

Avaliação das propriedades físicas e térmicas de cerâmicas refratárias produzidas com cinza da casca de arroz e alumina calcinada

Evaluation of the physical and thermal properties of refractory ceramics produced with rice husk ash and calcined alumina

Juliana Calage Quevedo¹, Marco Antonio Durlo Tier¹,
Ederli Marangon¹, Charles Severo Cenci¹

¹Universidade Federal do Pampa, Grupo MAEC, Sala 103, Av. Tiarajú, n.810 Ibirapuitã, CEP: 97546-550, Alegrete, RS, Brasil.

e-mail: jcallage@gmail.com, marcotier@unipampa.edu.br, ederlimarangon@gmail.com, charlesscenci@gmail.com

RESUMO

A casca do arroz aparece como um subproduto de grande importância para a geração de energia devido ao seu elevado poder calorífico, assim como as cinzas resultantes do processo de queima que são ricas em sílica. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar os efeitos da incorporação da cinza da casca de arroz e da alumina calcinada nas propriedades físicas e térmicas de cerâmicas refratárias. As matérias-primas foram caracterizadas quanto à composição química pela Fluorescência de Raios-X e composição de fases por Difração de Raios-X. As propriedades físicas investigadas foram porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente, retração linear e variação de massa. As propriedades térmicas avaliadas foram resistência ao choque térmico à temperatura de 500 °C e a condutividade térmica. A cinza da casca de arroz empregada nesta pesquisa confirmou seu potencial como precursor cerâmico no desenvolvimento de refratários silicosos. Após a sinterização observou-se a presença das fases cristobalita, alumina- α , mulita e quartzo. Com a adição de 10 % de cinza de casca de arroz observou-se um aumento da retração linear das cerâmicas. A porosidade aparente, a absorção de água, a condutividade térmica e a resistência ao choque térmico aumentaram com a adição de alumina calcinada, em particular no percentual de 30 %. As modificações nas propriedades podem ser explicadas pelo aumento da porosidade e pelas fases, em especial alumina- α . A resistência ao choque térmico e condutividade térmica apresentaram valores aceitáveis para o uso na indústria siderúrgica.

Palavras-chave: cinza da casca de arroz, alumina calcinada, cerâmicas refratárias, propriedades físicas, propriedades térmicas.

ABSTRACT

The rice husk appears as a by-product of great importance for energy generation due to its high calorific value, as well as the ashes resulting from the burning process which are rich in silica. The main objective of this assignment was to evaluate the effects of the incorporation of rice husk ash and calcined alumina on the physical and thermal properties of refractory ceramics. The raw-materials were characterized in terms of chemical composition by X-Ray Fluorescence, phase composition, by X-Ray Diffraction. The physical properties investigated were apparent porosity, water absorption, bulk density, linear retraction and mass variation. The thermal properties evaluated were thermal shock resistance at 500 °C and thermal conductivity. The rice husk ash used in this research confirmed its potential as a ceramic precursor in the development of silicate refractories. After sintering, the presence of the cristobalite, alumina- α , mullite and quartz phases was observed. With the addition of 10 % of rice husk ash, there was an increase in the linear retraction of the ceramics. The apparent porosity, water absorption, thermal conductivity and thermal shock resistance increased with the addition of calcined alumina, in particular in the percentage of 30 %. The modifications in properties can be explained by the increase in porosity and the phases, in particular alumina- α . Resistance to thermal shock and thermal conductivity showed acceptable values for use in the steelworks industry.

Keywords: rice husk ash, calcined alumina, refractory ceramics, physical properties, thermal properties.

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento [1], a produção de arroz no Brasil foi de 10,4 milhões de toneladas na safra 2018/2019. O Estado do Rio Grande do Sul concentra aproximadamente 70 % da oferta, em especial na fronteira oeste e região sul. Destacam-se os municípios de Uruguaiana, Itaqui, Santa Vitória do Palmar, Alegrete e São Borja.

O beneficiamento do arroz gera como subproduto, a casca de arroz (CA) que corresponde a cerca de 23 % do seu peso inicial e, após a sua queima, 4 % correspondem as cinzas em relação ao peso total do grão, o que equivale a produção de 416.000 toneladas de cinzas, levando em consideração a safra de 2018/2019.

O estado da arte, e o assunto almejado, em muitas áreas da engenharia são as pesquisas, direcionadas sobre o que fazer com os resíduos agrícolas e industriais. As vantagens em se utilizar resíduos nas pesquisas é buscar diminuir os custos com matéria-prima, dar um destino correto e rentável ao resíduo, visando respeitar o meio ambiente. DONDI *et al.*, [2] desenvolveram pesquisas sobre o potencial da reciclagem de resíduos industriais na produção de cerâmicas e concluíram que as cerâmicas a base de argila são capazes de tolerar a presença de resíduos dos setores industrial, urbano e agrícola, em valores nunca mais do que 10 % em massa. Os principais benefícios, além das questões ambientais, incluem o aumento da porosidade, tornando os materiais mais leves, a redução da retração, economia de energia durante a queima e como desvantagem a redução da resistência mecânica.

SILVA *et al.*, [3] produziram membranas cerâmicas tubulares, a partir de resíduos da indústria cerâmica vermelha, em porcentagens de 50 % e 70 %, sendo observado que conforme se aumentou o percentual de resíduos, o mesmo favoreceu a diminuição da plasticidade na massa cerâmica e houve um aumento na porosidade aparente.

