



LORENA NUNES SILVA

**“CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA PARA
PRODUÇÃO DE CONCRETOS REFRACTÁRIOS
AUTOESCOANTES.”**

**LAVRAS - MG
2020**

LORENA NUNES SILVA

**CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA PARA PRODUÇÃO DE
CONCRETOS REFRAATÓRIOS AUTOESCOANTES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Giovanni Francisco Rabelo
Orientador
Prof.^a Dr.^a Camila Soares Fonseca
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Lorena Nunes.

Casca de arroz como fonte de sílica para produção de concretos refratários autoescoantes / Lorena Nunes Silva. - 2020.

65 p. : il.

Orientador(a): Giovanni Francisco Rabelo.

Coorientador(a): Camila Soares Fonseca.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. cinzas da casca de arroz. 2. refratários monolíticos. 3. óxido de silício. I. Rabelo, Giovanni Francisco. II. Fonseca, Camila Soares. III. Título.

LORENA NUNES SILVA

**CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA PARA PRODUÇÃO DE
CONCRETOS REFRAATÓRIOS AUTOESCOANTES**

**RICE SHELL AS A SOURCE OF SILICA FOR
PRODUCTION OF SELF-FLOWING REFRACTORY CASTABLES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 11 de março de 2020.
Dra. Camila Soares Fonseca UFLA
Dr. José Benedito Guimarães Júnior UFLA
Dra. Vânia Caldas de Sousa UFRGS

Prof. Dr. Giovanni Francisco Rabelo
Orientador
Prof.^a Dr.^a Camila Soares Fonseca
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2020**

Aos meus avós Olinda Antônia Nunes e Josué Nunes.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais essa conquista e que ele continue guiando meus passos para que novos desafios sejam vencidos.

Aos meus avós, minha mãe e aos meus irmãos por todo amor e apoio e por não medirem esforços para que mais esse sonho fosse conquistado.

Aos meus tios, tias, primos, primas e amigos que compartilham da minha caminhada e àqueles que mesmo distante torceram por mim.

Ao meu namorado Luan por todo amor, apoio e incentivo para que eu chegasse até ao fim desse mestrado, e a sua família por me acolher durante todo esse tempo.

A Professora Dr. Camila Soares Fonseca por toda orientação, ensinamentos, conselhos, por ser uma excelente e admirável profissional e ter acrescentado tanto nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Giovanni Francisco Rabelo e ao Prof. Dr. José Benedito Guimarães Júnior pela orientação e ensinamentos nas etapas deste trabalho.

Agradeço a todos os amigos e técnicos que tive a oportunidade de trabalhar durante todo o mestrado, em especial a Fernanda e Thalita por me ajudarem sempre que precisei.

Agradeço a empresa Togni Refratários por todo o suporte prestado nessa pesquisa, em especial à Engenheira Mestre Caroline Moraes da Cruz que me ajudou e me ensinou muito.

Agradeço também a Universidade Federal de Lavras e a Capes, por me proporcionar toda estrutura necessária, o ensino público de qualidade e a bolsa de estudo.

A todos que fizeram parte diretamente ou indiretamente deste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

No Brasil o arroz é um dos alimentos mais consumidos pela população, além de ser uma das principais culturas agrícolas. A casca de arroz representa em média 20% em massa do arroz produzido e é uma fonte renovável de sílica. A sílica é uma matéria-prima muito utilizada em materiais refratários. Sua obtenção através de um resíduo da indústria do arroz associada ao contínuo empenho da indústria de refratários para produzir um produto mais sustentável e aplicar novas tecnologias, pode resultar em economia de recursos e melhoria na qualidade dos seus produtos. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi analisar o efeito da utilização das cinzas da casca de arroz como substituinte parcial da microsílica nas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e microestruturais de concretos refratários autoescoantes. As cascas de arroz foram submetidas à lavagem com ácido acético em autoclave. Posteriormente foram secas a 105 °C por 24 horas e calcinadas a temperatura de 600 °C por 4 horas. As cinzas da casca de arroz obtidas após a calcinação foram submetidas a análises de distribuição granulométrica, análises por espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X (DRX) e densidade picnométrica. Os concretos refratários foram produzidos com substituição de 0%, 5%, 10% e 15% (em massa) de cinzas de casca de arroz. Após a cura os corpos de prova foram desmoldados, secos na estufa a 110°C por 24 horas, sinterizados a 800 °C durante 5 horas e a 1430 °C no forno túnel por 8 horas. Posteriormente, os concretos foram submetidos à caracterização física, mecânica, química e microestrutural. Os concretos sinterizados a 800°C e a 1430°C apresentaram maior resistência ao choque térmico. As cinzas da casca de arroz e a microsílica possuem composições químicas muito semelhantes, e o tamanho e as formas das partículas de cinzas são distintas. Os resultados deste trabalho contribuíram para o desenvolvimento de um concreto refratário autoescoante utilizando parcialmente como matéria-prima, um resíduo. O concreto refratário com 10% de cinzas da casca de arroz sinterizado a 1430°C apresentou melhor desempenho mecânico, módulo de ruptura de 55,10 MPa e resistência a compressão de 119,62 MPa.

Palavras-chave: Cinzas da Casca de Arroz. Refratários Monolíticos. Óxido de Silício.

ABSTRACT

In Brazil, rice is one of the most consumed foods by the population, in addition to being one of the main agricultural crops. The rice husk represents on average 20% by mass of the rice produced and is a renewable source of silica. Silica is a raw material widely used in refractory materials. Obtaining it through a residue from the rice industry associated with the continuous effort of the refractory industry to produce a more sustainable product and apply new technologies, can result in resource savings and improvement in the quality of its products. In this context, the objective of this work was to analyze the effect of using rice husk ash as a partial substitute for microsilica on the mechanical, physical, thermal and microstructural properties of self-flowing refractory castables. The rice husks were washed with acetic acid in an autoclave. Subsequently, they were dried at 105 ° C for 24 hours and calcined at 600 ° C for 4 hours. The ashes of rice husk obtained after calcination were subjected to analysis of particle size distribution, analysis by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction (XRD) and pycnometric density. Refractory castables were produced with the replacement of 0%, 5%, 10% and 15% (by mass) of rice husk ash. After curing, the specimens were demolded, dried in the oven at 110 ° C for 24 hours, sintered at 800 °C for 5 hours and at 1430 °C in the tunnel oven for 8 hours. Subsequently, the concretes were subjected to physical, mechanical, chemical and microstructural characterization. Concrete sintered at 800 ° C and 1430 ° C showed greater resistance to thermal shock. The ashes of rice husk and microsilica have very similar chemical compositions, and the size and shape of the ash particles are different. The results of this work contributed to the development of a self-flowing refractory concrete using partially as a raw material, a residue. Refractory concrete with 10% ash from rice husk sintered at 1430 ° C showed better mechanical performance, rupture modulus of 55.10 MPa and compressive strength of 119.62 MPa.

Keywords: Rice Husk Ash. Monolithic Refractories. Silicon Oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Desenho esquemático ilustrativo da constituição de um refratário.	14
Figura 2 - Diagrama de fases do sistema $Al_2O_3 - SiO_2$	17
Figura 3 - Fluxograma das etapas do trabalho.....	30
Figura 4 - Processo de tratamento das cascas de arroz para obtenção das cinzas.	32
Figura 5 - Etapas de processamento dos concretos refratários.....	35
Figura 6 - Teste de fluência livre.....	36
Figura 7 – Prensa pneumática.....	38
Figura 8 – Prensa hidráulica.	39
Figura 9 - Forno Mufla EDG 3000.....	40
Figura 10 - Análise química da casca de arroz.....	42
Figura 11 – Distribuição granulométrica das cinzas da casca de arroz.	43
Figura 12- Difração de raios-X da SCA.	46
Figura 13 – Micrografia da cinza da casca de arroz.....	47
Figura 14 – Mapa composicional obtido por microanálise de raios X para a cinza da casca de arroz.....	48
Figura 15 - Mapa composicional obtido por microanálise de raios X para a microsílica.....	49
Figura 16 - Fluidez dos concretos refratários autoescoantes em função do teor de água.....	50
Figura 17 – Micrografia da superfície de ruptura após ensaio de flexão do concreto com 0% de cinzas, sinterizado a 1430°C.....	51
Figura 18 – Micrografia da superfície de ruptura após o ensaio de flexão do concreto refratário com 15% de cinzas, sinterizado a 1430°C.....	52
Figura 19 - Médias das densidades aparente das formulações dos concretos refratários, analisadas em três temperaturas.	53
Figura 20 – Média dos valores obtidos para o módulo de ruptura das formulações dos concretos refratários, analisadas em três temperaturas.....	54
Figura 21 – Médias dos valores obtidos para a resistência a compressão das formulações dos concretos refratários, analisadas em três temperaturas.....	56
Figura 22 – Médias da variação linear dimensional após a queima dos concretos refratários em relação às temperaturas de queima a 800 °C e a 1430 °C.	58
Figura 23 - Médias da variação linear dimensional após a queima dos concretos refratários em relação às concentrações de cinzas da casca de arroz.	59
Figura 24 – Corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao choque térmico.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Normas para análise química de materiais lignocelulósicos.....	31
Tabela 2 - Formulação dos concretos na segunda etapa.....	34
Tabela 3 - Composição química da sílica obtida.....	44
Tabela 4 - Composição química da microssílica 955 U.....	45
Tabela 5 - Composição química da amostra de cinzas da casca de arroz.....	47
Tabela 6 - Composição química da amostra de microssílica.....	49
Tabela 7 – Resistência ao choque térmico.....	59

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	12
1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1. Concretos Refratários	14
2.1.1. Concretos Refratários Autoescoantes	18
2.2. Microssílica	19
2.3. Casca de Arroz	20
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22
SEGUNDA PARTE – ARTIGO	26
4. INTRODUÇÃO	28
5. MATERIAIS E MÉTODOS	30
5.1. Material	31
5.2. Caracterização química da casca de arroz	31
5.3. Obtenção da sílica a partir da casca de arroz	31
5.4. Análise física das cinzas da casca de arroz	32
5.4.1 Densidade real	32
5.4.2 Análise granulométrica	33
5.5 Espectrometria de fluorescência de Raios-X da casca de arroz tratada	33
5.6 Difração de Raios-X da casca de arroz	33
5.7 Processamento dos refratários	33
5.8 Teste de fluência livre dos concretos refratários	35
5.9 Densidade aparente	36
5.10 Ensaios físicos, mecânicos e térmicos dos concretos refratários	37
5.10.1 Variação linear dimensional após a queima	37
5.10.2 Resistência à flexão em três pontos a temperatura ambiente	37
5.10.3 Resistência à compressão a temperatura ambiente	38

5.11 Ensaio de Resistência ao Choque Térmico.....	39
5.12 Caracterização microestrutural e microanálise de raios X	40
5.13 Análise estatística.....	41
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.4 Análise química e física da casca de arroz	42
6.5 Espectrometria de fluorescência de Raios-X das cinzas da casca de arroz tratada ...	44
6.6 Difração de Raios-X	45
6.7 Caracterização microestrutural e microanálise de raios X das cinzas da casca de arroz e da microssílica.....	46
6.8 Teste de Fluência Livre	49
6.9 Caracterização microestrutural dos concretos refratários autoescoantes	51
6.10 Caracterização física, mecânica e térmica dos concretos refratários	52
7. CONCLUSÃO.....	62
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

Com o intuito de reaproveitar os resíduos lignocelulósicos nos processos industriais, seja no próprio processo produtivo ou como matéria-prima na elaboração de outros materiais, tem-se cada vez mais investido em pesquisas (FARIA *et al.*, 2016) para a transformação destes, em subprodutos de interesse comercial.

Os resíduos lignocelulósicos estão sendo estudados para diversas aplicações como, biodiesel (SANTOS *et al.*, 2014), tijolos ecológicos (KAZMI *et al.*, 2018), fibrocimento (RODRIGUES *et al.*, 2013), dentre outras, devido à disponibilidade destes recursos naturais no Brasil. Esses resíduos são provenientes de diversas indústrias, como as agrícolas, florestais e madeireiras (NAKASHIMA *et al.*, 2017).

No Brasil, como em muitos outros países, o arroz é um dos alimentos mais consumidos pela população, além de ser uma das principais culturas agrícolas. A casca de arroz é o principal subproduto da moagem do arroz e, em média, representa 20% em massa do arroz produzido (COSTA e PARANHOS, 2018). Conforme o segundo levantamento-Safra 2019/2020 do acompanhamento da safra brasileira da Companhia Nacional do Abastecimento (Conab) a expectativa de produção de arroz é de 10,5 milhões de toneladas. A produção de arroz no Brasil tem maior concentração na Região Sul, responsável por mais de 80% da oferta nacional (CONAB, 2019).

A cinza da casca de arroz (CCA) é um subproduto rico em sílica (teores superiores a 90%), que pode ser usada como componente principal de massas cerâmicas para a produção de diversos produtos como materiais refratários (STOCHERO *et al.*, 2017), vítreos (NAYAK *et al.*, 2010) e biocerâmicas (HOSSAIN *et al.*, 2018). A presença de elevado teor de sílica na cinza obtida da casca de arroz torna a CCA uma fonte natural e renovável desse mineral.

Para algumas aplicações é desejável que a sílica utilizada tenha pureza superior a 90%, como é o caso de muitos materiais refratários. Uma alternativa para obtenção dessa sílica é a lavagem ácida e calcinação da casca de arroz, onde diferentes ácidos utilizados para a lavagem proporcionam diferentes valores para os parâmetros de interesse da sílica, como pureza e área superficial específica. O ácido acético apresentou-se eficiente na obtenção de sílica (com pureza de 99,6% e área de superfície específica de 271 m²/g) a partir desse resíduo (FERNANDES *et al.*, 2014).

Dentre as aplicações de materiais refratários, destacam-se os concretos refratários autoescoantes, que são materiais que escoam sob seu próprio peso e preenchem formas desde

as mais simples até formas mais complexas, sem qualquer força externa, facilitando a operação na instalação. As principais vantagens destes concretos são o menor tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro mais uniforme, menor quantidade de defeitos no molde, bom desempenho em serviço, além de maior economia com mão de obra, tempo e instalações comparado ao método com vibração (OTROJ; NILFOROUSHAN; MARZBAN, 2009).

Os concretos refratários autoescoantes apresentam em sua composição a microssílica, matéria-prima que possui custo elevado e, é de extrema importância para essa classe de concretos refratários. Portanto, com o intuito do concreto refratário autoescoante, a casca de arroz é um resíduo que apresenta um potencial considerável para substituir a microssílica, pois a mesma tratada e calcinada possui elevado teor de SiO_2 .

Levando em consideração os aspectos mencionados, este trabalho visou alcançar os seguintes objetivos:

- I. Obter sílica a partir de casca de arroz tratadas com ácido acético e analisar suas propriedades químicas e físicas;
- II. Processar corpos de provas com diferentes porcentagens de cinzas da casca de arroz e avaliar qual o melhor intervalo a se trabalhar a substituição da microssílica por cinzas;
- III. Analisar as propriedades das formulações estudadas em relação ao efeito das temperaturas de queima.

Neste contexto, o objetivo dessa pesquisa foi analisar o efeito da utilização das cinzas da casca de arroz como substituinte parcial da microssílica nas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e microestruturais de concretos refratários autoescoantes.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

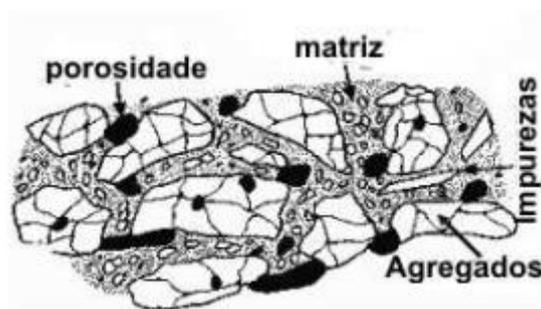
2.1. Concretos Refratários

Os materiais refratários compreende uma diversidade de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações (ABCERAM, 2019).

