



VITOR VILELA SANTOS

**CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA PARA
TIJOLOS REFRAATÓRIOS**

LAVRAS - MG

2022

VITOR VILELA SANTOS

**CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA PARA TIJOLOS
REFRATÁRIOS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof(a). Dr(a). Camila Soares Fonseca
Orientador(a)

**LAVRAS – MG
2022**

VITOR VILELA SANTOS

**CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA PARA TIJOLOS
REFRATÁRIOS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADO em 19 de abril de 2022.
Dra. Camila Soares Fonseca - UFLA
Dra. Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro - UFLA
Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo - UFLA

Prof. Dra. Camila Soares Fonseca
Orientadora

**LAVRAS – MG
2022**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais por, mesmo que privados do estudo em suas vidas, sempre me incentivarem a seguir atrás dos meus sonhos, independente de qual seja. Mesmo com poucas condições financeiras e de conhecimento, vocês sempre apoiam os seus filhos e isso torna vocês um dos grandes pilares dessa conquista.

Agradeço também aos amigos que fiz durante minha jornada, sejam eles colegas de curso, professores e, até mesmo, pessoas de outros departamentos. A companhia de vocês sempre foi um alívio pro meu dia-a-dia, tornando qualquer tempestade em um leve chuvisco. As experiências e trocas de aprendizados que tive com vocês foi um curso para a vida. Tenham a certeza que cada momento está gravado em meu coração.

Por fim, agradeço aos órgãos de fomento e incentivo a pesquisa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por proporcionar e incentivar aos estudantes a busca por novas tecnologias e avanços para melhorar a qualidade de vida de todos nós.

RESUMO

O arroz é um dos grãos mais produzidos mundialmente e seu cultivo tem como subproduto a geração de resíduo agrícola, a casca de arroz, que, se não disposto de maneira correta, pode desregular os ciclos naturais do solo. No sentido de reaproveitar e dar uma nova destinação a esse material, o objetivo desse projeto foi analisar o efeito da substituição parcial (10% m) da sílica industrial pela casca de arroz tratada quimicamente em ácido acético nas propriedades físico-mecânicas e térmicas de tijolos refratários. Para produção da casca tratada quimicamente autoclavou-se com solução de ácido acético 10% (m/m) por 1 hora à 127 °C e 1,5 Kgf/cm², e, posteriormente, realizou-se calcinação à 600 °C por 2 horas. Para produção dos refratários, foi utilizado 50% m de argila São Simão e 50% m de sílica. Os corpos de prova foram prensados e sinterizados com dois patamares: 500 °C por 4 horas e 1200 °C por 5 horas. Para análise das propriedades, foi realizado ensaio físico de absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima e perda ao fogo; ensaio mecânico de flexão e ensaio de choque térmico. O refratário obtido dessa substituição foi um silicoaluminoso de alta porosidade com densidade aparente de 1,66 g/cm³, de maior porosidade aparente superficial, porém com menor porosidade interna que a amostra padrão, com melhores propriedades de resistência à flexão comparado à amostra de referência (5,48 MPa), e baixa resistência ao choque térmico ($R_{ct} = 1$). Adicionalmente, pela microscopia eletrônica de varredura, percebeu-se morfologia de alta porosidade com presença de precipitados que podem ser mulita e grãos compondo a matriz com possível formação de tridimita e cristobalita, resultando num viável refratário isolante para aplicações de isolamento térmico produzido a partir de fontes renováveis de matéria-prima.

Palavras-chave: Aluminossilicato, Dióxido de Silício, Isolamento Térmico, Resíduos Agrícolas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Resumo em Fluxograma dos Processos Realizados.....	12
Figura 2 – Processamento da CA para obtenção de sílica de alta pureza.....	13
Figura 3 – Etapas de produção do refratário.....	15
Figura 4 – Difração de Raios X da CCA produzida.	19
Figura 5 – Análise Granulométrica da CCA tratada quimicamente	20
Figura 6 – Análises Físicas dos Refratários Produzidos	21
Figura 7 – Gráficos Tensão X Deformação dos Tijolos Refratários.....	23
Figura 8 – Micrografias da amostra R0	25
Figura 9 – Micrografias da amostra R10	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da Argila São Simão.....	12
Tabela 2 – Normas utilizadas para análise química do material lignocelulósico.....	13
Tabela 3 – Composição dos corpos de prova dos tijolos refratários.....	15
Tabela 4 – Resultados obtidos da análise química da casca de arroz.....	18
Tabela 5 – Resultados obtidos por difração de fluorescência para a CCA.....	18
Tabela 6 – Resultados do Ensaio Mecânico dos Refratários.....	22

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	10
2.1.	Refratários Silicoaluminosos	10
2.2.	Sílica	11
2.3.	Casca de Arroz	12
3.	MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1.	Casca de Arroz	13
3.1.1.	Análise Química	13
3.1.2.	Tratamento da Casca de Arroz	14
3.1.3.	Fluorescência de Raios-X da CCA Tratada Quimicamente	15
3.1.4.	Difração de Raios-X da CCA Tratada Quimicamente	15
3.1.5.	Ensaio Granulométrico da CCA Tratada Quimicamente	15
3.2.	Produção do Tijolo Refratário	15
3.3.	Análises Físicas	16
3.4.	Ensaio Mecânico	18
3.5.	Ensaio Térmico	18
3.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura do Refratário	19
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
4.1.	Casca de Arroz	19
4.2.	Análise Física dos Tijolos Refratários	22
4.3.	Análise Termomecânica	24
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	26
5.	CONCLUSÃO	30
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO

O arroz é, segundo o último senso da Organização do Alimento e Agricultura (FAO, 2020), o terceiro grão mais produzido no mundo, atrás apenas do milho e trigo, tendo uma colheita de, aproximadamente, 756 milhões de toneladas no ano de 2020. Ainda de acordo com este, o Brasil, que já foi o sexto maior produtor mundial do alimento e atualmente como nono maior produtor do grão, gerou, 11,09 milhões de toneladas. Porém, apesar do aproveitamento alimentício, o cultivo e o beneficiamento geram resíduo agrícola da casca de arroz, causando problemas ambientais e ecológicos (FERNANDES; SABINO; ROSSETTO, 2014).

Formado como subproduto do cultivo do grão, esse material é rico em sílica, possuindo teores que chegam a ser superiores aos 90%, o que pode causar problemas ao solo como desertificação (ASSOULINE et al., 2015). Entretanto, com o aumento da pureza desse mineral, é possível a aplicação do mesmo na fabricação de diversos produtos como materiais cimentícios, vítreos, biocerâmicos e refratários (SILVA, L. N.; 2020).

Os refratários são materiais capazes de aguentar elevadas temperaturas sem que haja fusão ou decomposição (NUNES, 2017). Segundo a NBR 10237 (2014) pode-se classificar este quando rico em sílica de refratários ácidos e estão distribuídos entre sílicos e sílico-aluminoso, sendo diferenciado pela relação de sílica e alumina presente no mesmo.

Estudos da Market and Markets Ltd. (2020) demonstram que até o ano de 2025 é previsto um aumento de 3,4% no mercado global de refratários devido ao aumento na demanda de industrial de ferro e aço, necessitando, assim, que as empresas tenham algum diferencial dos seus concorrentes. Com a alta do preço da matéria-prima nos últimos anos, em função da pandemia de COVID-19, destacam-se as fontes alternativas e ecológicas desses, agregando propostas de reutilização e muitas vezes, diminuindo custo de fabricação.

Segundo SOBROSA et al. (2017), com a adição de 5% de cinza da casca de arroz sem nenhum tratamento nestes materiais refratários, já é possível obter isolantes térmicos para aplicação em secadores e fornos, porém como esta possui impurezas, com o tratamento com ácido acético proposto por FERNANDES; SABINO; ROSSETTO (2014), anterior a queima, pode-se melhorar ainda mais a pureza de sílica da casca, dando novas propriedades ao material.

Nesse sentido, o objetivo desse projeto foi analisar o efeito da substituição parcial (10% m) da sílica industrial pela casca de arroz tratada quimicamente em ácido acético

nas propriedades físico-mecânicas e térmicas de tijolos refratários de 50% m de argila São Simão e 50% m sílica, dando uma nova destinação ao resíduo vegetal.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.Refratários Silicoaluminosos

Constituído de agregados, matriz e ligante, os materiais refratários podem ser descritos como materiais capazes de resistir à temperaturas maiores de 1100°C, sem que haja perda de suas propriedades (SURENDRANATHAN, 2014). Os agregados são partículas grosseiras, com unidade em milímetros, que representam de 60 a 80% da formulação do produto final e servem como mecanismo de resistência ao choque térmico e corrosão. A matriz é constituída de partículas finas, menores de 100 micrômetros, e são utilizadas para preencher os espaços vazios, densificando o material. O ligante, por sua vez, é utilizado de modo a unir a matriz e os agregados, conferindo resistência mecânica à verde (PANDOLFELLI; LUZ; BRAULIO, 2015).