Almeida *et al.* [4] incorporaram resíduos de MDF (5 %, 10 % e 15 %) em massas cerâmicas, como agente orgânico formador de porosidade, está é uma alternativa de baixo custo para a produção de peças porosas, bem como no reaproveitamento de resíduos. No qual evidenciaram que, até 10 % do resíduo de MDF em forma de pó, é o valor que pode ser incorporado em massas cerâmicas estruturais para produção de materiais cerâmicos, como blocos porosos isolantes acústicos e térmicos.

Entre as cinzas de bio resíduos, a cinza da casca de arroz (CCA) possui um alto conteúdo pozolânico que se origina de sua abundante concentração de sílica em estado predominantemente amorfo [5]. Neste contexto, a CCA rica em sílica pode ser usada como matéria-prima para a produção de refratários silico-aluminosos [6]. SILVA *et al.* [7], investigaram os efeitos da incorporação de cinza da casca de arroz (10 %) e wollastonita (5, 10 e 20 %), incorporadas pela substituição à argila, nas propriedades físicas e térmicas de compósitos cerâmicos. Os autores concluíram que a CCA tem potencial para ser utilizada como precursor de cerâmicas no desenvolvimento de refratários, devido ao seu teor de silício e na forma predominantemente amorfa.

SOUZA E SILVA [8] comenta que o uso da alumina em materiais cerâmicos se deve ao baixo custo e grande disponibilidade da matéria-prima, e por suas propriedades físicas e químicas. A incorporação da alumina tem o intuito de intensificar a formação da fase mulita [9] que é benéfica em cerâmicas refratárias.

Trabalhos tais como [7, 10-14], relatam o uso de CCA ou sílica da casca do arroz em substituição de argila caulim na produção de cerâmicas refratárias, porém as conclusões indicam que a fase mulita, fase importante para materiais refratários, não é conseguida em quantidade satisfatória, de forma a promover mudanças significativas no comportamento mecânico e termomecânico das cerâmicas analisadas. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar os efeitos da incorporação da cinza da casca de arroz e da alumina calcinada nas propriedades físicas e térmicas de cerâmicas refratárias.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a identificação da composição química da CCA, foi realizado o ensaio de fluorescência de Raios-X (FRX), com o espectrômetro portátil Bruker, modelo S1 Turbo SD. Com relação à argila caulim (AC) e a alumina calcinada (AL), foram utilizados os dados de análise química, fornecidos pela empresa Helager-Indústria e Comércio de Abrasivos Ltda, fabricante destas matérias-primas.

A argila caulim é do tipo natural (comercialmente caulim HLG), sem queima, possui coloração salmão, densidade de 2,73 g/cm³, 7,75 % de perda ao fogo e diâmetro médio de partículas de 11,01 µm. A alumina calcinada (comercialmente alumina 86), em forma de pó, de granulometria fina e após a queima possui coloração branca, a temperatura de calcinação é grau alto, com densidade de 3,51 g/cm³, 2,87% de perda ao fogo e possui um diâmetro médio de partículas de 4,54 µm.

A cinza da casca de arroz (CCA) possui coloração escura, com densidade de 2,03 g/cm³, perda ao fogo de 4,32 % e diâmetro médio de partículas de 5,93 µm, foi doada pela empresa Sílica Verde do Arroz do gru-

po Pilecco Nobre com sede em Alegrete - RS é oriunda do processo da queima da casca de arroz, na temperatura de 750 °C, em leito fluidizado, para geração de energia elétrica.

A Tabela 1 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas. Na composição da cinza da casca de arroz, além do óxido majoritário, que é o SiO₂, outros compostos que apresentam os elementos Mg, K, Fe, Ca, Mn e Cl também estão presentes. Com relação à argila, os elementos Si, Al, Fe, Na e Ca, também fazem parte de sua composição, enquanto na alumina calcinada o elemento majoritário é o Al, e ainda encontram-se Si, Fe, Mg, Na, K e Ca em sua composição.

Tabela 1. Composição química das matérias-primas.

Óxidos	Argila (%)	Alumina (%)	Cinza (%)
Al ₂ O ₃	27,17	85,92	
SiO ₂	56,36	7,15	81,10
FeO ₂	2,84	0,07	0,07
MgO		1,04	1,02
Na ₂ O	< 0,01	0,42	
K ₂ O		0,16	1,71
CaO	< 0,01	0,13	0,59
MnO			0,36
Cl			0,08
Cd			0,08
Rh			0,04
Rb			0,01

Para a moldagem das cerâmicas, as matérias-primas foram misturadas inicialmente manualmente, mas para uma completa homogeneização, utilizou-se um misturador planetário (modelo JJ-5). A mistura mecânica ocorreu em velocidade alta por dois minutos. Uma imagem do equipamento pode ser vista na Figura 1. O teor de umidade foi definido experimentalmente com base em inspeções visuais em pré-testes realizados com adição de água, sendo definido o teor volumétrico de 7 % como ideal, pois as amostras apresentaram-se menos quebradiças após a compactação, proporcionando uma boa conformação dos espécimes.



Figura 1: Etapa de homogeneização das matérias-primas.

