

**PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA
DE VOLTA REDONDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**OBTENÇÃO DE ALUMINA POROSA
UTILIZANDO CASCA DE ARROZ
COMO AGENTE POROGÊNICO**

ALUNA: BIANCA DE ALMEIDA FORTES

ORIENTADOR: PROF. Dr. LADÁRIO DA SILVA

COORIENTADORA: Dra. GISELI CRISTINA RIBEIRO



VOLTA REDONDA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

BIANCA DE ALMEIDA FORTES

OBTENÇÃO DE ALUMINA POROSA UTILIZANDO CASCA DE ARROZ
COMO AGENTE POROGÊNICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Coorientadora: Dra. Giseli Cristina Ribeiro

Volta Redonda

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

F738o Fortes, Bianca de Almeida
Obtenção de alumina porosa utilizando casca de arroz como agente porogênico / Bianca de Almeida Fortes ; Ladário Da Silva, orientador ; Giseli Cristina Ribeiro, coorientadora. Volta Redonda, 2019.
103 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2019.m.14144045730>

1. Alumina. 2. Agente porogênico. 3. Casca de arroz. 4. Produção intelectual. I. Da Silva, Ladário, orientador. II. Ribeiro, Giseli Cristina, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

BIANCA DE ALMEIDA FORTES

OBTENÇÃO DE ALUMINA POROSA UTILIZANDO CASCA DE ARROZ
COMO AGENTE POROGENICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

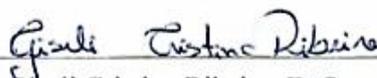
Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2019.

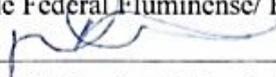
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Ladário da Silva, D. Sc. - Orientador
Universidade Federal Fluminense



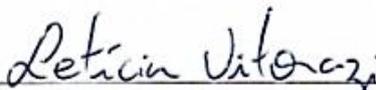
Prof.ª Giseli Cristina Ribeiro, D. Sc. - Coorientadora
Universidade Federal Fluminense/ FAPERJ



Prof.ª Daniella Regina Mulinari, D. Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Prof. Carlos Vitor de Alencar Carvalho, D. Sc.
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste



Prof.ª Leticia Vitorazi, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

VOLTA REDONDA

2019

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu noivo Guilherme Palley pelo apoio incondicional em todos os momentos. À minha família por sempre me incentivar a conquistar novos desafios. O apoio de vocês foi essencial para a conclusão desta etapa em minha vida. Este trabalho é fruto de muita dedicação e não seria possível sem o apoio de vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar, a Deus por estar sempre iluminando meu caminho durante toda esta caminhada.

Agradeço a minha família que sempre me apoiou, incentivou e esteve sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

Agradeço em especial ao professor Dr. Ladário da Silva e a Dra. Giseli Ribeiro por terem me orientado na realização deste trabalho, pela dedicação e pronta ajuda. Agradeço também ao Professor Dr. Sebatião Ribeiro pelo suporte e orientação.

Agradeço à Escola de Engenharia de Lorena (USP) pela disponibilização do laboratório de materiais cerâmicos, ao INPE pelas análises de porosimetria e a Universidade do Estado de São Paulo (UNESP) pela disponibilização do equipamento para os testes de flexão.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado.

RESUMO

O desempenho térmico dos isolantes cerâmicos pode ser otimizado por meio da compreensão dos mecanismos que determinam a condutividade térmica dos mesmos. Quanto maior a porosidade total e a concentração de defeitos, menor a condutividade térmica, entretanto, esse fato deve estar associado à análise da resistência mecânica do material, a qual decai mediante a presença dos mesmos fatores. O objetivo deste trabalho foi utilizar a casca de arroz como agente porogênico e fonte de sílica, visando obter uma cerâmica porosa de composição alumina-mulita. A alumina em contato com a sílica reage em elevadas temperaturas produzindo mulita, o que promove a melhora das propriedades mecânicas das cerâmicas. Para isso, cascas de arroz (CA) foram moídas e separadas em três faixas granulométricas distintas ($CA < 65\mu\text{m}$, $65\mu\text{m} < CA < 150\mu\text{m}$ e $150\mu\text{m} < CA < 212\mu\text{m}$), a fim de serem utilizadas como fonte de sílica. Em seguida foram adicionadas na alumina de elevada pureza, na porcentagem de 5, 15 e 30% em peso. Após homogeneização, foram prensadas diferentes geometrias de amostras e queimadas por 1 h a fim de avaliar a porosidade, as fases cristalinas, a microestrutura e os módulos de elasticidade e de ruptura. A análise de fases cristalinas mostrou a formação de mulita e de cristobalita. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas decrescem com o aumento da porosidade. Foi possível obter cerâmicas com porosidade total variando entre 17 e 69%. A resistência à compressão variou entre 433 e 4 MPa, o módulo de ruptura variou entre 157 e 18 MPa e módulo de elasticidade variou entre 194 e 74 GPa. Dentre todas as composições, destaca-se a $65 < CA < 150\mu\text{m}$ com 5 % em peso de arroz que apresentou elevada porosidade com menor redução das propriedades mecânicas. Este processo de produção de cerâmica porosa a partir da casca de arroz possibilita a utilização desse resíduo para a produção de cerâmicas com importância comercial e a redução do impacto ambiental da disposição inadequada deste resíduo.

Palavras-chave: alumina, agente porogênico, casca de arroz, condutividade térmica.

ABSTRACT

The thermal performance of the ceramic insulation can be optimized by understanding the mechanisms that determine the thermal conductivity of the insulation. The greater the total porosity and the concentration of defects, the lower the thermal conductivity, however, this fact must be associated to the analysis of the mechanical resistance of the material, which decays through the presence of the same factors. The objective of the work was to use the rice husk as a porogenic agent and source of silica, in order to obtain a porous ceramic of alumina-mullite composition. The alumina in contact with the silica reacts at high temperatures producing mullite, which promotes the improvement of the mechanical properties of the ceramics. For this, rice husk (RH) were ground and separated into three different granulometric bands ($RH < 65\mu\text{m}$, $65\mu\text{m} < RH < 150\mu\text{m}$ and $150\mu\text{m} < RH < 212\mu\text{m}$). They were then added to high purity alumina in the percentage of 5, 15 and 30% by weight. After homogenization, different sample geometries were pressed and firing for 1 h in order to evaluate porosity, crystalline phases, microstructure, modulus of elasticity and modulus of rupture. Analysis of crystalline phases showed the formation of mullite and cristobalite. The results showed that mechanical properties decrease with increasing porosity. It was obtained ceramics with porosity varying between 17 and 69%. The compressive strength varied between 433 and 4 MPa, the modulus of rupture varied between 157 and 18 MPa and modulus of elasticity varied between 194 and 74 GPa. Among all the compositions, stands out $< 65 < CA < 150\mu\text{m}$ with 5% by weight of rice that presented high porosity and with the greatest reduction of mechanical properties. This process of producing porous ceramic from rice husk allows the use of this residue for the production of ceramics with commercial importance and the reduction of the environmental impact of the inadequate disposition of this residue.

Key words: alumina, porogenic agent, rice husk, thermal conductivity.

LISTA DE ABREVIATURAS

CA - Casca de Arroz

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

COOPAVALPA - Cooperativa dos Produtores de Arroz do Vale do Paraíba

ABCeram - Associação Brasileira de Cerâmica

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IOM3 - Institute of Materials, Minerals and Mining

WAO - World Aluminium Organization

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3 - Óxido de alumínio (alumina)

CA - Casca de arroz

CCA - Cinza da casca de arroz

SiO_2 - Óxido de silício (sílica)

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - Mulita

NaOH - Hidróxido de sódio

Na_2O - Óxido de sódio

$\text{Al}(\text{OH})_3$ - Hidróxido de alumínio

CO - Monóxido de carbono

CO_2 - Dióxido de carbono

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais.....	43
Tabela 2 - Análise química da casca de arroz.	47
Tabela 3 - Composição das amostras.	52
Tabela 4 - Cargas utilizadas na prensagem.	53
Tabela 5 - Aparência das amostras após a queima.	68
Tabela 6 - Massa específica à verde e sinterizada das amostras no formato de pastilhas.	69
Tabela 7 - Retração linear de todas as composições e seus respectivos desvio padrão.	71
Tabela 8 - Porcentagem de carbono, oxigênio e alumínio presentes na superfície da amostra de alumina pura.	80
Tabela 9 - Limite de resistência à compressão das composições sinterizadas com 1h.	83
Tabela 10 - Módulo de elasticidade das composições.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da atuação do agente porogênico.	22
Figura 2 - Análise da TG da casca de arroz.	24
Figura 3 - Esquema do processo Bayer (obtenção de alumina).	25
Figura 4 - Esquema da etapa de espessamento e precipitação.	26
Figura 5 - Formação do pescoço entre duas partículas. X representa o diâmetro do pescoço e D representa o diâmetro da partícula.	28
Figura 6 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização.	29
Figura 7 - Estágios do processo de sinterização. (a) Início das ligações entre as partículas, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.	29
Figura 8 - Representação esquemática do processo de multização in situ utilizando a casca de arroz como	32
Figura 9 - Diagrama de fases alumina-sílica.	33
Figura 10 – (a) Ilustração do ensaio de compressão em corpos de prova cilíndrico. (b) Resultado da fratura em materiais frágeis.	35
Figura 11 - Teste de flexão e diagrama momento fletor. (a) três pontos e (b) quatro pontos.	36
Figura 12 - Configuração típica cavidade poro com garganta. Onde r_p representa o raio de uma cavidade e r_g representa o raio da garganta (estreitamento).	39
Figura 13 - Esquema da mudança de polarização ao incidir numa superfície refletora.	44
Figura 14 - Comportamento de um feixe de luz ao incidir na interface entre dois meios.	45
Figura 15 - Fluxograma do Procedimento Experimental até a queima. Em destaque os insumos.	48
Figura 16 - Casca de arroz: (a) como recebida da COOPAVALPA; (b) após processo de lavagem e secagem.	49
Figura 17 - (a) Moinho com os corpos moedores e a casca de arroz; (b) detalhe dos corpos moedores.	50
Figura 18 – Mesa vibratória com as peneiras, fundo e tampa utilizados na separação granulométrica.	50
Figura 19 - Armazenamento da Casca de Arroz.	51
Figura 20 - Matrizes e suas finalidades.	52
Figura 21 - (a) Peças da Matriz 1 e (b) Matriz 1 montada.	53
Figura 22 - Prensa Hidráulica. (a) Imagem geral e (b) detalhe da matriz durante a prensagem uniaxial com dupla ação de pistão.	53

Figura 23 - Amostras conformadas.	54
Figura 24 - Forno elétrico utilizado na queima das amostras.....	55
Figura 25 – Ciclo Preliminar de Queima 1.....	55
Figura 26 - (a) Amostras à verde, (b) amostras após a queima.	56
Figura 27 - Ciclo de queima escolhido.....	56
Figura 28 - Balança da marca Spencer com precisão de 0,0001g.	57
Figura 29 - Politriz automática da marca ALLIED.	58
Figura 30 - Representação esquemática do método de lixamento utilizado.....	59
Figura 31 - Aparência final de uma das amostras embutidas após a preparação ceramográfica.	59
Figura 32 - (a) Amostras de seção transversal retangular, (b) Disposição das barras de mesma composição na mesa magnética da retificadora.	60
Figura 33 - (a) Retificadora FERDIMAT e (b) Retificação das amostras.....	60
Figura 34 - Corte das amostras em formato de barras para o ensaio de flexão.....	61
Figura 35 - (a) Metalizadora, (b) amostra de alumina durante a metalização.	62
Figura 36 - MEV QUANTA 3D FEG.	62
Figura 37 - Câmara do MEV Dual Beam com uma das amostras metalizada.	63
Figura 38 - Medição dos parâmetros elipsométricos.....	64
Figura 39 – Ensaio de compressão: (a) vista da máquina universal de ensaios utilizada; (b) vista da amostra durante o ensaio.	65
Figura 40 – Equipamento Sonelastic 3.0.....	66
Figura 41 - Ensaio de flexão em 3 pontos.	67
Figura 42 - Aparência da amostra de composição $150 \mu\text{m} < CA < 212 \mu\text{m}$ com 30% em peso de CA após queima.	69
Figura 43 – Representação gráfica dos dados de massa específica à verde e sinterizada.	70
Figura 44 - Retração linear das cerâmicas.....	72
Figura 45 - Difratoograma da amostra de alumina pura.....	73
Figura 46 - Difratoograma da amostra com composição $CA < 65 \mu\text{m}$ com 5 % em peso de CA.	73
Figura 47 – Difratoograma da amostra com composição $CA < 65 \mu\text{m}$ com 15% em peso de CA.	74
Figura 48 - Difratoograma da amostra com composição $CA < 65 \mu\text{m}$ com 30% em peso de CA.	74