Esses materiais são muito utilizados em equipamentos durante o processamento fabricação de metais, indústrias de cimento, vidro, não-ferrosos, para geração de energia e aplicações aeroespaciais. Além dos refratários estarem sujeitos às temperaturas acima de 600 °C enfrentam também condições físicas e químicas severas que inclui a exposição a ambientes corrosivos e à radiação (PELLISSARI *et al.*, 2018).

A figura 1 mostra um material refratário com seus principais constituintes: matriz (parte fina), agregados, impurezas, microtrincas, porosidade, etc.

Figura 1- Desenho esquemático ilustrativo da constituição de um refratário.



Fonte: LEE *et al.* (2001).

As indústrias metalúrgicas são as principais responsáveis pelas aplicações dos refratários, cerca de 70% desses materiais são utilizados por esse setor. Portanto, para cada tipo de operação metalúrgica há um processo e equipamento específico para obter o produto final, exigindo refratários com propriedades que resistam as condições de cada um desses processos complexos, por estarem, sobretudo sob temperaturas elevadas (SCHACHT, 2004).

O desempenho dos materiais refratários em uso está diretamente relacionado à sua microestrutura e textura que, por sua vez, é determinada pelas características das suas matérias-primas (composição química e mineralógica e distribuição de tamanho e forma da partícula) e pelo seu processamento ou instalação (GARCÍA-PRIETO *et al.*, 2015).

A NBR 10237 (1993) classifica os materiais refratários de acordo com diversos critérios, sendo um deles a forma física final, onde são classificados como conformados e não conformados:

- CONFORMADOS:
 - i. Formatos padronizados, como arco, cunha, paralelos, radiais;
 - ii. Formatos especiais.
- NÃO CONFORMADOS, MASSAS PLÁSTICAS e MASSAS de PROJEÇÃO:
 - i. Argamassas;
 - ii. Concretos densos e isolantes;
 - iii. Massas de socar.

Nos últimos anos nota-se o contínuo empenho da indústria de refratários para aumentar a produtividade e aplicar novas tecnologias, com o objetivo de economizar recursos e melhorar a qualidade dos seus produtos. O uso de não conformados, também chamados de monolíticos, vem se intensificando em muitos países, ultrapassando 50% da produção total destes materiais. A razão para o aumento da utilização de monolíticos em diversas aplicações pode ser explicada considerando-se as vantagens que estes apresentam em relação aos pré-moldados, como a rapidez na instalação e grande liberdade de design para geometrias complexas; por não necessitar de conformação prévia e queima, podendo ser facilmente produzidos, proporcionando uma redução substancial de gastos com estocagem e mão-de-obra; ausência de juntas de expansão; menor custo, facilidade para manutenção e a redução do tempo de parada dos equipamentos revestidos com concreto refratário (LUZ, 2010).

Dentre os refratários monolíticos, podemos destacar os concretos refratários. De acordo com a norma NBR 8826 (1997) o concreto refratário pode ser definido como: “Um produto refratário não conformado de pega hidráulica. Consiste na mistura de uma ou mais agregados refratários de granulometrias adequadas com um cimento refratário que funciona como ligante. Pode conter ainda aditivos e componentes não cerâmicos [...]”. Os concretos são classificados, de acordo com a norma ASTM C401-12 (2018), conforme o seu teor de cimento como: concreto convencional ($\text{CaO} > 2,5\%$), concreto com baixo teor de cimento ($2,5\% > \text{CaO} > 1,0\%$), concretos refratários com ultrabaixo teor de cimento ($1,0\% > \text{CaO} > 0,2\%$), concretos refratários sem cimento ($\text{CaO} < 0,2\%$). Outra classificação para os concretos refratários é com relação à aplicação, na qual temos os vertidos, vibrados, projetados e a

nomeada autoescoantes, os quais após a mistura adquirem consistência que lhes permite fluir e desgaseificar sem a aplicação de vibração (GÖĞTAŞ *et al.*, 2010).

Conforme a definição de concretos refratários, temos os ligantes. Os mais utilizados nas formulações dos concretos são o cimento de aluminato de cálcio e as aluminas hidratáveis. Esses ligantes possuem pega hidráulica e reagem com água a fim de formar uma estrutura que forneça resistência mecânica a verde adequada desde a desmoldagem até a sinterização do material (BITTENCOURT; PANDOLFELLI; MAGNESITA, 2010).

A característica que fornece ao cimento de aluminato de cálcio o poder de ligação são as fases formadas pela hidratação. Os hidratos possuem densidade menor que as fases precursoras e por isso sua formação é acompanhada de expansão, o que causa a redução da porosidade do concreto. Essa redução na porosidade aumenta a resistência mecânica a verde, dificultando a saída de água da estrutura durante a secagem, aumentando o risco de explosão. Essa pressurização interna da matriz durante a secagem aumenta a quantidade de canais gerados para a saída de água, gerando maior porosidade e redução da resistência mecânica em temperaturas intermediárias. A resistência do concreto pode ser recuperada posteriormente com a sinterização, que se inicia acima dos 1000 °C (MAGLIANO, 2009).

Para a produção de concretos refratários avançados a otimização da reologia e do empacotamento de partículas é indispensável. O comportamento reológico e as características de aplicação dos concretos são fortemente influenciados pelo estado de dispersão das partículas. A dispersão possibilita que a distribuição de partículas projetada possa ser efetivamente obtida, aumentando a densidade de empacotamento e reduzindo a quantidade de água do concreto. Portanto, é necessário um controle simultâneo da distribuição de tamanho de partículas e do estado de dispersão da matriz (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

O estado de dispersão das partículas do concreto determina a fluidez desses materiais enquanto sua trabalhabilidade é governada principalmente pelo processo de hidratação do agente ligante. Os aditivos químicos podem ser adicionados aos concretos com diferentes propósitos, sendo eles para promover a dispersão das partículas finas da matriz por meio de mecanismos de dispersão eletrostáticos/eletroestéricos (dispersantes), melhorar a capacidade de molhamento de algumas matérias-primas em água (surfactantes) e para controlar o processo de hidratação das partículas do agente ligante (retardadores/aceleradores) (OLIVEIRA e PANDOLFELLI, 2007).

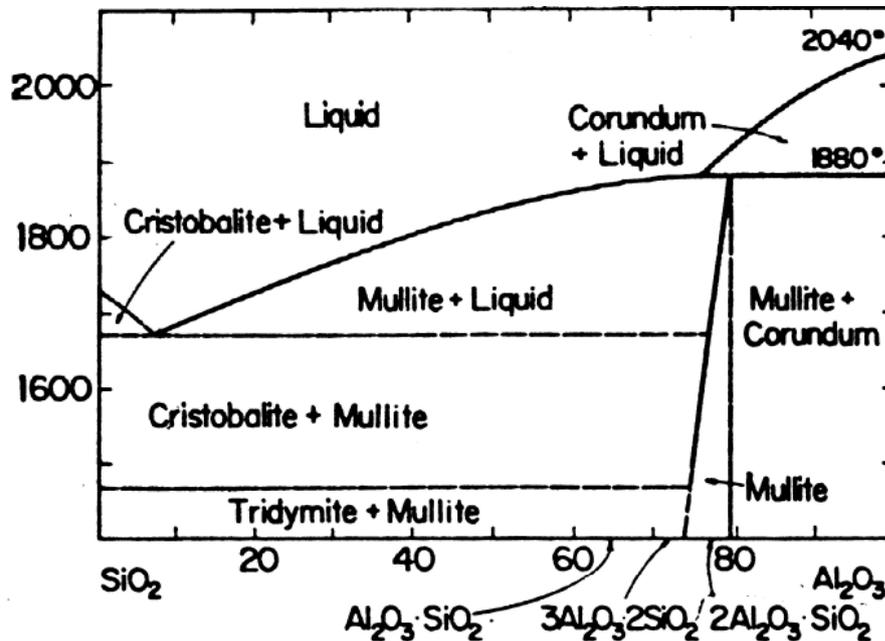
O processo de pega ou endurecimento do concreto, ocorre após a adição de água ao sistema que promove a dissolução das fases mineralógicas do cimento liberando íons Ca^+ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, o processo continua até que ocorra a saturação. Após a saturação, inicia-se a

nucleação de cristais de hidratos de aluminato de cálcio que crescem pela precipitação de íons em sua superfície. Forma-se uma rede interconectada que é a responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica a verde no material (MAGLIANO, 2009).

Entretanto, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) possui alto teor de CaO, que juntamente com a sílica, elemento presente em concretos multitzáveis, formam fases de baixo ponto de fusão, prejudicando o desempenho do material em altas temperaturas (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

A solução para minimizar esse efeito é a redução de SiO₂ ou de CaO proveniente do cimento. Como a sílica é importante para a formação da mullita (fase refratária de grande importância), nos últimos anos a redução da quantidade de cimento da formulação tem sido a solução adotada para aumentar a refratariedade dos concretos aluminosos (ISMAEL *et al.*, 2006). A figura 2 mostra o diagrama de fases do sistema Al₂O₃.SiO₂, a mullita é uma fase estável, mas em uma pequena faixa composicional (3Al₂O₃.2SiO₂).

Figura 2 - Diagrama de fases do sistema Al₂O₃ – SiO₂.



Fonte: LEVIN *et al.*(1974).

Além disso, esses refratários possuem baixa permeabilidade após cura, o que gera a necessidade de um tempo de secagem longo para que ocorra a saída da água sem risco de explosão. Ao perder esta água de hidratação, esses materiais têm sua porosidade aumentada reduzindo a resistência ao desgaste e corrosão (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010).

Após a cura quando submetido à queima, dependendo da temperatura atingida, o concreto sofre alterações das fases constituídas durante a cura bem como variação da composição química. Essas mudanças promovem uma alteração microestrutural podendo afetar as propriedades dos concretos como, aumentar ou reduzir a resistência mecânica, variar a densidade e a distribuição e tamanho de poros (GARCIA, 2010).

2.1.1. Concretos Refratários Autoescoantes

Características como auto fluidez e densidade de empacotamento em concretos refratários autoescoantes podem ser obtidas com partículas finas. Esses tipos de concretos escoam sob seu próprio peso e facilmente preenchem formas desde as mais simples até formas mais complexas, sem qualquer força externa, facilitando a operação na instalação (OTROJ; NILFOROUSHAN; MARZBAN, 2009).

As principais vantagens dos concretos autoescoantes em comparação com concretos de vibração são o menor tamanho de poro, distribuição de tamanho de poro mais uniforme, menor quantidade de defeitos no molde, bom desempenho em serviço, além de maior economia com mão de obra, tempo e instalações comparado ao método com vibração. (OTROJ; NILFOROUSHAN; MARZBAN, 2009).

Uma característica relevante dos concretos refratários autoescoantes é o elevado teor de partículas finas utilizadas na sua formulação, tais como aluminas supermoídas, óxidos de cromo finos e microssílicas. Essas matérias-primas são viáveis devido a sua distribuição granulométrica, substituindo os altos teores de cimento dos concretos convencionais e proporcionando ao concreto alta fluidez, elevando o seu empacotamento e conseqüentemente a resistência mecânica (STUDART *et al.*, 1998).

O desenvolvimento de composições contendo ultrabaixo e baixo teor de cimento, tem promovido melhorias significativas no desempenho de refratários monolíticos, como por exemplo, o aumento da refratariedade. A mistura e preparação destes concretos exige uma quantidade de água menor, contribuindo com a redução da porosidade e conseqüentemente com o aumento da resistência mecânica e à corrosão (OTROJ *et al.*, 2005).

A utilização de aditivos químicos como defloculantes e dispersantes possibilita que concretos refratários com elevada fluidez e densidade de empacotamento sejam produzidos empregando-se teores mínimos de água. O aumento da densidade de empacotamento e a redução no consumo de água facilitam o processo de secagem e atribui propriedades mecânicas superiores após instalação (LUZ, 2010).

2.2. Microssílica

A microssílica é um subproduto dos fornos a arco e de indução, devido à reação entre quartzo de alta pureza e carvão na produção de silício metálico e ligas ferro-silício, e também pode ser obtida na produção de outras ligas, tais como ferro-cromo e ferro-manganês. Durante o processo industrial de redução do quartzo em silício, realizado em altíssimas temperaturas, é gerado um gás (SiO) que, ao sair do forno, oxida-se e condensa-se formando partículas muito finas de sílica amorfa (SiO₂). Esta substância é captada em filtros de manga, e em seguida, armazenada e embalada para venda. A microssílica é constituída por finas partículas amorfas e esféricas de dióxido de silício, com diâmetro médio de 0,1 µm e com área superficial próxima a 20 m²/g (DOS ANJOS et al., 2004; MORAES e LOPES, 2010).

Uma das principais vantagens da microssílica é o uso como substituto parcial do cimento de aluminato de cálcio, visto que auxiliam no aumento da resistência mecânica a verde devido ao melhor empacotamento granulométrico. A eliminação do cimento de aluminato de cálcio é amplamente desejada uma vez que o CaO presente na composição reage com a Al₂O₃ e SiO₂ formando fases de baixo ponto de fusão como a anortita e guelenita (1345 e 1380 °C, respectivamente), prejudicando suas características refratárias (GEROTTO et al., 2000).

A microssílica atua de duas formas quando adicionada aos concretos em função das suas propriedades químicas e físicas. Devido ao alto teor de sílica com estrutura amorfa e a elevada superfície específica das partículas, a microssílica possui efeito químico como material pozolânico de alta reatividade, reagindo rapidamente com o hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento. O composto resistente de silicato de cálcio hidratado, gerado na reação pozolânica, é semelhante ao formado pela reação do cimento, que é o maior responsável pela resistência mecânica a verde do concreto (VIEIRA et al., 2006).

Quando adicionada à formulação do concreto, a microssílica é usada para preencher parte dos vazios disponíveis na distribuição granulométrica, resultando em uma menor quantidade de água para obtenção de uma determinada fluidez. A microssílica propicia a formação de mulita em concretos aluminosos quando em uso em elevadas temperaturas, conferindo maior resistência mecânica a quente, elevada resistência à abrasão e ao choque térmico. Ao mesmo tempo em que eleva a resistência mecânica, a adição de microssílica também pode reduzir a permeabilidade do material (aumento do empacotamento e formação de gel) (DOS ANJOS et al., 2004).

O preço da tonelada de microssílica se diferencia dependendo das suas propriedades químicas e físicas, sendo o grau de pureza um dos principais fatores que influenciam no seu custo, como por exemplo, a microssílica 955U contém 95,5% de SiO₂ e custa USD

1,308,10/ton, comparando com a microsílica 971U que contém 98% de SiO₂ e custa USD 2,191,84 /ton (ELKEM, 2019). Uma alternativa para reduzir o custo dos concretos refratários autoescoantes é substituir total ou parcialmente a microsílica por uma fonte natural e renovável de sílica que apresente propriedades semelhantes.

2.3. Casca de Arroz

A elevada quantidade de resíduos produzidos pela indústria agrícola é um grande problema presente na maioria das regiões do Brasil. O acúmulo e descarte inadequado destes resíduos causam problemas ambientais resultante da contaminação do solo e das águas subterrâneas, onde estes resíduos se encontram (DE OLIVEIRA et al., 2013). A reutilização de materiais, tais como entulhos, resíduos agrícolas, resíduos industriais e resíduos de mineração, entre outros, contribui para a preservação ambiental e reduções de custo do produto final (LIMA e ROSSIGNOLO, 2010).

No Brasil, como em muitos outros países, o arroz é um dos alimentos mais consumidos pela população, além de ser uma das principais culturas agrícolas. A casca de arroz é o principal subproduto da moagem do arroz e, em média representa 20%, em termos de peso, do arroz produzido (COSTA e PARANHOS, 2018).