A conformação das amostras foi realizada por prensagem uniaxial, utilizando-se uma máquina Instron, modelo HVL 5545 (Figura 2-A). A pressão de compactação foi de 42,5 MPa. Foram moldadas duas geometrias distintas, sendo uma de amostras retangulares (Figura 2-B) no qual se utilizou um molde macho-fêmea com dimensões de 150 x 30 x 50 mm. Os moldes quadrados (Figura 2-C) possuem as dimensões de (163 x 163 x 20) mm e foram utilizados para o ensaio de condutividade térmica.

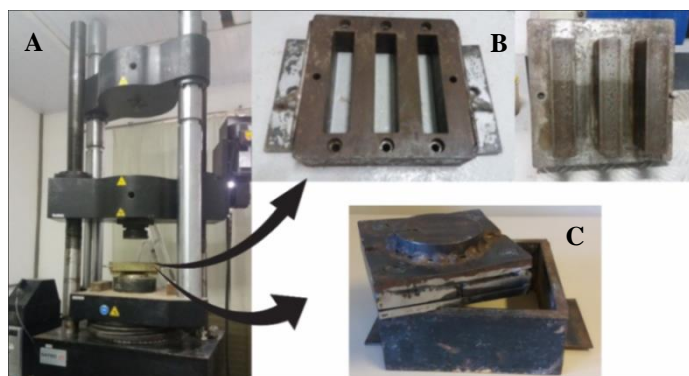


Figura 2: Máquina de ensaios universais Instron (A), moldes macho e fêmea retangular (B) e molde usado para a produção de amostras quadradas (C).

Após a etapa de moldagem, as formulações cerâmicas foram secas em uma estufa, marca Lucadema, modelo Luca 80/27, em quatro diferentes temperaturas seqüencialmente (45 °C, 65 °C, 85 °C e 105 °C) por 24 horas em cada temperatura, totalizando 96 horas. Optou-se por este tipo de secagem gradual, para que ocorresse uma eliminação da umidade de forma lenta, evitando-se tensões internas e consequentemente defeitos nas peças.

Para a sinterização das formulações utilizou-se uma rampa de aquecimento com três patamares, conforme a Figura 3. Os valores foram escolhidos tomando-se como base os trabalhos de SOBROSA *et al.* [10], STOCHERO *et al.* [11], NUNES [12] e SANTOS *et al.* [13]. Inicialmente, a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até a temperatura de 150 °C, para eliminação da umidade superficial. Após, a taxa de aquecimento foi de 3 °C/min até a temperatura de 500 °C, para eliminação dos gases originários da combustão e reações químicas do material e, posteriormente, a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até atingir a temperatura de 1300 °C onde permaneceu por 30 minutos. O resfriamento foi realizado de forma natural dentro do forno, marca INTI – FQR 1300/3, após seu desligamento.

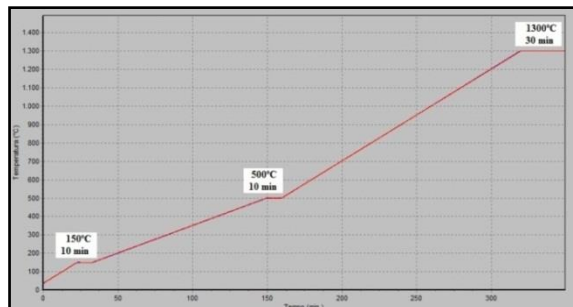


Figura 3: Rampa de aquecimento usada no processo de sinterização das amostras.

As formulações cerâmicas foram produzidas por meio da substituição da argila caulim (AC) pela cinza da casca de arroz (CCA) na porcentagem de 10 %, em volume, e pela alumina calcinada (AL) nas porcentagens volumétricas de 10, 20 e 30 %. A Tabela 2 apresenta a nomenclatura utilizada para as formulações.

Tabela 2. Nomenclatura das formulações cerâmicas.

Formulação Cerâmica	Argila Caulim (%)	Cinza da Casca de Arroz (%)	Alumina Calcinada (%)
100AC	100	0	0
10CCA	90	10	0
10CCA10AL	80	10	10
10CCA20AL	70	10	20
10CCA30AL	60	10	30

Os ensaios físicos de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade de massa aparente (DA) foram determinados conforme orientações contidas na norma NBR 16661 [15]. A retração linear de

queima (RLQ) foi determinada pela Equação 1, onde C_0 é o comprimento inicial (mm) e C_f o comprimento final (mm). Para calcular a variação de massa (VM) das formulações cerâmicas, empregou-se a Equação 2, onde M_0 é a massa inicial (g) e M_f é a massa final (g).

$$\text{RLQ (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$\text{VM (\%)} = \frac{M_0 - M_f}{M_0} * 100 \quad (2)$$

O método de difração de Raios-X (DRX) foi empregado para a análise da mineralogia das formulações cerâmicas após a sinterização. Utilizou-se o difratômetro θ -2 θ , Rigaku, modelo Ultima IV, com geometria Bragg Brentano, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1541$ nm), operando a 40 kV e 20 mA. A identificação das fases foi realizada através do software X-pert Highscore, usando o banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [16].

Para investigar as propriedades térmicas das formulações cerâmicas, o ensaio de condutividade térmica foi efetuado conforme orientações contidas na norma ASTM C518 [17], em equipamento da marca Laser-Comp, modelo Fox 314.