Figura 49 - Difratoograma da amostra com composição $65\mu\text{m} < \text{CA} < 150\mu\text{m}$ com 5% em peso de CA.....	75
Figura 50 - Porosidade total de todas as composições.	76
Figura 51 - Intrusão acumulada de mercúrio em função do diâmetro do poro.	76
Figura 52 - Distribuição de tamanho de poros para todas as composições estudadas.	77
Figura 53 - Micrografias representativas das amostras com diferentes proporções de casca de arroz e granulometria. (a) alumina, (b) $\text{CA} < 65\mu\text{m} - 5\%$, (c) $\text{CA} < 65\mu\text{m} - 15\%$ e (d) $65\mu\text{m} < \text{CA} < 150\mu\text{m} - 5\%$	79
Figura 54 - Quantificação por EDS da amostra de alumina pura.	80
Figura 55 – Microestrutura da amostra de alumina.	81
Figura 56 - Superfície de fratura dos corpos de prova metalizada com prata.	82
Figura 57 - Análise microestrutural da superfície de fratura. (a) alumina pura, (b) $\text{CA} < 65\mu\text{m} - 5\%$, (c) $\text{CA} < 65\mu\text{m} - 15\%$ e (d) $65\mu\text{m} < \text{CA} < 150\mu\text{m} - 5\%$ de adição de casca de arroz. ...	82
Figura 58 - Gráfico com os resultados do limite de resistência à compressão.....	84
Figura 59 - Módulo de elasticidade e seus respectivos desvios.	85
Figura 60 - Resultados de módulo de ruptura das composições.....	86
Figura 61 - Difratoogramas das amostras sinterizadas com 2h.	88
Figura 62 - Comparação do limite de resistência à compressão para diferentes tempos de sinterização.	89
Figura 63 - Índice de refração médio medido para o ângulo de 75°	90
Figura 64 - Esquema do índice de refração efetivo de um material poroso.	91
Figura 65 - Coeficiente de extinção das cerâmicas.	91
Figura 66 - Valores medidos dos parâmetros elipsométricos. (a) $\tan(\varphi)$ e (b) $\cos(\Delta)$	92
Figura 67 - Análise da superfície da amostra de alumina com um aumento de 10x. Em (a) Imagem da superfície da amostra e escala de altura em tons de cinza; (b) Topografia com escala de altura em tons de cinza; e (c) Rugosidade ao longo da região central.	93
Figura 68 - Esquema do modelo utilizado.....	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Cerâmicas	21
3.2	Cerâmicas Porosas e Densas	21
3.2.1	Agente Porogênico	22
3.3	Arroz	23
3.3.1	Casca de Arroz	23
3.4	Alumina	25
3.5	Processo de Sinterização	27
3.6	Multitização a partir da Compactação e Sinterização de Pós de Alumina (Al₂O₃) e Sílica (SiO₂)	30
3.6.1	Características Gerais da Mulita	33
3.7	Testes Mecânicos em Cerâmicas	34
3.7.1	Resistência à Compressão	34
3.7.2	Resistência à Flexão – Módulo de Ruptura	35
3.7.3	Módulo de Elasticidade	37
3.8	Determinação da Porosidade	38
3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	40
3.10	Difração de Raios X	41
3.11	Condutividade Térmica de Cerâmicas	42
3.12	Elipsometria	43
3.11.1	Índice de Refração (<i>n</i>) e Coeficiente de Extinção (<i>k</i>)	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Materiais	47
4.2	Metodologia Experimental	48
4.2.1	Preparo da Casca de Arroz	49
4.2.1.1	Lavagem e Secagem da Casca de Arroz	49
4.2.1.2	Moagem da Casca de Arroz	49
4.2.1.3	Classificação Granulométrica	50

4.2.2	Mistura da Casca de Arroz com Alumina Pura	51
4.2.3	Preparação da Matriz	52
4.2.4	Prensagem das Amostras	53
4.2.5	Secagem das Amostras	54
4.2.6	Queima das Amostras	54
4.3	Caracterização das cerâmicas	57
4.3.1	Medição e Pesagem das Amostras	57
4.3.2	Cálculo de Massa Específica	57
4.3.3	Cálculo da Retração Linear	58
4.3.4	Preparação Ceramográfica	58
4.3.5	Retificação e corte das amostras de seção transversal retangular	59
4.3.6	Análise Microestrutural	61
4.3.7	Análise de Fases Cristalinas	63
4.3.8	Porosimetria de Mercúrio	63
4.3.9	Elipsometria	64
4.3.10	Ensaio Mecânicos	65
4.3.10.1	Ensaio de Compressão	65
4.3.10.2	Módulo de Elasticidade	66
4.3.10.3	Ensaio de Flexão (módulo de ruptura)	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Aparência das Amostras Após a Queima	68
5.2	Massa Específica à Verde e Sinterizada	69
5.3	Retração Linear	71
5.4	Análise de Fases Cristalinas	72
5.5	Porosidade	75
5.6	Análise Microestrutural	78
5.6.1	Análise Microestrutural da Superfície Polida	78
5.6.2	Análise Microestrutural da Superfície de Fratura	81
5.7	Ensaio	83
5.7.1	Ensaio de Compressão	83
5.7.2	Módulo de Elasticidade	84
5.7.3	Ensaio de Flexão	86
5.8	Testes Realizados para Amostras Preparadas com Tempo de Sinterização de 2h	87

5.8.1	Análise de Fases Cristalinas das Amostras de Composição CA<65µm com 15% e 30% em Peso de Casca de Arroz Sinterizadas com 2h.....	87
5.8.2	Comparação da Resistência à Compressão das Amostras Sinterizadas com 1h e 2h	88
5.9	Elipsometria.....	89
5.9.1	Índice de Refração.....	90
5.9.2	Coefficiente de Extinção.....	91
5.9.3	Parâmetros Elipsométricos $\tan(\varphi)$ e $\cos(\Delta)$	91
5.9.4	Modelagem Computacional para Amostra de Alumina Pura.....	92
6	CONCLUSÕES.....	95
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas porosas de alumina são amplamente utilizadas na indústria devido as suas propriedades, como elevada refratariedade, resistência ao choque térmico e baixa condutividade térmica. Desta forma, podem ser utilizadas em aplicações tais como suporte de catalisadores, isolantes térmicos, filtros usados em altas temperaturas, trocadores de calor e implantes biomédicos (MOHANTA et al., 2014, HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014).

Para cada aplicação, exige-se cerâmicas com microestruturas definidas que atendam os requisitos especificados. Portanto, dependendo da aplicação cerâmica, estas podem ser produzidas por diferentes rotas de processamento, com isto é possível obter cerâmicas variando-se o tamanho e distribuição dos poros, a porosidade e a conectividade entre os poros (MOHANTA et al., 2014).

A obtenção de cerâmicas porosas ocorre por meio da mistura de agentes porogênicos à matriz cerâmica que durante o processo de sinterização queimam formando os poros. Alguns exemplos de materiais que podem ser usados como agentes porogênicos são os amidos, pós poliméricos, pó de madeira e espumas poliméricas (HE; QU; CHENG, 2016).

O arroz é base alimentar de mais de 50% da população mundial. Segundo a Conab (2018), nos últimos anos o Brasil destaca-se entre os dez principais produtores mundiais.

A produção do arroz ocasiona um problema ambiental devido a grande quantidade de casca gerada, cerca de 23% do peso do grão. Após o processo de beneficiamento, a casca se torna um rejeito agropecuário. As empresas beneficiadoras encontraram algumas alternativas para reaproveitamento da casca dentro da própria usina, por exemplo o calor gerado da sua combustão pode ser utilizado para parboilização dos grãos. Porém, a combustão produz como resíduo a cinza da casca de arroz (CCA) que pode ser utilizada na fabricação de vidros devido ao seu elevado teor de óxido de silício. Além disso, as cinzas podem ser utilizadas na produção de materiais refratários, tijolos, cimentos portland e como agregados em concretos e argamassas (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001). A CCA quando disposta em aterros ou terrenos baldios pode contaminar o solo, tornando-se um risco a saúde da população (MENEZES et al., 2008).

Uma parte da casca “in natura” tem sido utilizada pela construção civil na fabricação de blocos e painéis que substituem os de madeira frequentemente utilizados (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001, SOUZA 2012).

A incorporação da casca de arroz (CA) in natura ou na forma de cinzas é uma alternativa para reduzir o impacto ambiental da disposição inadequada da CA no meio ambiente. Além da minimização do impacto ambiental ainda é possível produzir materiais cerâmicos com bom desempenho e aplicabilidade, como a mulita (SCHMIDT, 2013). A casca de arroz pode ser utilizada ainda como agente formador de poros para produção de cerâmicas porosas (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001).

O presente trabalho tem como objetivo a produção de cerâmicas porosas utilizando como matriz o óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, e a casca de arroz como agente formador de poros, que é rica em sílica e quando em contato com a alumina em elevada temperatura gera mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), um composto cerâmico com alta resistência mecânica e ao choque térmico, alta refratariedade e inércia térmica (MENEZES et al., 2008).

O trabalho está dividido em sete capítulos. Este Capítulo 1, contém a introdução, descreve a natureza do problema de pesquisa, mostrando uma visão geral do tema e a forma como este trabalho foi organizado. O Capítulo 2 apresenta o objetivo geral e objetivos específicos do trabalho. No Capítulo 3 são apresentados os conceitos e todo o embasamento teórico, necessários para o entendimento do trabalho. No Capítulo 4 são detalhados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do projeto de pesquisa. Já no Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão, seguido pelo Capítulo 6, no qual são apresentadas as conclusões do trabalho, e finalmente no Capítulo 7, que apresenta sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um material cerâmico poroso refratário à base de alumina com casca de arroz, com boas propriedades mecânicas e bom desempenho em elevadas temperaturas.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os compactos quanto à massa específica à verde e sinterizada.
- Determinar a retração linear das cerâmicas.
- Medir a porosidade dos compactados por porosimetria de mercúrio.
- Avaliar as fases cristalinas por difração de raios X.
- Mostrar a formação de mulita e poros através da análise microestrutural das amostras.
- Determinar as propriedades mecânicas: resistência à compressão, módulo de ruptura e módulo de elasticidade.
- Obter as propriedades ópticas: índice de refração e coeficiente de extinção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerâmicas

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (2018) as cerâmicas englobam todos os materiais inorgânicos, não metálicos, produzidos através de processo térmico em elevadas temperaturas. São diversos tipos de cerâmicas que podem ser divididas em setores de acordo com fatores como matérias-primas, propriedades e utilização. Dessa forma, em geral é adotada a seguinte classificação:

- cerâmica vermelha;
- materiais de revestimento;
- cerâmica branca;
- materiais refratários;
- isolantes térmicos;
- fritas (vidro moído) e corantes;
- abrasivos;
- vidro, cimento e cal;
- cerâmica de alta tecnologia/cerâmica avançada.

3.2 Cerâmicas Porosas e Densas

Durante o processo de fabricação de cerâmicas densas surgem algumas limitações em decorrência da principal rota de processamento deste material ser o pó, ou seja, durante o processo de conformação ou durante a sinterização podem resultar problemas com formação de fração de poros residual. Essa fração de poros residual pode ser proposital se o objetivo é a obtenção de cerâmicas porosas para aplicação como filtros ou suportes catalíticos (YOSHIMURA et al., 2005). Segundo Mohanta et al. (2014) cerâmicas porosas têm sido utilizadas como sensores de gás, trocadores de íons, nos biomateriais (implantes biomédicos), e em materiais para isolamento térmico.

A porosidade residual em cerâmicas densas resulta numa redução da resistência mecânica do produto final. Dessa forma, cerâmicas porosas geralmente apresentam menor resistência mecânica quando comparadas às cerâmicas densas. Por isso, suas aplicações são diferentes, não podendo ser empregadas como materiais estruturais (RODRIGUES et al., 2004, VASCONCELOS, 1997). As principais propriedades das cerâmicas porosas são baixa

condutividade térmica, baixa densidade, alta área superficial, alta permeabilidade e alta refratariedade (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

3.2.1 Agente Porogênico

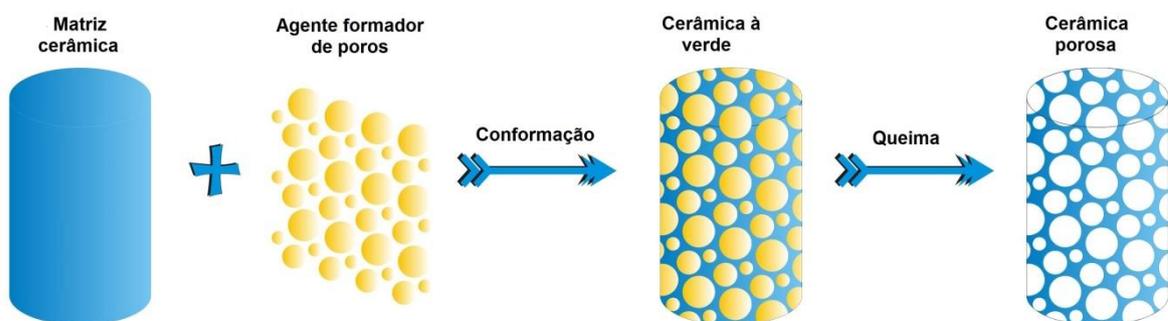
O estudo do efeito da porosidade em materiais cerâmicos vem sendo foco de pesquisa desde 1950. Diversos autores, como (YOSHIMURA et al., 2005), (LIU et al., 2016) e (BOSE et al., 2003) estudaram o efeito da porosidade nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais cerâmicos.

A porosidade de materiais cerâmicos é resultado da rota de processamento destes materiais que é a tecnologia do pó, resultando em uma fração de poros residual involuntária. Esta fração de poros residual é decorrente da limitação do processo de densificação que ocorre durante a sinterização. A obtenção de materiais cerâmicos porosos pode ser proposital, principalmente quando se deseja utilizá-los em aplicações como filtros e suportes catalíticos (YOSHIMURA et al., 2005).

A utilização de agentes porogênicos tem sido umas das principais técnicas utilizadas atualmente para a fabricação de cerâmicas porosas (ŽIVCOVÁ et al, 2008).

Cerâmicas porosas são produzidas pela mistura de agentes porogênicos na matriz cerâmica, que durante a sinterização, queimam formando os poros (MOHANTA et. al, 2014). Alguns exemplos de materiais utilizados como agentes porogênicos são: fios de algodão, trigo, pós poliméricos, pó de madeira, espumas poliméricas e amidos (HE; QU; CHENG, 2016; PRABHAKARAN et al., 2007). A Figura 1 mostra uma representação esquemática da produção de cerâmicas porosas (DELE-AFOLABI et al., 2017).

Figura 1 - Representação esquemática da atuação do agente porogênico.



Fonte: Adaptado de (DELE-AFOLABI et al., 2017).

A casca de arroz possui na sua composição uma fração de matéria orgânica que pode ser utilizada como agente porogênico, ou seja, durante o processo de sinterização ocorre a queima da matéria orgânica formando os poros. Além disso, a casca de arroz possui grande quantidade de sílica que pode reagir com a alumina da matriz formando mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), o que contribui na melhora das propriedades térmicas e mecânicas da cerâmica obtida (MOHANTA et al., 2014).