Os refratários podem ser classificados de acordo com a natureza química e mineralógica dos constituintes que o formam, sendo os com maior teor de sílica denominados como ácidos devido sua reação com escórias básicas que podem levar à processos de degradação (SURENDRANATHAN, 2014). Adicionalmente, essa classe é subdividida em silicosos e silicoaluminosos quando há mais de 93% m de sílica e quando há entre 65% m à 92,99% m do mesmo mineral, respectivamente (NBR 10237, 2014).

Os principais componentes utilizados para fabricação de refratários silicoaluminosos são as argilas refratárias, minerais de silimanita, bauxita, alumina e sílica. Ao serem sinterizados, esses componentes tendem a formar mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) no qual é a única fase intermediária estável do sistema alumina-sílica, garantindo boa resistência a fluência, compressão e flexão em elevadas temperaturas (SADIK; EL AMRANI; ALBIZANE, 2014).

Por seus constituintes serem de fácil produção e sinterização, no geral, os refratários silicoaluminosos têm um custo reduzido se comparado a refratários especiais (carbono e zircônia, por exemplo), ocasionando uma crescente demanda deste tipo de material no mercado para utilizações em fornos de laboratório, suportes refratários, isolamento térmico, cerâmicas industriais, indústrias de reagentes químicos, papel e celulose e indústrias relacionadas à produção de alimentos (SADIK; EL AMRANI; ALBIZANE, 2014).

2.2. Sílica

Sendo o composto químico em maior abundância na crosta terrestre, a sílica é um mineral da ligação química entre silício e oxigênio (SiO_2 – Dióxido de silício) que possui grande aplicabilidade. Estando presente em áreas como circuitos eletrônicos, produtos de beleza e, majoritariamente, na construção civil (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018), ela também é comumente utilizada na fabricação de materiais refratários devido suas propriedades térmicas e mecânicas (FAN et al., 2021).

Apresentando-se em unidades tetraédricas (SiO_4), possui valência eletrostática com o oxigênio de valor unitário, o que possibilita, por meio de um átomo de oxigênio (Si-O-Si), a ligação com outra unidade e assim, originar diferentes estruturas cristalinas com ordenamento a longo alcance sendo eles: quartzo- α (trigonal); quartzo- β (hexagonal); tridimita (hexagonal) e cristobalita (cúbica) e, em caso de desordem molecular a longo alcance, têm-se a estrutura dita amorfa (POLYAKOVA, 2014).

Destas estruturas, a mais comumente encontrada na natureza é o quartzo- α devido a sua estabilidade a temperatura e pressão ambiente, enquanto que o restante é gerado a partir do resfriamento do composto líquido, cuja temperatura de fusão é de 1723°C a pressão ambiente, ou o aquecimento do quartzo até o ponto de transformação de fase. Desta forma, uma maneira de encontrar as outras estruturas na natureza se dá pelas rochas ígneas que foram arrefecidas rapidamente (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

Pode-se encontrar também sílica amorfa em organismo orgânicos, como a casca de arroz, sendo assim conhecida como sílica biogênica (STEVEN; RESTIAWATY; BINDAR, 2021). Para a formação deste, o Si é absorvido pela raiz das plantas na forma de ácido monossilícico e ácido polissilícico e se deposita nas células da epiderme como sílica gel, protegendo o indivíduo contra fungos patogênicos, aumentando sua resistência mecânica e melhoria da taxa de fotossíntese (MOLDES et al., 2016).

Outras formas de obtenção da sílica são: pirogênese, por reação de pirólise do tetracloreto de silício (SiCl_4) na presença de hidrogênio e água; precipitação, onde por meio da reação de mistura de areia e carbonato de sódio com ácido sulfúrico têm-se a reação do sólido com sal NaSO_4 e água; e sol-gel, na qual soluções de silicato de sódio são acidificadas gerando um precipitado gelatinoso que é então desidratado por secagem de pulverização ou aquecimento (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

2.3. Casca de Arroz

Cultivado em mais de 100 países e consumido como alimento base por mais da metade da população mundial, o arroz é um dos grãos mais antigos registrados pela humanidade (Organização da Agricultura e Alimento - FAO, 2018). Na última safra registrada pela FAO, ano de 2020, foram registrado uma produção de 756 milhões de toneladas, tendo um grande aumento com relação à safra anterior, de 749 milhões de toneladas (Organização da Agricultura e Alimento - FAO, 2020).

Possuindo variação na sua composição química de acordo com o solo de plantio, a casca de arroz (CA) é um resíduo agrícola com grande potencial de geração de energia (MOHIUDDIN et al., 2016) e representa cerca de 22% do peso total do grão (PEREIRA et al., 2020). De acordo com a CONAB (2020), Companhia Nacional de Abastecimento, somente na Safra dos anos de 2017 a 2018 foram geradas cerca de 2,5 milhões de toneladas de CA no país, uma grande quantidade que por vezes não é reaproveitada e acaba sendo descartada (ALMEIDA et al., 2019).

Quando utilizada como biomassa, a CA gera uma grande quantidade de energia devido ao seu alto poder calorífico, cerca de 3908 calorias por grama (DINIZ et al., 2004), sendo considerada uma fonte renovável (SILVA et al., 2021). Além deste grande atrativo, a cinzas residuais do processo (CCA) possuem alta porcentagem de sílica, tendo grande potencial de aplicações tecnológicas.

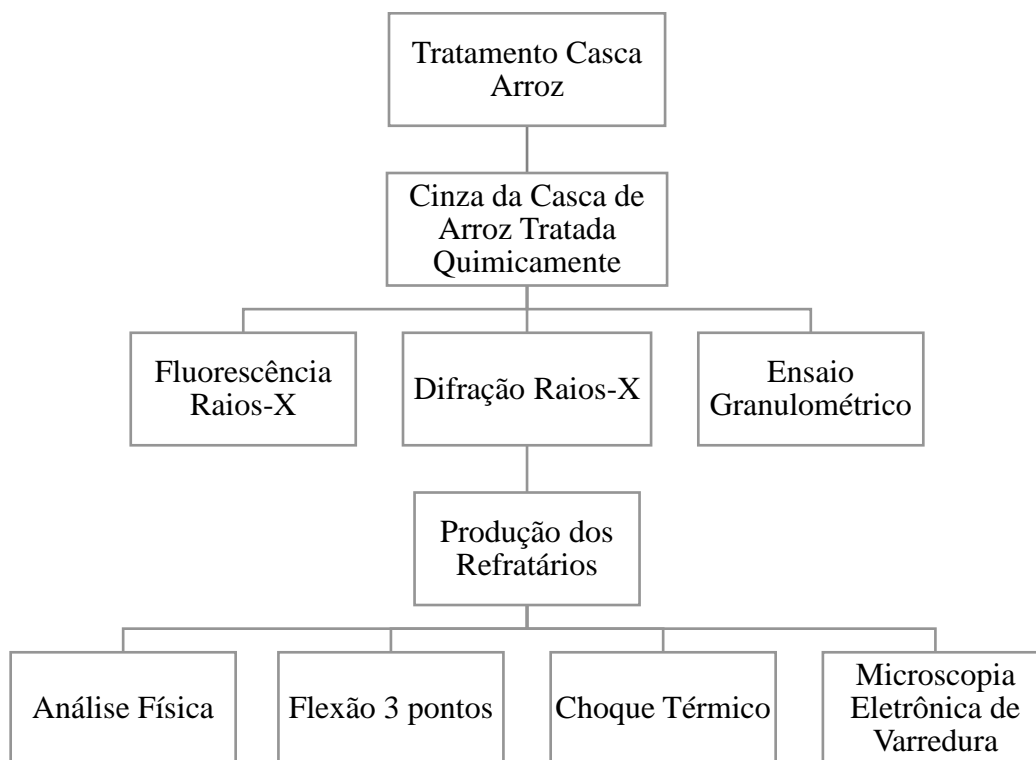
Segundo BHARDWAJ; HOSSAIN; MAJHI (2017), esse subproduto gerado da queima possui um teor de 92,81% em peso de sílica (SiO_2), um mineral que é comumente extraído de rochas e da areia e que possui grande aplicação na indústria cerâmica, seja na produção de vidro (HUANG et al., 2018), como na de cimento Portland (RAI; TIWARI, 2018) e refratários (DAI et al., 2018).