A resistência ao choque térmico (RCT) foi calculada por diferentes metodologias, conforme as Equações 3, 4 e 5, onde A é o número do ciclo em que a primeira fissura aparece (determinada por inspeção visual) e o B é o número de ciclos em que ocorre a ruptura total da amostra. Para os ensaios, uma modificação foi realizada no procedimento estabelecido pela norma NBR 13202 [18], sendo ela em relação à temperatura. Essa mudança foi necessária uma vez que não foi possível identificar qualquer alteração nas propriedades de RCT com a temperatura estabelecida pela norma (1200 °C). Porém, quando usado uma temperatura intermediária (500 °C determinada através de ensaios preliminares), foi possível perceber as diferenças das propriedades de RCT das amostras. Então, as cerâmicas foram aquecidas em mufla até a temperatura de 500 °C e permaneceram por 30 minutos nesta temperatura. Após o período de 30 min, as cerâmicas foram imediatamente resfriadas em água agitada à temperatura ambiente (aproximadamente 22 °C), por um período de 5 min. Após o resfriamento, as amostras permaneceram ao ar livre por 10 min em temperatura ambiente, e posteriormente levadas novamente a mufla para um novo ciclo até ocorrer à ruptura total das amostras. Utilizou-se 4 amostras de cada formulação para a execução deste ensaio.

$$\text{RCT1} = \frac{A}{B} \quad (3)$$

$$\text{RCT2} = \frac{(A+B)}{(A+B)} \quad (4)$$

$$\text{RCT3} = \frac{B}{A} \quad (5)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4 apresenta os difratogramas das matérias-primas que foram utilizadas nesta pesquisa. Em relação à argila caulim trata-se de um material de estrutura predominantemente cristalina em função dos picos bem definidos. É possível identificar picos intensos associados com o quartzo - SiO_2 (referência 00-033-1161), e picos menores de caulinita - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (referência 01-078-1996) e de hematita - Fe_2O_3 (referência 00-024-0072). A cinza da casca de arroz possui uma estrutura composta predominantemente amorfa, devido aos picos difusos característicos entre 22° e 35° (2 θ). A presença de sílica cristalina SiO_2 – quartzo (referência 00-033-1161) pode ser explicada pelo fato da cinza ser oriunda do processo da queima da casca de arroz, a temperatura de 750 °C em leito fluidizado, em que partes dos pontos do forno pode apresentar pequenas variações de temperatura de queima (principalmente se maiores que 750 °C). Ainda, segundo ANGEL *et al.* [19] e BENASSI *et al.* [20] o material constituinte do leito de queima pode contaminar a cinza da casca do arroz, o que ajuda a intensificar a presença de SiO_2 na forma cristalina. Tratando-se da alumina calcinada, observa-se, majoritariamente picos de alumina – Al_2O_3 (referência 00-010-0173) e picos de quartzo - SiO_2 (referência 00-046-1045), os picos de alumina- α são semelhantes ao encontrado por CORDEIRO *et al.*:[21]. Tratando-se dos picos de quartzo estes se devem a composição química deste material. Em função da temperatura de calcinação da alumina (1240 °C) assume-se que a mesma esteja na forma α . DRODZA [22] enfatiza que em todas as reações da fase α da alumina é encontrada por volta dos 1000 °C, exceto a diáspora.



Figura 4: Difratoograma das matérias-primas que foram utilizadas na fabricação das cerâmicas refratárias.

Após a sinterização das formulações cerâmicas a 1300 °C, realizou-se a análise de difração de raios-X, a qual é apresentada na Figura 5, para verificar as fases formadas. Para a amostra 100AC observam-se as fases: mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) (referência 01-089-2645) e quartzo (SiO₂) (referência 01-078-1252). Na amostra 10CCA, identifica-se a mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) (referência 01-079-1450), quartzo (SiO₂) (referência 01-089-8935) e cristobalita (SiO₂) (referência 01-076-0941) a qual é um polimorfismo do quartzo. Após a queima, observou-se a redução da intensidade dos picos de quartzo, fenômeno também observado por NUNES [12] e SANTOS *et al.* [13]. Este fato é explicado, segundo MEDEIROS *et al.* [23] pelo mecanismo de fase líquida (rica em sílica), onde o quartzo sofre dissolução para formação das novas fases químicas mulita e cristobalita. Contudo, percebe-se que o tempo e temperatura não foram suficientes para a completa transformação do quartzo.

Em relação às amostras contendo alumina (10AL, 20AL e 30AL), manteve-se a fase alumina-α (Al₂O₃-α) (referência 01-071-0958) a qual é mais estável, e a formação das fases cristobalita (SiO₂) (referência 01-082-0512), mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) (referência 01-079-1276) e quartzo (SiO₂) (referência 01-083-0539).