3.3 Arroz

O arroz é uma das culturas de cereais de origem desconhecida, podendo ter sido originária da Índia ou da China. Por volta de 2800 a.C era conhecida por ser uma planta sagrada do imperador da China (FLANDRIN; MONTANARI, 1998). No Brasil o arroz foi introduzido pela frota de Pedro Álvares Cabral, porém apenas em 1530 foi relatado o seu cultivo em território nacional, primeiramente na capitania de São Vicente. Posteriormente as pequenas lavouras de subsistência se espalharam pelas regiões do litoral principalmente na região Nordeste (PEREIRA, 2002).

Atualmente, o arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo. De acordo com a Conab (2018) existem em torno de vinte espécies, sendo a mais cultivada a *Oryza sativa*. De acordo com o IBGE (2018) a produção de arroz em 2018, no Brasil, foi de 11,7 milhões toneladas.

3.3.1 Casca de Arroz

O arroz passa pelo processo de beneficiamento onde ocorre a retirada da casca e de outras estruturas do grão. Com isso é possível a obtenção de vários tipos de arroz, entre eles o arroz parboilizado, o arroz polido e o arroz integral (CONAB, 2015). Como subproduto do beneficiamento tem-se a casca de arroz, um resíduo agropecuário produzido em larga escala (DELLA; KUHN; HOTZA, 2001).

Como cerca de 23% do peso do arroz corresponde a casca e segundo o IBGE (2018) a quantidade de arroz produzida em 2018 foi de 11,7 milhões de toneladas, então a quantidade de casca de arroz gerada neste ano foi de aproximadamente 2,7 milhões de toneladas.

Uma enorme quantidade de rejeito na forma de cascas é gerada devido ao grande volume de produção de arroz. A casca de arroz quando disposta em aterros origina um grave problema ecológico. A casca demora aproximadamente 5 anos para se decompor e durante

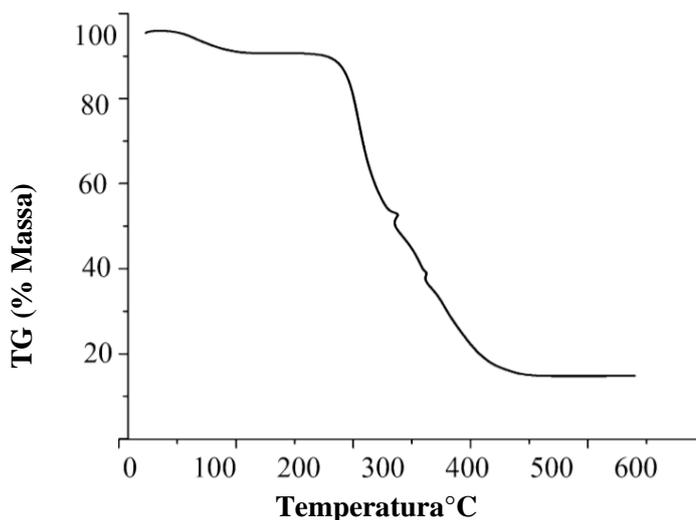
esse processo um grande volume de gás metano (CH_4) é produzido (MAYER; HOFFMAN; RUPPENTAL, 2006).

Em decorrência da sua baixa densidade, ocupando assim um grande volume, o custo de empacotamento das cascas é elevado, com isso a prática mais comum é a queima desse resíduo. Desta forma, surge um novo material, a cinza da casca de arroz, considerada uma fonte rica em sílica. Porém a queima da casca a céu aberto produz uma grande quantidade de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) (MAYER; HOFFMAN; RUPPENTAL, 2006).

Além dos dois destinos mencionados dados a casca de arroz, o poder energético da queima da casca também é utilizado em alguns engenhos de beneficiamento de arroz para a geração de vapor que é utilizado no processo de parboilização do arroz (MAYER; HOFFMAN; RUPPENTAL, 2006).

A Figura 2 mostra a perda de massa da casca de arroz em função da temperatura (TG), realizada por Mohanta (2014). Nesta análise termogravimétrica observa-se que a queima da matéria orgânica da casca de arroz ocorre de maneira gradual até 200°C e em seguida mais lentamente até uma temperatura de aproximadamente 600°C .

Figura 2 - Análise da TG da casca de arroz.



Fonte: Adaptado de (MOHANTA et al., 2014).

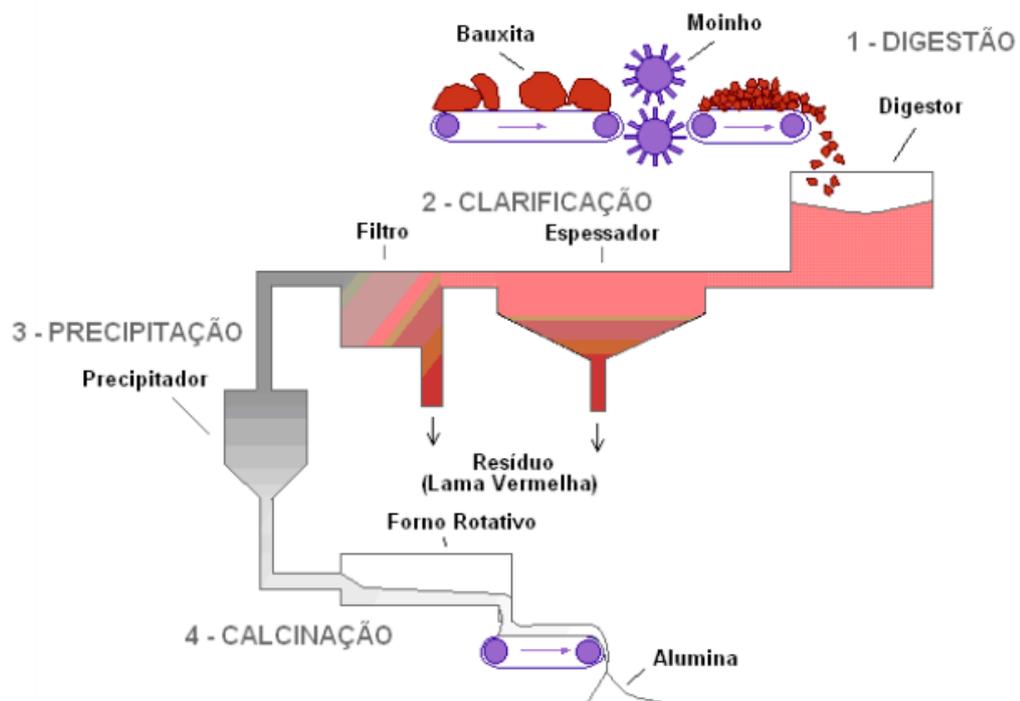
3.4 Alumina

Segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), a bauxita é o minério utilizado para obtenção de alumínio metálico e de outros compostos de alumínio, o principal componente da bauxita é a alumina (Al_2O_3). O minério bauxita é formado em regiões tropicais, subtropicais e mediterrâneo devido à ação de um conjunto de processos mecânicos, biológicos e químicos que causam a desintegração e decomposição das rochas. A reserva de bauxita brasileira está entre as maiores do mundo e, destaca-se a qualidade do minério nacional. O processo Bayer é o mais utilizado para o refino da bauxita e obtenção da alumina.

De acordo com Constantino et. al (2002), a bauxita é um minério heterogêneo composto de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados (diaspório, gipsita e boehmita) e impurezas como sílica, óxido de ferro, óxido de titânio e aluminossilicatos.

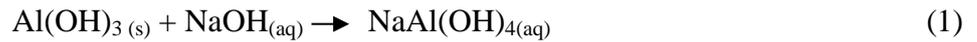
A obtenção da alumina envolve 4 estágios: digestão, clarificação, precipitação e calcinação. A Figura 3, mostra esquematicamente esse processo.

Figura 3 - Esquema do processo Bayer (obtenção de alumina).



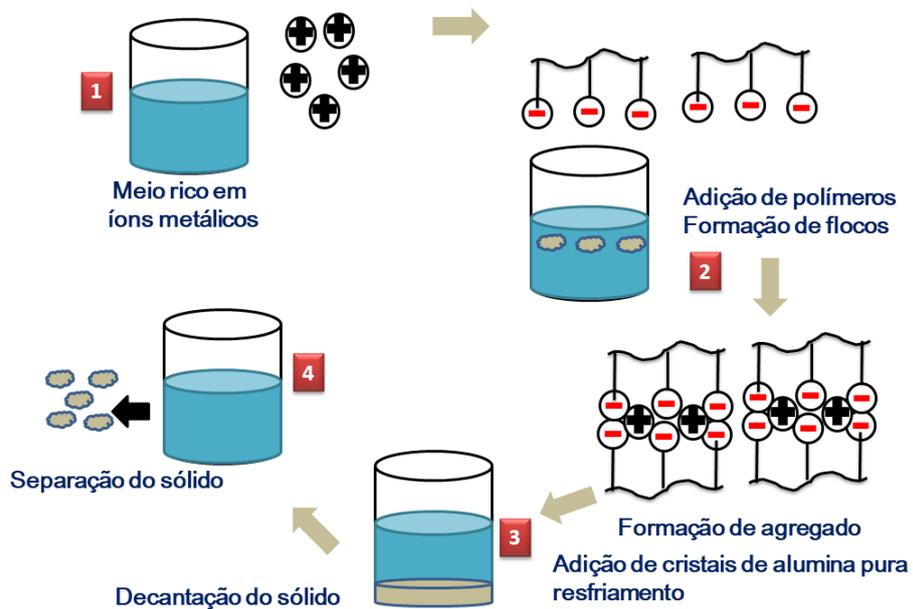
Fonte: (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007)

A primeira etapa é composta pela moagem da bauxita seguida pela digestão com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), sob temperatura e pressão controladas, as quais dependem das propriedades da bauxita. Normalmente as plantas modernas utilizam temperaturas entre 200 e 240°C e pressão em torno de 300 atm. Nesta etapa ocorre a dissolução da maioria das espécies contendo alumínio, formando um licor verde (WAO, 2018), explicitada nas Equações (1) e (2).



Na etapa de clarificação ocorre a separação entre a fase líquida (licor) e a fase sólida (resíduo insolúvel). As técnicas mais utilizadas nesta etapa envolvem o espessamento, mostrado na Figura 4, seguido de filtração.

Figura 4 - Esquema da etapa de espessamento e precipitação.



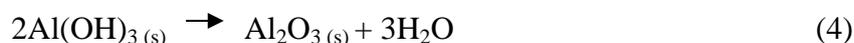
Fonte: Adaptado de (NASCIMENTO, 2017).

Na Figura 4 são representadas as etapas de (1) a (4) utilizadas no espessamento e precipitação, que são explicadas mais detalhadamente a seguir. O espessamento consiste no processo de decantação em que o resíduo procedente da digestão (1) é enviado para unidades denominadas de espessadores, cujo objetivo é adensar o resíduo, ou seja, aumentar seu teor de sólidos, recuperando a maior quantidade possível de NaOH. Durante o espessamento ocorre a adição de polímeros (2) solúveis em água (como amidos, poliacrilatos e copolímeros de poliacrilatos, poliacrilamida e copolímeros de polihidroxamatos) para induzir a floculação das partículas nos espessadores ou também podem ser utilizados processos de separação com membranas poliméricas. A floculação ocorre devido a interação eletrostática dos íons metálicos e do polímero à medida em que ocorre a homogeneização dos dois meios (NASCIMENTO, 2017). Logo após, ocorre a etapa de precipitação (3) que consiste no resfriamento do licor verde e adição de pequena quantidade de cristais de alumina para favorecer a precipitação, processo reverso a digestão (Equação 3) (GÓIS et al., 2003).



A alumina na forma de cristais (4) é enviada para a calcinação e o licor residual contendo hidróxido de sódio e alguma alumina é reenviada para etapa de digestão (IOM3, 2017).

A etapa final do processo Bayer é a calcinação onde ocorre a lavagem da alumina para remoção de qualquer resíduo de licor e em seguida é seca. A alumina é calcinada a 1000°C para desidratar os cristais formando cristais de alumina puro, de cor branca e aspecto arenoso. O processo é descrito pela Equação 4 (WAO, 2003; SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).



De acordo com a Associação Brasileira do alumínio (2017) são necessários 5 a 7 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina, que se convertem em 1 tonelada de alumínio. No ano de 2017 a produção nacional de alumina foi de 11.014,4 mil toneladas, já a de alumínio primário foi de 735,2 mil toneladas.

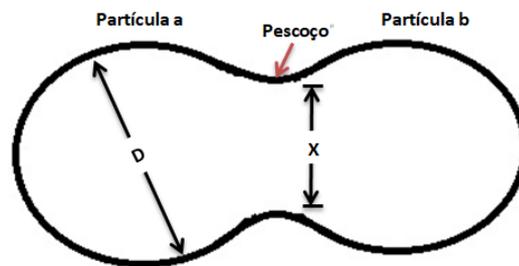
3.5 Processo de Sinterização

Durante o processo de sinterização ocorre a ligação entre as partículas de pó cerâmico estimulado pela alta temperatura. A sinterização é resultado do movimento atômico em alta

temperatura, ou seja, através da difusão ocorre a ligação entre as partículas. Além da temperatura outras variáveis influenciam a taxa de sinterização, tais como: tempo e taxa de aquecimento, densidade à verde, tipo de material, granulometria do pó e atmosfera de sinterização (GERMAN, 1991).

A sinterização é resultado da ligação entre as partículas que ocorre quando aquecidas em alta temperatura. Essa ligação ocorre com o crescimento nos pontos de contato entre as partículas de um pescoço coesivo (GERMAN, 1991). A Figura 5 ilustra a formação do pescoço durante o processo de sinterização.

Figura 5 - Formação do pescoço entre duas partículas. X representa o diâmetro do pescoço e D representa o diâmetro da partícula.



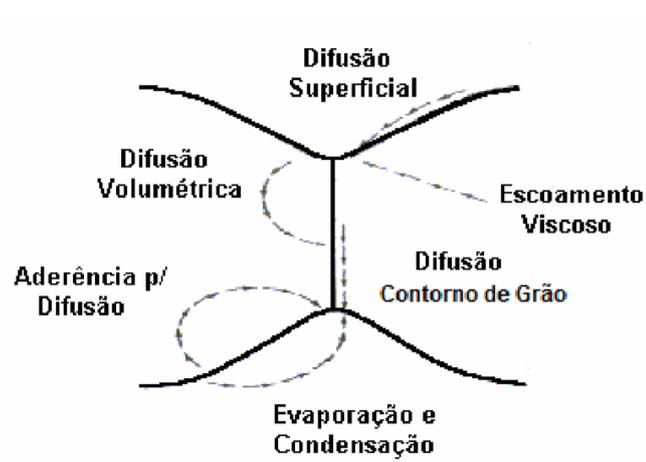
Fonte: Adaptado de (GERMAN, 1991).

