menor porosidade aparente ocorre pela baixa taxa de perda ao fogo e pela facilidade na eliminação dos gases formado na fase líquida durante a sinterização. Uma maior fase vítrea colabora para o aumento do desempenho mecânico do material, em função da menor porosidade e menor fissuramento entre os grãos de quartzo.

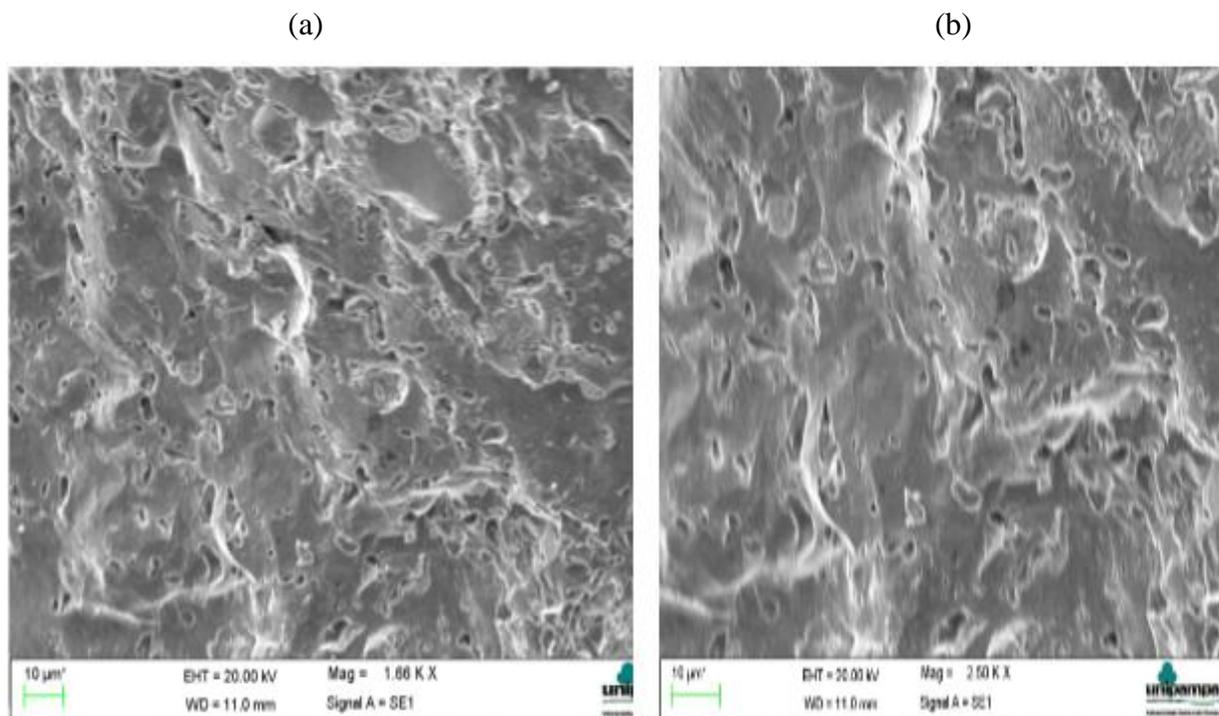


Figura 27 – fotomicrográficas em MEV da superfície de ruptura da amostra AR20 com 20% substituição por SCA: (a) Magnificação 1660x; (b) Magnificação 2500x

Observa-se no material AR20, quando das substituições parciais de 10%, 20% e 30% por lodo de ETA conforme Figuras 28 a 30, uma menor fase vítrea que atua como um aglomerante ligando todas as partículas. Nota-se também um volume maior de poros relacionado com a elevação da taxa de substituição respectivamente. Nota-se também a presença de poros aprisionados na fase vítrea. Sugere-se que esta maior porosidade aparente ocorre pela queima dos argilominerais e da matéria orgânica durante a sinterização (DUTRA et. al; 2002).

O contorno dos grãos ocorre de forma visível em função de diferença do coeficiente de expansão linear do quartzo e do vidro, enquanto que para o quartzo esse coeficiente é de $23 \times 10^{-6}K^{-1}$, para o vidro esse coeficiente é de $3 \times 10^{-6}K^{-1}$, logo, durante o resfriamento ocorrem diferentes relaxamentos nas tensões com o conseqüente fissuramento no contorno do grão.