Conforme o segundo levantamento-Safra 2019/2020 do acompanhamento da safra brasileira da Companhia Nacional do Abastecimento (Conab) a expectativa de produção de arroz é de 10,5 milhões de toneladas, aumento de 0,2% em relação à safra passada, sendo a área estimada em 1.665,9 mil hectares. A produção de arroz no Brasil tem maior concentração na Região Sul, responsável por mais de 80% da oferta nacional (CONAB, 2019).

As características das cinzas da casca de arroz podem variar bastante, dependendo do processo de queima ao qual a casca é submetida (SILVA; TASHIMA; AKASAKI, 2007). A cinza da casca do arroz (CCA), derivada da casca não lavada contém cerca de 90% (p/p) de sílica, bem como alguns compostos orgânicos, óxido alcalino e impurezas; com a lavagem apropriada da casca, a cinza pode conter > 99% (p/p) de sílica. No entanto, a composição química pode mudar, dependendo do solo em que o arroz é plantado, do tipo e quantidade de fertilizante utilizado e do tipo de arroz plantado (COSTA e PARANHOS, 2018).

Quando produzida a partir de queima controlada com temperatura inferior a 600 °C, a CCA possui, em sua morfologia, a presença de sílica no seu estado amorfo a qual por sua vez, promove maior reatividade com o cimento e a cal (NAIR *et al.*, 2008).

A cinza de casca de arroz (CCA) é composta essencialmente por carbono e altos níveis de sílica que justificam o uso economicamente viável de CCA na produção de materiais

cerâmicos. Além de ser leve, volumosa e altamente porosa, a composição de CCA inclui sílica (SiO_2), carbono (C), óxido de potássio (K_2O), óxido fosfórico (P_2O_5), óxido de cálcio (CaO) e quantidades menores de magnésio (Mg), ferro (Fe) e sódio (Na) (FERNANDES *et al.*, 2017).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10237 - Materiais Refratários – Classificação. Rio de Janeiro. 1993.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8826 - Materiais Refratários – Terminologia. Rio de Janeiro. 1997.

ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em <https://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>. Acesso em: abril/2019.

ASTM C401-12(2018), Standard Classification of Alumina and Alumina-Silicate Castable Refractories, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

BITTENCOURT, L R M; PANDOLFELLI, V C; MAGNESITA, S A. Ligantes hidráulicos e a hidratação de óxido de magnésio em concretos refratários (Hydraulic binders and magnesium oxide hydration in refractory castables). v. 56, p. 255–261, 2010.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Brasília - DF. 2019.

COSTA, José Arnaldo Santana; PARANHOS, Caio Marcio. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *Journal of Cleaner Production*, v. 192, p. 688–697, 2018.

DE OLIVEIRA, Jofran Luiz *et al.* Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, p. 52–58, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.025>>.

DOS ANJOS, R D *et al.* Adição de microssílica e a secagem de concretos refratários (Microsilica addition and the drying of refractory castables). *Cerâmica*, v. 50, p. 331–335, 2004.

ELKEM - Elkem Silicon Materials. Disponível em: <https://www.elkem.com/silicon-materials/refractories/microsilica2/>. Acesso em: março/2019.

FARIA, Wigor Souza *et al.* Transformação Dos Resíduos Lignocelulósicos Da Cafeicultura Em Pellets Para Geração De Energia Térmica. *Coffee Science*, v. 11, p. 137–147, 2016.

FERNANDES, I. J. *et al.* Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. *Advanced Powder Technology*, v. 28, n. 4, p. 1228–1236, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2017.02.009>>.

FERNANDES, L; SABINO, M.G.; ROSSETTO, H.L. Método de extração de sílica da casca do arroz (Method of extration of silica from rice hull). *Cerâmica*, v. 60, p. 160–163, 2014.

GARCÍA-PRIETO, Ana *et al.* Influence of microstructural characteristics on fracture toughness of refractory materials. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 6, p. 1955–1970, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.020>>.

GARCIA, Giseli Cristina Ribeiro. *Estudo do Comportamento ao Dano por Choque Térmico*

de um Concreto Refratário, Contendo Agregados de Andaluzita, Sinterizado em Diferentes Temperaturas. 2010. 103 f. 2010.

GEROTTO, M V *et al.* Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microsilica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes (Kaolin and meta-kaolin application as a microsilica alternative for high-alumina self-flowing refractory castables). v. 46, n. 300, p. 200–209, 2000.

GÖĞTAŞ, C *et al.* Preparation and characterisation of self-flowing refractory material containing 971U type microsilica. *Advances in Applied Ceramics*, v. 109, n. 1, p. 6–11, 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174367609X422199>>.

HOSSAIN, S K Saddam *et al.* A facile route for the preparation of silica foams using rice husk ash. *The American Ceramic Society*, n. November, p. 1069–1077, 2018.

ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Otimização do uso de sol de sílica como agente ligante para concretos refratários (Optimization of silica sol application as a binder for refractory castables). *Cerâmica*, v. 52, p. 92–97, 2006.

KAZMI, Syed Minhaj Saleem *et al.* Thermal performance enhancement of eco-friendly bricks incorporating agro-wastes. *Energy and Buildings*, v. 158, p. 1117–1129, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.056>>.

LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. *International Materials Reviews*, v. 46, n. 3, p.145-167, 2001.

LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; McMURDIE, H. F. *Phase Diagrams for Ceramists*. 3th ed. Ohio: The American Ceramic Society, 1974. p.122.

LIMA, Sofia Araujo; ROSSIGNOLO, João Adriano. Estudo das características químicas e físicas da cinza da casca da castanha de caju para uso em materiais cimentícios. v. 32, n. 4, p. 383–389, 2010.

LUZ, Ana Paula Da. *CONCRETOS REFRAATÓRIOS AVANÇADOS COM ALTO TEOR DE CARBONO*. 2010. 211 f. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão (Refractories mullitization with different sources of reactants - review). v. 56, p. 368–375, 2010.

MAGLIANO, M V M; PANDOLFELLI, V C. Sistemas ligantes para concretos refratários multilizáveis (Binding systems for mullitized castables). *Cerâmica*, v. 56, p. 112–117, 2010.

MAGLIANO, Marcus Vinicius Morais. *Sílica coloidal como agente ligante e fonte multilizadora em concretos refratários*. 2009. 143 f. 2009.

MORAES, MAYARA QUEIROZ; LOPES, RAFAELA ROCHA. *ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DE ADIÇÕES DE MICROSSÍLICA E NANOSSÍLICA NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CONCRETOS CONVENCIONAIS*. 2010. 82 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS ESCOLA, 2010.

NAIR, Deepa G *et al.* A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk

ashes. v. 38, p. 861–869, 2008.

NAKASHIMA, G. T. *et al.* Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 150–162, 2017.

NAYAK, J P; KUMAR, S; BERA, J. Sol – gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 28–30, p. 1447–1451, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.041>>.

OLIVEIRA, I. R. *et al.* Influência de aditivos dispersantes nas propriedades de concretos refratários de Al₂O₃ e Al₂O₃-MgO (Influence of dispersants in Al₂O₃ and Al₂O₃-MgO refractory castables). *Cerâmica*, v. 50, p. 1–6, 2004.

OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos refratários na presença de diferentes tipos de aditivo e ligante hidráulico. *Cerâmica*, v. 53, p. 263–269, 2007.

OTROJ, Sasan *et al.* The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in Al₂O₃ – SiC – C system. v. 31, p. 647–653, 2005.

OTROJ, Sasan; NILFOROUSHAN, Mohammad Reza; MARZBAN, Reza. The effect of additives on the properties of high alumina low-cement self-flowing castables. *Ceramics - Silikaty*, v. 53, n. 1, p. 42–47, 2009.

PELLISSARI, Pedro I.B.G.B. *et al.* Nacre-like ceramic refractories for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 4, p. 2186–2193, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.042>>.

RODRIGUES, Michelle S *et al.* Cinza de palha de cana-de-açúcar como adição mineral em fibrocimento Sugarcane straw ash as mineral addition in fiber-cement. *REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL*, v. 17, n. 12, p. 1347–1354, 2013.

SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. *TRATAMENTO DE MINÉRIOS PRÁTICAS LABORATORIAIS*. [S.l: s.n.], 2007.

SANTOS, Heloa; JUNGER, Danielle L; SOARES, Ana B. Cascas de Arroz : Uma Alternativa Promissora. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 6, n. 4, 2014.

SCHACHT, C. A. Refractories Handbook. *Mechanical Engineering*, p. 500, 2004. Disponível em: <www.dekker.com>.

SILVA, E. J.; TASHIMA, M. M.; AKASAKI, J. L. ESTUDO DE REAÇÕES EXPANSIVAS EM ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA). v. 7, n. 1, p. 72–86, 2007.

STOCHERO, N P *et al.* Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash and steel fibres. *Ceramics International*, v. 43, n. 16, p. 13875–13880, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.111>>.

STUDART, A. R. *et al.* Efeito das Características da Microssílica no Processamento e Propriedades Finais de Concretos Refratários Auto-Escoantes de Ultra-Baixo Teor de

Cimento. Cerâmica Internacional. [S.l: s.n.]. , 1998

VIEIRA, Fernanda P. *et al.* ESTUDOS DE DURABILIDADE EM CONCRETOS E ARGAMASSAS COM ADIÇÃO DE MICROSSÍLICA VIEIRA,. n. 1, 2006.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

APROVEITAMENTO DA CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA PARA PRODUÇÃO DE CONCRETOS REFRAATÁRIOS AUTOESCOANTES

RESUMO

No Brasil o arroz é um dos alimentos mais consumidos pela população, além de ser uma das principais culturas agrícolas. A casca de arroz representa em média 20% em massa do arroz produzido e é uma fonte renovável de sílica. A sílica é uma matéria-prima muito utilizada em materiais refratários. Sua obtenção através de um resíduo da indústria do arroz associada ao contínuo empenho da indústria de refratários para produzir um produto mais sustentável e aplicar novas tecnologias, pode resultar em economia de recursos e melhoria na qualidade dos seus produtos. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi analisar o efeito da utilização das cinzas da casca de arroz como substituinte parcial da microssílica nas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e microestruturais de concretos refratários autoescoantes. As cascas de arroz foram submetidas à lavagem com ácido acético em autoclave. Posteriormente foram secas a 105 °C por 24 horas e calcinadas a temperatura de 600 °C por 4 horas. As cinzas da casca de arroz obtidas após a calcinação foram submetidas a análises de distribuição granulométrica, análises por espectrometria de fluorescência de raios-X, difração de raios-X (DRX) e densidade picnométrica. Os concretos refratários foram produzidos com substituição de 0%, 5%, 10% e 15% (em massa) de cinzas de casca de arroz. Após a cura os corpos de prova foram desmoldados, secos na estufa a 110°C por 24 horas, sinterizados a 800 °C durante 5 horas e a 1430 °C no forno túnel por 8 horas. Posteriormente, os concretos foram submetidos à caracterização física, mecânica, química e microestrutural. Os concretos sinterizados a 800°C e a 1430°C apresentaram maior resistência ao choque térmico. As cinzas da casca de arroz e a microssílica possuem composições químicas muito semelhantes, e o tamanho e as formas das partículas de cinzas são distintas. Os resultados deste trabalho contribuíram para o desenvolvimento de um concreto refratário autoescoante utilizando parcialmente como matéria-prima, um resíduo. O concreto refratário com 10% de cinzas da casca de arroz sinterizado a 1430°C apresentou melhor desempenho mecânico, módulo de ruptura de 55,10 MPa e resistência a compressão de 119,62 MPa.

Palavras-chave: Cinzas da Casca de Arroz. Refratários Monolíticos. Óxido de silício.

ABSTRACT

In Brazil, rice is one of the most consumed foods by the population, in addition to being one of the main agricultural crops. The rice husk represents on average 20% by mass of the rice produced and is a renewable source of silica. Silica is a raw material widely used in refractory materials. Obtaining it through a residue from the rice industry associated with the continuous effort of the refractory industry to produce a more sustainable product and apply new technologies, can result in resource savings and improvement in the quality of its products. In this context, the objective of this work was to analyze the effect of using rice husk ash as a partial substitute for microsilica on the mechanical, physical, thermal and microstructural properties of self-flowing refractory castables. The rice husks were washed with acetic acid in an autoclave. Subsequently, they were dried at 105 ° C for 24 hours and calcined at 600 ° C for 4 hours. The ashes of rice husk obtained after calcination were subjected to analysis of particle size distribution, analysis by X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction (XRD) and pycnometric density. Refractory castables were produced with the replacement of 0%, 5%, 10% and 15% (by mass) of rice husk ash. After curing, the specimens were demolded, dried in the oven at 110 ° C for 24 hours, sintered at 800 °C for 5 hours and at 1430 °C in the tunnel oven for 8 hours. Subsequently, the concretes were subjected to physical, mechanical, chemical and microstructural characterization. Concrete sintered at 800 ° C and 1430 ° C showed greater resistance to thermal shock. The ashes of rice husk and microsilica have very similar chemical compositions, and the size and shape of the ash particles are different. The results of this work contributed to the development of a self-flowing refractory concrete using partially as a raw material, a residue. Refractory concrete with 10% ash from rice husk sintered at 1430 ° C showed better mechanical performance, rupture modulus of 55.10 MPa and compressive strength of 119.62 MPa.

Keywords: Rice Husk Ash. Monolithic Refractories. Silicon Oxide.

4. INTRODUÇÃO

Com o intuito de reaproveitar os resíduos lignocelulósicos nos processos industriais, seja no próprio processo produtivo ou como matéria-prima na elaboração de outros materiais, tem-se cada vez mais investido em pesquisas (FARIA *et al.*, 2016) para a transformação destes, em subprodutos de interesse comercial.

Os resíduos lignocelulósicos estão sendo estudados para diversas aplicações como, biodiesel (SANTOS *et al.*, 2014), tijolos ecológicos (KAZMI *et al.*, 2018), fibrocimento (RODRIGUES *et al.*, 2013), dentre outras, devido à disponibilidade destes recursos naturais no Brasil. Esses resíduos são provenientes de diversas indústrias, como as agrícolas, florestais e madeireiras (NAKASHIMA *et al.*, 2017).

No Brasil, como em muitos outros países, o arroz é um dos alimentos mais consumidos pela população, além de ser uma das principais culturas agrícolas. A casca de arroz é o principal subproduto da moagem do arroz e, em média, representa 20% em massa do arroz produzido (COSTA e PARANHOS, 2018). Conforme o segundo levantamento-Safra 2019/2020 do acompanhamento da safra brasileira da Companhia Nacional do Abastecimento (Conab) a expectativa de produção de arroz é de 10,5 milhões de toneladas. A produção de arroz no Brasil tem maior concentração na Região Sul, responsável por mais de 80% da oferta nacional (CONAB, 2019).

A cinza da casca de arroz (CCA) é um subproduto rico em sílica (teores superiores a 90%), que pode ser usada como componente principal de massas cerâmicas para a produção de diversos produtos como materiais refratários (STOCHERO *et al.*, 2017), vítreos (NAYAK *et al.*, 2010) e biocerâmicas (HOSSAIN *et al.*, 2018). A presença de elevado teor de sílica na cinza obtida da casca de arroz torna a CCA uma fonte natural e renovável desse mineral.

Para algumas aplicações é desejável que a sílica utilizada tenha pureza superior a 90%, como é o caso de muitos materiais refratários. Uma alternativa para obtenção dessa sílica é a lavagem ácida e calcinação da casca de arroz, onde diferentes ácidos utilizados para a lavagem proporcionam diferentes valores para os parâmetros de interesse da sílica, como pureza e área superficial específica. O ácido acético apresentou-se eficiente na obtenção de sílica (com pureza de 99,6% e área de superfície específica de 271 m²/g) a partir desse resíduo (FERNANDES *et al.*, 2014).