O movimento atômico que surge durante o processo de sinterização, influenciado pela alta temperatura, ocorre para eliminar o estado de alta energia de superfície. A energia de superfície por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Desta forma, partículas menores apresentam maior energia e sinterizam mais rápido quando comparadas à partículas maiores (YAN, 1982).

O transporte de massa através do movimento atômico em direção ao pescoço, ocorre para reduzir a energia de superfície. Na Figura 6 é possível observar os possíveis mecanismos de transporte de massa, ou seja, modos conhecidos de movimentos atômicos que podem ocorrer ao longo da sinterização (SILVA; ALVES JUNIOR, 1998; GERMAN,1991).

Durante a sinterização diversos transportes de massa podem ser ativados. Existem algumas diferenças nas consequências entre os processos de transporte em superfície e volume. Enquanto o transporte em volume age densificando o material, o transporte em superfície favorece a ligação entre as partículas sem a densificação (SILVA; ALVES JUNIOR, 1998; GERMAN,1991).

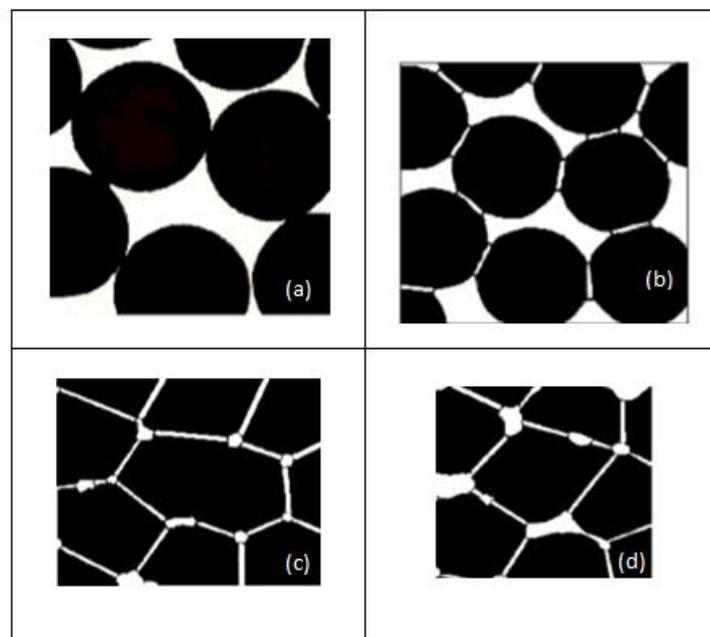
Figura 6 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização.



Fonte: GERMAN, 1991.

A Figura 7 mostra como se desenvolvem os três estágios do processo de sinterização: inicial, intermediário e final.

Figura 7 – Estágios do processo de sinterização. (a) Início das ligações entre as partículas, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.



Fonte: Adaptado de (GERMAN, 1991).

No estágio inicial as ligações se desenvolvem formando contatos e, enquanto a densificação atua, novos contatos vão se formando. No segundo estágio, verifica-se a formação de poros abertos contínuos, no estágio intermediário observa-se uma densificação de 70 a 92% da densidade teórica e, com isso, a taxa de sinterização diminui constantemente. Na última parte do estágio intermediário ocorre o crescimento dos grãos, levando os poros a se tornarem esféricos e isolados. No estágio final da sinterização ocorre o fechamento dos poros esféricos por meio do movimento de difusão de vacâncias para os contornos de grãos (GERMAN, 1991; SILVA; ALVES JUNIOR, 1998).

3.6 Multitização a partir da Compactação e Sinterização de Pós de Alumina (Al_2O_3) e Sílica (SiO_2)

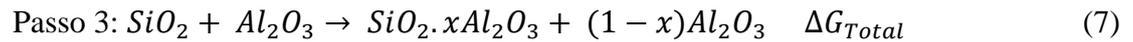
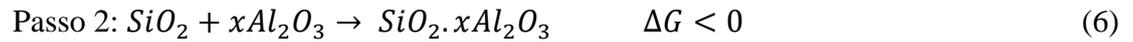
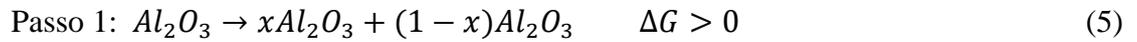
A síntese de mulita a partir da sinterização, é um processo convencional e consiste na mistura de matérias primas, tais como óxidos, hidróxidos, sais e silicatos. A reação de multitização desenvolve-se através de reações sólido-sólido ou pela interdifusão de átomos de alumínio, silício e oxigênio por meio da fase líquida transiente do material da mistura precursora. A temperatura de obtenção de mulita deve ser controlada pelo tamanho de partícula do pó inicial. Para que a multitização ocorra de forma intensiva é necessária uma faixa de temperatura entre 1600°C e 1700°C, porém para reduzir esta temperatura é necessária a utilização de sistemas compostos de sílica e alumina de alta reatividade (SILVA; ALVES JUNIOR, 1998).

A mulita apresenta excelentes propriedades, por exemplo elevada refratariedade, alto módulo de ruptura, boa resistência ao choque térmico e ao ataque químico. Devido a essas propriedades, essa fase cristalina, é frequentemente utilizada em cerâmicas refratárias (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

A formação de mulita se processa por meio de mecanismos de nucleação e crescimento. Devido ao aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Os íons provenientes da alumina predominantemente se difundem para o interior das partículas de sílica gerando um líquido sílico-aluminoso (RISBUD; PASK, 1978; SCHNEIDER; OSAKA; PASK, 1994). Com o aumento gradativo da temperatura, a reação da difusão dos íons de alumínio avança até que as quantidades de íons de alumínio e silício atinjam a proporção estequiométrica da fase. Ao se atingir as quantidades estequiométricas inicia-se a nucleação da mulita acompanhada pelo seu crescimento por difusão e precipitação (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

As condições para o equilíbrio entre fases são governadas pelas leis da termodinâmica. A lei das fases da energia de Gibbs, é um exemplo, de umas dessas leis que representa um critério para o número de fases que irá coexistir dentro de um sistema que se encontra em equilíbrio. A energia de Gibbs busca medir a energia da qual o processo dispõe para realizar trabalho útil (CALLISTER JUNIOR, 2016).

A seguir, observa-se as etapas da reação de formação de mulita utilizando uma mistura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microssílica. A reação ocorre para redução da energia total do sistema (SCHNEIDER; OSAKA; PASK, 1994). Se $\Delta G > 0$ a reação é não espontânea e se $\Delta G < 0$ a reação é espontânea.



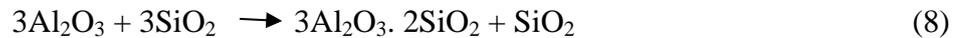
O primeiro passo (Equação 5) consiste na reação de dissolução da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ onde ocorre a difusão dos íons de alumínio da estrutura cristalina do sólido devido ao rompimento das ligações de alumina. Esta reação apesar de não ser energeticamente favorável por causa do ($\Delta G > 0$), ocorre se, para a reação total (passo 3) $\Delta G_{Total} < 0$.

O segundo passo (Equação 6) mostra a reação de formação do líquido sílico-aluminoso, onde a estrutura da sílica combina-se com os íons de alumina produzindo um líquido com composição $SiO_2 \cdot xAl_2O_3$. Ambas reações são altamente dependentes da temperatura e são favorecidas com o aumento da mesma.

No passo 3, (Equação 7) ocorre a reação total somente se o módulo do ΔG do segundo passo for superior ao do passo 1. Dessa forma, o ΔG_{Total} do sistema permanece negativo (SCHNEIDER; OSAKA; PASK, 1994).

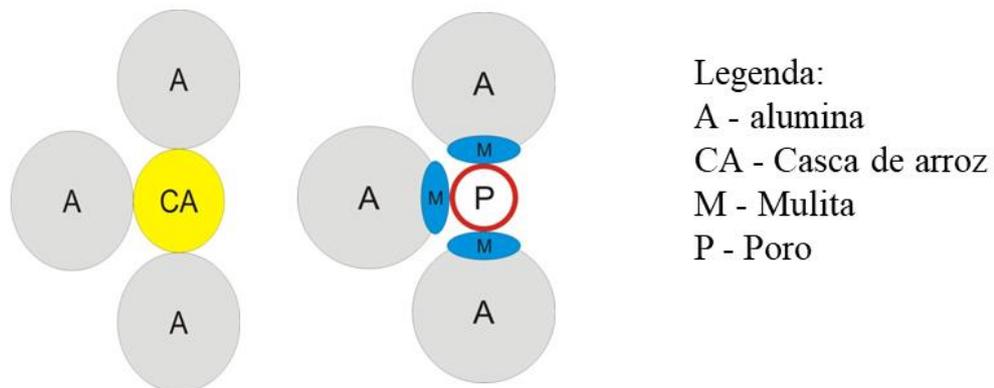
Autores como Lui e Thomas (1994) e Gerotto (2000) mostram que a multização é favorecida com o aquecimento rápido até temperaturas de 1500 a 1600°C. Com temperaturas inferiores não é alcançada a proporção estequiométrica suficiente para a formação da fase mulita. Sendo assim, tanto a dissolução da Al_2O_3 quanto a saturação do líquido não são suficientes para que a quantidade de íons de alumínio seja favorável a obtenção de mulita. Em baixas temperaturas, a obtenção de mulita ocorre em pequenas quantidades e com a formação de cristobalita. Portanto, para produção de mulita em larga escala é necessário a utilização de

temperaturas superiores a 1450°C, temperatura que ocorre a multização, ou seja, é o ponto em que ocorre a mudança de fase segundo reação da Equação 8.



A Figura 8 apresenta uma representação hipotética da reação de multização utilizando como matérias primas a alumina de elevada pureza e como fonte de sílica a casca de arroz. A Figura 8(a) ilustra as partículas de pó de arroz (CA) e alumina (A) antes da queima. A Figura 8(b) ilustra uma possível microestrutura, mostrando que a queima da matéria orgânica presente na casca de arroz gera um poro na estrutura da cerâmica e a sílica proveniente da casca de arroz reage com os grãos de alumina por difusão formando mulita no entorno dos poros, pode haver sílica residual, representada em vermelho que não formou mulita.

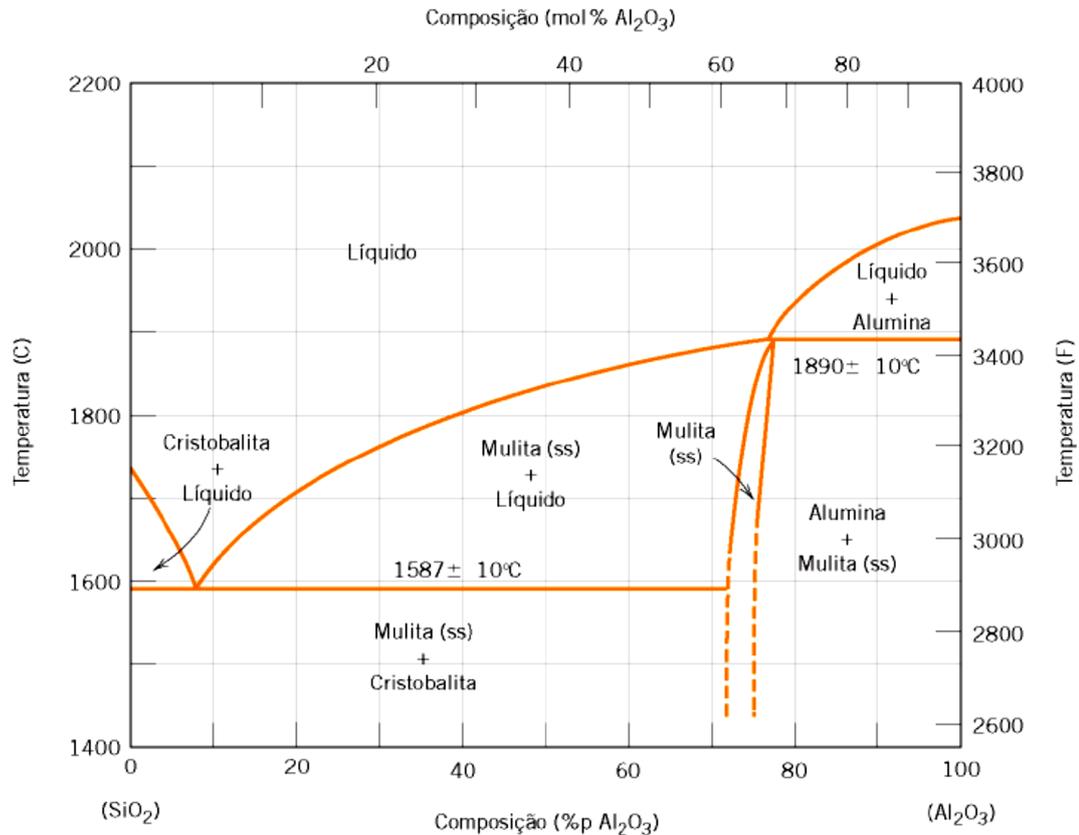
Figura 8 - Representação esquemática do processo de multização in situ utilizando a casca de arroz como fonte de sílica.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 9 mostra o diagrama de fases alumina-sílica. Observa-se que em altas concentrações de sílica existe um ponto eutético a 1587°C (7,7% Al₂O₃). A mulita, composto intermediário, com 72% em peso de alumina se funde a 1828°C.

Figura 9 - Diagrama de fases alumina-sílica.



Fonte: CALLISTER JUNIOR, 2016.

3.6.1 Características Gerais da Mulita

A mulita raramente é encontrada na natureza devido a dificuldade da sua obtenção. Para formar esta fase cristalina necessita-se de elevada temperatura e baixa pressão, sendo possível a ocorrência apenas em lugares onde ocorre o contato de sedimentos ricos em alumina (Al₂O₃) com lavas superquentes (ROSÁRIO, 2013).