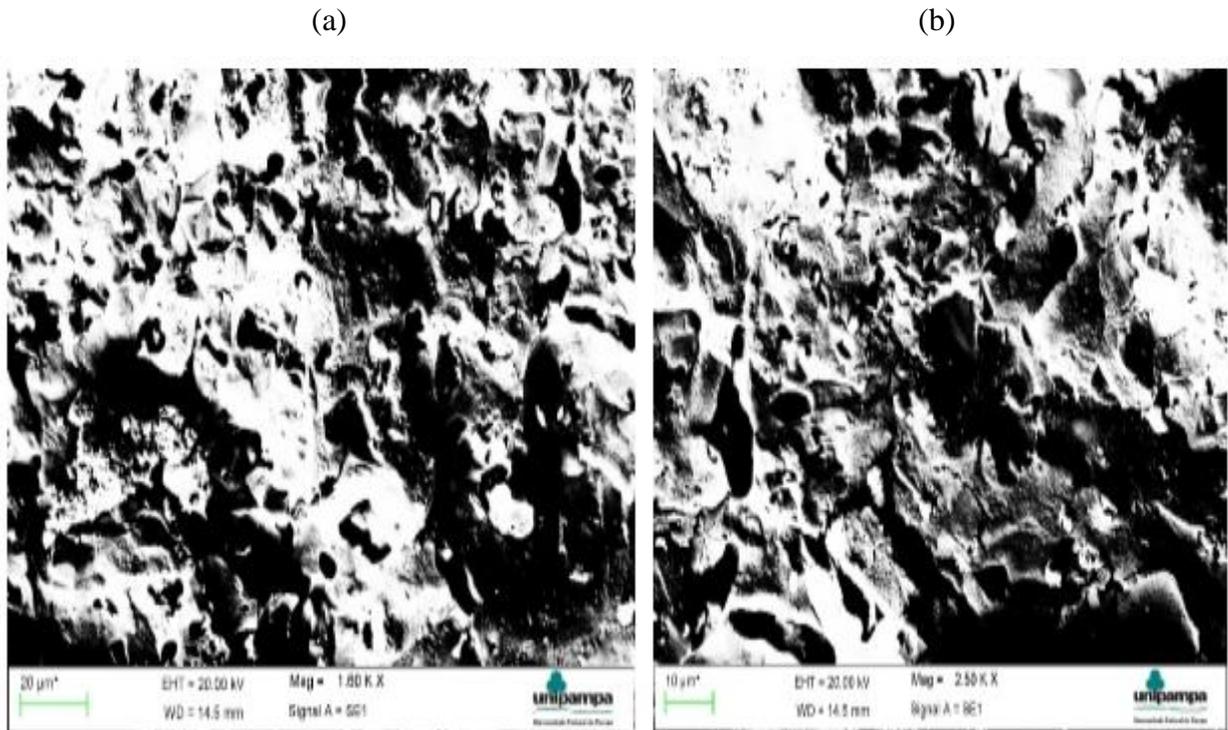


Figura 28– fotomicrográficas em MEV da superfície de ruptura da amostra AR20/10 substituição parcial por 10% ETA (AR20/10): (a) Magnificação 1600x; (b) Magnificação 2500x

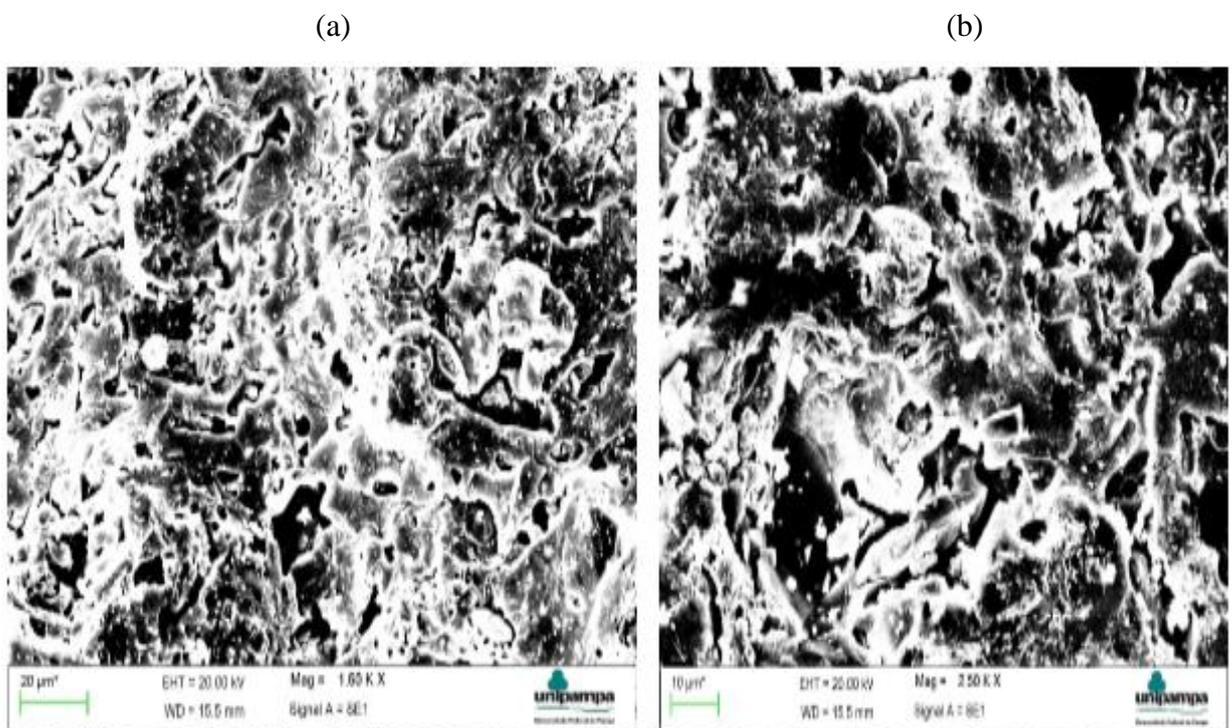


Figura 29– fotomicrográficas em MEV da superfície de ruptura da amostra AR20/20 substituição parcial por 20% ETA: (a) Magnificação 1600x; (b) Magnificação 2500x.