Dentre as aplicações de materiais refratários, destacam-se os concretos refratários autoescoantes, que são materiais que escoam sob seu próprio peso e preenchem formas desde as mais simples até formas mais complexas, sem qualquer força externa, facilitando a operação na instalação. As principais vantagens destes concretos são o menor tamanho de

poro, distribuição de tamanho de poro mais uniforme, menor quantidade de defeitos no molde, bom desempenho em serviço, além de maior economia com mão de obra, tempo e instalações comparado ao método com vibração (OTROJ; NILFOROUSHAN; MARZBAN, 2009).

Os concretos refratários autoescoantes apresentam em sua composição a microssílica, matéria-prima que possui custo elevado e, é de extrema importância para essa classe de concretos refratários. Portanto, com o intuito do concreto refratário autoescoante, a casca de arroz é um resíduo que apresenta um potencial considerável para substituir a microssílica, pois a mesma tratada e calcinada possui elevado teor de SiO_2 .

Levando em consideração os aspectos mencionados, este trabalho visou alcançar os seguintes objetivos:

- I. Obter sílica a partir de casca de arroz tratadas com ácido acético e analisar suas propriedades químicas e físicas;
- II. Processar corpos de provas com diferentes porcentagens de cinzas da casca de arroz e avaliar qual o melhor intervalo a se trabalhar a substituição da microssílica por cinzas;
- III. Analisar as propriedades das formulações estudadas em relação ao efeito das temperaturas de queima.

Neste contexto, o objetivo dessa pesquisa foi analisar o efeito da utilização das cinzas da casca de arroz como substituinte parcial da microssílica nas propriedades mecânicas, físicas, térmicas e microestruturais de concretos refratários autoescoantes.

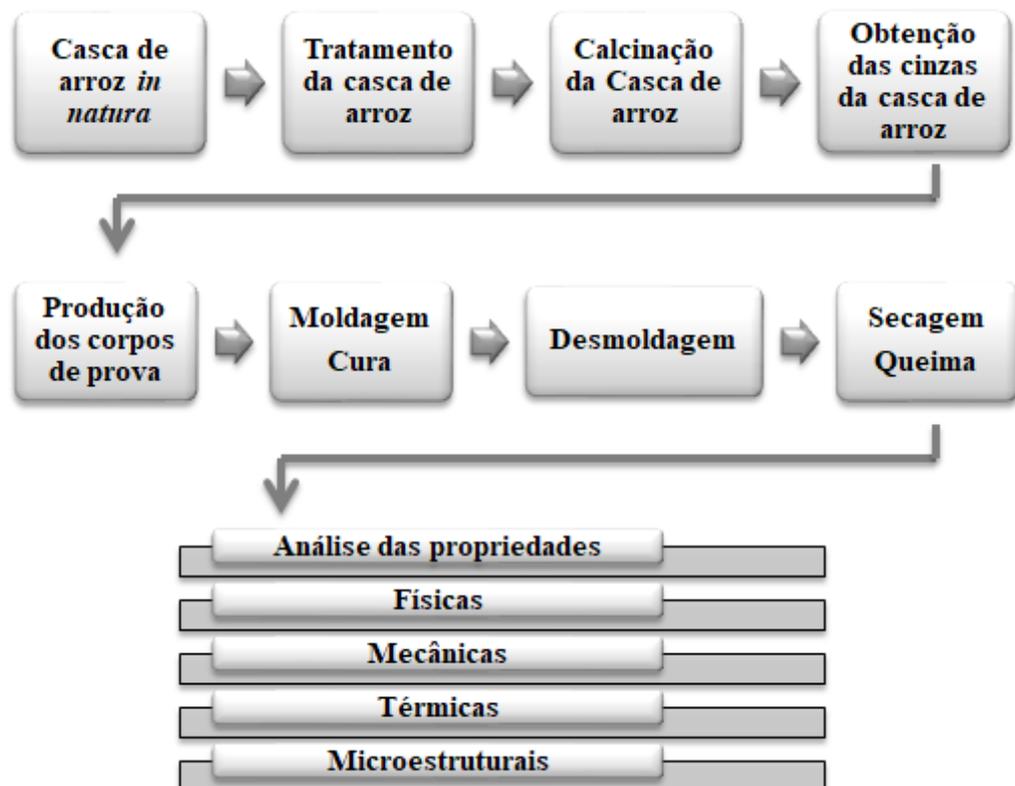
5. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi realizada na Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM) e no Laboratório de Materiais Cerâmicos, ambos da Universidade Federal de Lavras, e na empresa TOGNI S/A Materiais Refratários, Poços de Caldas-MG, Brasil.

A pesquisa foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa foi realizado o tratamento das cascas de arroz e calcinação das mesmas, para a obtenção da sílica.

A segunda etapa consistiu em produzir corpos de provas de concretos refratários com porcentagens de 0, 5, 10 e 15 % de cinzas da casca de arroz e avaliar o efeito sobre as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e microestruturais dos concretos refratários, após cura e sinterização nas temperaturas de 800 °C e 1430 °C. A figura 3 apresenta o fluxograma com as etapas desse trabalho.

Figura 3 - Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Da autora (2020).

5.1. Material

A casca de arroz (resíduo lignocelulósico) utilizada nesse projeto foi fornecida por uma indústria de beneficiamento da cidade de Lavras- MG e as demais matérias-primas foram doadas pela empresa TOGNI S/A Materiais Refratários.

5.2. Caracterização química da casca de arroz

Foram realizados procedimentos de caracterização química das cascas de arroz *in natura* com o intuito de verificar os valores médios para o teor de extrativos totais, lignina, cinzas e holocelulose do resíduo analisado. O material foi classificado em peneiras sobrepostas, utilizando a alíquota que passou pela peneira de 40 mesh e a que ficou retida na de 60 mesh. O teor de holocelulose (H) foi determinado por diferença.

Para as análises químicas foram utilizadas as normas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Normas para análise química de materiais lignocelulósicos.

Constituintes	Normas
Cinzas	NBR 13999 (ABNT, 2017)
Extrativos totais	NBR 14853 (ABNT, 2010)
Lignina	NBR 7989 (ABNT, 2010)

Fonte: Da autora (2020).

5.3. Obtenção da sílica a partir da casca de arroz

Para obtenção da sílica (figura 4), foi realizado o tratamento químico com ácido acético da casca de arroz conforme método adaptado descrito por FERNANDES *et al.*, (2014). Para obtenção da sílica a partir de casca de arroz foi realizada lavagem em meio ácido, em solução de 10% (massa/massa) de ácido acético. A lavagem foi feita na autoclave vertical Phoenix Luferco modelo AV – 18, com relação entre massa de casca e solução ácida constante de 1:9 (massa: massa), a temperatura de 120 °C e pressão constante de 1,0 kgf/cm² e tempo de permanência na autoclave de 30 minutos.

Figura 4 - Processo de tratamento das cascas de arroz para obtenção das cinzas.



Fonte: Da autora (2020).

Após o procedimento de tratamento com ácido acético, a casca permaneceu em estufa para secagem. Em seguida, as cascas foram colocadas em cadinhos de alumina e levadas para o forno mufla a temperatura de 600 °C por quatro horas para calcinação.

5.4. Análise física das cinzas da casca de arroz

5.4.1 Densidade real

A densidade real das cinzas foi realizada por meio da densidade picnométrica, utilizando o picnômetro JS 50 ml. A densidade foi determinada pela equação (). Os dados da equação foram obtidos seguindo a metodologia sugerida por SAMPAIO *et al.* (2007).

$$d_s = \frac{A_2 - A_1}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)} \quad (1)$$

onde,

d_s = densidade dos sólidos;

A_1 = massa do picnômetro (i)

A_2 = massa do picnômetro + amostra;

A_3 = massa do picnômetro + amostra + água;

A_4 = massa do picnômetro + água.

5.4.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica das cinzas da casca de arroz foi realizada no Laboratório de Geotecnia Ambiental e Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras. A análise foi adaptada da norma NBR 7181 (ABNT, 1984). Foram utilizadas as peneiras de 100 mesh, 200 mesh e 325 mesh.

5.5 Espectrometria de fluorescência de Raios-X da casca de arroz tratada

A sílica obtida da casca de arroz foi caracterizada pela técnica de espectrometria de fluorescência de Raios-X, objetivando a identificação dos elementos constituintes da amostra, 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.

5.6 Difração de Raios-X da casca de arroz

Os difratogramas das cinzas da casca de arroz tratadas com ácido acético foram obtidos em um difratômetro Shimadzu-7000 operando com 40 kV, 30 mA e radiação Cu. O escaneamento foi realizado a uma taxa de 2θ /min de 10 a 80° . O objetivo dessa análise foi verificar qual a estrutura da sílica obtida, cristalina ou amorfa.

5.7 Processamento dos refratários

O processamento dos concretos refratários autoescoantes foi realizado na empresa TOGNI S/A, localizada em Poços de Caldas-MG. O estudo foi realizado conforme formulação adaptada de Studart *et al.* (1998). Foram produzidos concretos refratários autoescoantes com substituição da microsílica por sílica da casca de arroz em percentuais de 0, 5, 10, 15 % em peso, conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Formulação dos concretos na segunda etapa.

Matéria-Prima	Granulometria / Marca	C0 (%)	C5 (%)	C10 (%)	C15 (%)
Alumina Eletrofundida Marrom	4/10	18,50	18,50	18,50	18,50
	10/20	19,70	19,70	19,70	19,70
	20/40	8,20	8,20	8,20	8,20
	200 F	15,20	15,20	15,20	15,20
Alumina Calcinada	RG 4000	15,30	15,30	15,30	15,30
	A 3000 FL	17,70	17,70	17,70	17,70
Cimento	CA 25 R	1,50	1,50	1,50	1,50
Microsílica	ELKEM 955U	3,90	3,705	3,51	3,315
Cinzas da casca de arroz	-	0,00	0,195	0,39	0,585
Aditivos	Darvan 811 D	0,03	0,03	0,03	0,03
	Tripolifosfato	0,03	0,03	0,03	0,03
	Ácido Cítrico	0,07	0,07	0,07	0,07
	Bicarbonato	0,004	0,004	0,004	0,004
Água	-	7,0	7,0	7,0	7,0

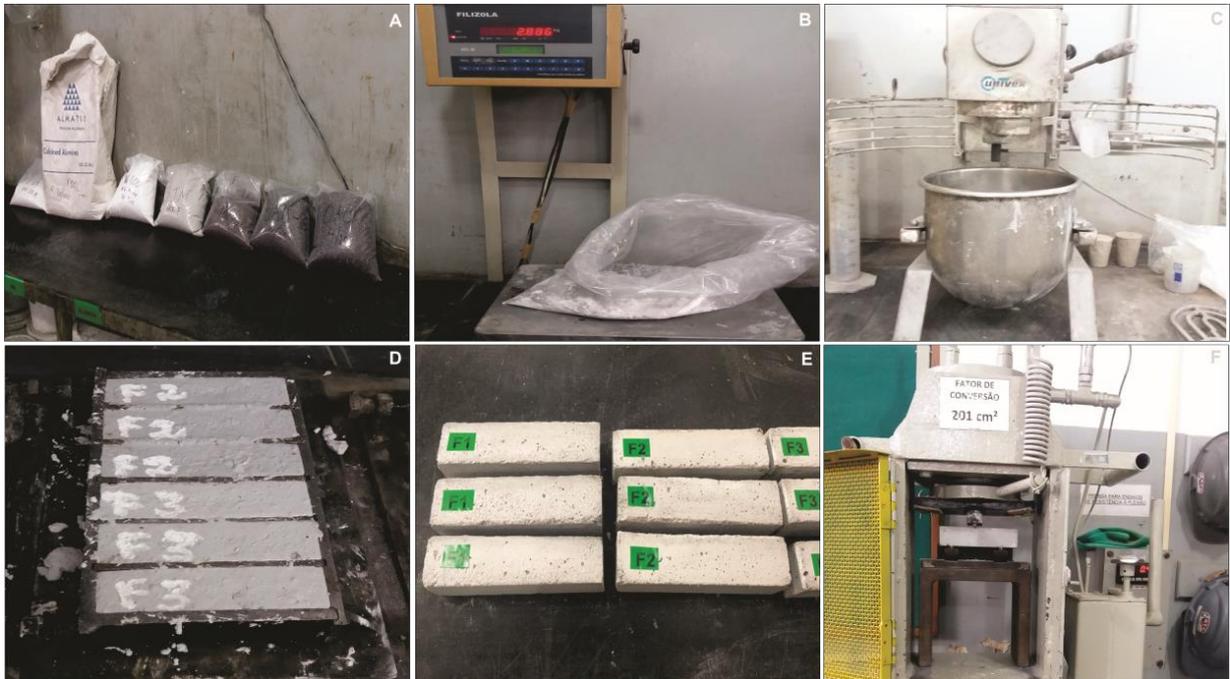
Legenda: C0 – formulação com 0% de cinzas da casca de arroz, C5 – formulação com substituição de 5% de cinzas da casca de arroz, C10 - formulação com substituição de 10% de cinzas da casca de arroz, C15 - formulação com substituição de 15% de cinzas da casca de arroz.

Fonte: Studart *et al.*(1998).

Os corpos de prova foram curados durante 24 h em moldes com 160 x 40 x 40 mm. Após a cura, os corpos de prova foram desmoldados e secos na estufa a 110°C por 24 h. Em seguida, os corpos de provas de cada formulação foram queimados a 800 °C durante 5 horas e a 1430 °C por 8 horas em um forno usual das indústrias de refratários do tipo túnel. A figura 5 mostra as etapas de processamento dos concretos refratários, onde temos as seguintes etapas: seleção das matérias-primas, pesagem das matérias-primas, mistura, moldagem, desmoldagem e ensaios dos corpos de prova dos concretos refratários (na figura 5 (f) apresenta-se apenas a

imagem da máquina de ensaio de resistência a flexão, mas foram realizados também ensaios de resistência a compressão, ensaios físicos, térmicos e análise microestrutural dos mesmos).

Figura 5 - Etapas de processamento dos concretos refratários.



Legenda: A) Matérias-primas. B) Pesagem. C) Misturador. D) Moldagem. E) Corpos de provas secos. F) Ensaios.

Fonte: Da autora (2020).

5.8 Teste de fluência livre dos concretos refratários

O teste de fluência livre foi realizado, de acordo com a norma NBR 13320 (ABNT, 2012), colocando-se a massa logo após a mistura em um molde que consiste em, um tronco de cone vazado nas duas extremidades, com diâmetro inferior de 100 mm, diâmetro superior de 70 mm e altura de 50 mm. Com a retirada do molde a massa fluiu livremente e a medida da fluidez foi realizada. A fluidez livre foi avaliada pelo espalhamento espontâneo da massa após 60 segundos da retirada do molde, como mostra a figura 6.

Figura 6 - Teste de fluência livre.



Fonte: Da autora (2020).

5.9 Densidade aparente

Foi analisada a propriedade física dos concretos refratários através da determinação da densidade aparente, conforme a norma NBR 11221 (ABNT, 2010). Foi determinada a massa do corpo de prova seco e o seu volume aparente.

A equação para determinação da densidade aparente (g/cm^3) está apresentada abaixo, onde M é a massa em gramas e V o volume em cm^3 :

$$\text{Densidade Aparente} = \frac{M}{V} \quad (2)$$

5.10 Ensaaios físicos, mecânicos e térmicos dos concretos refratários

Foram analisadas as propriedades mecânicas e térmicas dos concretos através de ensaios de resistência a flexão, resistência à compressão à temperatura ambiente e a variação linear dimensional após a queima.