Apesar da sílica obtida da casca de arroz já possuir alto teor de dióxido de silício, há diversos estudos para possibilitar a obtenção desse óxido com elevada pureza a partir da casca (ZOU; YANG, (2019); FARIED et al., (2021)), possibilitando cada vez mais aplicações tecnológicas. FERNANDES; SABINO; ROSSETTO (2014), demonstraram que por meio de um pré-tratamento da CA com ácidos acético, oxálico e cítrico anterior à queima, há possibilidade de aumento da pureza do mineral pela retirada de íons inorgânicos de cálcio, sódio, potássio, alumínio, ferro e magnésio realizando um processo de autoclavagem anterior à queima, aumentando, conseqüentemente, a possibilidade de emprego da CCA.

3. MATERIAL E MÉTODOS

No fluxograma da Figura 1 estão contidos os processos e análises realizados no presente trabalho.

Figura 1: Resumo em Fluxograma dos Processos Realizados.



Para a produção dos refratários utilizou-se cascas de arroz coletadas em uma empresa localizada na cidade de Lavras – MG, argila São Simão (Tabela 1) e quartzo provenientes da empresa Mineração Terra Nova e Moinhos Gerais, respectivamente.

Tabela 1 – Composição da Argila São Simão.

Mineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Teor (%m)	50,07	31,54	1,50	1,15	0,11	0,18	0,03	0,67

3.1. Casca de Arroz

3.1.1. Análise Química

A casca de arroz (CA) foi caracterizada quimicamente em triplicata para quantificar o teor de lignina, extrativos, holocelulose, celulose, hemicelulose e cinzas. Para isso, foram utilizadas as normas e estudos destacados na Tabela 2, adaptando as quantidades utilizadas.

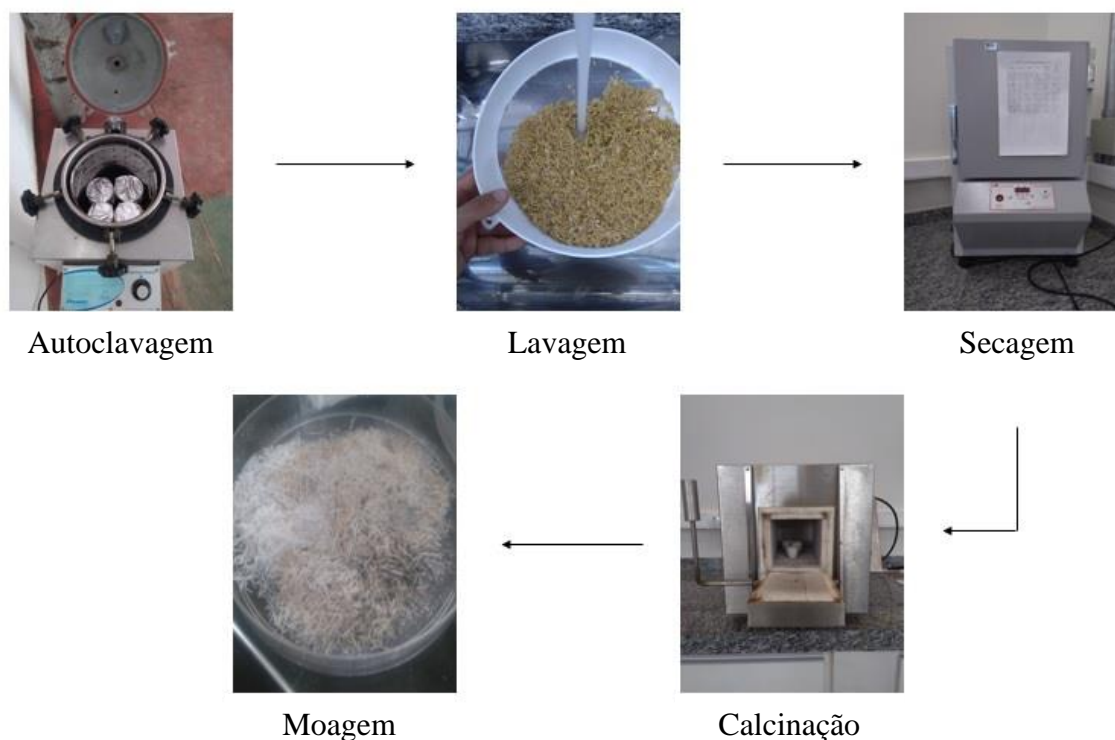
Tabela 2 - Normas utilizadas para análise química do material lignocelulósico.

Constituintes	Normas
Cinzas	NBR 13999 (ABNT, 2003)
Extrativos Totais	Adaptado - NBR 14853 (ABNT, 2010)
Lignina Insolúvel	NBR 7989 (ABNT, 2010)
Holocelulose	Adaptado - Browning (1963)
Celulose	Kennedy, Philips e Willians (1987)
Hemicelulose	(Holoceluloses – Celulose)

3.1.2. Tratamento da Casca de Arroz

As cascas de arroz (CA) foram tratadas quimicamente com ácido acético. O tratamento foi realizado de acordo com FERNANDES; SABINO; ROSSETTO (2014) no qual autoclavou-se a CA com solução de ácido acético 10% (m/m) por 1 hora a 127°C e 1,5 Kgf/cm² na proporção de 1:9 (m/m) de CA pra solução. Após, foi realizado calcinação à 600°C por 2 horas (BHARDWAJ; HOSSAIN; MAJHI, 2017) e então, realizou-se a cominuição dos grãos em almofariz, produzindo a cinza da casca de arroz (CCA) tratada quimicamente. A Figura 2 mostra o processamento da CA até a obtenção do produto.

Figura 2: Processamento da CA para obtenção de sílica de alta pureza.



3.1.3. Fluorescência de Raios-X da CCA Tratada Quimicamente

De maneira a investigar as substâncias presentes e suas respectivas fases na casca de arroz tratada quimicamente com ácido acético, foi realizado ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios-X utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720, com analito de Ti-U operando em 50 kV e 83 μ A e analito de Na-Sc operando em 15 kV e 1000 μ A no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Os dois em alvo de Rh, atmosfera ambiente e colimador de 10 mm.

3.1.4. Difração de Raios-X da CCA Tratada Quimicamente

Para identificação das fases dos componentes presentes na CCA tratada quimicamente com ácido acético, foi realizado ensaio de difração de raios-X (DRX) do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) em equipamento Shimadzu-7000 operando com radiação de Cu $K\alpha$ à 40kV e 30mA com taxa de $2\theta/\text{min}$ de 10 a 80° .

3.1.5. Ensaio Granulométrico da CCA Tratada Quimicamente

Foi realizado análise granulométricas das cinzas da casca de arroz de modo a demonstrar a influência do tamanho das partículas e distribuição granulométrica na compactação dos tijolos refratários utilizando peneiras de 100, 200 e 325mesh adaptando da norma NBR 7181 (ABNT, 1984) no Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras (UFLA) (SILVA, L. N.; 2020).