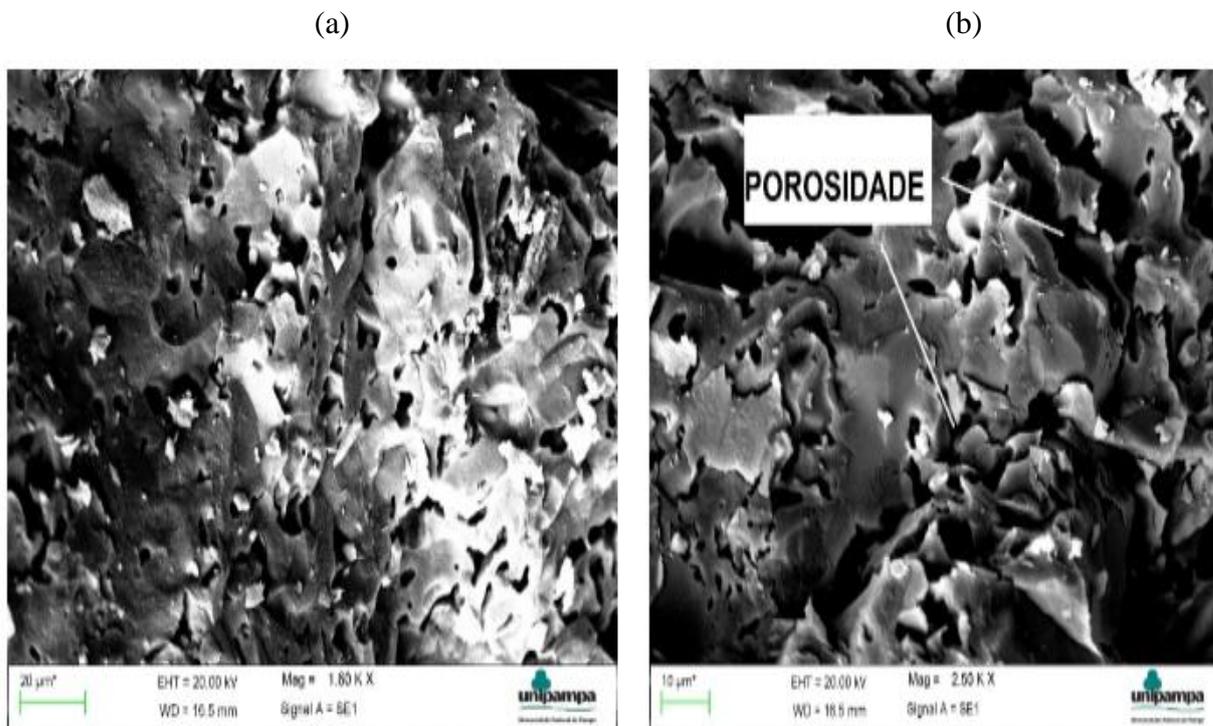


Figura 30 – Fotomicrográficas em MEV da superfície de ruptura da amostra AR20/30: (a) Magnificação 1600x; (b) Magnificação 2500x

Pode-se observar que, além da porosidade normal usualmente observada em típicos materiais cerâmicos, há também a porosidade proveniente do resíduo do lodo de ETA que aumenta à medida que é substituído parcialmente em AR20. Pode-se também visualizar o aumento da quantidade e tamanho de poros na medida em que a quantidade de resíduo é aumentada.

Conforme Figura 31, a análise do MEV mostra a microestrutura interna do material cerâmico, produzidos a partir de uma massa cerâmica composta de 50% de lodo de ETA e 50% de sílica de casca de arroz (SL50/50). A microestrutura apresenta uma fase porosa bastante disseminada com poros maiores e mais alongados. Nota-se também diminuição da fase vítrea, ocorrendo a formação de uma nova microestrutura, observamos nos resultados apresentados nas Figuras 23 e 24 respectivamente. Sugere-se que está maior porosidade aparente ocorre pela alta taxa de perda ao fogo de matéria orgânica e argilominerais.

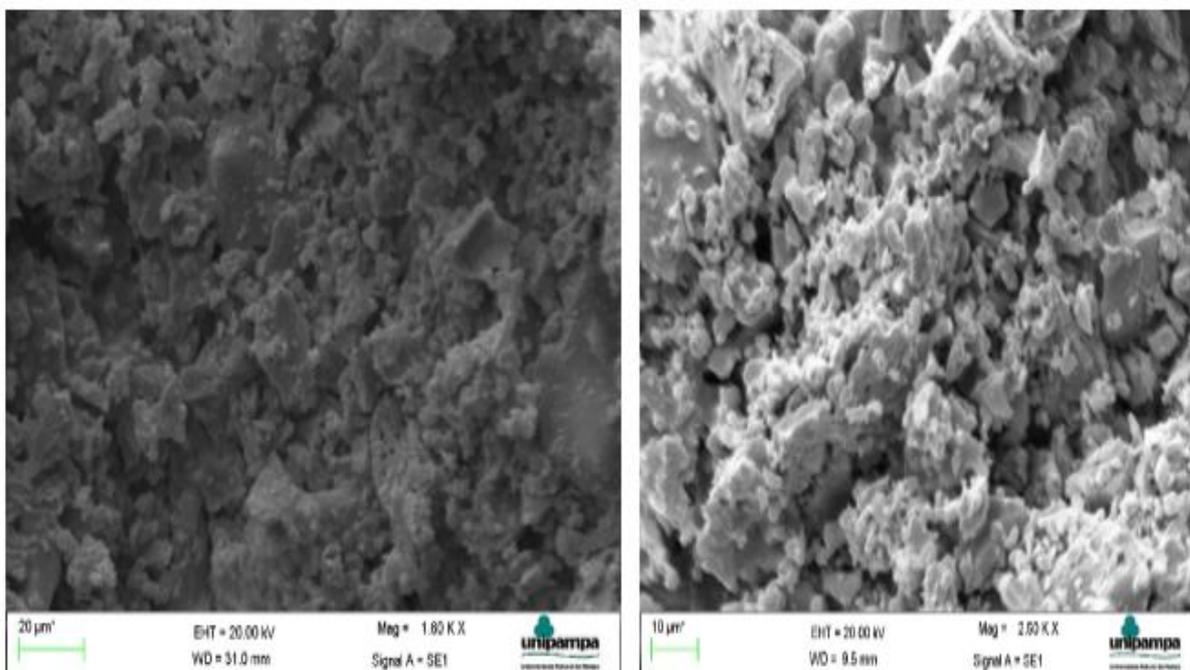


Figura 31 – Fotomicrográficas em MEV da superfície de ruptura da amostra SL50/50: (a) Magnificação 1600x; (b) Magnificação 2500x

4.2.2 Difração de raio-X

A seguir, análise do espectro da difração de raio X, para as diferentes misturas utilizadas, identificando as fases cristalinas em diferentes espectros angulares do perfil de pico e sua intensidade.