5.10.1 Variação linear dimensional após a queima

Foi analisada a variação linear dimensional após a queima, conforme descrito na norma NBR 8385 (ABNT, 2013). Os corpos de prova foram secos em estufa a temperatura de 110 °C e medidos com auxílio de um paquímetro antes e após serem queimados nas temperaturas de 800 °C e 1430 °C em forno túnel. Para cálculo da variação linear dimensional foi utilizada a Equação (3).

$$RLQ (\%) = \frac{C_f - C_o}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

RQL = Retração Linear de queima (%)

C_o = Comprimento inicial (cm)

C_f = Comprimento final (cm)

5.10.2 Resistência à flexão em três pontos a temperatura ambiente

O ensaio de resistência à flexão foi realizado em uma prensa pneumática produzida na empresa TOGNI/AS (figura 7). O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 11222 (ABNT, 2010). Uma configuração com três cutelos (vão inferior igual a 150 mm) foi utilizada para determinação do valor médio do módulo de ruptura (MOR) quando submetido ao ensaio de flexão.

Figura 7 – Prensa pneumática.



Fonte: Da autora (2020).

5.10.3 Resistência à compressão a temperatura ambiente

O ensaio de resistência à compressão foi realizado conforme a norma NBR 11222 (ABNT, 2010), utilizando uma prensa hidráulica (figura 8) produzida na empresa TOGNI/AS. O ensaio consistiu em aplicar uma carga até o rompimento do corpo de prova.

Figura 8 – Prensa hidráulica.



Fonte: Da autora (2020).

5.11 Ensaio de Resistência ao Choque Térmico

O ensaio de resistência ao choque térmico foi adaptado de acordo com a norma NBR 13202 (ABNT, 2015). O ensaio foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento Tecnológico do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras. Foi utilizado um forno mufla (figura 9) da marca EDG Equipamentos, modelo 3000 10P Inox 220V. O procedimento consistiu em aquecer o forno até a temperatura de 1200° C, em seguida o corpo de prova foi inserido no forno e permaneceu por 15 minutos. Após esse tempo o corpo de prova foi retirado e imerso imediatamente em um reservatório contendo água a temperatura ambiente e ficou imerso durante 5 minutos, e, em seguida foi retirado e ficou por mais 5 minutos em temperatura ambiente, completando 1 ciclo. De acordo com a norma NBR 13202 foram executados 20 ciclos, descartando do ensaio qualquer corpo de prova que fraturasse antes dos 20 ciclos e foi anotado o número do ciclo em que surgiu a primeira trinca visível em cada corpo de prova e o número de ciclos até ruptura.

Figura 9 - Forno Mufla EDG 3000



Fonte: Da autora (2020).

5.12 Caracterização microestrutural e microanálise de raios X

As micrografias de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP, este suporta condições para chegar a tensões de até 30 KV e o filamento do microscópio é de tungstênio, localizado no laboratório de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

A microanálise de raios X foi realizada no microscópio eletrônico de varredura com sistema de microanálise de raios X (BRUKER, XFlash 6/60). O software utilizado pelo laboratório é o QUANTAX da BRUKER.

As análises microestruturais foram realizadas em amostras sinterizadas a 1430°C de duas formulações, da formulação C0 (0% de CCA) e da formulação C15 (15% de CCA), na superfície de ruptura dos corpos que foram ensaiados por flexão. Além disso, amostras de microssílica e de cinzas da casca de arroz também foram submetidas a essa análise. As amostras foram fixadas em stubs que foram cobertos com papel alumínio e com um pedaço de fita de carbono dupla face, onde as amostras de cinzas da casca de arroz, de microssílica e das formulações C0 e C15 foram fixadas e em seguida submetidas à secagem em estufa. Após secagem, as amostras de cinzas e de microssílica receberam o banho de carbono e as amostras de concretos refratários receberam o banho de ouro.

O objetivo da análise microestrutural foi avaliar a influência da adição de cinzas de casca de arroz em comparação a utilização de microssílica na microestrutura dos corpos de provas sinterizados a 1430°C. Adicionalmente, a análise foi realizada para comparar a morfologia das cinzas da casca de arroz com a morfologia das partículas de microssílica. A microanálise de raios X foi realizada em uma amostra de cinzas da casca de arroz e em uma amostra de microssílica, com o objetivo de observar a distribuição dos principais elementos químicos presentes nas mesmas, e compará-las.

5.13 Análise estatística

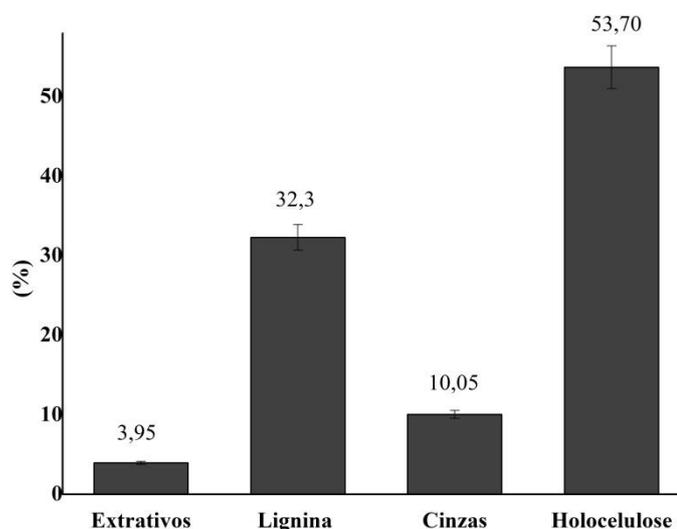
Para a análise dos resultados foi empregado um delineamento inteiramente casualizado arranjado no esquema fatorial, sendo considerado fator 1 as temperaturas e fator 2 as concentrações de inserção de cinzas da casca de arroz nos concretos refratários. Foi realizado o teste de média Scott-Knott a 5% de significância.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise química e física da casca de arroz

Os resultados obtidos na caracterização química das cascas de arroz estão apresentados na figura 10.

Figura 10 - Análise química da casca de arroz.



Fonte: Da autora (2020).

Levando em consideração a produção em escala industrial tem-se um valor satisfatório de cinzas obtidas da casca de arroz, visto que a casca de arroz é um resíduo e obtém-se uma matéria-prima sustentável.

A caracterização química das cascas de arroz ajuda na análise do seu potencial para aplicação final. O objetivo foi a obtenção de sílica através da casca de arroz, um baixo teor de cinzas não é desejável, pois a maior quantidade de sílica é obtida das cinzas da casca de arroz.

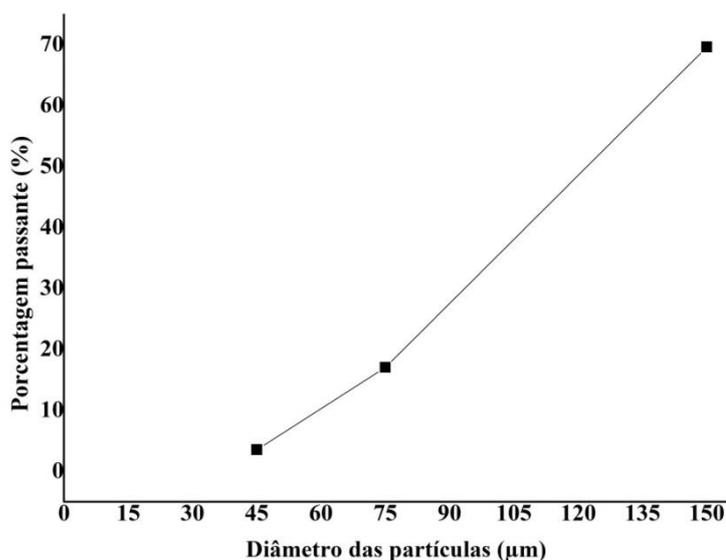
No estudo realizado por Sabino (2019), foram encontrados valores médios para cinzas, lignina e extrativos de 9,60%, 27,9% e 8,36%. A casca de arroz utilizada por Sabino também foi fornecida por uma indústria de beneficiamento da cidade de Lavras-MG. Porém, as diferenças nos valores dos resultados encontrados pode ser devido a diversos fatores como clima, condições do solo, localização geográfica, dentre outras variáveis que colaboram para que sua composição química varie até mesmo dentro de uma mesma espécie (CHIRAYIL *et al.*, 2014).

O valor médio encontrado para a densidade picnométrica das cinzas da casca de arroz foi de $1,9 \text{ g/cm}^3$, superior a $1,3 \text{ g/cm}^3$ encontrado por Della *et al.* (2001) que utilizou cinzas da casca de arroz resultante da combustão da casca de arroz para geração de calor, relatando que a densidade da cinza é função da temperatura de queima, onde o aumento da temperatura leva à redução da quantidade de substâncias voláteis e, em consequência, ao aumento da porosidade interna da cinza, influenciando sua densidade.

Fernandes *et al.* (2017) estudando diferentes tipos de cinzas de casca de arroz submetidas a tratamentos térmicos com temperaturas de 1000°C , 1200°C e 1400°C (aquecidas no forno mufla por 1 h) encontraram valores de densidade entre $2,20 \text{ g/cm}^3$ e $2,40 \text{ g/cm}^3$ e mostraram que o tamanho das partículas de cinzas de casca de arroz aumentou com a temperatura do tratamento, seguido por um leve aumento da densidade. Segundo a ELKEM (2019) a microssílica 955U, utilizada neste trabalho, apresenta densidade aparente entre $0,26 \text{ g/cm}^3$ a $0,38 \text{ g/cm}^3$, portanto, podemos observar que as cinzas da casca de arroz são significativamente mais densas que a microssílica.

A figura 11 apresenta a análise de distribuição granulométrica realizada com as cinzas da casca de arroz. Conforme mostra o gráfico, os valores do diâmetro das partículas variam de 40 a $145 \mu\text{m}$.

Figura 11 – Distribuição granulométrica das cinzas da casca de arroz.



Fonte: Da autora (2020).

Fernandes *et al.* (2017) analisando as características das cinzas da casca de arroz tratada encontram valores entre 19,6 e 35,8 μm . Della *et al.* (2001) verificou que o tamanho médio das partículas era em torno de 40 μm e que não havia partículas com tamanho superior a 140 μm . Bezerra *et al.* (2011) encontraram diâmetro médio de 22,24 μm , onde 90% dos valores cumulativos apresentaram partículas com diâmetro de 49,93 μm .

A microssílica utilizada neste projeto possui no máximo 1% de partículas grosseiras, essas são partículas com granulometrias maiores que 45 μm , e as cinzas da casca de arroz apresentaram uma ampla faixa granulométrica acima desse valor, podendo chegar até a 145 μm . Essa granulometria pode influenciar na fluidez do concreto e nas propriedades físico-mecânicas finais, visto que a variação granulométrica irá influenciar no empacotamento das partículas de cada mistura. A microssílica pode ser altamente reativa durante a sinterização, o que leva a uma melhor adesão da cerâmica a temperaturas de sinterização reduzidas.

6.2 Espectrometria de fluorescência de Raios-X das cinzas da casca de arroz tratada

O resultado da análise de espectrometria de fluorescência de Raios-X da sílica da casca de arroz (SCA) é apresentado na Tabela 3. A composição química das cinzas da casca de arroz depende de fatores como aspectos geográficos, época da colheita e processo de combustão.

Tabela 3 - Composição química da sílica obtida.

Composto	(%)
SiO ₂	99,07
CaO	0,56
SO ₃	0,15
K ₂ O	0,10
Fe ₂ O ₃	0,06
MnO	0,05
CuO	0,01
ZnO	0,01

Fonte: Da autora (2020).

A análise química revelou um percentual de SiO₂ de 99,07%, tendo como principais impurezas o CaO, o K₂O, e o SO₃. A

Tabela 4 apresenta a análise química da microsílica 955 U e nota-se um elevado teor de SiO_2 e algumas impurezas que também foram detectadas na análise das cinzas da casca de arroz, como o CaO , o K_2O e o Fe_2O_3 (ELKEM, 2019).

Tabela 4 - Composição química da microsílica 955 U.

Análise Química (% massa)	
SiO_2	mín. 95,5
C_{livre}	máx. 1,0
Fe_2O_3	máx. 0,3
CaO	máx. 0,4
MgO	máx. 0,5
K_2O	máx. 1,0
Na_2O	máx. 0,4
H_2O	máx. 1,0

Fonte: Elkem, 2019.

Dentre os óxidos detectados, o K_2O e o CaO , são considerados fundentes e formadores de fase vítrea, uma vez que tendem a baixar o ponto de fusão e por isto são indesejáveis em materiais refratários (DELLA *et al.*, 2001).

O valor elevado do teor de sílica das cinzas da casca de arroz encontrado é importante à aplicação em materiais refratários, e, o baixo teor de impurezas encontrado não influenciará a refratariedade do produto final.

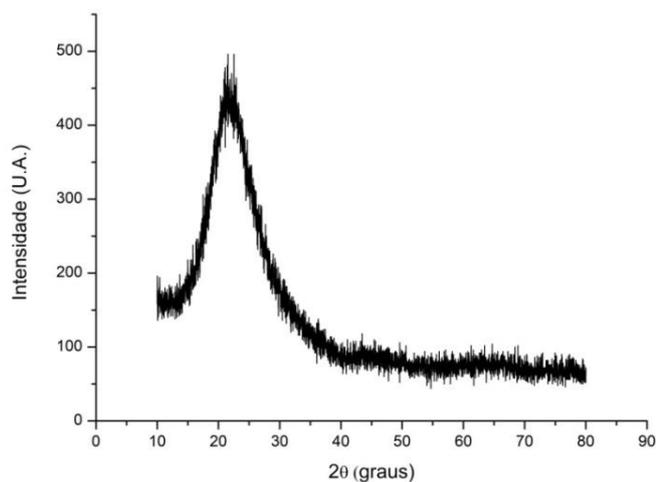
6.3 Difração de Raios-X

A figura 12 apresenta o espectro de difração para as cinzas da casca de arroz. A ausência de qualquer pico de difração acentuado confirma sua natureza indicando uma estrutura predominantemente amorfa.

A presença de sílica amorfa e/ou cristalina está diretamente ligada à temperatura, tempo e ao método de extração (COSTA e PARANHOS, 2018). Quando a temperatura de

queima das cinzas da casca de arroz é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a altas temperaturas é pequeno, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa (DELLA *et al.*,2001).

Figura 12- Difração de raios-X da SCA.



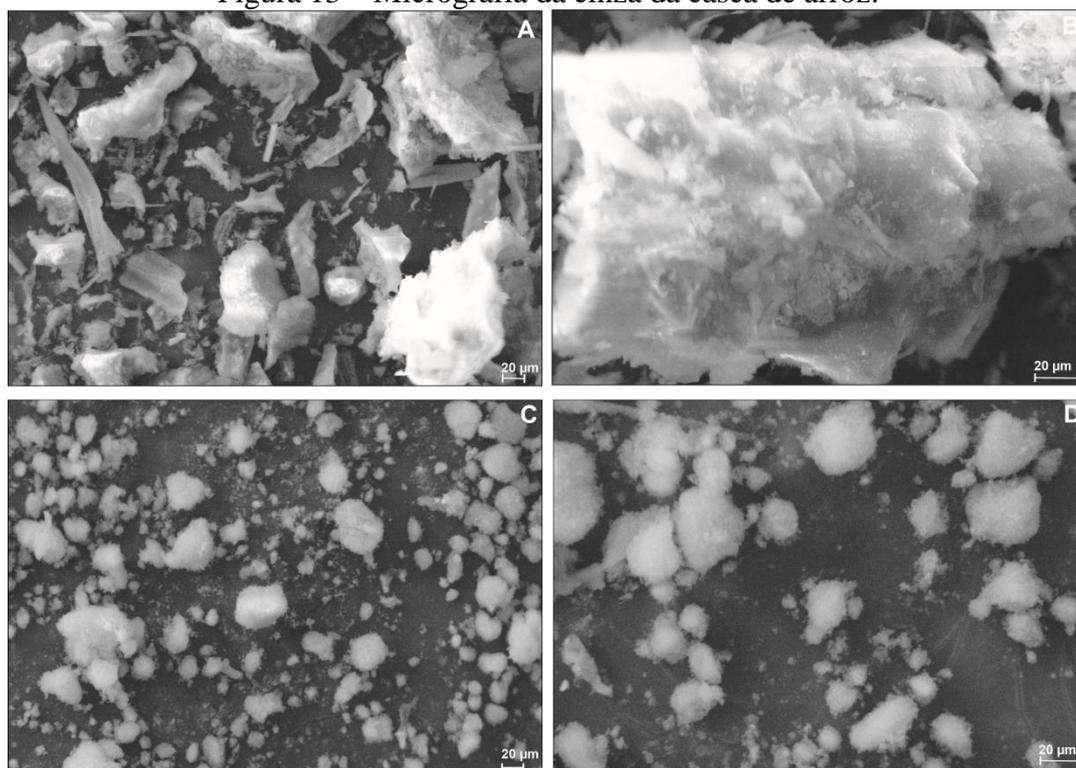
Fonte: Da autora (2020).