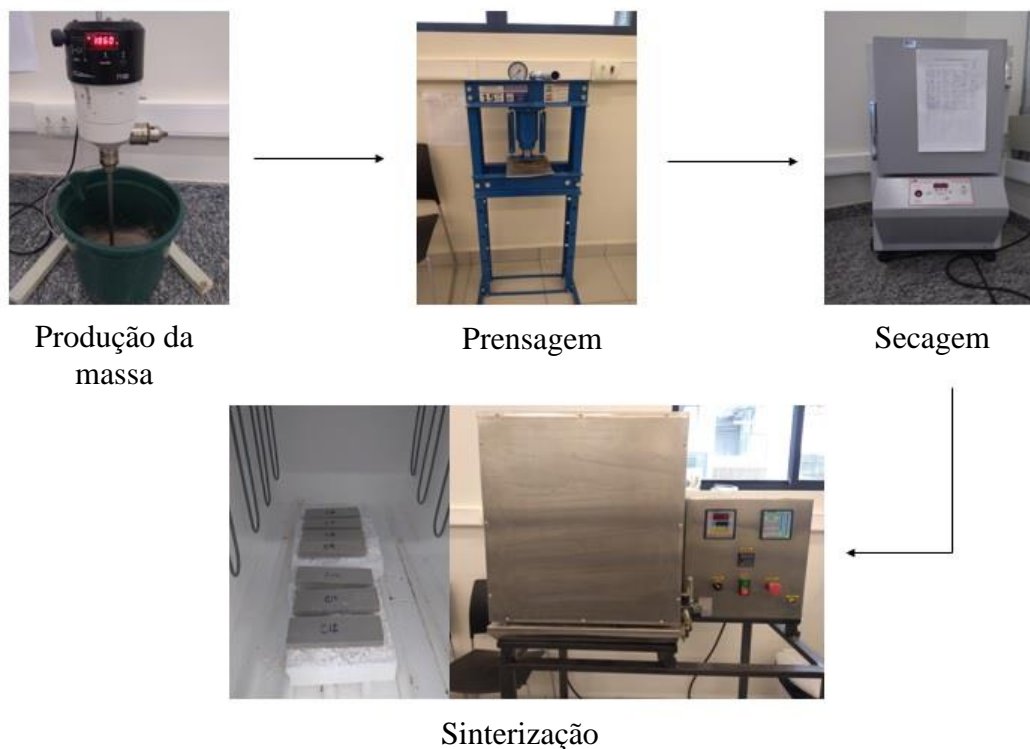
3.2. Produção do Tijolo Refratário

Foram preparados dois tipos de corpos de prova, um considerado padrão (R0) e outro com adição de 10% m da CCA tratada quimicamente (R10), visto que valores acima podem diminuir a resistência a elevadas temperaturas do material (BHARDWAJ; HOSSAIN; MAJHI, 2017).

Para produção dos refratários, inicialmente, foi realizado a mistura dos pós até homogeneidade e depois foi adicionado 8% m de água como ligante para maior resistência a verde. Após formação de massa uniforme, foi realizado a prensagem em 3 toneladas para confecção de corpos de prova de dimensões 8,00cm X 2,55cm X 0, adaptadas da norma NBR ISO 5014 (ABNT, 2012). Em seguida, realizou-se a secagem dos mesmo em 100°C por 24 horas e então seguiu-se para a sinterização com taxa de aquecimento de

5°C/min e patamares de 500°C por 4 horas e 1200°C por 5 horas (BHARDWAJ; HOSSAIN; MAJHI, 2017).

Figura 3: Etapas de produção do refratário.



Na Tabela 3 encontram-se a composição e quantidade dos materiais utilizados em cada corpo de prova.

Tabela 3 – Composição dos corpos de prova dos tijolos refratários.

Corpos de prova	Composição		
	Casca de Arroz Tratada (CCA)	Argila São Simão	Quartzo
R0	0% m	50% m	50% m
R10	10% m	50% m	40% m

3.3. Análises Físicas

As análises físicas de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA) foram realizadas de acordo com norma ASTM C20 (2010), adaptando as dimensões dos corpos de prova para 8,00cm X 2,55cm X 0,8cm. Enquanto

que as análises de retração Linear de Queima (RLQ) e perda ao fogo (%PAF) foram realizadas adaptando as normas NBR 6225 (ABNT, 2013) e VIEIRA; SOARES; MONTEIRO, (2003) para as mesmas dimensões anteriores.

Para a determinação da AA, PA e DA, os corpos de prova foram submersos em água à temperatura ambiente por 24 horas. Foi realizada a determinação da massa saturada (m_{sat}) e submersa (m_{sub}). Em seguida os corpos de prova foram secos em estufa com circulação de ar à 105 °C, por 24 horas para determinação da massa seca (m_s). O cálculo para a AA, PA e DA são descritos pelas equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\%AA = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

$$\%PA = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_{sub}} \times 100 \quad (2)$$

$$DA = \frac{m_s}{m_{sat} - m_{sub}} \quad (3)$$

Onde:

m_{sat} – massa saturada;

m_s – massa seca;

m_{sub} – massa submersa.

A RLQ, foi determinada considerando o comprimento dos corpos de prova antes da sinterização (l_i) e após (l_f) segundo equação 4 enquanto que a PAF foi calculado a partir das massas antes e após sinterização (equação 5).

$$\%RLQ = \frac{l_i - l_f}{l_i} \times 100 \quad (4)$$

$$\%PAF = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

l_i – comprimento antes da queima;

l_f – comprimento após queima.

m_i – massa antes da sinterização;

m_f – massa após sinterização.

3.4. Ensaio Mecânico

Foi realizado ensaio mecânico de resistência à flexão à 3 pontos em triplicata, adaptando as dimensões dos corpos de prova para 8,00cm X 2,55cm X 0,8cm da norma NBR ISO 5014 (ABNT, 2012). A partir deste determinou-se a resistência à flexão (σ_f), o módulo de elasticidade (E), módulo de resiliência (Re) e módulo de tenacidade (T).

$$\sigma_f = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (6)$$

$$E = \frac{l^3}{4bh^3} \left(\frac{\Delta P}{\Delta v} \right) \quad (7)$$

$$Re = \frac{\sigma_{lp}^2 I}{6Ey^2S} \quad (8)$$

$$T = \frac{2Pd}{3Sl} \quad (9)$$

Onde:

σ_f – Resistência à flexão;

P – Carga máxima;

l – Distância entre os 2 pontos inferiores;

b – Largura do corpo de prova;

h – Espessura do corpo de prova;

E – Módulo de elasticidade;

v – Deflexão do corpo de prova;

Re – Módulo de resiliência;

T – Módulo de tenacidade;

σ_{lp} – Limite de proporcionalidade;

I – Momento de inércia;

y – Distância do eixo da barra a fibra externa;

S – Área transversal;

d – deslocamento máximo.

3.5. Ensaio Térmico

Como propriedade térmica do refratário foi utilizado ensaio de choque térmico do material adaptando a temperatura máxima e o tamanho dos corpos de prova da norma NBR 13202 (ABNT, 2015) utilizando-se do mesmo formato e dimensão do ensaio

mecânico. Inicialmente os corpos de prova foram aquecidos em forno tipo mufla à 900°C, onde permaneceram por 10 minutos. Após, eles foram colocados em água à temperatura ambiente, permanecendo por 5 minutos e, logo após, mais 5 minutos expostos ao ambiente. O processo foi repetido até que houvesse o rompimento do material.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura do Refratário

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) em modo de elétrons retroespalhados (SEI) foi realizado em equipamento Tescan – Vega3 operando a 15kV com radiação Cu K α e com filtro de Ni (BHARDWAJ; HOSSAIN; MAJHI, 2017) no Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA – SJC), cujo objetivo foi determinar a morfologia dos tijolos refratários produzidos e a porosidade interna analisando as micrografias por software ImageJ no método binário e aproximação dos poros por elipses.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Casca de Arroz

Os constituintes químicos presentes na casca de arroz in natura, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos da análise química da casca de arroz.

Composição Química da Casca de Arroz	Teor Obtido Experimentalmente (%)
Extrativos totais	3,95
Holocelulose	53,70
Celulose	40,94
Hemicelulose	12,76
Lignina	15,34
Cinzas	10,05

Para o trabalho desenvolvido, o principal constituinte químico de interesse são as cinzas visto que a sílica contida na matéria orgânica se encontra neste constituinte em específico pois é onde a matéria lignocelulósica deposita, por meio de absorção, o mineral contido em excesso nos solos. Desta forma, quanto maior o teor de cinzas, maior seria a porção de sílica extraída ao final do processo.

Além disso, a partir da análise de espectroscopia de fluorescência de Raios-X, pode-se verificar os constituintes presentes na CCA produzida após tratamento com ácido acético (Tabela 5).