Podemos observar na Figura 32 que, após serem submetidos a tratamento térmico pelo método de sinterização à 1300° C, os materiais resultantes apresentaram transformações de fases mineralógicas. São apresentados resultados que demonstram a eficiência dos mecanismos de sinterização, conforme Figura 32.

No espectro para a posição angular entre 15,5 e 17,0 θ , Figura 32, a composição mineralógica de todos traços de mistura, mostra basicamente o surgimento dos primeiros picos de mulita, a transformação de fase do quartzo e a transformação e/ou perda da caulinita. O desaparecimento da caulinita está relacionado com a perda de massa e provavelmente atribuída a eliminação das hidroxilas da caulinita, Vieira et al (2011).

No espectro para a posição angular entre 20,0 e 23,0 θ , Figura 32, a partir da substituição parcial na massa cerâmica AR por 20% SCA (AR20) a composição mineralógica mostra basicamente a diminuição de intensidade no pico de quartzo e o aparecimento significativo de picos de cristobalita, ocasionada pela cristalização da sílica livre.

Segundo Pagliari et al. (2013) o quartzo é estável abaixo de 870°C, acima desta temperatura ocorre a transformação em tridimita. A transição de tridimita em cristobalita ocorre à 1470°C, sendo a cristobalita estável até 1705°C. Acima desta temperatura a sílica encontra-se no seu estado amorfo. Conforme difração de raio-X da amostra AR20 essa transição ocorreu em 1300°C de temperatura, modificando o padrão, provavelmente pela ação dos óxidos fundentes.

Para valores onde ocorreram a substituição parcial em AR20 por 10% e 20% e 30% de lodo de ETA (AR20/10, AR20/20, AR20/30), com o incremento de alumina residual presente na composição química do lodo de ETA observamos aumentos nas intensidades dos picos de mulita respectivamente.

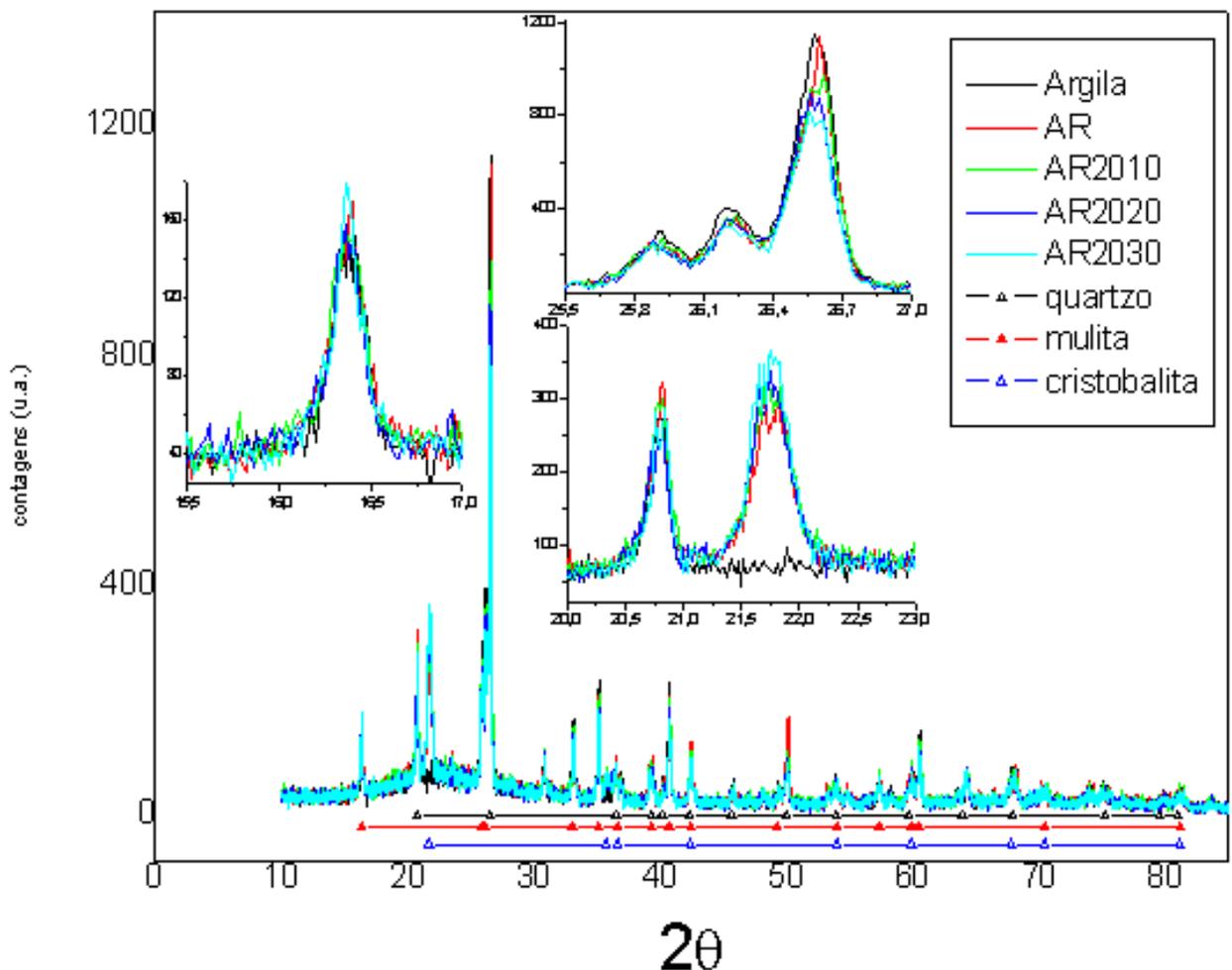


Figura 32- Difratoograma de raios-X para cada tipo de mistura

O espectro para a posição angular entre 25,5 e 27,0 θ , Figura 32, especificamente na posição angular de 26,5 θ , o traço de mistura substituição parcial de 30% ETA apresenta o

valor mais expressivo na formação da fase cristalina da mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Observamos que, a medida que ocorreu a substituição parcial em AR20 por 10% e 20% e 30% de lodo de ETA (AR20/10, AR20/20, AR20/30), com o incremento de alumina residual presente na composição química do lodo de ETA observamos aumentos nas intensidades dos picos de mulita respectivamente.