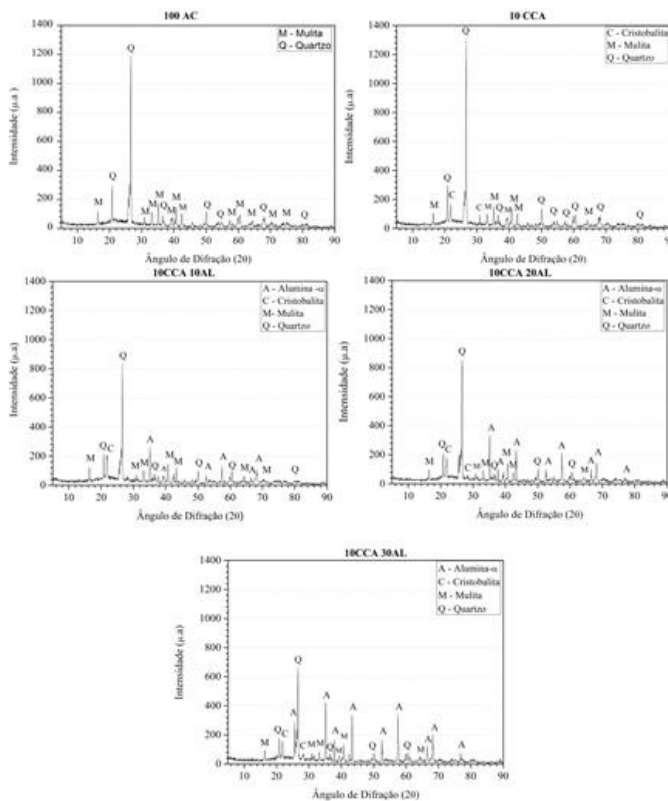


Figura 5: Difratoograma das cerâmicas refratárias após a sinterização.

3.2 Propriedades Físicas

A Tabela 3 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados obtidos da porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade aparente (DA).

Tabela 3. Resultados das Propriedades Físicas.

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

É possível verificar que a porosidade e a absorção apresentaram um aumento gradual, quando substituído à argila caulim pela cinza da casca de arroz e pela alumina calcinada às formulações. Isto é coerente quando se tem uma porosidade aberta elevada, resultando em uma maior absorção. Destaca-se que a cerâmica 10CCA30AL teve um aumento de 50,7 % de sua porosidade comparada com a cerâmica 10CCA. Conforme MA *et al.* [24], em temperaturas entre 1100 °C e 1450 °C, a porosidade aumenta com o aumento da razão Al₂O₃/SiO₂, devido a lenta dissolução e taxa de difusão do alumínio, resultando em menor formação de fase líquida durante a sinterização e conseqüentemente, menor preenchimento dos vazios.

A Tabela 4 apresenta a retração linear de queima (RLQ) e a variação de massa (VM), das amostras após a sinterização a 1300 °C.

Tabela 4. Retração linear de queima (RLQ) e variação de massa (VM) após o processo de sinterização.

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

Observa-se que a cerâmica 10CCA apresentou o maior valor para a RLQ. BRAGANÇA *et al.* [25] comentam que em temperaturas superiores a 1200 °C, inicia-se a formação de fase líquida (rica em sílica), que promove maior retração nas cerâmicas. A cerâmica 10CCA apresentou pico de maior intensidade para o quartzo, fase que favorece a formação de fase líquida. Ainda, percebe-se que a formulação 10CCA apresentou RLQ maior que a formulação 100AC, mesmo essa última tendo menor porosidade. Isso pode estar associado ao tamanho dos poros (micro, meso ou macro poros), que vão influenciar diretamente no comportamento da RLQ. Quando se tem uma porosidade com micro poros, maior será a retração de queima, devido às tensões internas geradas. Também se deve levar em conta a presença da formação da fase cristobalita nesta formulação cerâmica, uma vez que, segundo JIANG *et al.* [26], esta fase causa micro trincas no material, dissipando a energia de retração.

Destaca-se que as formulações contendo alumina apresentaram os menores valores para a retração linear de queima em especial a amostra 10CCA30AL. Este fato pode ser explicado, devido à fase cristalina alumina- α que compõe as formulações, pois se trata de uma fase muito estável como mencionado por CASTRO *et al.* [27], SALEM *et al.* [28]. MENEZES *et al.* [29].destacam que a alumina resulta em um aumento da porosidade e, conseqüentemente, menor retração das amostras cerâmicas.

A cerâmica 100 AC foi a que apresentou a maior variação de massa. Este fato pode ser explicado, pelo elevado valor de perda ao fogo que a argila caulim apresenta (7,75%). Segundo Savazzini-Reis *et al.* [30], esse fato está associado à desidroxilação dos argilominerais (caulinita).

Observa-se que a adição de CCA e de AL resultou em redução da VM, fato que pode ser explicado devido às fases cristalinas, em especial a alumina- α (Al₂O₃- α), que é mais densa (3,98 - 4,1 g/cm³) do que as demais fases presentes nas formulações [31]. A Figura 6 ilustra as amostras antes e após sinterização.



Figura 6: Retração linear de queima das amostras.

3.3 Propriedades Térmicas

3.3.1 Ensaio de Resistência ao Choque Térmico

A Tabela 5 apresenta o resultado obtido das amostras em relação ao ensaio de choque térmico. A resistência ao choque térmico avaliado pelo índice RCT1 é um bom indicativo para se avaliar a sobrevida do material, após a formação da primeira trinca. Assim, quanto menor o valor, melhor é o desempenho do material frente ao ensaio. Esta metodologia, foi utilizada por SOBROSA *et al.* [10], STOCHEIRO *et al.* [11], Santos *et al.* [13] e QUEVEDO [14] na fabricação de cerâmicas refratárias. Contudo, RCT1 apresenta limitações, pois amostras com o mesmo índice podem ter desempenhos bem diferentes. Como exemplo hipotético, podem-se citar duas amostras com $RCT1 = 0,5$, sendo que uma teve a primeira trinca com 4 ciclos e rompeu com 8 ciclos e outra apresentou o primeiro ciclo com 8 e rompeu com 16 ciclos. Neste caso, o índice RCT1 não demonstrou o melhor desempenho da amostra 2, apenas indicou que a sobrevida foi igual para os dois casos. Assim, foram criados e avaliados novos índices conforme RCT2 e RCT3.