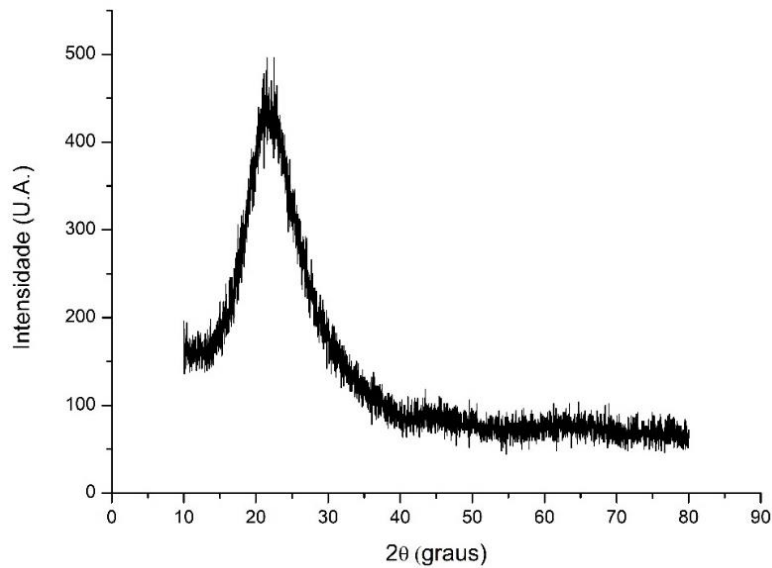
Tabela 5: Resultados obtidos por difração de fluorescência de raios X para a casca de arroz tratada com ácido acético

Componente	SiO ₂	CaO	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	CuO	ZnO
%Massa	99,07	0,56	0,15	0,11	0,06	0,05	0,01	0,01

A partir do processo termoquímico realizado anterior à queima da casca, pode-se perceber um aumento na pureza de sílica produzida em comparação com a gerada por BHARDWAJ; HOSSAIN; MAJHI (2017), onde, pela queima simples da casca in natura, obteve-se um teor de 92,81% m. O aumento da pureza do SiO₂ para 99,07% m deve-se as remoções de íons inorgânicos de cálcio, sódio, potássio, alumínio, ferro e magnésio pela interação do ácido com os mesmos, possibilitando um produto final com maior valor agregado além de aumento no seu potencial de empregabilidade na produção de outros materiais, visto menor influência das impurezas nas propriedades finais do produto gerado (FERNANDES; SABINO; ROSSETTO, 2014).

A análise de difração de Raios-X (DRX) da CCA produzida pode ser observada na Figura 4. A partir desse resultado é possível analisar a estrutura da fase sílica formada.

Figura 4: Difração de Raios X da CCA produzida.

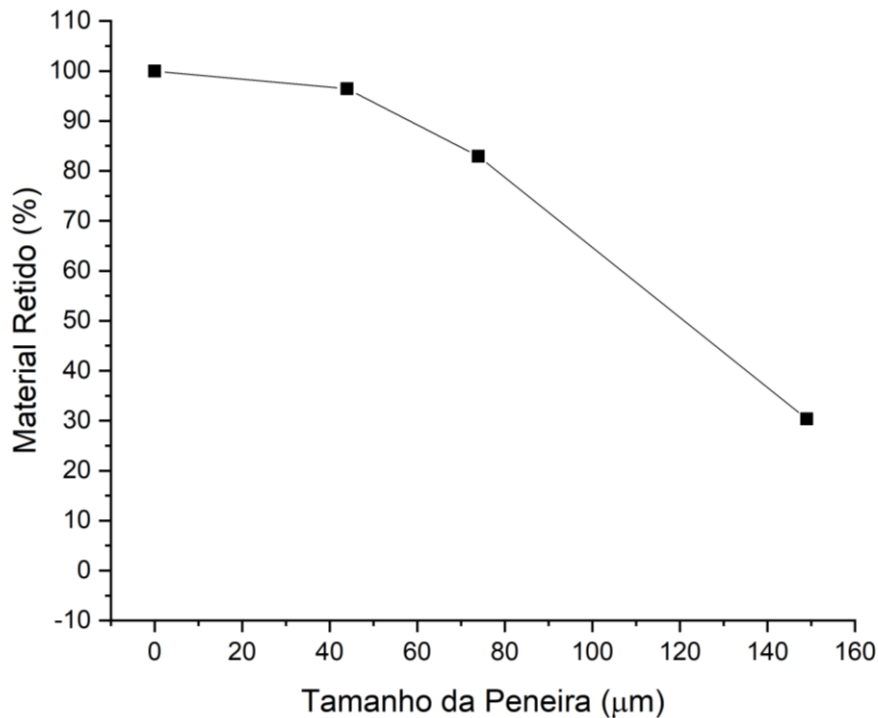


De acordo com BISWAS et al. (2018), um halo difuso entre 10 e 35°, como o apresentado na Figura 4, demonstra um caráter amorfo da sílica, ou seja, não possui ordenação de longo alcance, conseqüentemente, sem formação de fase cristalina. Isso ocorre pois um tratamento de 600°C pelo tempo de 2 horas não fornece energia suficiente para que os tetraedros de silício (SiO_4) consigam se organizar de modo a ter ordenação de repetição à longo alcance, formando apenas ligações randômicas entre os mais próximos (CHEN et al., 2017).

Devido a esta falta de ordenamento a longo alcance, a sílica amorfa tende a ser mais reativa e ter grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície do mineral criando centros reativos com alta facilidade de formação de ligações de hidrogênio com outras substâncias podendo melhorar, no caso da produção do refratário, a ligação da sílica com a argila utilizado, produzindo um material com maior resistência mecânica pela formação de rede tridimensional de partículas formado pelas ligações Si-O-Si (PAUKSHTIS et al., 2019) (CARMONA et al., 2013).

A partir da análise granulométrica, obteve-se o gráfico da Figura 5 o qual observa-se que 30,36% das partículas ficaram retidas na peneira de 100mesh, 52,57% ficou retido na peneira de 200mesh, 13,50% retido na peneira de 325mesh e apenas 3,57% do material passou por tudo. Como a granulometria do quartzo e da argila utilizado era de 200 mesh, segundo fabricantes, esperava-se que os refratários tivessem alta porosidade.

Figura 5: Análise Granulométrica da CCA tratada quimicamente com ácido acético



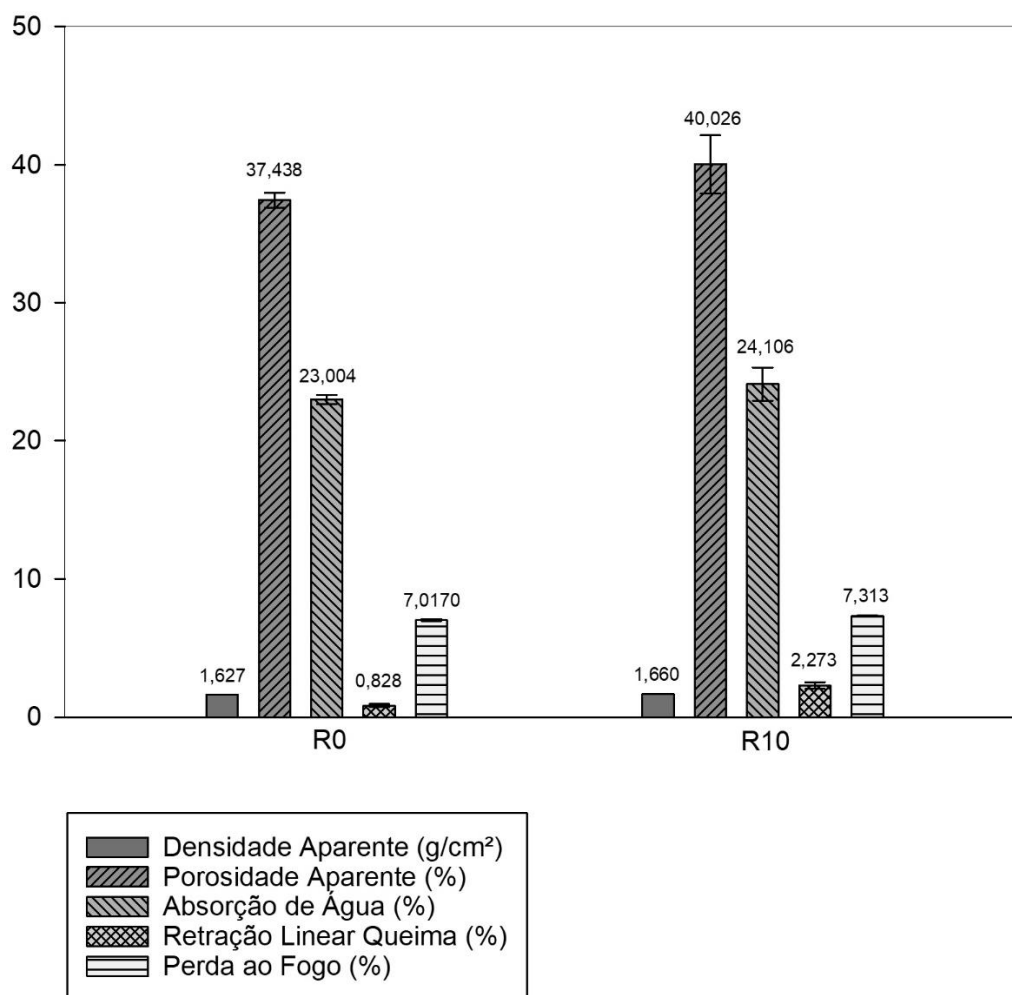
Este estudo demonstra que boa parcela da sílica extraída da CCA possui tamanho que varia de 75 a 150μm, com D50 próximo de 120μm, demonstrando que sua granulometria, assim como a dos outros materiais utilizados possuem faixa de dimensões estreitas, resultando em uma dificuldade de compactação e preenchimento dos espaços vazios no momento da conformação dos tijolos refratários, gerando, assim, um material de alta porosidade aparente.