É possível a obtenção de mulita em peças cerâmicas refratárias através de dois mecanismos: adição de pó de mulita pré-formado ou obtenção *in situ*. Porém, alguns problemas podem ser observados no primeiro método já que a alta estabilidade química da fase mulita dificulta a sinterização da peça cerâmica, piorando as propriedades do refratário formado (SUNG, 2001).

Por outro lado, a obtenção de mulita *in situ* não apresenta este problema, uma vez que a sinterização e a mulitização ocorrem simultaneamente. Desta forma, a obtenção de mulita *in situ* torna-se uma boa alternativa para obtenção de refratários (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

Dentre as fases cristalinas utilizadas em cerâmicas refratárias, a mulita destaca-se por apresentar excelentes propriedades como alto módulo de ruptura, elevada refratariedade, boa resistência ao choque térmico, boa resistência à erosão e ao ataque químico (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). Além disso, apresenta baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, excelente resistência à fluência e resistência mecânica em alta temperatura (ROSÁRIO, 2013).

A presença da mulita em uma matriz cerâmica pode melhorar as propriedades mecânicas do produto. Como é raro encontrar mulita na sua forma natural e com crescente demanda por esse material devido às suas excelentes propriedades, torna-se cada vez mais interessante a síntese desse material utilizando misturas de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) (CHINELATTO et. al, 2016).

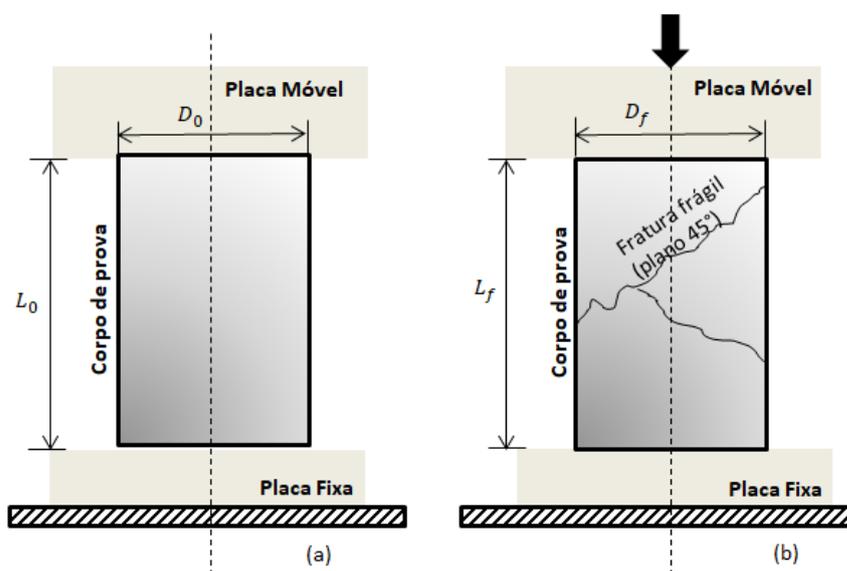
3.7 Testes Mecânicos em Cerâmicas

O estudo das falhas é de grande importância para os materiais cerâmicos. Os ensaios de flexão e compressão são os mais utilizados para se obter a curva tensão-deformação de cerâmicas (CARTER; NORTON, 2007). Os principais resultados para os ensaios são: módulo de ruptura, limite de resistência à compressão e módulo de elasticidade.

3.7.1 Resistência à Compressão

A resistência à compressão é um ensaio bastante utilizado em materiais frágeis, tais como materiais cerâmicos, concretos e madeira. No ensaio de compressão o corpo de prova é submetido a cargas de compressão (Figura 10), onde as relações entre tensão e deformação são similares aquelas obtidas no ensaio de tração. Portanto, a lei de Hooke é aplicável até a tensão de escoamento onde o material comporta-se elasticamente. Após a tensão de escoamento, ocorre a deformação plástica e com o decorrer do aumento da tensão, o corpo é comprimido na direção longitudinal ocorrendo um aumento da seção transversal do corpo de prova até sua fratura (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2013).

Figura 10 – (a) Ilustração do ensaio de compressão em corpos de prova cilíndrico. (b) Resultado da fratura em materiais frágeis.



Fonte: Adaptado de (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2013).

O ensaio de compressão pode ser realizado utilizando uma máquina universal de ensaios. O equipamento é adaptado com duas placas (cabeçotes) lisas e de superfície perpendiculares ao eixo de aplicação de carga. Uma das placas deve ser fixa (placa inferior) e a outra é móvel (placa superior). Normalmente o corpo de prova tem a forma cilíndrica com diâmetro (D_0) e comprimento original (L_0). Para materiais frágeis a fratura ocorre preferencialmente em um plano a 45° do eixo de aplicação da carga e geralmente com pouca deformação do diâmetro (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2013).

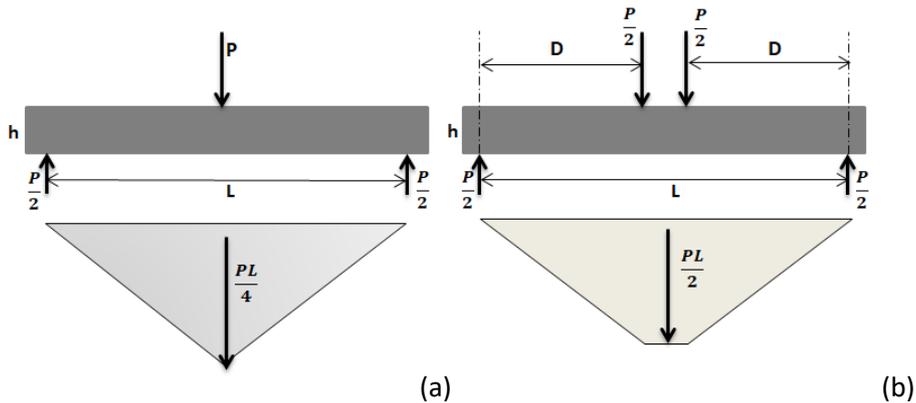
3.7.2 Resistência à Flexão – Módulo de Ruptura

O objetivo do ensaio de flexão é avaliar a resistência de um material quando submetido à uma carga fletora. O ensaio de flexão pode ser realizado de duas maneiras: pelo ensaio de flexão em três pontos ou em quatro pontos. Os corpos de prova podem ser tanto retangulares quanto cilíndricos (CARTER; NORTON, 2007).

A Figura 11 mostra a aplicação de cargas em um corpo de prova sujeito a 3 ou 4 pontos de apoio e seus respectivos diagramas de tensões. Na Figura 11 (a), P é a carga aplicada, $P/2$ é a reação nos apoios e $PL/4$ o momento fletor máximo. Na Figura 11 (b) na

parte superior da barra $P/2$ representa as cargas aplicadas, na parte inferior da barra $P/2$ são as reações nos apoios, D é a distância entre os apoios e o local de aplicação da carga, $PL/2$ é o momento fletor máximo para o caso do ensaio de flexão de 4 pontos de apoio. Em ambas Figuras 11 (a) e (b) a altura do corpo de prova é representada por h .

Figura 11 - Teste de flexão e diagrama momento fletor. (a) três pontos e (b) quatros pontos.



Fonte: Adaptado de (CARTER; NORTON, 2007).

O ensaio de flexão é bastante utilizado para materiais frágeis, como é o caso dos materiais cerâmicos, visto que materiais cerâmicos possuem baixa ductilidade e não permitem ou dificultam a utilização de outros ensaios mecânicos como o de tração. Os principais resultados obtidos com ensaio de flexão são o módulo de ruptura ou o valor da tensão máxima que levará o corpo de prova a fratura total, e o módulo de elasticidade, que representa o coeficiente de elasticidade do corpo de prova (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2013).

Para este estudo foi realizado o ensaio de flexão em 3 pontos com corpos de prova retangulares. Na Figura 11 nota-se que no ensaio de flexão em 3 pontos, uma barra é biapoiada e uma carga é aplicada no centro da distância entre os apoios, ou seja, a amostra sofre um carregamento de compressão na parte superior no centro da amostra e simultaneamente duas reações de tração nos apoios (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2013).

O módulo de ruptura é a tensão máxima atingida na superfície da amostra antes dela romper e pode ser calculado pela Equação 9, seguinte: (CARTER; NORTON, 2007; CINTRA, et al., 2010)

$$\sigma_r = \frac{3PL}{2BW^2} \cdot \frac{\frac{L}{2}-x}{\frac{L}{2}} \quad [\text{MPa}] \quad (9)$$

Em que:

P = força aplicada no momento da fratura (medida em Newtons);

L = distância entre os dois apoios inferiores (em mm);

B = largura do corpo de prova (em mm);

W = altura do corpo de prova (em mm);

x = fator de correção (distância entre a posição onde ocorreu a fratura e o centro da amostra (em mm)).

3.7.3 Módulo de Elasticidade

Os materiais quando submetidos a forças ou cargas em serviço podem sofrer deformações plásticas, fadiga e fraturas. Para evitar que essas falhas ocorram é necessário que as características do material sejam conhecidas, dentre essas características o conhecimento do módulo de elasticidade possui grande importância para se projetar peças e dispositivos. Desta forma, é possível prever falhas e evitá-las devido ao uso excessivo do material (COSSOLINO; PEREIRA, 2010).

O módulo de elasticidade ou módulo de Young, para materiais isotrópicos, ou seja, materiais cujas propriedades não dependem da direção onde são medidas, é dado pela Equação 10. Desta forma, o módulo de elasticidade é uma medida proporcional à rigidez do material quando este é submetido a uma tensão de compressão ou tração (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2013).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [\text{Pa}] \quad (10)$$

Em que:

E = Módulo Elasticidade ou módulo de Young;

σ = Tensão aplicada [Pa];

ε = Deformação elástica longitudinal do corpo de prova [adimensional].

O método utilizado neste trabalho para determinação do módulo de elasticidade das cerâmicas produzidas foi o método por ultrassom, conhecido por pulso-eco. Este método

consiste em emitir ondas ultra-sônicas de alta frequência, superiores a 20 KHz (inaudíveis para os seres humanos) e captar o seu eco. O pulso-eco funciona da seguinte forma: um pulso ultrasônico é emitido por um transdutor eletro-acústico e quando se depara com uma superfície refletora parte ou toda a sua energia é refletida, retornando ao transdutor. A partir disto calcula-se a velocidade do som para percorrer esta distância no material e em sequência é possível obter o módulo de Young (COSSOLINO; PEREIRA, 2010). De acordo a Norma ASTM C597, o cálculo da velocidade do pulso é dado pela Equação 11:

$$V = \frac{L}{t} \quad (11)$$

Em que L é a distância entre os transdutores e t é o tempo que o pulso demora para percorrer o espaço entre eles. A velocidade do pulso também pode ser descrita pela Equação 12. Em que ρ é a densidade do material, μ é a razão de Poisson, V é a velocidade do pulso e E é o módulo de elasticidade.

$$V = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad (12)$$

Reescrevendo a Equação 12 tem-se o valor do módulo de elasticidade do material, Equação 13:

$$E = \frac{V^2 \rho (1+\mu)(1-2\mu)}{(1-\mu)} \quad (13)$$

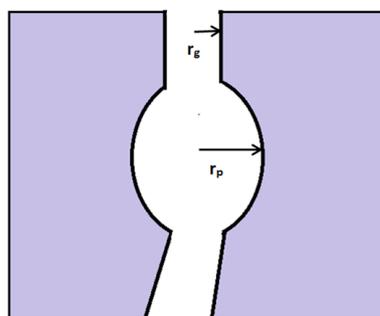
3.8 Determinação da Porosidade

O método mais utilizado na ciência dos materiais para determinação experimental da porosidade é a porosimetria por intrusão de mercúrio. Esta técnica é baseada na lei da capilaridade que consiste na penetração de um líquido que não molha a superfície dentro de regiões porosas. Este método permite a identificação da distribuição de tamanhos de poros, tanto na escala micrométrica (máximo de 360 μm para pressões mínimas de 0,5 psi e 180 μm para pressão de 1 psi) quanto na escala nanométrica (mínimo de 3 nm com pressão máxima de 60.000 psi). A porosimetria de mercúrio é utilizada para determinação da distribuição de volume dos poros acessíveis ao mercúrio através das gargantas de poros (VERGÉS et. al,

2011; ANOVITZ; COLE, 2015). Na Figura 12 observa-se uma representação esquemática de uma cavidade poro com garganta.

A configuração vista na Figura 12 é bastante frequente na geometria de corpos porosos, composta por r_p que representa o raio de uma cavidade e r_g que representa o raio da garganta (estreitamento), onde $r_g < r_p$. A cavidade apenas será preenchida para uma pressão correspondente ao raio da garganta. Dessa forma, num ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, o volume do fluido penetrado será equivalente ao poro de raio (r_g), o que acarreta uma subestimação do volume dos poros, uma vez que os poros maiores de raio (r_p) não são medidos. A grande dificuldade na interpretação dos resultados dos ensaios de porosimetria por injeção de mercúrio ocorre por causa deste fato (FERNANDES, 1994; KAUFMANN et al., 2009). Além disso, outra desvantagem do ensaio de porosimetria de mercúrio é que apenas os poros interconectados com o exterior são preenchidos, ou seja, poros internos (fechados) são desconsiderados na análise (CARTER; NORTON, 2007).

Figura 12 - Configuração típica cavidade poro com garganta. Onde r_p representa o raio de uma cavidade e r_g representa o raio da garganta (estreitamento).



Fonte: Modificado de (FERNANDES, 1990).

O mercúrio não penetra espontaneamente nos poros por ação capilar e não molha a maioria das superfícies. Sendo assim, é necessário que o mercúrio seja forçado a entrar nos poros pela ação de uma força externa. Quanto maior o tamanho dos poros menor a pressão requerida para preenchê-los e quanto menor o tamanho dos poros maior é a pressão requerida para forçar o mercúrio a penetrar nos poros menores. Portanto, o tamanho dos poros e a pressão requerida são grandezas inversamente proporcionais e o mercúrio só pode acessar poros interconectados. A análise do volume dos poros é limitada a pressão máxima obtida do equipamento, que geralmente é de 60.000 psi (ANOVITZ; COLE, 2015).