Neste mesmo espectro observamos maiores flexões de pico na fase cristalina da cristobalita, provavelmente em função dos microconstituintes presentes na composição química do lodo de ETA.

4.2.3 Ensaio Ação de Calor

Como a intenção do presente trabalho é contemplar as legislações ambientais no sentido de propor o reaproveitamento, não só de subprodutos de origem agrícola como a cinza da casca de arroz, mas também de estações de tratamento de águas como o lodo de estação de tratamento de água, o traço AR20/10 foi o selecionado para avaliação de desempenho térmico em sistema de vedação vertical externo.

De acordo com a ABNT NBR 15575, o limite máximo para o deslocamento horizontal instantâneo (dh) do corpo de prova (medido no plano perpendicular a este) é de $h/300$, onde h representa sua altura. Tendo em vista que os elementos submetidos ao ensaio possuem altura de 2400 mm, o limite estabelecido pela norma para o deslocamento horizontal instantâneo (dh) para estes elementos é de 8,0 mm. Na Tabela 11, apresentamos os resultados de deslocamento horizontal instantâneo (dh), e de deslocamento horizontal residual (dhr).

Ciclos	Deslocamento (mm) LVDT		
	Início	T (80°)	(dh)
1	0,02	0,52	1,04
2	0,6	1,2	1,22
3	0,4	0,79	1,15
4	0,27	0,58	1,11
5	0,3	0,65	0,97
6	0,08	0,69	1,17
7	0,56	1,06	1,25
8	0,25	0,81	1,14
9	0,24	0,77	1,16
10	0,54	0,95	1,18

Tabela 11- Deslocamento horizontal instantâneo (dh).
Fonte Autor (2018)

Como observamos na Tabela 12, a média dos dez ciclos de aquecimento e resfriamento, apresentou deslocamento horizontal instantâneo (dh) de aproximadamente 1,139 mm. Sendo assim, concluímos que este sistema construtivo está adequado e estar dentro dos padrões de desempenho para a ABNT NBR 15575, quanto ao comportamento frente a variação de temperatura, bem como foi constatado que não houve nenhuma degradação nos corpos de prova que afetasse a sua função. A Tabela 12 a seguir, apresenta a média deslocamento mm x tempo dos 10 ciclos.

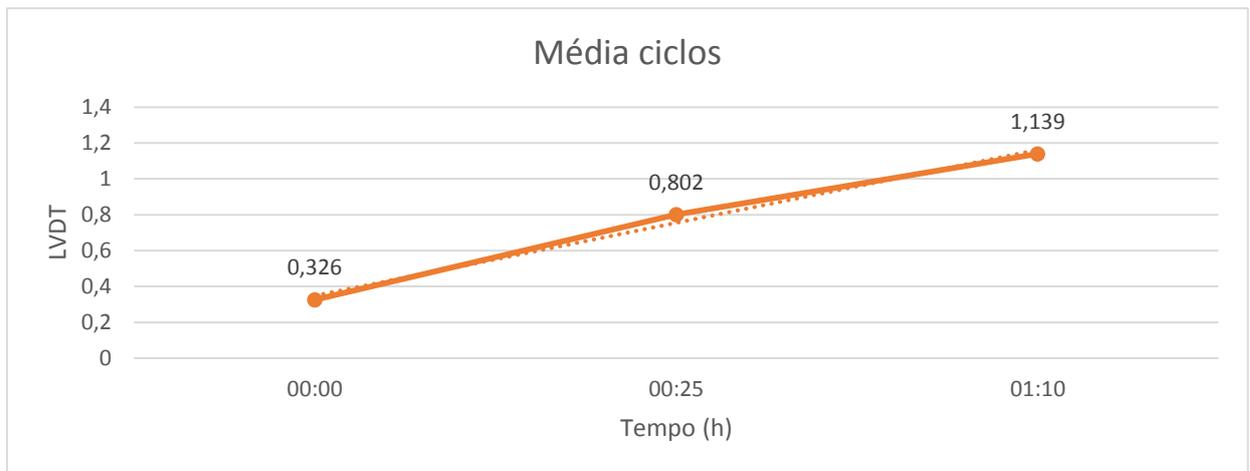


Tabela 12- Média deslocamento mm x tempo dos 10 ciclos.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados nas placas cerâmicas produzidas, as principais conclusões são:

- a) Placas cerâmicas prensadas podem ser obtidas a partir do reaproveitamento da sílica da casca de arroz e do lodo de ETA, valorizando e direcionando o descarte desses resíduos com uma visão de sustentabilidade e novos produtos de engenharia;
- b) A placa cerâmica contendo 80% argila caulim, 20% sílica de casca de arroz (AR20), utilizado como referência, apresentou maior fase vítrea, maior resistência mecânica de 189,97 Mpa, menor condutividade térmica de 0,2258 W/m.K, menor concentração de poros e devido ao menor tamanho de suas partículas, ao acomodamento irregular destas, conforme mostrado nas imagens obtidas através do MEV;
- c) O traço contendo 80% argila caulim, 20% sílica de casca de arroz e 10% ETA (AR20/10), foi o que melhor atendeu o conceito de sustentabilidade e reaproveitamento de resíduos. A sílica da casca de arroz e o lodo de Eta quando inseridos a uma massa cerâmica a base de argila caulim, proveu placas cerâmicas com excelentes propriedades termomecânica;
- d) A parede revestida com as placas cerâmicas AR20/10, apresentou deslocamento médio horizontal instantâneo nos 10 ciclos de 1,139 mm. Sendo assim, concluímos que este sistema construtivo está adequado e dentro dos padrões de desempenho para a ABNT NBR 15575, quanto ao comportamento frente a variação de temperatura, bem como foi constatado que não houve nenhuma degradação nos corpos de prova que afetasse a sua função.
- e) Nas placas cerâmicas AR20/20, AR20/30, os valores de condutividade térmica aumentaram, ocorreu redução de fase vítrea e acréscimo de porosidade, estes de maior tamanho e diversos formatos predominando os alongados. Os resultados justificam a maior condutividade térmica e perdas acentuadas de resistência à compressão, respectivamente. Os resultados mostram que apesar das perdas de propriedades termomecânicas os valores obtidos são compatíveis aos materiais cerâmicos utilizados em engenharia.

- f) Nas análises obtidas através da difração de raio-X para os traços de mistura onde ocorreram a substituição parcial de AR20 por 10%, 20% e 30% de lodo de ETA (AR20/10, AR20/20, AR20/30), com o incremento de alumina presente em sua composição química, observamos aumento na intensidade dos picos de mulita. O traço AR20/30 apresentou o valor mais expressivo na formação da fase cristalina da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), inclusive maiores flexões de pico na fase cristalina do quartzo e da cristobalita, provavelmente em função dos microconstituintes presentes na composição química do lodo de ETA.
- g) A placa cerâmica SL50/50 apresentou problemas de falta de estabilidade microestrutural, degradação espontânea e muito suscetível a erosão.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

Entre algumas sugestões podemos citar as seguintes:

- a) Desenvolvimento de uma rota de processamento utilizando temperaturas mais baixas no tratamento térmico por sinterização;
- b) Investigar e correlacionar a fase porosa em relação a taxa de compactação dos corpos de provas;
- c) Avaliar o comportamento frente a variação de temperatura das placas cerâmicas AR20/20 e AR20/30 conforme normativa ABNT NBR 15575/2.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, Vahan. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: uso de fibras vegetais**. São Paulo, 1991, 99 pag. Tese de livre docência. Escola politécnica, Departamento de Eng. Civil, Universidade de São Paulo.

ALLEGRETTA, I; ERAMO, G; PINTO, D; HEIN, A. **The effect of temper on the thermal conductivity of traditional ceramics: Nature, percentage and granulometry**. Thermochemica Acta 581 (2014) 100–109.

AMORÓS, J.L.A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte I: o preenchimento das cavidades do molde**. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v.5, n.5, p.23-28, set./out. 2000a.

AMORÓS, J.L.A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte II: a compactação**. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v.5, n.6, p.14-20, nov./dez. 2000b.

AMORÓS, J.L.A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte III: variáveis do processo de compactação**. Revista Cerâmica Industrial, São Paulo, v.6, n.1, p.15-23, jan./fev. 2001.

ANWAR, Rusmadiyah; KAMARUN, H. R.; VERMOL, V. V.; HASSAN, O. H. **Marble dust incorporate in standar local ceramic body as enhancement in sanitary ware products**. IEEE CHUSER 2011, dezembro 2011, Penang, Malaysia, p. 355-357.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

_____. NBR 7181: **Solos- Análise granulométrica**. Rio de Janeiro, 1984.

_____. NBR 13185: **Materiais refratários densos - Determinação da resistência à erosão à temperatura ambiente**. Rio de Janeiro, 1999

_____. NBR 13202: Materiais Refratários – **Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água**. Rio de Janeiro, 1997.

_____. NBR 10004: Resíduos sólidos – **classificação** – Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 6224: Materiais refratários densos conformados – **Determinação da resistência a compressão a temperatura ambiente**. Rio de Janeiro, 2001

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

_____. NBR 10007: **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 10237: Materiais refratários – **Classificação**. Rio de Janeiro, 2001.

_____. NBR 6220: Materiais refratários densos conformados - **Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida**, 2011.

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

_____. Norma DIN EN12667 - Desempenho térmico de materiais e produtos de construção - **Determinação da resistência térmica por meio de métodos de medição e medidor de fluxo de calor protegidos** - Produtos de alta e média resistência térmica Versão alemã EN 12667: 2001

_____. NBR 15575-4 - Edificações habitacionais: desempenho: parte 4: **requisitos para os sistemas de vedações verticais internas e externas** - SVVIE. Rio de Janeiro, 2013b.

_____. NBR 6637 - Materiais refratários conformados — **Determinação da dilatação térmica linear reversível**, 2013.

BARRY CARTER, C.; GRANT NORTON, M. **Ceramic Materials-Science and**

Enginnering. Editora LLC, 2007.

BAZANT, Z. P.; KAPLAN, M. F. **Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models**. Longman Group Limited, 1996.

BERGMANN, C.P; BRAGANÇA, S.R. **Microestrutura e propriedades de porcelanas**. Cerâmica 50 291-299, 2004.

BEZERRA, I.M.T., **Cinza da casca do arroz utilizada em argamassas de assentamento e revestimento**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB. 2010.

BORGERT, J.B. **A influência da queima na variação da tonalidade de revestimentos cerâmicos**. Cerâmica industrial, 4 (1-6), janeiro/dezembro, 1999

BRITO, F.V. **Processamento de Cerâmicas Porosas à Base de Sílica Visando aplicações na Indústria do Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2005.