O índice RCT2 avalia o desempenho geral da amostra, ou seja, maiores valores de A e de B resultam em um índice RCT2 maior, indicando um melhor desempenho da amostra. O resultado obtido por esse índice indicou a formulação cerâmica 10CCA com melhor desempenho.

O índice RCT1 e o índice RCT3 tem seu foco na sobrevida. A diferença é que maiores valores do índice RCT3 expressam melhor desempenho da amostra, enquanto para o RCT1, o oposto é verdadeiro. Desta forma, o melhor desempenho do material cerâmico para os índices RCT1 e RCT3, foram obtidos pela formulação 10CCA20AL.

Segundo AKSEL [32] o aumento da porosidade melhora a resistência ao choque térmico. Este fato foi observado nos resultados obtidos e apresentados na Tabela 5, juntamente com os dados da Tabela 3.

Tabela 5. Resultados obtidos dos ensaios de choque térmico.

CERÂMICAS	CP	Ciclo da Primeira Trinca (A)	Ciclo da Fratura (B)	RCT 1 (A/B)	RCT 2 (A*B)/(A+B)	RCT 3 (B/A)
100 AC	1	4	10	0,40	2,86	2,50
	2	1	4	0,25	0,80	4,00
	3	4	14	0,29	3,11	3,50
	4	4	8	0,50	2,67	2,00
Média				0,36	2,36	3,00
10 CCA	1	4	10	0,40	2,86	2,50
	2	4	8	0,50	2,67	2,00
	3	4	8	0,50	2,67	2,00
	4	5	7	0,71	2,92	1,40
Média				0,53	2,78	1,98
10CCA 10AL	1	3	7	0,43	2,10	2,33
	2	4	8	0,50	2,67	2,00
	3	3	7	0,43	2,10	2,33

	4	3	4	0,75	1,71	1,33
Média				0,53	2,15	2,00
10CCA 20AL	1	1	12	0,08	0,92	12,00
	2	1	7	0,14	0,88	7,00
	3	1	6	0,17	0,86	6,00
	4	1	11	0,09	0,92	11,00
Média				0,12	0,89	9,00
10CCA 30AL	1	1	9	0,11	0,90	9,00
	2	3	7	0,43	2,10	2,33
	3	1	4	0,25	0,80	4,00
	4	1	8	0,13	0,89	8,00
Média				0,23	1,17	5,83

A Figura 7 apresenta as fraturas que cada formulação cerâmica ao final do ensaio de choque térmico. É possível verificar que todas as formulações apresentaram um tipo de fratura zigue – zague. Este tipo é resultante de uma maior energia total de fratura, pois exibe trincas cujas trajetórias são mais longas.

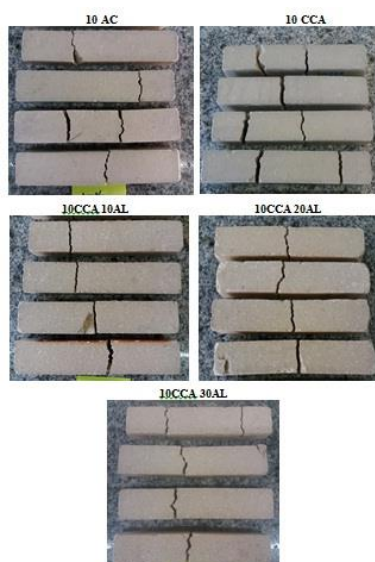


Figura 7: Modo de fratura das cerâmicas após ensaio de choque térmico.

3.3.2 Condutividade Térmica

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos das formulações cerâmicas. É possível verificar que os coeficientes de variação encontrados são baixos, menores que 5 %, indicando a boa repetibilidade dos resultados.

Tabela 6. Resultados obtidos nos ensaios de condutividade térmica.

Cerâmicas	Condutividade Térmica (W/m.K)	VC (%)
100AC	0,2306 ± 0,0087	3,75
10CCA	0,2341 ± 0,0002	0,09
10CCA10AL	0,2406 ± 0,0027	1,10
10CCA20AL	0,2482 ± 0,0024	0,97
10CCA30AL	0,2473 ± 0,0039	1,58

Constatou-se um aumento da condutividade térmica conforme se substituiu argila por CCA e AL nas formulações. VIVALDINI *et al.* [33] explicam que esse aumento da condutividade se deve a presença de fases mais densas, como a alumina- α .

Segundo GARCÍA-TEN *et al.* [34] a condutividade térmica dos materiais cerâmicos ocorre basicamente pelo transporte de calor por fônons, ou seja, pela vibração da rede cristalina. Neste sentido, o coeficiente de

condutividade térmica das formulações cerâmicas está relacionado diretamente com as fases presentes em sua microestrutura, e não somente com sua porosidade ou densidade aparente.

ZAKE-TILUGA *et al.* [35] investigaram a condutividade térmica de cerâmicas leves de Al_2O_3 e Al_2O_3 -mulita sinterizadas a 1100 °C, sendo encontrada uma condutividade térmica na faixa de 0,8 a 3,1 W/m.K. Esta propriedade é afetada pela microestrutura, formato, orientação e distribuição de tamanho de poros. Assim, a formação de fases cristalinas de elevadas densidades explica o fato de cerâmicas com alumina possuírem alta porosidade e também, maior condutividade. Ainda, segundo VIVALDINI *et al.* [33] materiais com valores de condutividade térmica abaixo de 0,4 W/m.K são adequados para uso como isolantes.