Contudo, a presença de sílica no seu estado amorfo nas cinzas da casca de arroz é desejada, pois apresenta boa pozolanicidade.

6.4 Caracterização microestrutural e microanálise de raios X das cinzas da casca de arroz e da microssílica

A figura 13 apresenta as micrografias obtidas para as partículas da cinza da casca de arroz: Figura 13 (a) 500 X e figura 13 (b) 1000 X e para as partículas da microssílica: Figura 13 (c) 500 X e figura 13 (d) 1000 X. Para as cinzas da casca de arroz é possível observar partículas com formatos e tamanhos irregulares. E para a microssílica, as partículas são mais esféricas e com tamanhos mais semelhantes, e não são tão irregulares como as de cinzas. Esses tamanhos e formas influenciam diretamente nas propriedades dos concretos. A tonalidade das partículas tanto de cinzas como as de microssílicas são semelhantes, o que pode ser justificado devido ao alto teor de SiO₂ na composição das suas amostras analisadas.

Figura 13 – Micrografia da cinza da casca de arroz.



Legenda: A) aumento: 500 X e em B) aumento: 1000 X. Micrografia da microsilica em C) aumento: 500 X e em D) aumento: 1000 X.

Fonte: Da autora (2020).

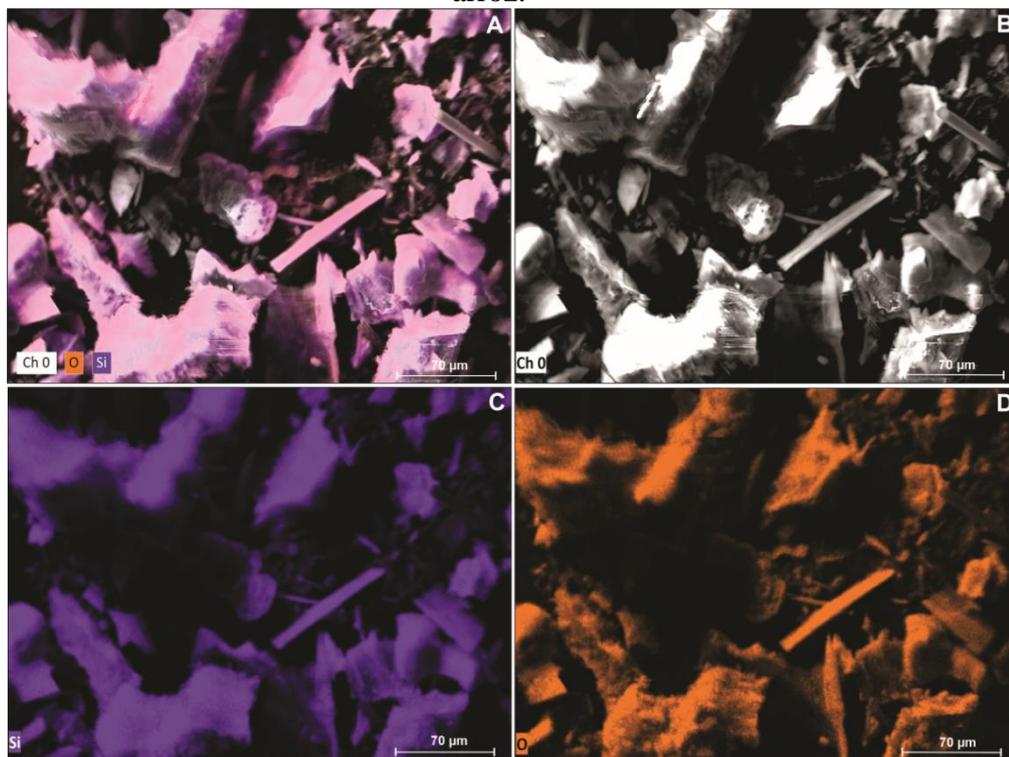
A figura 14 revela as micrografias dos mapas composicionais obtidos por microanálise de raios X para a amostra de cinzas da casca de arroz, na figura 14 (a) tem-se a distribuição de todos os elementos identificados, ou seja, a distribuição dos elementos O e Si juntos, na figura 14 (b) tem-se a micrografia da região analisada da amostra, a figura 14 (c) mostra a distribuição somente do Si e a figura 14 (d) a distribuição do O. Pode-se observar, devido as diferentes cores utilizadas para diferenciar cada elemento químico, que a composição química das cinzas da casca de arroz é composta em sua totalidade por SiO_2 e também conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química da amostra de cinzas da casca de arroz.

Elemento	Atom [%]
Oxigênio	63,90
Silício	36,10

Fonte: Da autora (2020).

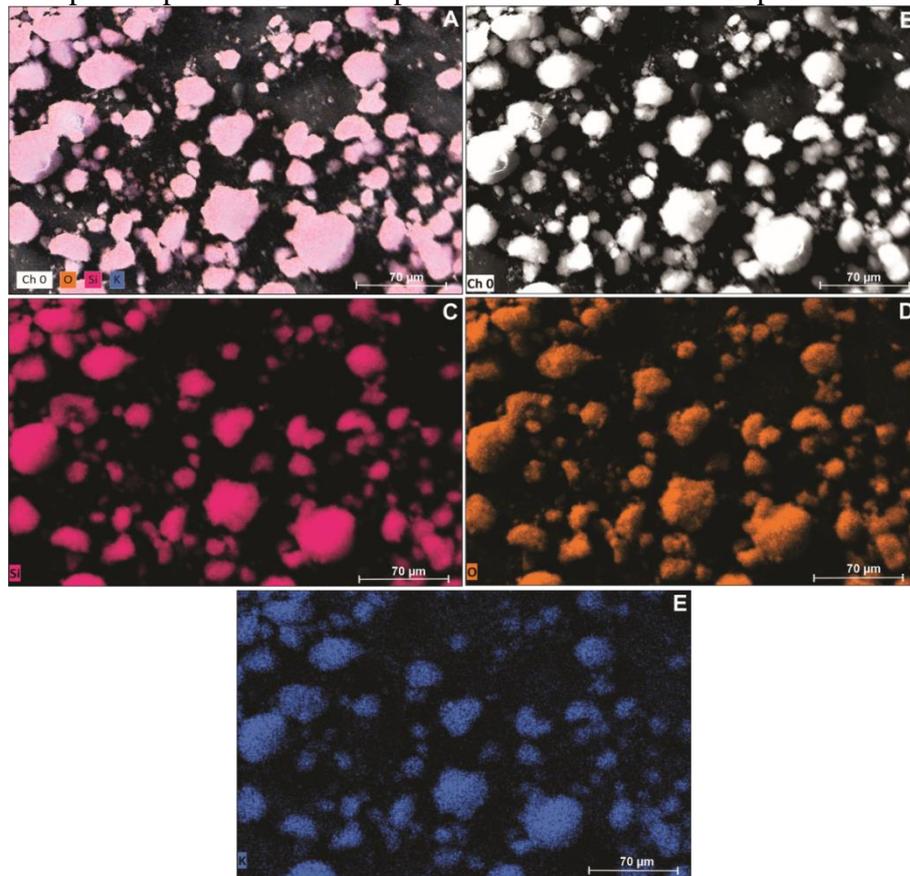
Figura 14 – Mapa composicional obtido por microanálise de raios X para a cinza da casca de arroz.



Fonte: Da autora (2020).

A figura 15 apresenta as micrografias dos mapas composicionais obtidos por microanálise de raios X para a amostra de microssílica. Semelhante às micrografias das cinzas da casca de arroz, na figura 15 (a) tem-se a distribuição de todos os elementos identificados (O, Si e K), na figura 15 (b) tem-se a micrografia da região analisada, a figura 15 (c) apresenta a distribuição somente do Si, na figura 15 (d) a distribuição do O e na figura 15 (e) a distribuição do K, que é uma porcentagem muito baixa podendo ser considerado impurezas, mas que pelo mapa composicional observa-se que está distribuído uniformemente nas partículas e não concentrado em apenas alguns pontos. A microssílica é composta em grande parte por SiO_2 e possui uma quantidade desprezível de K. A Tabela 6 mostra a porcentagem dos elementos químicos identificados na microanálise de raios X para a microssílica.

Figura 15 - Mapa composicional obtido por microanálise de raios X para a microssílica.



Fonte: Da autora (2020).

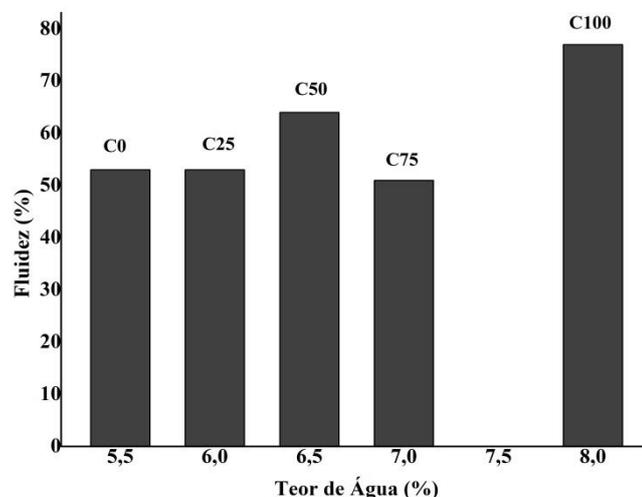
Tabela 6 - Composição química da amostra de microssílica.

Elemento	Atom [%]
Oxigênio	73,78
Silício	26,04
Potássio	0,18

6.5 Teste de Fluência Livre

O comportamento de fluência livre para as formulações estudadas na primeira etapa do projeto está apresentado na figura 16. Conforme a porcentagem de cinzas de casca de arroz aumentou, também foi necessário aumentar o volume de água adicionado para que ocorresse a virada do concreto possibilitando uma mistura adequada para moldagem dos corpos de prova.

Figura 16 - Fluidez dos concretos refratários autoescoantes em função do teor de água.



Legenda: C0 – formulação com 0% de cinzas da casca de arroz, C25 – formulação com substituição de 25% de cinzas da casca de arroz, C50 - formulação com substituição de 50% de cinzas da casca de arroz, C75 - formulação com substituição de 75% de cinzas da casca de arroz, C100 - formulação com substituição de 100% de cinzas da casca de arroz.

Fonte: Da autora (2020).

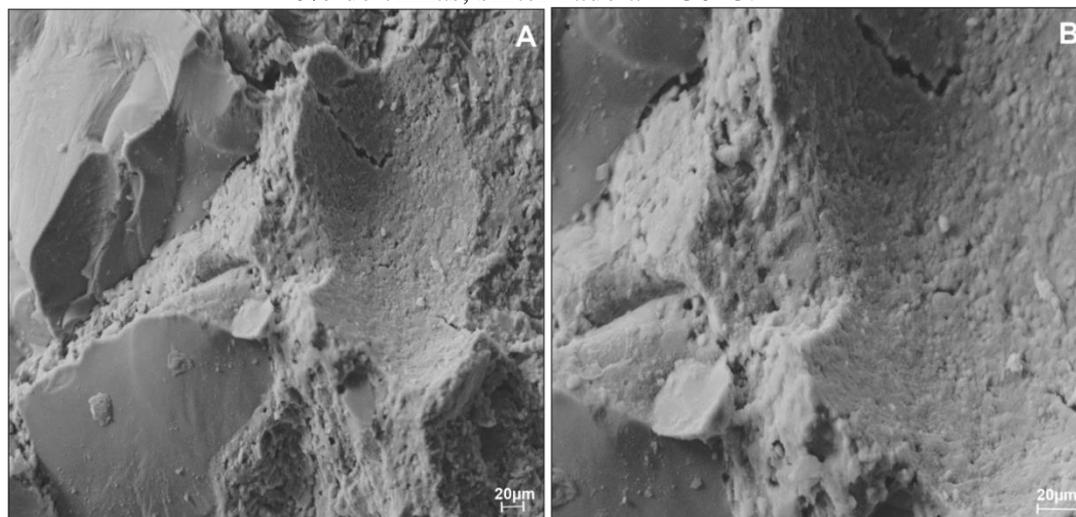
Os valores de fluidez livre superiores a 50% são considerados pela indústria de materiais refratários autoescoantes. Os resultados obtidos pelas formulações foram superiores a 50%. Para a formulação C0 (sem substituição de CCA) o valor obtido foi de 53% de fluidez, e esse mesmo valor foi obtido para a formulação C25 (com 25% de CCA), onde o teor de água acrescido foi relativamente baixo. A formulação C50 (com 50% de CCA) apresentou fluidez de 64% e para a formulação C75 (com 75% de CCA) a fluidez foi de 51%. Para a formulação C100 (com 100% de CCA), o valor de fluidez foi de 77% e o valor de água adicionado foi de 8%, sendo um valor aceitável para concretos refratários autoescoantes, visto que pesquisas consideram para refratários autoescoantes teores de água na faixa de 13 a 16% (STUDART *et al.*, 2001).

A adição excessiva de água promove a segregação das partículas grosseiras e, após a secagem, pode ocasionar uma porosidade indesejável, afetando algumas das propriedades mais importantes do revestimento refratário sinterizado, como a resistência mecânica e resistência à corrosão. No entanto, se adicionada em quantidades relativamente pequenas (tipicamente entre 3% e 8% em concretos refratários convencionais), a água é um componente importantíssimo em concretos refratários por ser responsável pela hidratação do cimento e consequentemente dar liga a mistura (SILVA, *et al.*, 2012).

6.6 Caracterização microestrutural dos concretos refratários autoescoantes

A figura 17 mostra a micrografia da superfície de ruptura após o ensaio de flexão a três pontos, do concreto refratário com 0% de cinzas de casca de arroz sinterizado a 1430°C, com aumento de 500 X (figura 17-a) e com aumento de 1000 X (figura 17-b). É possível observar duas morfologias com texturas diferentes formando a interface agregados (textura mais lisa) /matriz. Observa-se também a presença de trincas e pequenos poros gerados na moldagem dos corpos de prova e é possível notar as marcas da ruptura dos agregados da matriz.