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

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª edição LTC Editora, 2008.

CARDOSO, F.A; INNOCENTINI, M.D.M; MIRANDA, M.F.S; VALENZUELA, F.A.O; PANDOLFELLI, V.C. **Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables**. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 797–802.

CAUX, Leonardo Souza. **Análise da Viabilidade Técnica da utilização de resíduos da Indústria de Celulose Kraft na produção de corpos cerâmicos**. 2006. 74 f. Monografia(Especialização) - Curso de Engenharia de Materiais, Unilest-MG, Minas Gerais, 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, Taiwan, 20 (2000) 2519-2525.

CHIES, F.; Silva, N.I.W.; Zwosnok, O. **Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão - CIPECAL**. In: Rocha, J.C. & John, U.M. Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. Porto Alegre: Coleção Habitare, v. 4, p. 218-239, 2009.

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

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. Tese Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

DELLA, V.P.; KUHN, I; HOTZA, D. **Caracterização da cinza da casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. Revista Química Nova, v. 24, nº 6, 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.

DONDI, M; RAIMONDO,M; ZANELLI,C. **Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification**. Applied Clay Science 02911 (2014) 1-19.

DUARTE, A.K. **Encapsulamento Cerâmico de Resíduos de Materiais Refratários**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2005.

DUTRA, R.P.S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos de cerâmica estrutural**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2007.

DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. de Araújo. **Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico.** *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 308, p. 223-230, Dec. 2002 .

SILVA, E.J. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de São Paulo. Ilha Solteira. 2009

FOLLETO, E.L; HOFFMANN, R; HOFFMANN, R.S; PORTUGAL, U.L; JAHN, S.L. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz-** *Revista Química Nova*, Vol. 28,nº 6,pag. 1055-1060,2005.

FREITAS, C.S.R; PEREIRA, I.A.F.S; PEREIRA, M.L.G; SIMÕES, T.C.R; FERREIRA, A.A. **L. Influência de diferentes processos de conformação nas características finais de produtos cerâmicos.** *Cerâmica Industrial*, 14 (3) Maio/Junho, 2009.

GARCÍA-TEN, J; ORTS, M.J; SILVA, A.S.G. **Thermal conductivity of traditional ceramics Part II: Influence of mineralogical composition.** *Ceramics International* 36 (2010).

GU, Y; HENDERSON, R.J; CHANDLER, H.W. **Visualizing isostatic pressing of ceramic powders using finite element analysis.** *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2265–2272

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

HENDERSON, R.J; CHANDLER, H.V; AKISANYAA, A.R; BARBERA, H; MORIARTY, B. **Finite element modelling of cold isostatic pressing.** *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1121-1128.

HOTZA, D.; DELLA, V.P.; KUHN, I. **Reciclagem dos resíduos agroindustriais: cinza da casca de arroz como fonte alternativa de sílica.** *Cerâmica Industrial*, v 10, nº 2, pag.22-25, 2005.

HUANG, C; PAN, J.R; SUN, K.-D; LIAW, C.-T. **Reuse of water treatment plant sludge and dam sediment in brick making.** Water Science & Technology Volume 44, 2001, Pages 273–277.

IRGA, Instituto Rio Grandense de Arroz. Safra 2016/2017 - **Produção por municípios**, 2017.

ISAAC, C.S; SALOMÃO, R; PANDOLFELLI, V.C. Use of natural fibers to speed up the drying step of refractory castable. *Cerâmica* 50 (2004) 109-114.

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 de Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2009.

KIZINIEVIC, Olga; ZURAUSKIENE, Ramune; KIZINIEVIC, Viktor; ZURAUSKAS, Rimvydas. **Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products.** *Construction and Building Materials*, v. 41, p. 464-473, 2013.

LI, A; ZHANG, H; YANG, H. **Evaluation of aluminum dross as raw material for high-alumina refractory.** *Ceramics International* 2014.

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

MARTINS, C. A.; SORDI, V. L.; BRUNO, R. S. S.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. **Metodologia para avaliação da possibilidade de incorporação de resíduos industriais em massas cerâmicas conformadas por extrusão.** *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 4, p.32-34, 2005

MATSINHE, J.V. **Formulação De Materiais Vítreos A Partir De Cinza Pesada Resultante Da Queima De Carvão Mineral: Efeito De Fundentes.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2012.

MELCHIADES, F.G; PRACIDELLI, S. **Importância da composição granulométrica de massas para cerâmica vermelha.** Revista Cerâmica Industrial, São Carlos. 02 (01/02) Janeiro /Abril,1997.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande – PB, v.6, n.2, p.303-313, 2002.

MONTEIRO, S. N. ALEXANDRE. J. MARGEM J. L, R.; SANCHES. R.; VIENIRA, C. M. F. **Incorporation of sludge waste from water treatment.** Construction and Building Materials, January. 2007.

MULLER, D. et al. **Processamento e caracterização de filtros cerâmicos fibrosos.** Cerâmica, São Paulo, v. 55, n. 335, Sept. 2011.

MEHTA, P.K.; **Rice husk ash: a unique supplementary cementing material.** Ottawa: Canada centre for Mineral and energy Technology. p 407-431 (advances and concrete technology) 1992.

MURRAY, H.H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview.** Applied Clay Science 17 (2001) 207–221.

NICOLAU, V.de P. **A importância da curva de queima em fornos cerâmicos.** Cerâmica industrial, 17(2), março/abril 2012.

NJOYA, D; HAJJAJI, M; NJOPWOUO, D. **Effects of some processing factors on technical properties of a clay-based ceramic material.** Applied Clay Science 65– 66 (2012) 106–113.

OLIVEIRA, I.R de; STUART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C.; **Dispersão e empacotamento das partículas.** São Paulo: Ed. Fazenda Arte, 2000. 224 p.