4. CONCLUSÕES

No trabalho foi investigada a influência da incorporação, em substituição a argila caulim de cinza da casca de arroz e alumina calcinada, nas propriedades físicas e térmicas de cerâmicas refratárias. O estudo teve como foco desenvolver cerâmicas refratárias mais sustentáveis com a utilização de CCA como fonte de sílica e com melhores propriedades térmicas, em razão da utilização da alumina. Estes novos refratários podem ser utilizados como isolantes térmicos em fornos de aquecimento, fornos de cerâmicas e em fornos industriais de siderúrgicas para a fundição de metais. De acordo com os resultados obtidos foi possível concluir:

A cinza de casca de arroz (CCA) empregada nesta pesquisa demonstrou potencial para ser utilizada como precursor cerâmico, pois apresentou elevado teor de óxido de silício (SiO_2) predominantemente na forma amorfa, o que torna a CCA uma fonte natural e renovável de sílica.

As cerâmicas fabricadas somente com argila caulim apresentaram como fases cristalinas mulita e quartzo, após sinterização a 1300 °C. Ao adicionar-se a cinza da casca de arroz houve a formação de cristobalita. Quando se inseriu alumina nas formulações além das fases já mencionadas, as cerâmicas também apresentaram a fase alumina- α .

Após a sinterização, verificou-se que a substituição parcial da argila caulim por alumina calcinada nos percentuais de 10, 20 e 30 % ocasionou uma redução da retração linear de queima de 2,7 %, 6,8 % e 16,5 %, e da variação de massa de 17,6 %, 23,1 % e 24,4 %, respectivamente. Além disso, houve um aumento respectivo da absorção de água em 14,4 %, 23,1 % e 45,9 % e porosidade aparente em 15,4 %, 26,9 % e 50,7 %, respectivamente.

As misturas contendo 10 % de CCA e a contendo 10% de CCA e 20 % de alumina foram as que apresentaram melhores resistências ao choque térmico, sendo essa última a melhor entre elas. Ainda, observou-se que todas as formulações apresentaram fratura do tipo zigue – zague, que resultam em maiores energia de fratura, exibindo trincas cujas trajetórias são mais longas.

O uso dos percentuais de 10, 20 e 30 % de alumina calcinada resultou em um aumento de 2,8 %, 6,0 % e 5,6 %, respectivamente, da condutividade térmica das formulações cerâmicas. Os valores encontrados de condutividade estão abaixo de 0,4 W/m.K (entre 0,2306 a 0,2482 W/m.K), que são adequados para o uso como isolantes.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa Helager-Indústria e Comércio Ltda. e a Sílica Verde do Arroz Ltda. do Grupo Pilecco Nobre pela doação das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa. Ainda, agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Observatório Agrícola, acompanhamento da safra brasileira grãos. V. 6 - SAFRA 2018/19- N. 11 - Décimo primeiro levantamento, Brasília, p. 1-45, 2019.
- [2] DONDI, M., MARSIGLI, M., FABBRI, B. “Recycling of Industrial and Urban Wastes in Brick Production – A Review.” *Tile & Brick International*. v.13, n. 3, p. 218-225, 1997.
- [3] SILVA, A.L.D., CHAVES, A.C., LUNA, C.B.B., *et al.* “Avaliação das composições de massas argilosas a partir da incorporação de resíduo da indústria de cerâmica vermelha na obtenção de membranas cerâmicas tubulares”. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-707620170001.0127>. *Matéria*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, 2017.
- [4] ALMEIDA, E.P.D., APOLÔNIO, T.G., FERREIRA, H.C., *et al.* “Preparação de blocos porosos utilizando resíduos de MDF na formulação de massas cerâmicas estruturais”. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200001.0918>. *Matéria*, Rio de Janeiro, v.25, n.1, 2020.