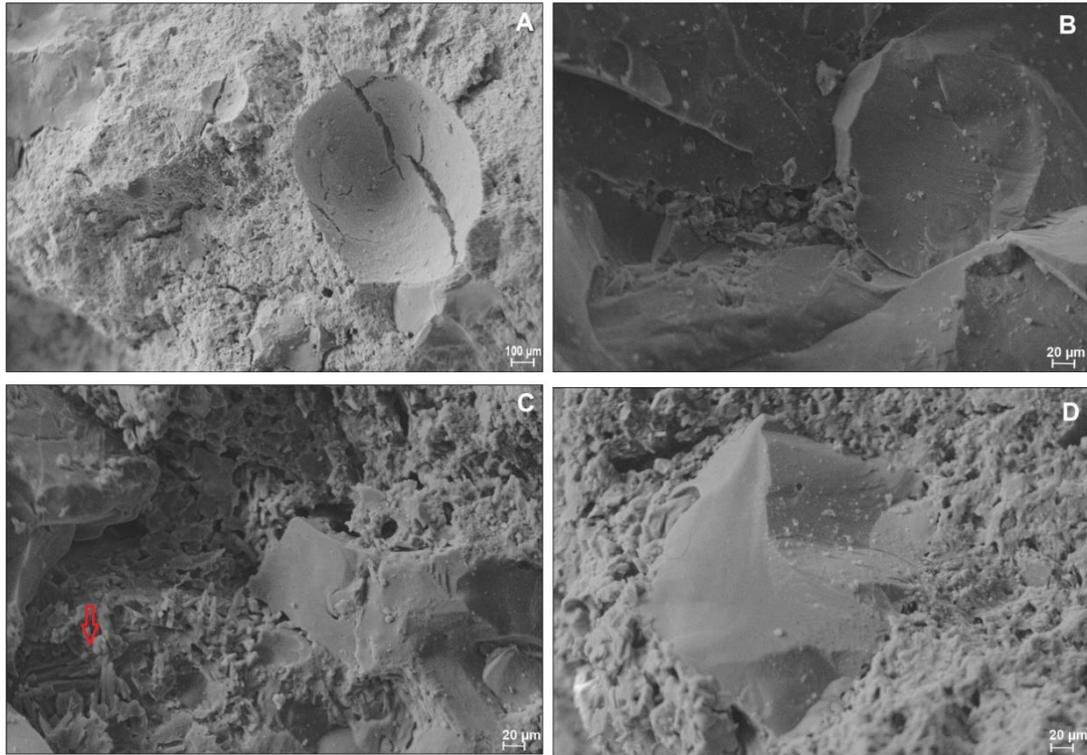
Figura 17 – Micrografia da superfície de ruptura após ensaio de flexão do concreto com 0% de cinzas, sinterizado a 1430°C.



Legenda: A) Aumento: 500 X. B) Aumento: 1000 X.
Fonte: Da autora (2020).

A figura 18 apresenta a micrografia da superfície de ruptura após o ensaio de flexão a três pontos, do concreto refratário com 15% de cinzas de casca de arroz sinterizado a 1430°C, com aumento de 100 X (figura 18-a) e com aumento de 500 X (figura 18-b, figura 18-c e figura 18-d). Novamente nota-se a diferença de tonalidade e de textura, revelando a distinção entre a matriz e os agregados. Na figura 18 (a) é possível notar trincas e um macroporo que provavelmente resultou da ruptura das superfícies do corpo de prova devido ao ensaio, onde a matriz foi desprendida do agregado. Na figura 18 (c) é possível notar uma morfologia com precipitação de pequenos grãos aciculares, que na literatura é descrito como sendo uma possível precipitação de mulita (LUZ *et al.*, 2017), (MAGLIANO e PANDOLFELLI, 2010). Observa-se também a presença de poros nestas micrografias.

Figura 18 – Micrografia da superfície de ruptura após o ensaio de flexão do concreto refratário com 15% de cinzas, sinterizado a 1430°C.

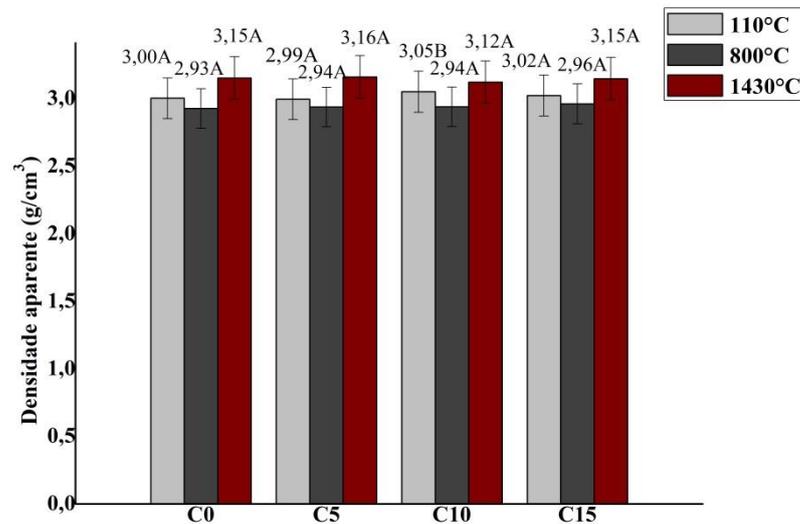


Legenda: A) Aumento: 100 X. B, C e D) Aumento: 500 X.
Fonte: Da autora (2020).

6.7 Caracterização física, mecânica e térmica dos concretos refratários

O gráfico da figura 19 apresenta os resultados obtidos da densidade aparente após secagem na estufa durante 24 horas a 110 °C e sinterização a 800°C e a 1430°C na segunda etapa.

Figura 19 - Médias das densidades aparente das formulações dos concretos refratários, analisadas em três temperaturas.



Legenda: C0 – formulação com 0% de cinzas da casca de arroz, C5 – formulação com substituição de 5% de cinzas da casca de arroz, C10 - formulação com substituição de 10% de cinzas da casca de arroz, C15 - formulação com substituição de 15% de cinzas da casca de arroz.

Fonte: Da autora (2020).

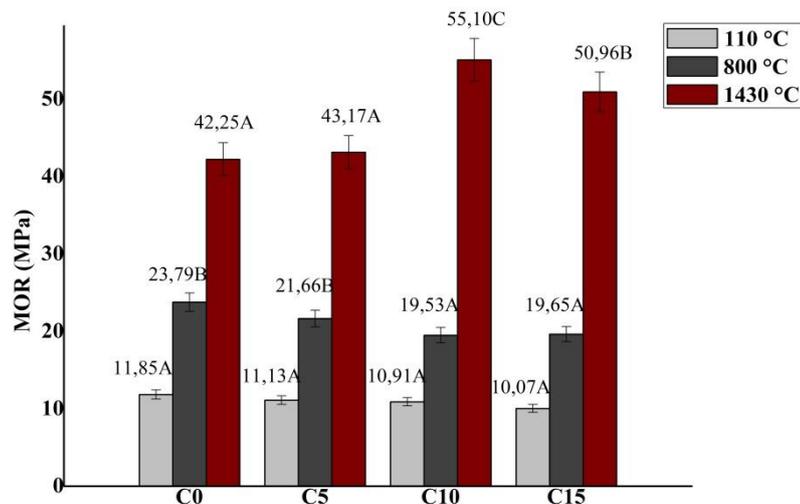
Para os valores de densidade aparente foi realizada a análise estatística dos resultados, onde o estudo nos mostra que houve interação significativa entre os fatores temperatura e concentração ($F_c = 3,24^*$). O estudo do desdobramento mostra que para a temperatura de 110°C o valor médio da propriedade densidade aparente com 10% de cinzas é estatisticamente superior em relação às formulações com demais porcentagens de cinzas adicionadas. Para as temperaturas de 800°C e 1430°C observa-se a adição de cinzas não apresentam efeitos significativos nesta propriedade, sendo os valores médios respectivamente de 2,94 g/cm³ para 800°C e de 3,15g/cm³ para 1430°C.

A média dos valores obtidos foi de 3,0 g/cm³, o que indica que os concretos apresentaram densidade elevada, característica desejada para concretos refratários autoescoantes. Esses valores de densidades aparentes podem estar relacionados à distribuição granulométrica das matérias-primas utilizadas, visto que para aperfeiçoar o empacotamento é necessário selecionar diferentes granulometrias para que as partículas menores possam preencher os espaços vazios, melhorando a fluidez do concreto fresco e reduzindo a porosidade do material e consequentemente melhorando o desempenho das propriedades mecânicas.

Os gráficos da figura 20 e da figura 21 apresentam os resultados médios para os módulos de ruptura (MOR), obtidos por ensaios de flexão em três pontos e para a resistência a compressão a temperatura ambiente (RCTA) realizado em uma prensa hidráulica.

Para a propriedade MOR a análise estatística mostra que houve interação significativa entre os fatores temperatura e concentração ($F_c = 13,33^*$). Estudando o desdobramento observa-se que as diferentes concentrações de cinzas de casca de arroz não mostram efeito significativo na propriedade MOR na temperatura de 110°C, sendo o valor médio de 10,99 MPa. Para as formulações com 0% e 5% de cinzas da casca de arroz a 800°C, observa-se que os valores médios do MOR são estatisticamente superiores aos demais. A 1430°C as formulações com 0% e 5% de cinzas apresentam valores médios inferiores as demais, sendo a concentração com 10% de substituição a que apresenta o maior valor médio de MOR (55,10 MPa).

Figura 20 – Média dos valores obtidos para o módulo de ruptura das formulações dos concretos refratários, analisadas em três temperaturas.



Legenda: C0 – formulação com 0% de cinzas da casca de arroz, C5 – formulação com substituição de 5% de cinzas da casca de arroz, C10 - formulação com substituição de 10% de cinzas da casca de arroz, C15 - formulação com substituição de 15% de cinzas da casca de arroz.

Fonte: Da autora (2020).

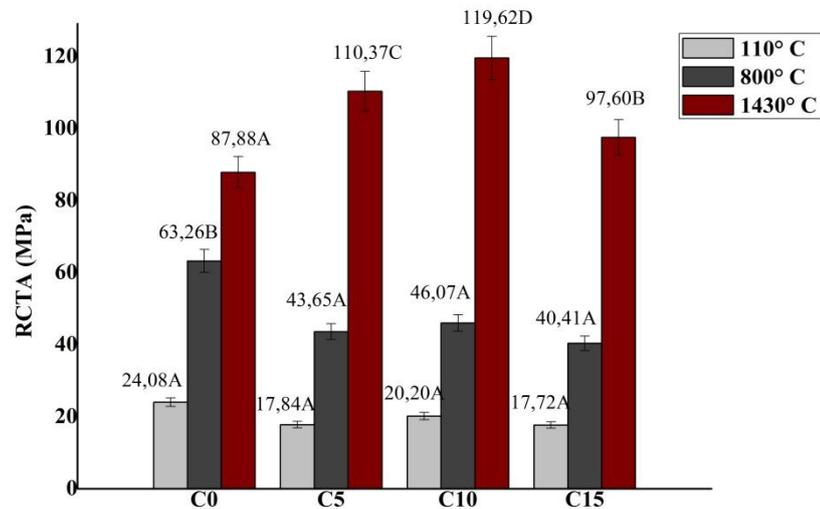
A 110°C o resultado pode ser explicado devido ao fato de que nessa temperatura não ocorre mudança de fase. As amostras foram secas com o objetivo de retirar a umidade dos corpos de prova antes de seguirem para a queima, essa parte do processo é essencial, pois se

as amostras seguirem úmidas para o forno de queima, os corpos de prova correm o risco de explosão devido ao aumento da pressão com o aumento da temperatura.

A 800°C a formulação C0 e a C5, apresentaram-se estatisticamente superiores às formulações C10 e C15 para o MOR. Esse fato pode estar relacionado com as diferenças entre a morfologia das partículas de microssílica e das CCA, a microssílica é composta por partículas esféricas e os tamanhos das partículas são em maior parte homogêneos, já as partículas das CCA possuem diferentes morfologias e tamanhos variados, essas diferenças podem influenciar no empacotamento das partículas no processo de mistura e moldagem, onde as partículas da microssílica preenchem melhor os espaços vazios dos concretos devido a sua morfologia e tamanho favoráveis. E como as formulações C10 e C15 são compostas por maior porcentagem de CCA em relação a C0 e C5, obtiveram-se resultados estatisticamente inferiores.

Para a propriedade resistência a compressão (RC) também houve interação significativa entre os fatores estudados ($F_c = 28,05^*$). Analisando o desdobramento, observa-se que semelhante ao resultado do MOR o aumento da porcentagem de cinzas não causou efeito significativo nessa propriedade para os corpos de prova secos a 110°C, sendo o valor médio de 19,96 MPa. Apenas a formulação controle (0% de CCA) apresentou valor médio estatisticamente superior a 800°C, e para as demais formulações a essa temperatura a adição de cinzas não se diferenciaram estatisticamente. E todas as formulações com cinzas apresentaram efeito significativo a 1430°C, sendo a formulação controle a que apresentou o menor valor médio, de 87,88 MPa e a C10 o maior valor médio, 119,62 MPa.

Figura 21 – Médias dos valores obtidos para a resistência a compressão das formulações dos concretos refratários, analisadas em três temperaturas.



C0 – formulação com 0% de cinzas da casca de arroz, C5 – formulação com substituição de 5% de cinzas da casca de arroz, C10 - formulação com substituição de 10% de cinzas da casca de arroz, C15 - formulação com substituição de 15% de cinzas da casca de arroz.

Fonte: Da autora (2020).

Para a resistência a compressão a 110°C os valores médios obtidos também apresentaram pequenas variações quando comparados entre as quatro formulações estudadas. Os valores de MOR e a RCTA mais baixos após a secagem podem estar relacionados à porosidade dos concretos após a evaporação da água, o aumento de poros na estrutura dos concretos reduz as propriedades mecânicas.

A 800°C a formulação C0 obteve RC significativamente acrescida em relação às demais, sendo a formulação C10 a que obteve melhor desempenho mecânico quando analisa-se as formulações com CCA. O fato da formulação C0 ter apresentado resultados médios melhores quando comparado a todas as formulações a 800°C, também pode ser devido ao empacotamento das partículas no processo de mistura e moldagem, como discutido para a propriedade MOR.

A diferença entre os valores do MOR e da RCTA em relação às temperaturas de 110°C, 800°C e a 1430°C está relacionado com as mudanças de fase que ocorrem a partir de 800°C. Conforme LUZ *et al.* (2018), a interação dos óxidos alumina-sílica acima de 1100°C provavelmente leva a geração de mulita na estrutura dos refratários, sendo a mulita e o coríndon as principais fases presente na estrutura do concreto na faixa de temperatura de 800°C a 1400°C. A mulita é uma fase de extrema importância para os materiais refratários,

devido as suas excelentes propriedades como alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, maior resistência mecânica e tenacidade à fratura, alta resistência à fluência e estabilidade a corrosão.

Em relação à temperatura de 1430°C observa-se que o tratamento térmico favoreceu o desempenho das propriedades mecânicas. A concentração C10 apresentou os melhores valores médios analisados tanto para MOR quanto para RCTA, sendo os valores superiores da formulação controle C0. Esses valores podem estar relacionados com a grande probabilidade de existir mulita na estrutura, que como mencionado anteriormente é uma fase desejada para concretos refratários, pois melhora o desempenho das propriedades dessa classe de materiais.

O decréscimo moderado nos valores médios de MOR e de RCTA a 1430°C para a formulação C15 em relação a C10 pode estar associado à formação de fases de baixo ponto de fusão (ABBASIAN e ASKARY, 2019), pois, com o aumento de cinzas da casca de arroz pode ter aumentado a quantidade de impurezas no concreto. Outro fator que pode ter causado essa redução seria o rearranjo microestrutural (PINTO *et al.*, 2012), e a variação linear dimensional que os concretos sofrem com as temperaturas de queima, ocasionando a propagação de trincas.