Essa característica dos tijolos permite que estes possuam baixa condutividade térmica visto a dificuldade de fluxo de calor entre vazios, resultando num material que pode ser utilizado para isolamento térmico (HOSSAIN; ROY, 2019).

4.2. Análise Física dos Tijolos Refratários

A partir das análises físicas realizadas nos corpos de prova produzidos, obteve-se os valores médios e seus desvios padrões contidos na Figura 6.

Figura 6: Análises Físicas dos Refratários Produzidos sem (R0) e com Substituição de 10% do Quartzo pela CCA Tratada Quimicamente (R10).



A alta porosidade de ambos os corpos de prova evidencia o que já era esperado devido a granulometria das matérias-primas utilizadas, o qual dificulta a compactação total dos poros mesmo com a realização do processo de sinterização, uma vez que um correto empacotamento de partículas pode ser definido como a seleção correta da proporção e tamanho adequado dos materiais particulados, de maneira que as partículas menores preencham os vazios maiores e assim sucessivamente (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

Também pode-se observar que as propriedades entre eles não possuem diferenças significativas, uma vez que apresentam valores extremamente próximos, exceto quanto ao dado de retração linear de queima, visto que a amostragem dos refratários com a CCA tratada quimicamente tiveram uma retração maior. Essa discrepância pode ter sido gerada pela fase amorfa da CCA tratada quimicamente em comparação ao quartzo, já que,

durante a sinterização, há aumento considerável de temperatura, ocasionando uma mudança desta para uma fase cristalina, reduzindo assim suas dimensões (POLYAKOVA, 2014).

Adicionalmente, acredita-se que essas diferenças podem ser explicadas pela formação do grupo silanol que, no interior do refratário, produzia ligações de hidrogênio que, após sinterização, resultou em ligações do tipo Si-O-Si, proporcionando melhor ligação entre as partículas e, conseqüentemente, maior densificação além de maior retração linear. Somado a isso, a alta temperatura favorece reações químicas para formação do grupo químico, liberando água, gerando uma maior porosidade superficial do tipo aberto, ou seja, poros ligados ao exterior de modo a aumentar a porosidade aparente e a absorção de água com relação ao refratário sem substituição do quartzo além de uma maior perda ao fogo (HONGRUTAI et al., 2021).

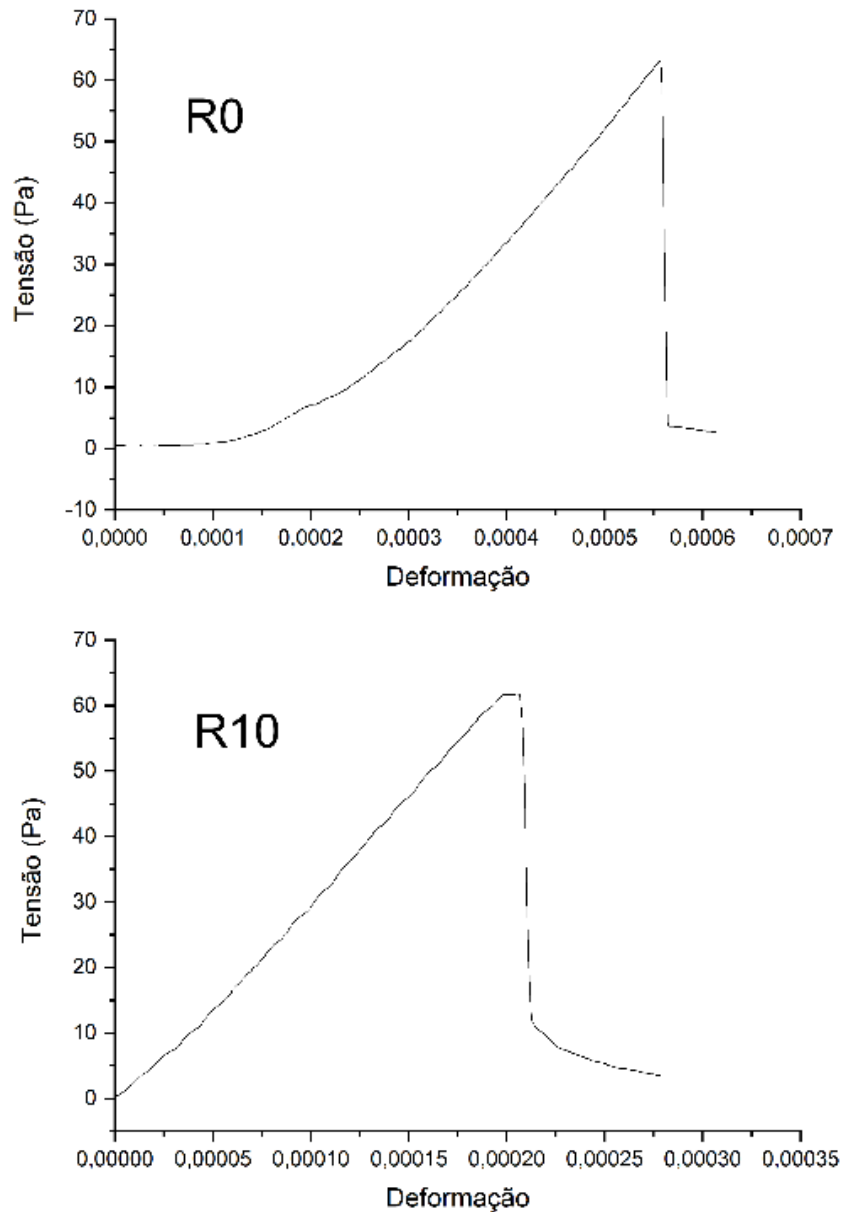
4.3. Análise Termomecânica

A partir do ensaio mecânico, obteve-se os resultados de resistência à flexão (σ_r), módulo de elasticidade (E), resiliência e tenacidade contidos na Tabela 6 e gráficos de tensão por deformação da Figura 7.

Tabela 6: Resultados do Ensaio Mecânico de Flexão à 3 Pontos dos Refratários.

Corpo de Prova	σ_r (MPa)	E (GPa)	Resiliência (J/m³)	Tenacidade (J/m³)
R0	4,14 ± 0,37	1,66 ± 0,14	5,18 ± 0,62	1682,74 ± 101,99
R10	5,48 ± 1,36	2,80 ± 0,46	5,39 ± 1,68	1123,70 ± 487,11

Figura 7: Gráficos Tensão X Deformação dos Tijolos Refratários.



Apesar do maior número de poros abertos presentes na amostra com substituição de quartzo pela CCA, pode-se perceber que este possui uma maior resistência à flexão e maior resiliência visto que este tende a ter uma porosidade interna menor devido as ligações Si-O-Si que reforçam internamente a estrutura do refratário e a possível formação de uma fase cristalina da sílica a partir da sílica amorfa da CCA tratada quimicamente durante a sinterização devido ao fornecimento de energia ao mesmo que, à partir de 600°C pode-se começar a ter essa mudança de fase da sílica amorfa para α -quartzo (YANG et al., 2022).

Além destes, há um aumento no módulo de elasticidade (E) e da resiliência total do material, demonstrando que este teve uma maior deformação no regime elástico, ou seja, ele tende absorver uma maior energia durante o regime elástico do material, podendo retornar ao estado original ao se retirar a carga, porém também foi constatado que sua tenacidade total diminuiu, indicando que o material tende a ter menor deformação no regime plástico. Esse aumento em E torna o material mais resistente a processos de laminação e decapagem devido a maior força de ligação entre as partículas e adicionado a isso, o material mais rígido, ou seja, uma maior resistência à uma deformação permanente (SUN; KOTHARI; SUN, 2018).

Quanto à resistência ao choque térmico (R_{ct}) ambos refratários tiveram um aparecimento de trincas e rompimento no primeiro ciclo, ou seja, $R_{ct} = 1$, indicando sua fragilidade quanto a variação brusca de temperatura. Como ambos os refratários apresentam uma alta porosidade aberta, a propagação de trincas é facilitada. Porém, uma alta porosidade pode indicar uma baixa condutividade térmica do mesmo visto que a condução de calor é dificultada pela ausência de matéria nos poros, tornando-o um excelente material de isolamento térmico.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir da realização do MEV, pode-se obter as micrografias da seção transversal fraturada das amostras sem CCA tratada quimicamente (R0) e com (R10) nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8: Micrografias da amostra R0 com ampliação de 1000x, 5000x e 8000x, respectivamente, em a, b e c.