- [5] MOAYEDI, H., AGHEL, B., ABDULLAHI, M.M., *et al.* “Review Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass.” <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117851>. *Journal of Cleaner Production*, v.237, p.117851, 2019.
- [6] DELLA, V.P. “*Processamento e Caracterização de Sílica Ativa Obtida a partir de Cinza de Casca de Arroz*”. Dissertação de M. Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- [7] SILVA, D.B., PACHLA, E.C., MARANGON, E., *et al.* “Effects of rice husk ash and wollastonite incorporation on the physical and thermal properties of refractory ceramic composites.” *Matéria*, Rio de Janeiro, v.25, n.3, 2020.
- [8] SOUZA e SILVA, J.M.D. “*Estéreo e sítio seletividade da epoxidação de diferentes terpenos com alumina obtida via sol-gel*”. Dissertação de M. Sc., Unicamp, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2005.
- [9] GONÇALVES, G.E., SABIONI, A.C.S., FERRAZ, W.B., *et al.* “*Síntese e caracterização de mulita utilizando sílica obtida da casca de arroz*”. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672009000300016>. *Revista Escola de Minas*, vol.62, n.3, p.367-372, 2009.
- [10] SOBROSA, F.Z., STOCHERO, N.P., MARANGON, E., *et al.* “Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash.” <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.147>. *Ceramics International*, v. 43, p. 7142–7146, 2017.
- [11] STOCHERO, N.P., MARANGON, E., NUNES, A.S., *et al.* “Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash and steel fibres”. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.111>. *Ceramics International*, vol. 43, pp.13875–13880, 2017.
- [12] NUNES, A.S. “*Desenvolvimento de cerâmicas refratárias com substituição da argila refratária por sílica da casca de arroz, microfibras cerâmicas e fibras de aço: caracterização das propriedades físicas, mecânicas e térmicas*”. Dissertação de M.Sc., UNIPAMPA, Universidade Federal do Pampa, Alegrete, RS, 2017.
- [13] SANTOS, P.R., STOCHERO, N.P., MARANGON, E., *et al.* “Mechanical and thermal behavior of kaolin/rice-husk ash matrix composites reinforced with corrugated steel fibers”. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.034>. *Ceramics International*, vol. 44, p.14291–14296, 2018.
- [14] QUEVEDO, J.C. “*Estudo das Propriedades Mecânicas e Termomecânicas de Cerâmicas Refratárias derivadas da Cinza da Casca de Arroz e Alumina Calcinada*”. Dissertação de M. Sc., UNIPAMPA, Universidade Federal do Pampa, Alegrete, RS, 2020.
- [15] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16661: Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2017.
- [16] ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, <http://doi.org/10.17616/R3GW2V>, acessado em outubro de 2019.
- [17] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C518: Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus, 2015.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13202: Materiais refratários – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Rio de Janeiro, 2015.
- [19] ANGEL, J.D.M., VÁSQUEZ, T.G.P., JUNKES, J.A., *et al.* “Characterization of ash from combustion of rice husk in a fluidized bed reactor”. <https://www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/v32n5a06.pdf>. *Química Nova*, v. 32, n.5, p.1110–1114, 2009.
- [20] BENASSI, L., BOSIO, A., DALIPI, R., *et al.* Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator”. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.015>. *Journal of Environmental Management*, v. 159, p. 128–134, 2015.
- [21] CORDEIRO, V.V., COUTINHO, J.P., FREITAS, N.L., *et al.* “Características Morfológicas e Estruturas de Pós de Alumina obtidas por reação de combustão através de diferentes tipos de recipientes”. *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat*, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.
- [22] DROZDA, F.O. “Desenvolvimento in situ de revestimentos cerâmicos de alumina pelo processo de plasma com arco transferido”. Tese de D. Sc. UFPR, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- [23] MEDEIROS, S.G., DUTRA, R.P.S., GRILLO, J.P.F., *et al.* “Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio”. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623631992>. *Cerâmica*, vol. 62, p. 266-271, 2016.
- [24] MA, J., XI, X., HE, C., *et al.* “High-performance macro-porous alumina-mullite ceramic membrane supports fabricated by employing coarse alumina and colloidal silica”. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.012>. *Ceramics International*, vol. 45, p. 17946 -17954, 2019.
- [25] BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P. “Microestrutura e propriedades de porcelanas”. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000400003>. *Cerâmica*, vol. 50, p. 291-299, 2004.

- [26] JIANG, W., LI, K., XIAO, J., *et al.* “Effect of silica fiber on the mechanical and chemical behavior of alumina-based ceramic core material”. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.09.002. *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 5, n. 4, p. 410-417, 2017.
- [27] CASTRO, R.H.R., GOUVÊA, D. “Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ da alumina”. DOI:10.1590/S0366-69132003000100012. *Cerâmica*, v. 49, p. 55-60, 2003.
- [28] SALEM, R.E.P., CHINELATTO, A.S.A., CHINELATTO, A.L. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132014000100016> . “Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação”. *Cerâmica*, v. 60, n. 353, p. 108-116, 2014.
- [29] MENEZES, R.R., FAGURY-NETO, E., FERNANDES, M.C., *et al.* “Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio”. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000200015>. *Cerâmica*, vol. 54, p. 245-252, 2008.
- [30] SAVAZZINI-REIS, A., DELLA-SAGRILLO, V.P., VALENZUELA DÍAZ, F.R. “Caracterização e propriedades cerâmicas de argilas usadas em cerâmica vermelha no Estado do Espírito Santo.” *Anais Cebci-mat*, 2016.
- [31] LEME, T.G. *Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: ÓXIDOS*. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”. Rem, 4, 11, 2017.
- [32] AKSEL, C. “The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials”. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00103-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00103-7). *Ceramics International*, v. 29, p. 183 – 188, 2003.
- [33] VIVALDINI, D.O., MOURÃO, A.A.C., SALVINI, V.R., *et al.* “Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho”. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000200021>. *Cerâmica*, v. 60, n.354, p. 297-307, 2014.
- [34] GARCÍA-TEN, J., ORTS, M.J., SABURIT, A., *et al.* “Thermal conductivity of traditional ceramics: Part II: Influence of mineralogical composition”. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.05.013>. *Ceramics International*, v. 36, n. 7, p. 2017-2024, 2010.
- [35] ZAKE-TILUGA, I., SVINKA, V., SVINKA, R., *et al.* “Thermal conductivity and microstructure characterisation of lightweight alumina and alumina–mullite ceramics”. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2015.12.026> *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 6, p. 1469-1477, 2016.

ORCID

Juliana Calage Quevedo	https://orcid.org/0000-0003-2459-8003
Marco Antonio Durlo Tier	https://orcid.org/0000-0002-0544-6234
Ederli Marangon	https://orcid.org/0000-0003-0812-8095
Charles Severo Cenci	https://orcid.org/0000-0002-5234-5647