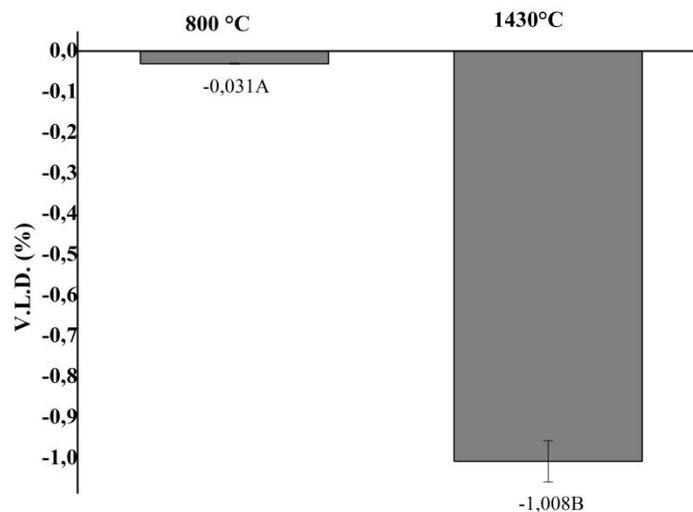
De forma geral, a adição de cinzas de casca de arroz a 1430°C apresentaram resultados superiores das propriedades mecânicas MOR e RCTA em relação aos valores dos concretos produzidos somente com a microssílica. Esses resultados indicam que o processo de sinterização provavelmente ocasionou a densificação dos concretos refratários e consequentemente melhorou o desempenho das propriedades mecânicas mencionadas. Stochero *et al.* (2017) em seu estudo que também utilizou cinzas da casca de arroz, relatou que o uso das cinzas resultou em refratários com porosidade reduzida e no aumento da densidade de empacotamento, promovendo um aumento significativo na resistência mecânica.

Segundo Abbasian e Askary (2019), a microssílica de grãos finos em concretos de alumina causa a formação de fases de baixo ponto de fusão, como CAS_2 e C_2AS e uma redução considerável da resistência a temperaturas elevadas, essas fases podem justificar a redução das propriedades mecânicas MOR e RCTA da formulação C0 a 1430°C, onde o aumento da temperatura afetou o desempenho das propriedades mecânicas provavelmente devido a formação de fases líquidas, pois na temperatura de sinterização de 800°C estudada, esse comportamento não foi semelhante.

Em relação à variação linear dimensional a análise estatística mostra que não houve interação significativa entre os fatores estudados temperatura e concentração ($F_c = 2,422$ ns). De acordo com a figura 22 nota-se que houve diferença estatística entre as duas temperaturas

de queima, os corpos de prova que foram queimados a 1430°C sofreram retração linear mais acentuada do que os corpos de prova queimados a 800°C. Wang *et al.* (2016) mostra que na faixa de temperatura de 400°C e a 900°C as amostras de concretos de alumina ligados a cimento de aluminato de cálcio (CAC) apresentaram leve retração devido à decomposição dos hidratos, fato que pode explicar o menor valor médio de retração a 800°C.

Figura 22 – Médias da variação linear dimensional após a queima dos concretos refratários em relação às temperaturas de queima a 800 °C e a 1430 °C.

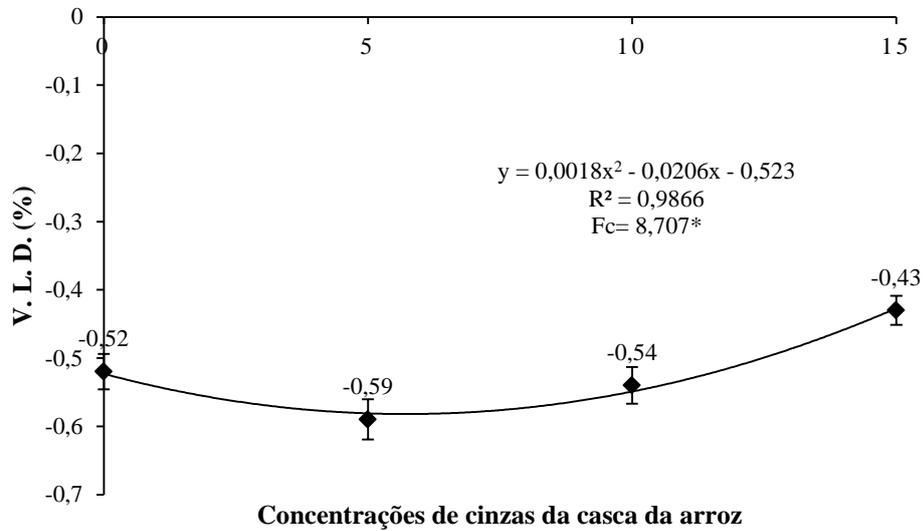


Fonte: Da autora (2020).

De acordo com Abbasian e Askary (2019) a contração dos concretos está relacionada ao processo de densificação, o que é notado nesse estudo, pois os maiores resultados de massa específica aparente das formulações estudadas são para a temperatura de 1430°C e nessa mesma temperatura foi observado maiores retrações nas amostras analisadas.

Para as formulações dos concretos refratários observa-se que a adição de cinzas da casca de arroz teve efeito significativo sobre a propriedade variação linear dimensional (figura 23). O aumento das porcentagens de cinzas nas formulações ocasionou a redução da propriedade variação linear dimensional, e para a formulação C0 (com microsilica e 0% CCA) a propriedade apresentou variação linear dimensional (-0,52%) entre a formulação C10 (-0,54%) e C15 (-0,43).

Figura 23 - Médias da variação linear dimensional após a queima dos concretos refratários em relação às concentrações de cinzas da casca de arroz.



Fonte: Da autora (2020).

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados dos testes de resistência ao choque térmico realizados em quatro amostras para cada formulação nas três temperaturas analisadas, secos a 110°C e sinterizados a 800°C e a 1430°C.

Tabela 7 – Resistência ao choque térmico.

Formulação	CP	T(°C)	Ciclo da 1ª trinca	Ciclo da fratura	T(°C)	Ciclo da 1ª trinca	Ciclo da fratura	T(°C)	Ciclo da 1ª trinca	Ciclo da fratura
C0	A	110	1°	>20°	800	1°	>20°	1430	1°	>20°
	B		1°	>20°		1°	>20°		1°	>20°
	C		1°	20°		1°	>20°		1°	>20°
	D		1°	>20°		1°	>20°		1°	>20°
C5	A	110	1°	1°	800	1°	>20°	1430	1°	19°
	B		1°	11°		1°	>20°		1°	>20°
	C		1°	>20°		1°	>20°		1°	18°
	D		1°	>20°		1°	>20°		1°	>20°
C10	A	110	1°	18°	800	1°	>20°	1430	1°	>20°
	B		1°	>20°		1°	>20°		1°	>20°
	C		1°	16°		1°	>20°		1°	>20°
	D		1°	15°		1°	>20°		1°	16°
C15	A	110	1°	4°	800	1°	>20°	1430	1°	>20°
	B		1°	20°		1°	>20°		1°	>20°

	C		1°	>20°		1°	>20°		1°	>20°
	D		1°	>20°		1°	>20°		1°	>20°

Fonte: Da autora (2020).

Os corpos de prova das quatro formulações secos e sinterizados já apresentavam trincas visíveis antes de serem submetidos aos testes de resistência ao choque térmico. Essas trincas podem ser decorrentes das variações dimensionais devido ao aquecimento a temperaturas elevadas e depois o resfriamento e também podem ter surgido durante o teste mecânico de resistência a flexão em três pontos, pois os testes de resistência ao choque térmico foram realizados com as metades dos corpos de provas restantes desse teste. Dessa forma, todos os corpos de prova foram classificados como tendo a primeira trinca desde o primeiro ciclo térmico.

Alguns corpos de prova apresentaram macroporos nas laterais ou no meio dos corpos, outros apresentaram trincas bem propagadas e profundas, porém, mesmo com esses defeitos muitos suportaram várias ciclagens térmicas antes da fratura (figura 24).

Figura 24 – Corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao choque térmico.



Legenda: A) Formulação com 0% de cinzas secas a 110°C no 20° ciclo. B) Formulação com 0% de cinzas sinterizados a 800°C no 20° ciclo. C) Formulação com 0% de cinzas sinterizados a 1430°C no 20° ciclo. D) Formulação com 15% de cinzas secas a 110°C no 20° ciclo. E) Formulação com 15% de cinzas sinterizados a 800°C no 20° ciclo. F) Formulação com 15% de cinzas sinterizados a 1430°C no 20° ciclo.

Fonte: Da autora (2020).

Dos 48 corpos de prova submetidos aos testes de resistência ao choque térmico, 8 que foram somente secos a 110°C e 3 dos sinterizados a 1430°C apresentaram rupturas durante as

ciclagens térmicas, e na temperatura de sinterização de 800°C nenhum corpo de prova fraturou até o vigésimo ciclo. Portanto, os corpos de prova sinterizados a 800°C e a 1430°C apresentaram desempenho satisfatório dessa propriedade.

7. CONCLUSÃO

Conclui-se que dentre as formulações analisadas os concretos refratários autoescoantes com 10% de cinzas da casca de arroz apresentaram melhor potencial em relação às outras formulações, uma vez que apresenta resistência a compressão, módulo de ruptura e módulo de elasticidade dinâmico maiores comparados aos concretos com outras porcentagens de adição de cinzas da casca de arroz.

Em relação ao processo de sinterização, notou-se o aumento no desempenho das propriedades mecânicas para todas as formulações estudadas, e a 1430°C obteve-se os melhores valores médios do MOR e da RCTA.

A densidade aparente obtida para todas as formulações apresentaram médias satisfatórias para a classe de concretos refratários autoescoantes. Os resultados indicam que a morfologia e a distribuição granulométrica das partículas influenciam o desempenho das propriedades mecânicas e físicas dos concretos. E a adição de cinzas de casca de arroz resultaram em concretos com densificação adequada tanto quanto aos concretos com microsílica na formulação.

A microanálise de raios X nos mostra que o tratamento realizado na casca de arroz com ácido acético nos fornece cinzas com alto teor de SiO₂, sendo possível a substituição da microsílica pelas cinzas em relação a sua composição. Mas como analisado, a melhor porcentagem dessa substituição foi de 10%, que resultou no melhorando do desempenho das propriedades dos concretos refratários nas situações estudadas.

A resistência ao choque térmico dos corpos de provas analisados apresentaram resultados satisfatórios. As maiorias dos corpos de prova suportaram o choque térmico obtendo resistência > 20° ciclo. Os corpos de prova sinterizados foram os que apresentaram melhor desempenho em relação à resistência ao choque térmico.

Este trabalho demonstra que a substituição da microsílica por cinzas da casca de arroz pode ser uma opção benéfica para a produção de concretos refratários autoescoantes, resultando em concretos sinterizados com alto desempenho mecânico e térmico. Levando em consideração o ponto de vista ambiental, foi possível reaproveitar um resíduo lignocelulósico e conseqüentemente contribuir com o meio ambiente, obtendo um produto sustentável.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASIAN, A. R.; ASKARY, N. O. Microstructural and mechanical investigation of high alumina refractory castables containing nano-titania. *Ceramics International*, v. 45, n. 1, p. 287–298, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.165>>.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14853 - Madeira - Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro. 2010.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13999 - Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro. 2003.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7989 - Pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro. 2010.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11221 - Materiais refratários não-conformados - Determinação da densidade aparente. Rio de Janeiro. 2010.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11222 - Materiais refratários densos não-conformados - Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura ambiente. Rio de Janeiro. 2010.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13202 – Materiais refratários – Determinação da resistência ao choque térmico com resfriamento em água. Rio de Janeiro. 2015.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13320 - Materiais Refratários - Determinação da fluidez de concretos refratários convencionais e concretos de fluência livre. Rio de Janeiro. 2012.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181 - Solo - Análise granulométrica. Rio de Janeiro. 1984.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8385 - Materiais refratários não conformados - Determinação da variação linear dimensional permanente. Rio de Janeiro. 2013.

BEZERRA, Izabelle M T *et al.* Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. *REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL*, v. 15, n. 83, p. 639–645, 2011.

CHIRAYIL, C.; MATHEW, L.; THOMAS, S. Review of recent research in nanocellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 37, n. 1-2, p. 20-28, 2014.

COSTA, José Arnaldo Santana; PARANHOS, Caio Marcio. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *Journal of Cleaner Production*, v. 192, p. 688–697, 2018.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. CARACTERIZAÇÃO

DE CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA NA FABRICAÇÃO DE REFRAATÓRIOS DE SÍLICA. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 778–782, 2001.

ELKEM - Elkem Silicon Materials. Disponível em: <https://www.elkem.com/silicon-materials/refractories/microsilica2/>. Acesso em: março/2019.

FARIA, Wigor Souza *et al.* Transformação Dos Resíduos Lignocelulósicos Da Cafeicultura Em Pellets Para Geração De Energia Térmica. *Coffee Science*, v. 11, p. 137–147, 2016.

FERNANDES, I. J. *et al.* Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. *Advanced Powder Technology*, v. 28, n. 4, p. 1228–1236, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2017.02.009>>.

FERNANDES, L; SABINO, M.G.; ROSSETTO, H.L. Método de extração de sílica da casca do arroz (Method of extration of silica from rice hull). *Cerâmica*, v. 60, p. 160–163, 2014.

HOSSAIN, S K Saddam *et al.* A facile route for the preparation of silica foams using rice husk ash. *The American Ceramic Society*, n. November, p. 1069–1077, 2018.

KAZMI, Syed Minhaj Saleem *et al.* Thermal performance enhancement of eco-friendly bricks incorporating agro-wastes. *Energy and Buildings*, v. 158, p. 1117–1129, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.056>>.

LUZ, A P *et al.* B 4 C mineralizing role for mullite generation in Al₂O₃-SiO₂ refractory castables. *Ceramics International*, v. 43, n. 15, p. 12167–12178, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.075>>.

LUZ, A P *et al.* High-alumina refractory castables bonded with novel alumina-silica-based powdered binders. *Ceramics International*, v. 44, n. 8, p. 9159–9167, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.124>>.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão (Refractories mullitization with different sources of reactants - review). v. 56, p. 368–375, 2010.

NAKASHIMA, G. T. *et al.* Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 150–162, 2017.

NAYAK, J P; KUMAR, S; BERA, J. Sol – gel synthesis of bioglass-ceramics using rice husk ash as a source for silica and its characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 28–30, p. 1447–1451, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.041>>.

OTROJ, Sasan; NILFOROUSHAN, Mohammad Reza; MARZBAN, Reza. The effect of additives on the properties of high alumina low-cement self-flowing castables. *Ceramics - Silikaty*, v. 53, n. 1, p. 42–47, 2009.

PINTO, Deesy G. *et al.* Thermomechanical evaluation of self-flowing refractory castables with and without the addition of aluminate cement. *Ceramics International*, v. 38, p. 3483–3488, 2012.

RODRIGUES, Michelle S *et al.* Cinza de palha de cana-de-açúcar como adição mineral em fibrocimento Sugarcane straw ash as mineral addition in fiber-cement. *REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL*, v. 17, n. 12, p. 1347–1354, 2013.

SABINO, Ticyane Pereira Freire. MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS COMO REFORÇO EM TIJOLO SOLO-CIMENTO. p. 84, 2019.

SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. *TRATAMENTO DE MINÉRIOS PRÁTICAS LABORATORIAIS*. [S.l.: s.n.], 2007.

SANTOS, Heloa; JUNGER, Danielle L; SOARES, Ana B. Cascas de Arroz : Uma Alternativa Promissora. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 6, n. 4, 2014.

SILVA, Abílio P *et al.* Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables. *Powder Technology*, v. 226, p. 107–113, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.028>>.

STOCHERO, N P *et al.* Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash and steel fibres. *Ceramics International*, v. 43, n. 16, p. 13875–13880, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.111>>.

STUDART, A. R. *et al.* Efeito das Características da Microssílica no Processamento e Propriedades Finais de Concretos Refratários Auto-Escoantes de Ultra-Baixo Teor de Cimento. *Cerâmica Internacional*. [S.l.: s.n.]. , 1998.

STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Desenvolvimento de concretos refratários multifuncionais (Development of multifunctional refractory castables). *Cerâmica*, v. 47, n. 301, p. 40–44, 2001.

WANG, Yulong *et al.* Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables. *Ceramics International*, v. 42, n. 9, p. 11355–11362, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.058>>.