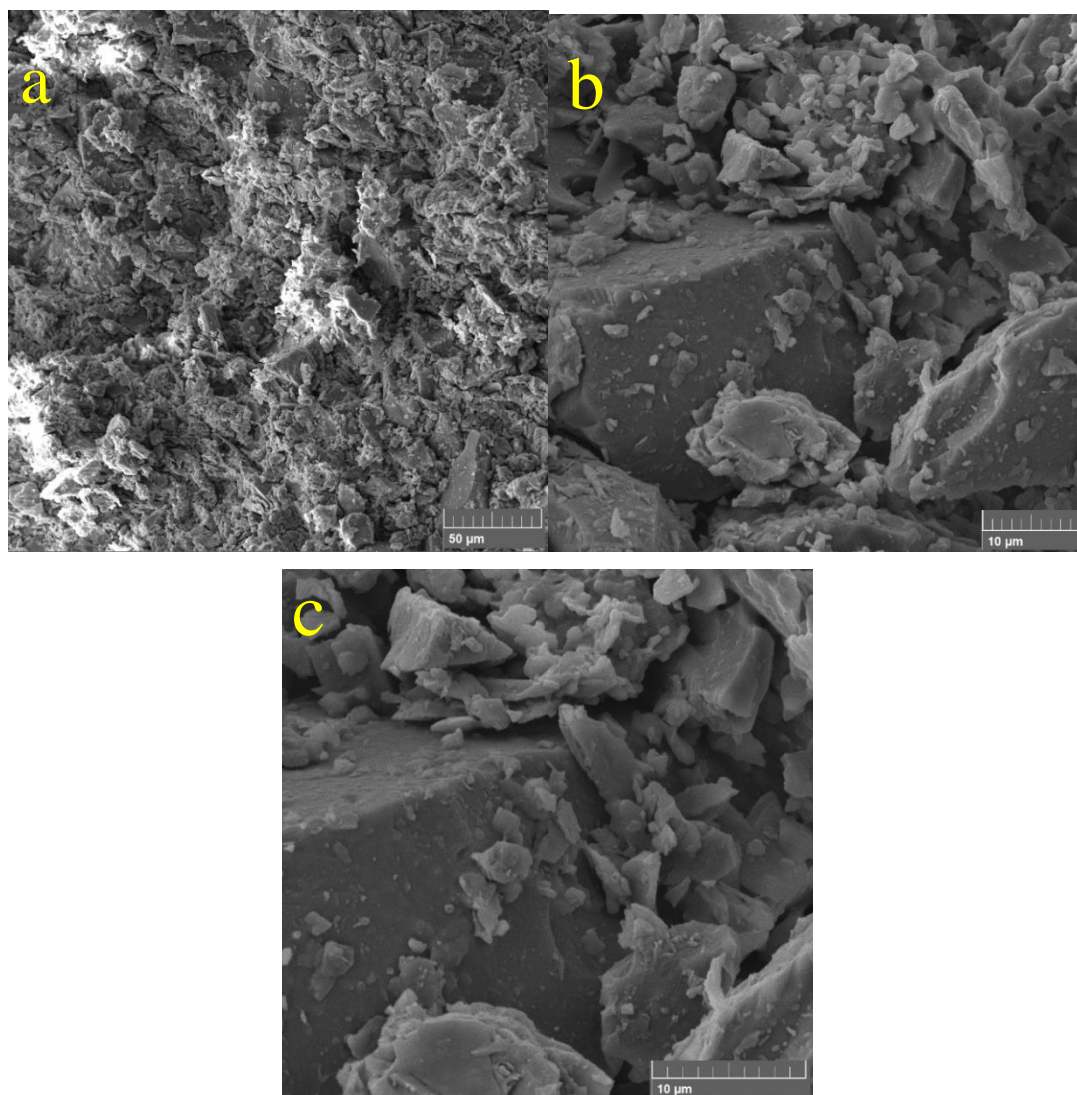
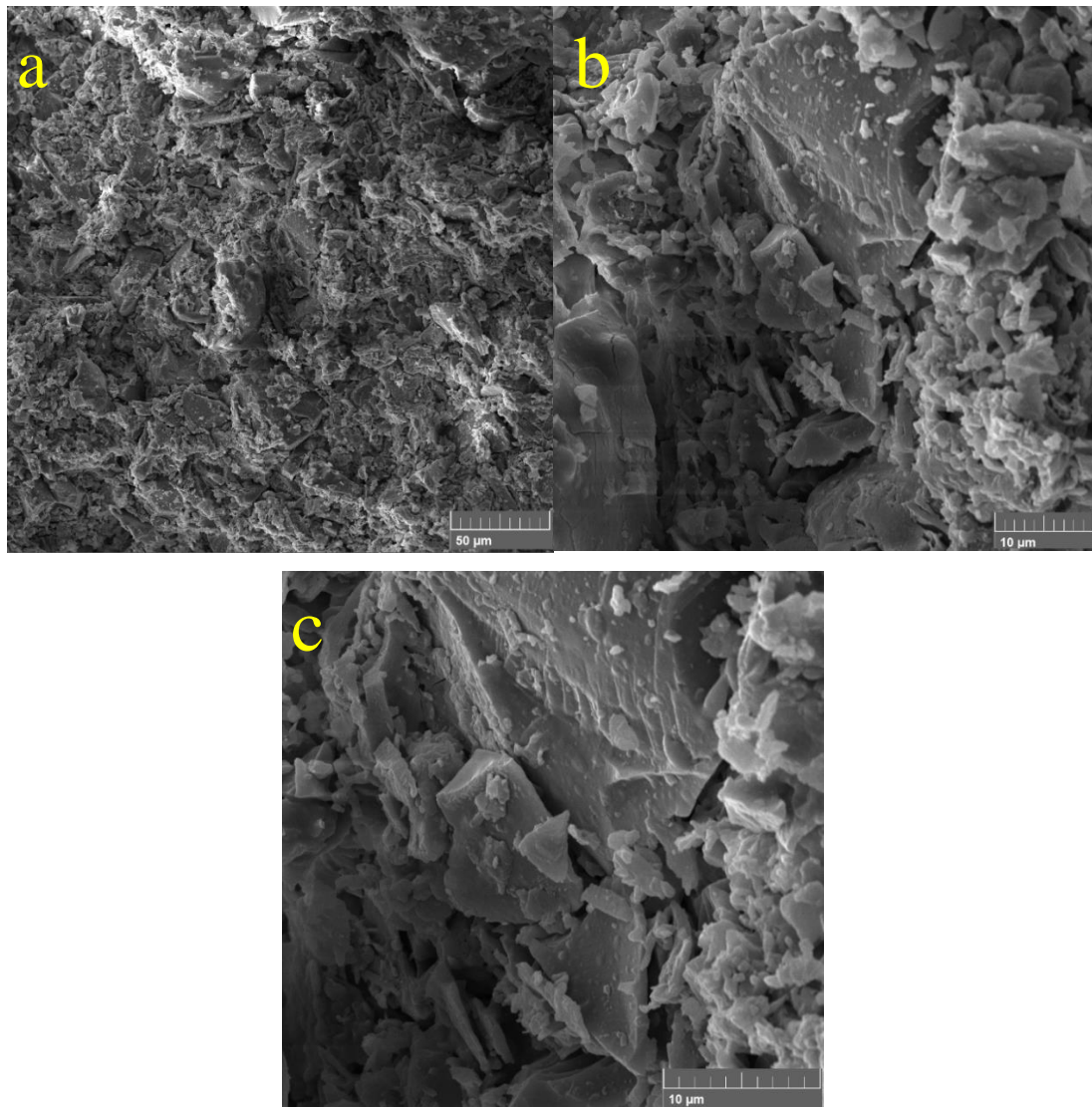


Figura 9: Micrografias da amostra R10 com ampliação de 1000x, 5000x e 8000x, respectivamente, em a, b e c.



Pelas micrografias é possível perceber que ambas as amostras têm morfologias parecidas, apresentando pouca compactação e grãos angulosos (pontagudos), demonstrando o caráter poroso e de baixa densidade, observado nas análises físicas anteriormente. Essa observação faz jus ao que é apresentado visto que, apesar dos componentes em diferentes fases (sílica em quartzo e sílica amorfa da CCA tratada quimicamente), as amostras possuíam os mesmos minerais, com tamanho de partículas similares e o mesmo tratamento térmico.