A Equação 14, conhecida como Equação Washburn, mostra a relação entre a porosidade e o diâmetro dos poros (CARTER; NORTON, 2007).

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P} \quad (14)$$

Em que:

D = diâmetro da garganta do poro (nm);

γ = tensão superficial do mercúrio (dyne/cm);

θ = ângulo de contato do mercúrio com a amostra (rad);

P = pressão aplicada em (MPa).

Por meio de um software são gerados os resultados automaticamente da distribuição do tamanho (diâmetro dos poros), a média, mediana e moda do diâmetro dos poros, a massa específica, o volume intrudado de mercúrio, entre outros resultados são disponibilizados no relatório.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a identificação do tamanho e da forma dos grãos, eventuais fases e estrutura dos poros. Esta técnica pode se tornar mais eficiente aumentando o número de acessórios disponíveis no microscópio. Para tal análise, a superfície da amostra deve ser condutora de eletricidade, logo, no caso de materiais não condutores, deve ser aplicado uma película muito fina de um material condutor, como ouro ou carbono. Esse processo é chamado de metalização e possibilita a condução de corrente elétrica sobre a superfície da amostra não condutora. A técnica de análise microestrutural por meio do MEV permite ampliações nominais com alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução (CLARKE; EBERHARDT, 2002, CALLISTER JUNIOR, 2016, SKOOG et al., 2002).

No microscópio eletrônico de varredura, a superfície analisada é irradiada com um feixe de elétrons. A partir da interação do feixe de elétrons com a amostra ocorre a produção de uma série de radiações, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X e fótons. Estas partículas são captadas e com isto é possível determinar as características das amostras, como por exemplo a composição, topografia da superfície e cristalografia (DUARTE et al., 2003).

As partículas de maior interesse na microscopia eletrônica de varredura para a obtenção da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. O feixe de elétrons varre a amostra e, de acordo com as variações da superfície, os sinais também vão sofrendo modificações. A imagem de topografia da superfície da amostra é obtida a partir dos elétrons secundários e são estes os responsáveis pelo alcance de imagens de alta resolução, enquanto os elétrons retroespalhados viabilizam a obtenção da característica de variação de composição (DUARTE et al., 2003).

3.10 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é uma das mais indicadas na determinação das fases cristalinas presentes em cerâmicas. Esta técnica tem como vantagens a rapidez e simplicidade do método, a confiabilidade dos resultados, uma vez que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina. Além disso, é possível a análise quantitativa das fases de materiais compostos por uma mistura (ALBERS et al., 2002).

A difração de raios X fundamenta-se no fato de que os sólidos (cristais) têm planos regulares próximos e que o comprimento de onda dos raios X é comparável com a distância interplanar. Quando o feixe de raios X incide sobre um material sólido, satisfazendo a condição citada, ocorre a difração. Os feixes de raios X, difratados pela rede cristalina, podem sofrer a interferência tanto construtiva quanto destrutiva. Quando a diferença de caminhos percorridos pelos raios X, que incidem em diferentes planos, for um número inteiro de comprimentos de onda, os raios difratados estarão em fase e haverá interferência construtiva, evidenciado por picos de intensidade no difratograma. Esse fenômeno obedece a Lei de Bragg e ocorre somente para um ângulo de incidência bem determinado (SKOOG et al., 2002).

De acordo com a Lei de Bragg, para que ocorram interferências construtivas do feixe de raios X no ângulo θ , a seguinte condição (Equação 15) deve ser obedecida (SKOOG et al., 2002).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15)$$

Em que:

n é um número inteiro;

λ é o comprimento de onda da radiação;

d é a distância interplanar;

θ é o ângulo de incidência.

Desde 1925, a análise quantitativa de raios X tem sido utilizada para identificar e quantificar a fase de mulita em cerâmicas sinterizadas. Esse método é empregado para análises de fases químicas similares e é uma das poucas técnicas que identifica e quantifica polimorfos cristalinos. A análise de difração quantitativa fundamenta-se no fato que cada material cristalino na amostra tem um único padrão de difração e que a intensidade dos picos no padrão varia segundo a sua concentração na amostra (GOEHNER et al., 1991).

3.11 Condutividade Térmica de Cerâmicas

A eficiência de um isolante termo-cerâmico é definida pela condutividade térmica do material. De acordo com Vivaldi et al. (2014) a condutividade térmica de cerâmicas porosas é função da microestrutura da porção sólida do material e da sua composição.

Os materiais cerâmicos quando comparados com os metais, possuem baixa condutividade térmica, e quando comparados aos polímeros, possuem alta estabilidade térmica. Por estes dois motivos os materiais cerâmicos são os únicos materiais que operam acima de 150 °C e que apresentam as maiores eficiências de isolamento (VIVALDINI et al., 2014).

A introdução de poros, presença de macro e microtrincas podem reduzir a condução de um material em temperaturas superiores a 1000°C. Os poros possuem gás de baixa condutividade, como por exemplo CO₂ e CO gerados durante a queima e que ficam aprisionados nos poros fechados do material, portanto contribuem para a redução da condução de calor através do material. De uma forma geral, descontinuidades da matriz sólida favorecem a redução da condutividade térmica. Além disso, a condutividade térmica também é influenciada pelo contato entre as partículas sólidas. Por exemplo, para um corpo sinterizado (denso) e de um arranjo aglomerado de partículas a condutividade térmica tende a ser distinta, sendo menor entre as partículas aglomeradas do que em um corpo sinterizado (LITOVSKY; SHAPIRO; SHAVIT, 1996).

Materiais cerâmicos possuem dois tipos de porosidade: aberta e fechada. A porosidade fechada se encontra no interior do material e os poros fechados não possuem conexões com outros poros, já na porosidade aberta os poros são interconectados e possuem contato com a superfície externa do material. Ambas porosidades influenciam nas aplicações do material, por exemplo, materiais com porosidade aberta são empregados na fabricação de filtros e os

materiais com porosidade fechada são utilizados como isolantes térmicos (SCHULLER; BIANCHI; AGUIAR, 2008).

Segundo Vivaldi et al. (2014) grande parte dos isolantes térmicos encontrados no mercado atualmente são composições de alumina e sílica. A Tabela 1 mostra os valores típicos de condutividade térmica de isolantes cerâmicos conforme a sua geometria e parâmetros da microestrutura na faixa de temperaturas entre 800°C e 1200°C.

Tabela 1- Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais.

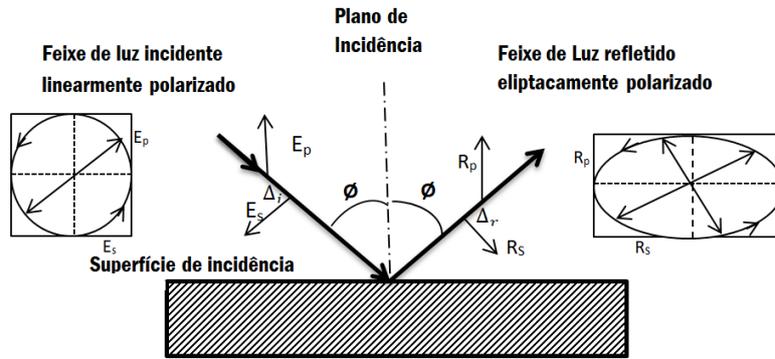
Tipo de Material	Faixa de Porosidade (%)	Faixa de Tamanho de Poros	Condutividade Térmica (W/m.k)
Tijolos	50 - 85	Centenas de microns até milímetros	0,2 - 1,5
Mantas Cerâmicas Fibrosas	85- 98	Diâmetro da fibra: 5 até 30µm	0,08 – 0,4
Microporosos	<90	<0,1µm	<0,1

Fonte: (VIVALDI et. al, 2014).

3.12 Elipsometria

A elipsometria é um método não destrutivo utilizado para determinar as propriedades ópticas dos substratos e filmes finos, como o índice de refração e coeficiente de extinção. Estas propriedades podem ser determinadas a partir da mudança no estado de polarização da luz resultante da reflexão na superfície da amostra (FUJIWARA, 2003). A Figura 13 ilustra a mudança do estado de polarização da luz ao incidir numa superfície refletora. Onde E_p e E_s são as componentes do vetor campo elétrico incidente e R_p e R_s são as componentes do vetor campo elétrico refletido.

Figura 13 - Esquema da mudança de polarização ao incidir numa superfície refletora.



Fonte: Adaptado de (FUJIWARA, 2003).

A elipsometria é uma técnica indireta para obtenção das constantes ópticas do material em análise. O elipsômetro é capaz de medir os valores de $\tan\varphi$ e $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda e a partir destes resultados é possível obter as propriedades ópticas do material. Além disso, utilizando modelos computacionais é possível obter os resultados da espessura de filmes finos e de propriedades dielétricas (GARCIA, 2016).

A Equação 16 representa a equação fundamental da elipsometria. Onde ρ é o coeficiente de reflexão normalizado, $\tan\varphi$ é a razão entre as frações refletida e incidente das amplitudes das componentes do vetor campo elétrico paralela e perpendicular ao plano de incidência e Δ é a diferença de fase entre os sinais incidente e refletido (GARCIA, 2016).

$$\rho = \tan\varphi e^{i\Delta} \quad (16)$$

3.11.1 Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k)

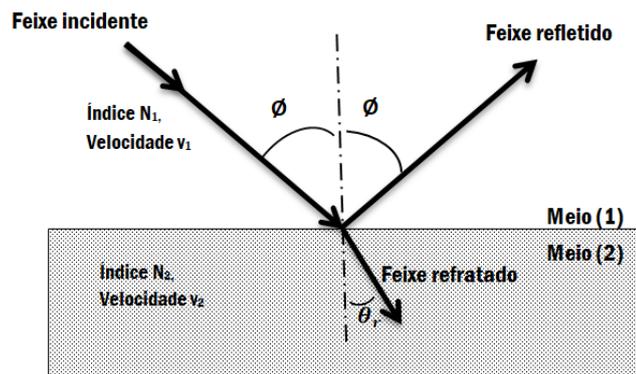
O índice de refração de um material pode ser expresso pela razão entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio material, v , conforme Equação 17.

$$n = c/v \quad (17)$$

De acordo com a Figura 14 quando um feixe incide sobre a interface entre os meios material 1 e 2, parte do seu feixe é refletido, parte é refratado e parte pode ser absorvido. Este fenômeno ocorre devido a uma descontinuidade entre os meios, causada pela diferença entre

as estruturas atômicas de cada meio. (TOMPKINS, 1993). O fenômeno de refração pode ser observado na Figura 14, onde θ_i representa o ângulo de incidência do feixe e θ_r representa o ângulo de refração (desvio da trajetória do feixe) que ocorre devido a mudança da velocidade de propagação da luz de V_1 para V_2 .

Figura 14 - Comportamento de um feixe de luz ao incidir na interface entre dois meios.



Fonte: Adaptado de (TOMPKINS, 1993).

Pode-se ainda expressar o índice de refração na sua forma complexa (N), através da Equação 18:

$$N = n + ik \quad (18)$$

Onde k representa a parte imaginária e n a parte real. O coeficiente de extinção k está relacionado com a quantidade de luz que é absorvida ao passar por determinado meio material (TOMPKINS, 1993). Para materiais isolantes (dielétricos) ideais, não há absorção de luz e, portanto, $k = 0$ e apenas n é avaliado.

Pode-se ainda relacionar o coeficiente de extinção com a propriedade do coeficiente de absorção α , segundo Equação 19. Em que λ é o comprimento de onda da luz (FUJIWARA, 2003).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (19)$$

O índice de refração complexo deduzido das equações de Maxwell pode ser escrito da seguinte forma, Equação 20. Em que ε é a constante dielétrica complexa do material (FUJIWARA, 2003).

$$N^2 = \varepsilon \quad (20)$$

A constante dielétrica complexa é dada pela Equação 21, onde ε_1 representa a parte real da permissividade que está relacionada com a capacidade do material de armazenar energia e a componente imaginária ε_2 representa a energia dissipada pelo movimento molecular na presença de um campo elétrico (NUCCI, 2005).

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (21)$$

Os termos ε_1 e ε_2 podem ser descritos em função do valor do índice de refração n e coeficiente de extinção k , tem-se Equações 22 e 23 (NUCCI, 2005):

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (22)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (23)$$

Rearranjando os termos obtém-se os de valores n e k , segundo as Equações 24 e 25:

$$n = \left\{ \left[\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (24)$$

$$k = \left\{ \left[-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (25)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As matérias primas utilizadas foram: alumina calcinada, fabricada pela empresa BaikaloX, com pureza de 99,9% e tamanho de partícula 0,5 μm ; e casca de arroz *in natura* cedida pela Cooperativa dos Produtores de Arroz do Vale do Paraíba (COOPAVALPA).

A Tabela 2 mostra uma análise prévia da casca de arroz, cedida pela COOPAVALPA, realizada por fluorescência de raios X no Departamento de Engenharia de materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo.

Tabela 2 - Análise química da casca de arroz.

Casca de arroz	
Composto	Concentração %
Na ₂ O	0,03
MgO	0,11
Al ₂ O ₃	0,48
SiO ₂	17,58
P ₂ O ₅	0,13
SO ₃	0,01
K ₂ O	0,25
CaO	0,27
TiO ₂	0,03
MnO	0,04
Fe ₂ O ₃	0,3
ZnO	0,16
ZrO ₂	0,01
PF	80,61

Fonte: Arquivo Pessoal.

A amostra foi preparada por fusão, após perda ao fogo (1000°C por 1h). Observa-se que 80% é matéria orgânica, que ao ser queimada forma poros em matrizes cerâmicas. Do total de matéria inorgânica, aproximadamente 90% é de sílica. A amostra possui pouco Na₂O

(óxido de sódio), o que é bom, já que uma proporção maior favoreceria a formação de fase líquida. A sílica presente na casca de arroz reage com a alumina da matriz, formando mulita.

Para algumas composições foram realizados testes utilizando solução de sacarose 80% (m/m) para auxiliar no processo de queima da casca de arroz.