OLIVEIRA, B.F; SILVA, M.A; FREITAS, M.S. **Secagem de materiais cerâmicos.** Trabalho de graduação. Curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campo dos Goytacazes, 2010.

PABST, W; GREGOROVÁ, E; KUTZENDÖRFER, J. **Elastic anomalies in tridymite and cristobalite based silica materials**. *Ceramics International* 40 (2014) 4207– 4211.

PAGLIARI, L; DAPIAGGI, M; PAVESE, A; FRANCESCON, F. **A kinetic study of the quartz – cristobalite phase transition**. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 3403–3410.

PAIXAO, L. C. C. et al. **Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmica argilosa**. *Cerâmica*, São Paulo, v. 54, n. 329, mar. 2008

PANDOLFELLI, V.C; MAGLIANO, M.V.M. **Characteristics of colloidal sílica and its effects on refractory castables**. *Cerâmica* 56, São Carlos, (2010a)141-147.

PANDOLFELLI, V.C; MAGLIANO, M.V.M. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão**. *Cerâmica* 56, São Carlos, (2010b) 368375.

PEREIRA, R.; TORRES, A.A.; AKIYOSHI, M.M.; PANDOLFELLI, V.C. **Avaliação das taxas de aquecimento em materiais refratários: comparação entre simulações físicas e cálculos computacionais**. *Revista cerâmica*, 48 (306), 2002.

POUEY, M.T.F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto e/ou pozolânica**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

PRUDÊNCIO Jr, L.R.; SANTOS, S.; DAFICO, D.A. **Utilização de resíduos na construção Habitacional**. *Coletânea Habitaré – vol. 4*, Rocha, J.C.& John, V.M. Porto Alegre, 2003.

QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O., ARANTES, F. J. S., MANFREDINI, T., LEONELLI, C., SILIGARDI, C. **Influência de defeitos e processos de fabricação**. *Cerâmica Industrial* 71, (2002), 41-43.

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

RIBEIRO, C.G, et al. **Estudo sobre a influência da Matéria orgânica na plasticidade e no comportamento térmico de uma argila.** Cerâmica Industrial 9 (3), Portugal, Maio/Junho 2004.

RIBEIRO, M.J; FERREIRA, J.M; LABRINCHA, J.A **Plastic behavior of different ceramic pastes processed by extrusion.** Ceramics International 31 (2005) 515– 519.

RIBEIRO,S; RODRIGUES,J.A. **The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables.** Ceramics International 36 (2010) 263–274.

SADIK, C.; EL AMRANI, I.E.; ALBIZANE, A. **Recent advances in sílica-alumina refractory: A review.** Journal of Asian Societies, 2014.

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

SCHMITT, N; BURR, A; BERTHAUD, Y; POIRIER, J. **Micromechanics applied to the thermal shock behavior.** Mechanics of Materials 34 (2002) 725–747

SCHNEIDER, H; SCHREUER, J; HILDMANN, B. **Structure and properties of mullite— A review.** Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 329–344.

SILVA, E.J. **Contribuição para utilização de cinza de casca de arroz na construção civil.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de São Paulo. Ilha Solteira. 2009.

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 – PPEng da Universidade Federal do Pampa. Alegrete, 2014.

SOUZA, M.F., YAMAMOTO, J. **Mulita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz.** Cerâmica, v. 45, n. 291, p. 34-37, 1999.

SOUZA, M. F., BATISTA, P.S., REGIANI, I., LIBORIO, L. B. J., SOUZA, F. P. D. **Rice hull-derived sílica: applications in Portland cement and mullite whiskers.** Materials Research, v. 3, n. 2, p. 25-30, 2000.

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

TEIXEIRA, S R.; SOUZA, N R. ALÉSSIO, G T A. **Efeito da adição do lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de materiais cerâmicos estrutural.** Cerâmica 52, 215-220, 2006.

TEIXEIRA, Silvio R. SANTOS, G. T. A.; SOUZA, A. E.; ALESSIO, P.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R. **The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludges on the properties of ceramic materials.** Applied Clay Science, v. 53, p. 561-565, 2011.

Trindade, E. C., Pio, E. S., Silva, T. M. V., Faour, E. C., Spengler, R. L., Grosser, F. N., Schmidt, A. M., and Tamborim, S. M., **“Role of Rice Husk Ash and Water Extracted From Manioc in the Formation of Passive Film on Steel Reinforcement in Concrete,”** Advances in Civil Engineering Materials, Vol. 5, No. 1, 2016, pp. 195–211, doi: 10.1520/ACEM20150038. ISSN 2165-3984.

VIEIRA, S.C; RAMOS, A.S; VIEIRA, M.T. **Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes.** Ceramics International 33 (2007) 59–66.

VIEIRA, C.M.F; PINHEIRO, R.M. **Evaluation of kaolinitic clays from Campos dos Goytacazes used for red ceramic fabrication.** Cerâmica 57 (2011) 319-323.

VLACK, V., HALL, L. **Propriedades dos materiais cerâmicos,** Ed. Edgard Blucher, S. Paulo, SP (1973) p.220.

WOLFF, Eliane; SCHWABE, Wilfrid K.; CONCEIÇÃO, Samuel V. **Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics**. Journal of Cleaner Production, v. 96, p. 282-289, 2015.

YALÇIN, N., SEVINÇ, V. **Studies on silica obtained from rice husk**. Ceramics International, v. 27, n. 2, p. 219-224, 2001.

YOSHIMURA, H.M.; MOLISANI.A.L.; SIQUEIRA, G.R.; de CAMARGO, A.C.; NARITA, N.E.; CESAR, P.F.; GOLDENSTEIN, H. **Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas na alumina de elevada pureza**. Rev. Cerâmica nº51. Pag. 239-251, 2005.