Também é perceptível a formação de precipitados angulosos, conhecidos como formato cornered, em ambas as amostras que podem ser muitas formadas durante a sinterização dos mesmos (LUZ et al., 2017). Adicionalmente, percebe-se grãos maiores

na estrutura da matriz dos refratários, podendo ser estruturas de tridimita e cristobalita, majoritariamente (BHARDWAJ; HOSSAIN; MAJHI, 2017).

Quanto a análise das micrografias por software ImageJ, foi possível também inferir que a amostra em que houve a substituição da sílica industrial pela advinda da cinza da casca de arroz tratada quimicamente (R10) teve uma menor porosidade interna do que a amostra padrão (R0), diferentemente da porosidade aparente analisada anteriormente onde R10 apresentou teor maior, evidenciando uma estrutura interna com menor concentração de pontos de tensão devido a formação de ligações dos grupos silanóis e pela transformação de fase da sílica amorfa em cristalina ao ser levado para sinterização no forno, aumentando assim, seu volume e tornando a estrutura mais homogênea (PAUKSHTIS et al., 2019). Além disso, por análise dimensional do software, percebeu-se que os grãos das amostras têm valores bem próximos, tendo valores máximos em torno de 28,41 μ m e os menores em torno de 1,55 μ m.

5. CONCLUSÃO

A partir do projeto realizado, pode-se afirmar que a substituição parcial do quartzo pela CCA produzida é viável. Com a substituição foi possível produzir um refratário silicoaluminoso com baixa resistência ao choque térmico e de alta porosidade, influenciando diretamente na baixa condutividade térmica devido à alta porcentagem de espaços vazios gerados pela granulometria utilizada das matérias-primas, conseqüentemente, dificultando a transferência de calor, sendo indicado para aplicações de isolamento térmico de modo a proporcionar maior conforto térmico a trabalhadores próximos a maquinários com elevadas temperaturas como fornos, caldeiras e painéis de escoamento de aço. Também é possível a hipótese de que, devido as ligações geradas a partir dos grupos silanóis formados da sílica amorfa da CCA e da transformação dessa em sílica cristalina pela sinterização, há uma maior densificação no interior da amostra em que houve substituição do componente mineral (R10), aumentando a rigidez do material e, conseqüentemente, sua resiliência a esforços de flexão.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para julgar de forma mais criteriosa a potencialidade de aplicação do tijolo refratário silicoaluminoso com a substituição da sílica industrial pela cinza da casca de arroz tratada quimicamente, torna-se necessário avaliar de fato as temperaturas usuais para o mesmo e suas propriedades mecânicas durante essas aplicações. Dessa forma, novas análises térmicas e mecânicas como refratariedade por cone pirométrico e teste de carga e refratariedade sob carga em temperatura usual, trariam informações úteis de versatilidade e limitações do produto.

Além disso, é interessante que seja propriamente realizado uma análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio-X (DRX) do produto formado pós sinterização para confirmar o estudo realizado nessa monografia sobre a formação das ligações silanóis no interior dos refratários R10 e sua relação com as diferentes propriedades obtidas entre os dois tipos de amostras e as fases do produto formado, respectivamente.

Por fim, uma última consideração para trabalhos futuros seria utilizar de granulometrias de matéria-prima que seguissem modelos de empacotamento como, por exemplo o de Andreasen e a variação da quantidade de CCA tratada quimicamente para, de fato, investigar com propriedade as diferenças de propriedades físicas causadas pela substituição parcial do dióxido de silício industrial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. R. et al. Black SiO₂ nanoparticles obtained by pyrolysis of rice husk. **Dyes and Pigments**, v. 164, p. 272–278, maio 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 5014**: Produtos refratários conformados densos e isolantes — Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2012. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6225**: Materiais refratários conformados — Determinação da variação linear dimensional permanente após aquecimento. Rio de Janeiro, 2013. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira- determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010a. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10237**: Materiais Refratários - Classificação. Rio de Janeiro, 2014. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13202**: Materiais Refratários - Determinação do Choque Térmico pelo Módulo de Elasticidade Residual. Rio de Janeiro, 2015. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13999**: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003b. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14853**: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010b. 3 p.

ASSOULINE, S. et al. The dual role of soil crusts in desertification. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 120, n. 10, p. 2108–2119, out. 2015.

BHARDWAJ, A.; HOSSAIN, S. K. S.; MAJHI, M. R. Preparation and characterization of clay bonded high strength silica refractory by utilizing agriculture waste. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 6, p. 256–262, 2017.

BISWAS, R. K. et al. Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, RAMAN and NEXAFS. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 488, p. 1–9, maio 2018.

CARMONA, V. B. et al. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 291–296, maio 2013.

CASTRO, A. L. DE; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na

construção civil. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 18–32, mar. 2009.

CHEN, X. et al. The effect of amorphous silica on pulp rheology and copper flotation. **Minerals Engineering**, v. 113, p. 41–46, nov. 2017.

FAN, J. et al. Evaluation of the morphology and pore characteristics of silica refractory using X-ray computed tomography. **Ceramics International**, v. 47, n. 13, p. 18084–18093, jul. 2021.

FARIED, A. S. et al. The effect of using nano rice husk ash of different burning degrees on ultra-high-performance concrete properties. **Construction and Building Materials**, v. 290, p. 123279, jul. 2021.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. Método de extração de sílica da casca do arroz. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 160–163, 2014.

GOMES, L.; FURTADO, A.; SOUZA, M. Silica and its Peculiarities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1018–1038, 2018.

HONGRUTAI, N. et al. Effect of small amounts of Al on the surface silanol structure and their correlation to the improved catalytic performances of $WO_x/SiO_2-Al_2O_3$ in the propene self-metathesis. **Materials Today Chemistry**, v. 21, p. 100492, ago. 2021.

HOSSAIN, S. S.; ROY, P. K. Fabrication of sustainable insulation refractory: Utilization of different wastes. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 3, p. 115–125, maio 2019.

LUZ, A. P. et al. B₄C mineralizing role for mullite generation in Al₂O₃-SiO₂ refractory castables. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12167–12178, out. 2017.

MOHIUDDIN, O. et al. Electricity production potential and social benefits from rice husk, a case study in Pakistan. **Cogent Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1177156, 31 dez. 2016.

MOLDES, C. A. et al. Occurrence of powdery mildew disease in wheat fertilized with increasing silicon doses: a chemometric analysis of antioxidant response. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 38, n. 8, p. 206, 29 ago. 2016.

NUNES, A. DA S. **DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS COM SUBSTITUIÇÃO DA ARGILA REFRAATÁRIA POR SÍLICA DA CASCA DE ARROZ, MICROFIBRAS CERÂMICAS E FIBRAS DE AÇO: CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E TÉRMICAS**. [s.l.] Universidade Federal do Pampa - Unipampa, 2017.

PANDOLFELLI, V. C.; LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L. **Refractory Engineering Castable**. 1. ed. São Carlo: Göller Verlag, 2015.

PAUKSHTIS, E. A. et al. A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate

materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 288, p. 109582, nov. 2019.

PEREIRA, M. L. G. et al. Synthesis of silicon carbide from rice husk. **Cerâmica**, v. 66, n. 379, p. 256–261, set. 2020.

POLYAKOVA, I. G. The main silica phases and some of their properties. In: **Glass: Selected Properties and Crystallization**. Berlin, Boston: DE GRUYTER, 2014. p. 197–268.

SADIK, C.; EL AMRANI, I.-E.; ALBIZANE, A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 2, p. 83–96, 20 jun. 2014.

SILVA, L. A. et al. Rice husk energy production in Brazil: An economic and energy extensive analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, p. 125188, mar. 2021.

SOBROSA, F. Z. et al. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7142–7146, jun. 2017.

STEVEN, S.; RESTIAWATY, E.; BINDAR, Y. Routes for energy and bio-silica production from rice husk: A comprehensive review and emerging prospect. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111329, out. 2021.

SUN, W.-J.; KOTHARI, S.; SUN, C. C. The relationship among tensile strength, Young's modulus, and indentation hardness of pharmaceutical compacts. **Powder Technology**, v. 331, p. 1–6, maio 2018.

SURENDRANATHAN, A. O. **An Introduction to Ceramics and Refractories**. 1. ed. New York: 10 dez., 2014.

YANG, X. et al. Phase transformation of silica particles in coal and biomass combustion processes. **Environmental Pollution**, v. 292, p. 118312, jan. 2022.

ZOU, Y.; YANG, T. Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications. In: **Rice Bran and Rice Bran Oil**. Shanghai - China: Elsevier, 2019. p. 207–246.