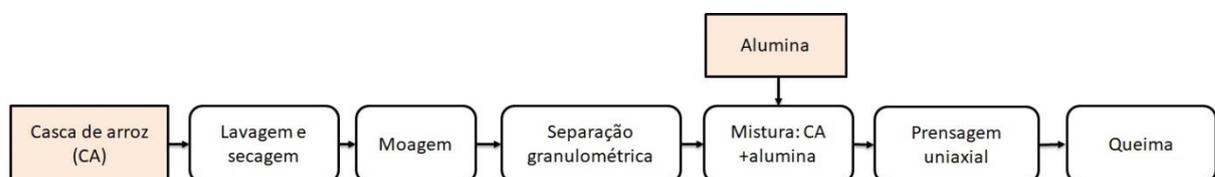
De acordo com Mohanta et. al (2014), a sacarose possui dupla podendo ser utilizada como ligante e formadora de poros no processo de fabricação de cerâmicas porosas. Outras vantagens da sacarose incluem a solubilidade em solvente aquoso em temperatura ambiente, baixa viscosidade da solução resultante, reproductibilidade e consistência de solução ligante. Além disso a sacarose é barata e é possível de encontrá-la no mercado com especificações controladas.

A combinação da casca de arroz com a sacarose para a produção de cerâmicas porosas, faz com que o processo seja simples e viável economicamente. A sacarose vem sendo utilizada na fabricação de cerâmicas como ligante e modificador da reologia (MOHANTA et al., 2014; PRADHAN; BHARGAVA, 2005).

4.2 Metodologia Experimental

A Figura 15 mostra o fluxograma do procedimento experimental até a queima. A etapa de síntese consiste no processamento do material, ou seja, compreende desde a obtenção da matéria-prima até a queima das amostras.

Figura 15 - Fluxograma do Procedimento Experimental até a queima. Em destaque os insumos.



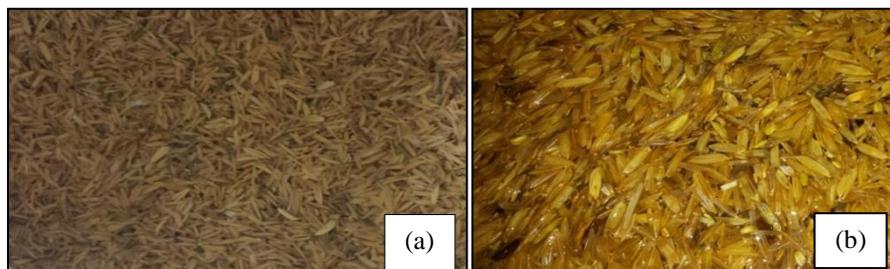
Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.1 Preparo da Casca de Arroz

4.2.1.1 Lavagem e Secagem da Casca de Arroz

A casca de arroz recebida pela COOPAVALPA foi primeiramente lavada abundantemente em água corrente e em seguida lavada com água destilada para remoção das impurezas como areia, argila e poeira aderida na superfície. Em seguida, a casca foi seca numa estufa a temperatura de 120°C até massa constante, ou seja, até que toda a água fosse retirada. A Figura 16 (a) mostra a casca de arroz como ela foi recebida da cooperativa e a Figura 16 (b) mostra a casca de arroz seca após lavagem.

Figura 16 - Casca de arroz: (a) como recebida da COOPAVALPA; (b) após processo de lavagem e secagem.

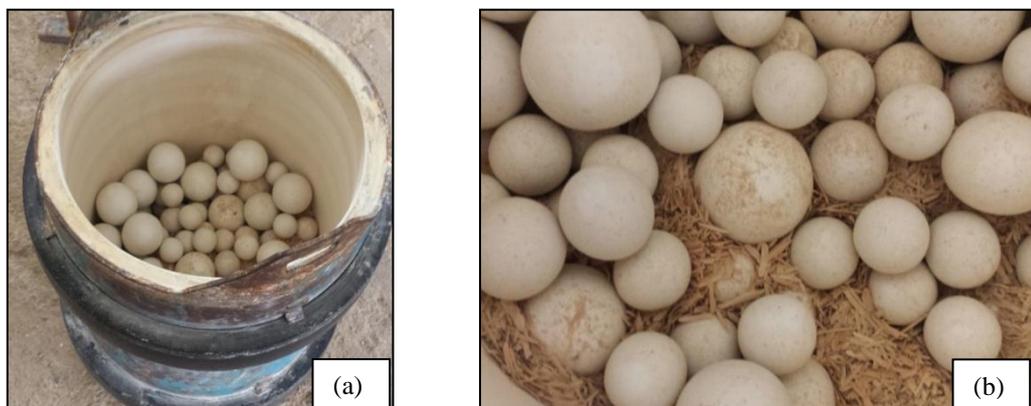


Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.1.2 Moagem da Casca de Arroz

A casca de arroz foi moída em um moinho de bolas de alumina por 2 h. A rotação do jarro do moinho promove a sucessiva colisão das esferas de alumina. Com isso, ocorre a trituração da casca, reduzindo-a em partículas menores. A Figura 17 mostra o moinho com as esferas moedoras e a casca de arroz.

Figura 17 – (a) Moinho com os corpos moedores e a casca de arroz; (b) detalhe dos corpos moedores.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.1.3 Classificação Granulométrica

O peneiramento foi realizado utilizando um conjunto de três peneiras (212 μm , 150 μm e 65 μm). Dessa forma, foi possível obter três faixas granulométricas para a casca de arroz (CA):

- CA < 65 μm ;
- 65 μm < CA < 150 μm ;
- 150 μm < CA < 212 μm .

A Figura 18 mostra as peneiras granulométricas com tela de tecido metálico, com o fundo e a tampa, montadas sobre a mesa vibratória.

Figura 18 – Mesa vibratória com as peneiras, fundo e tampa utilizados na separação granulométrica.



Fonte: Arquivo Pessoal.

As peneiras foram encaixadas uma sobre a outra. Primeiramente colocou-se o fundo no dispositivo, em seguida a peneira de menor malha até a de maior malha e por fim a tampa. A casca moída foi colocada sobre a peneira de maior malha e conforme a agitação foi ativada, ocorreu a separação das partículas de acordo com o tamanho do pó. A separação granulométrica foi realizada de acordo a norma NBR 7181.

Com as faixas granulométricas devidamente separadas, estas foram armazenadas em potes de vidro como mostra a Figura 19.

Figura 19 - Armazenamento da Casca de Arroz.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.2 Mistura da Casca de Arroz com Alumina Pura

Com a casca de arroz moída e devidamente separada em faixas granulométricas, a etapa seguinte foi a mistura nas proporções de 5%, 15% e 30% em peso de casca de arroz com a alumina pura. Inicialmente utilizou-se a balança de precisão para pesar a quantidade de alumina pura e de casca de arroz a ser utilizada na preparação das amostras. Em seguida foram misturados manualmente, em um béquer, utilizando uma espátula até a completa homogeneização da mistura. A mistura dos pós foi feita individualmente para cada amostra. A Tabela 3 mostra as composições consideradas nesse trabalho.

Além das composições mostradas na Tabela 3, foram preparadas amostras de alumina pura para comparação dos resultados.

Tabela 3 - Composição das amostras.

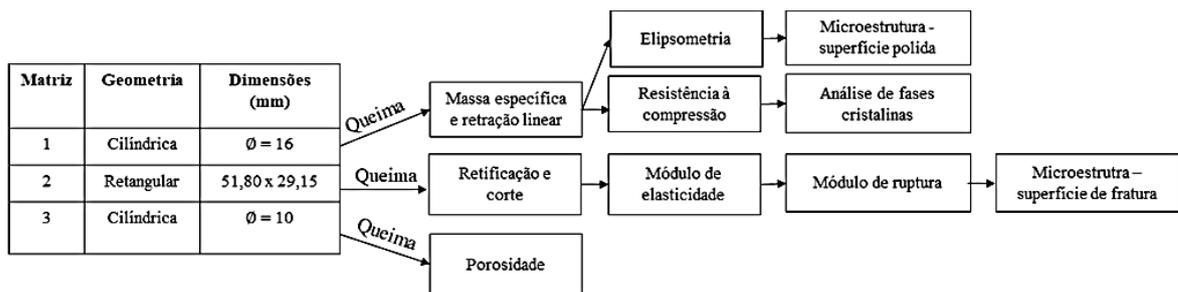
Granulometria da casca de arroz	Porcentagem em peso de casca de arroz
CA <65 µm	5%
	15%
	30%
65 µm > CA >150 µm	5%
	15%
	30%
150 µm > CA >212 µm	5%
	15%
	30%

Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.3 Preparação da Matriz

Foram escolhidos 3 tipos de matriz, pois cada ensaio necessita de uma geometria de corpo de prova. A Figura 20 mostra as especificações de tamanho das matrizes e suas finalidades.

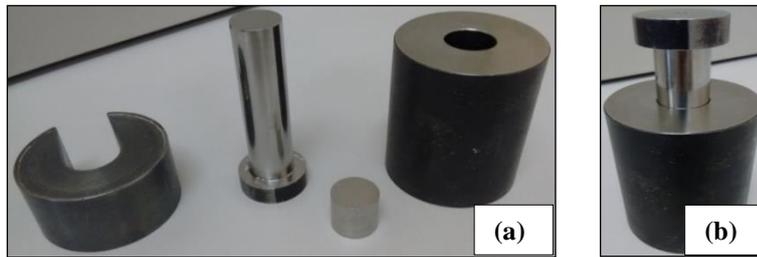
Figura 20 - Matrizes e suas finalidades.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Para montagem da matriz, a mesma deve estar totalmente limpa e lubrificada para redução do atrito entre as peças e desgaste. Logo após a lubrificação com estearina foi realizado o preenchimento da cavidade da matriz com a mistura e colocada a tampa superior. A Figura 21 mostra as peças da matriz 1 e a mesma montada.

Figura 21 - (a) Peças da Matriz 1 e (b) Matriz 1 montada.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.4 Prensagem das Amostras

As amostras foram conformadas nas matrizes 1, 2 e 3 em uma prensa hidráulica uniaxial com dupla ação de pistões. Para cada tipo de matriz foi utilizada uma carga máxima como mostrado na Tabela 4. Para todas as amostras a carga final foi mantida por um tempo de 50 segundos para que estas apresentassem resistência ao manuseio antes da queima. A pressão utilizada na prensagem de todas as amostras foi de 40MPa.

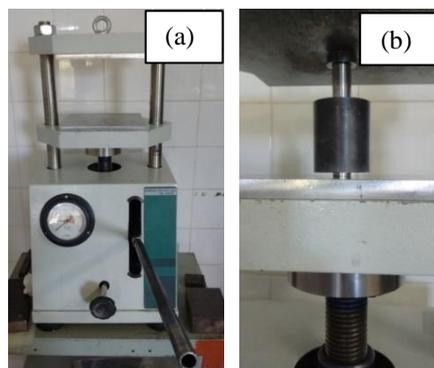
A Figura 22 mostra a prensa hidráulica utilizada e a dupla ação dos pistões. Na dupla ação ambos os pistões de cima e de baixo realizam pressão sobre a massa.

Tabela 4 - Cargas utilizadas na prensagem.

Matriz	Carga (ton)
1	2
2	6
3	0,7

Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 22 - Prensa Hidráulica. (a) Imagem geral e (b) detalhe da matriz durante a prensagem uniaxial com dupla ação de pistão.

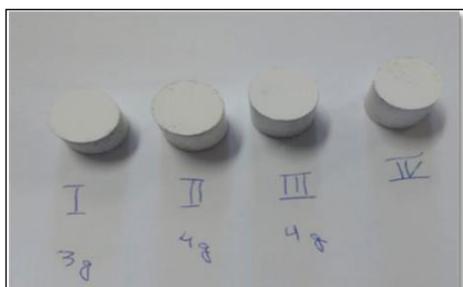


Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.5 Secagem das Amostras

As amostras compactadas com concentração da solução de sacarose 80 % (m/m) foram secas a 120°C por um período de 24h, em estufa. As amostras sem adição de solução de sacarose não necessitam passar por esta etapa de secagem. Na Figura 23 observa-se algumas das amostras à verde.

Figura 23 - Amostras conformadas.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.6 Queima das Amostras

A etapa de sinterização das amostras foi realizada utilizando um forno elétrico resistivo tipo box modelo F1650 - MAITEC, que suporta temperaturas de até 1650°C, disponível na Escola de Engenharia de Lorena, São Paulo, conforme mostra a Figura 24.

O processo de queima consiste na etapa onde ocorre a queima da casca de arroz e a sinterização. Foram realizados alguns testes preliminares para determinar o ciclo de queima mais adequado, uma vez que a queima da matéria orgânica presente na casca de arroz ocorre gradualmente até 200°C e mais lentamente até aproximadamente 600°C (MOHANTA et. al. 2014).

Figura 24 - Forno elétrico utilizado na queima das amostras.

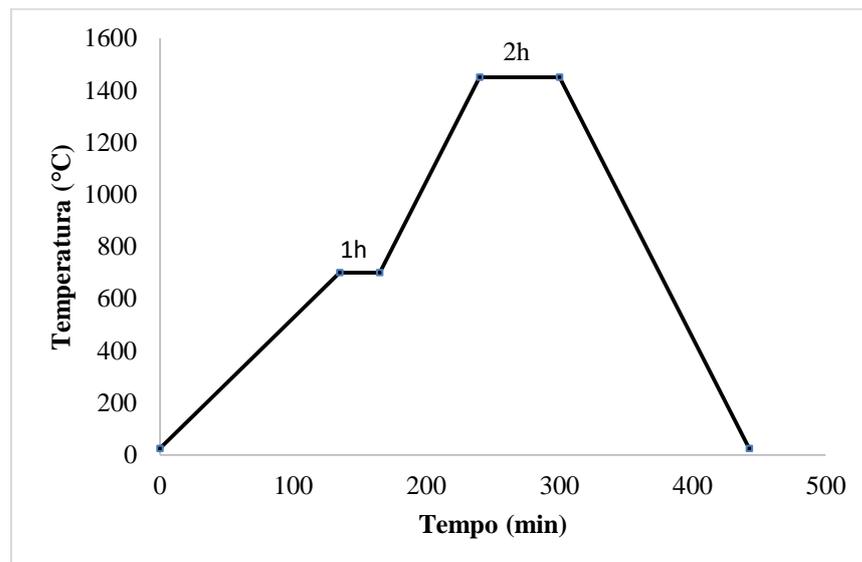


Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 25 mostra o ciclo preliminar de queima 1. Em 1450°C ocorre a multização, ou seja, é o ponto em que ocorre a mudança de fase segundo a reação mostrada na Equação 8.

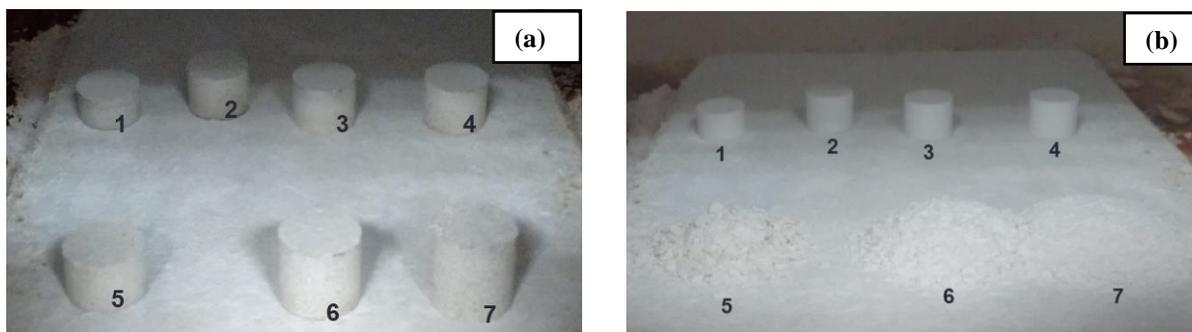
Na Figura 26, as amostras 1, 2, 3 e 4 foram preparadas com alumina pura e as amostras 5, 6 e 7 com 30 % em peso de casca de arroz de diferentes granulometrias, de acordo com o ciclo de queima 1. Foi observado que as amostras 5, 6 e 7 não sinterizaram, logo foi necessário alterar o ciclo de queima até encontrar o ciclo de queima adequado para sinterização das amostras preparadas com casca de arroz.

Figura 25 – Ciclo Preliminar de Queima 1.



Fonte: Arquivo Pessoal.

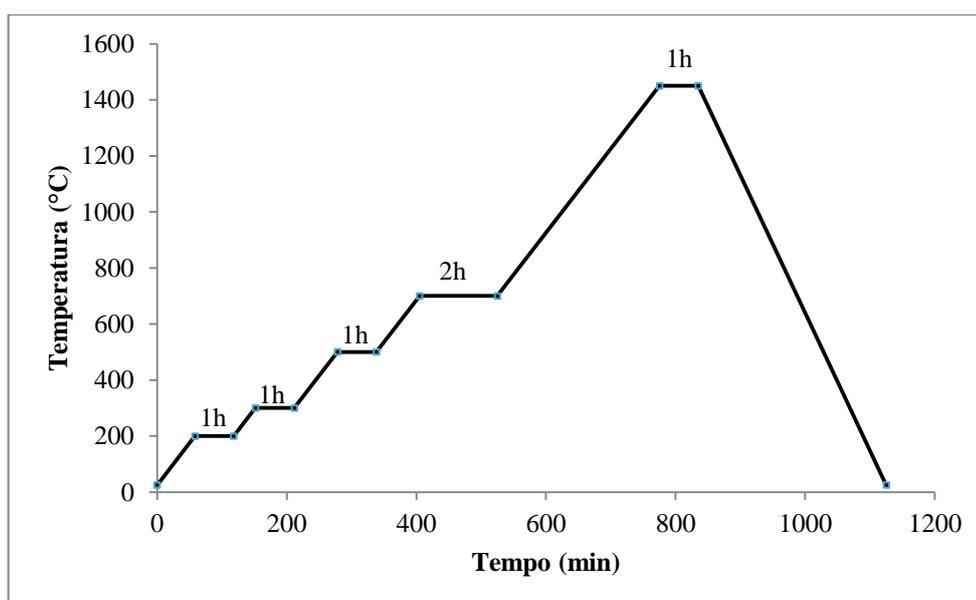
Figura 26 - (a) Amostras à verde, (b) amostras após a queima.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Os patamares de queima foram baseados na análise termogravimétrica da casca de arroz apresentada na Figura 2 (MOHANTA et. al, 2014). Com base nesta análise, foram definidos patamares de 1h nas temperaturas de 200°C, 300°C e 500°C e taxa de aquecimento lenta de 3°C/min, para que a queima da matéria orgânica presente na casca de arroz ocorresse lentamente. O patamar na temperatura de 700°C por 2h foi adotado para garantir que toda a casca fosse queimada. A temperatura de sinterização de 1450°C foi baseada no diagrama de fases alumina-sílica mostrado na Figura 9. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min. A Figura 27 mostra o ciclo de queima adotado.

Figura 27 - Ciclo de queima escolhido.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.3 Caracterização das Cerâmicas

A etapa de caracterização compreende a determinação da massa específica e retração linear, os testes mecânicos, avaliação da porosidade, análise microestrutural, análise de fases cristalinas e elipsometria.

4.3.1 Medição e Pesagem das Amostras

Foi realizada a medição e pesagem das amostras para o cálculo da massa específica à verde, massa específica dos corpos de provas sinterizados e da retração linear. Primeiramente, utilizando um paquímetro digital com precisão de 0,01mm foi realizada a coleta de três medidas de cada dimensão da amostra obtendo-se assim uma média para cada dimensão. Em seguida as amostras foram pesadas em balança da marca Sp Spencer (Figura 28) com precisão de 10^{-4} g.

Figura 28 - Balança da marca Sp Spencer com precisão de 0,0001g.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.3.2 Cálculo de Massa Específica

O cálculo de massa específica das amostras à verde e sinterizadas foi realizado por meio da relação entre a massa e o volume de cada amostra, de acordo com a Equação 26.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (26)$$

Sendo:

m = massa da amostra em gramas;

v = volume da amostra em cm^3 .

4.3.3 Cálculo da Retração Linear

A retração linear foi obtida com base no cálculo da variação dimensional sofrida pela amostra durante o processo produtivo, desde a conformação até a queima. De acordo com a maior dimensão da amostra é possível calcular a retração linear segundo a Equação 27.

$$\text{Retração linear} = \frac{(L_{\text{inicial}} - L_{\text{final}})}{L_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (27)$$

Onde:

L_{inicial} = Medida inicial (após conformação) da maior dimensão da amostra;

L_{final} = Medida final (após queima) da maior dimensão da amostra.

4.3.4 Preparação Ceramográfica

Para análise microestrutural da superfície polida e elipsométrica das cerâmicas, amostras cilíndricas com diâmetro de 16mm foram embutidas com resina Epóxi preparada com catalisador de cura lenta (cerca de 24h).

Nas etapas de lixamento e polimento utilizou-se uma politriz automática da marca Allied (Figura 29). Porém, ambas as etapas foram realizadas manualmente utilizando apenas a rotação do prato da politriz.

Figura 29 - Politriz automática da marca ALLIED.

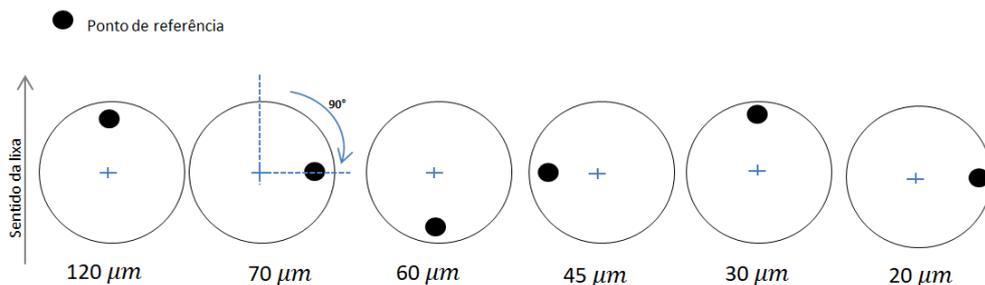


Fonte: Arquivo Pessoal.

A técnica de lixamento consiste em lixar as amostras e a cada mudança de lixa a amostra deve ser rotacionada em 90°. Com isso, é possível retirar toda a camada de deformação produzida pela lixa anterior. Deve-se respeitar a sequência sempre da lixa de maior granulometria para de menor.. Foram utilizadas as lixas nas granulometrias 120 μm , 70 μm , 60 μm , 45 μm , 30 μm e 20 μm , obedecendo a sequência da maior para a menor granulometria. Para o polimento utilizou-se suspensão de diamante com granulometrias de 15 μm , 9 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm , respectivamente. A Figura 30 ilustra a sequência do método de lixamento realizado nesta etapa

Na Figura 31 observa-se a seção transversal da amostra embutida após a preparação ceramográfica.

Figura 30 - Representação esquemática do método de lixamento utilizado.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 31 - Aparência final de uma das amostras embutidas após a preparação ceramográfica.



Fonte: Arquivo Pessoal.

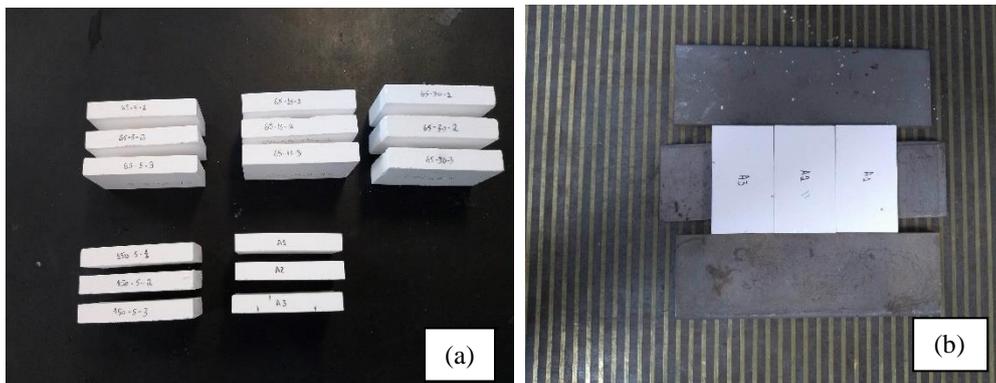
4.3.5 Retificação e Corte das Amostras de Seção Transversal Retangular

Durante o processo de queima, as amostras cerâmicas podem sofrer empenamentos. Por isso, é necessário realizar a retificação das superfícies das amostras para que fiquem planas. A retificadora possui uma placa magnética para fixação das amostras, na Figura 32 é

possível observar as amostras e suas disposições na placa magnética. As amostras de mesmas composições, as quais possuem dimensões próximas foram dispostas lado a lado para retificação em conjunto como mostra a Figura 32 (b).

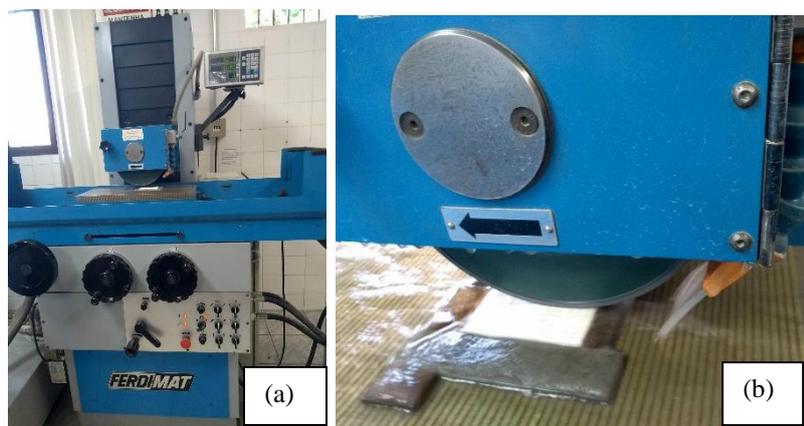
Na etapa de retificação e corte utilizou-se a retificadora FERDIMAT (Figura 33 (a)), disponível no DEMAR, na Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo. Para a retificação utilizou-se rebolo diamantado (D126) e passos de 0,1 mm para as amostras apresentarem um perfeito alinhamento na máquina de ensaios para os testes de flexão em 3 pontos. A Figura 33 (b) mostra a retificadora em funcionamento. A retificadora utiliza água como fluido refrigerante para reduzir a temperatura durante a retificação e o corte.

Figura 32 - (a) Amostras de seção transversal retangular, (b) Disposição das barras de mesma composição na mesa magnética da retificadora.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 33 - (a) Retificadora FERDIMAT e (b) Retificação das amostras.



Fonte: Arquivo Pessoal.

As amostras retificadas foram secas e depois coladas com cola térmica em placas de metal, a fim de que fossem cortadas na forma de amostras prismáticas com largura de

aproximadamente 3 mm, conforme mostra a Figura 34. Para o corte foi utilizado um disco diamantado de 1,5 mm de espessura.

Figura 34 - Corte das amostras em formato de barras para o ensaio de flexão.

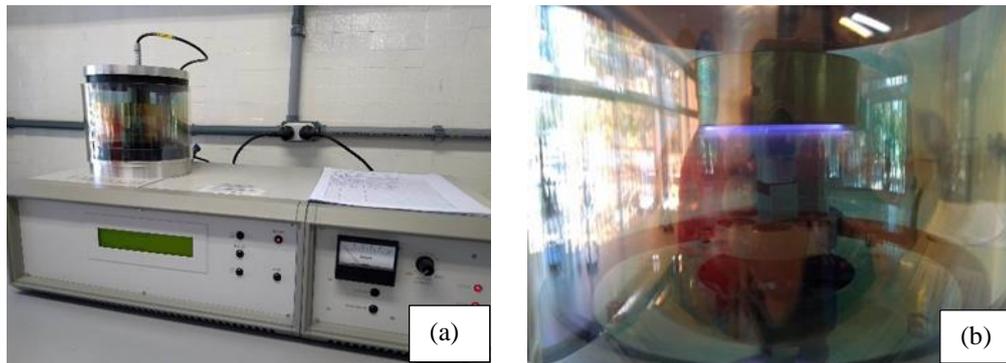


Fonte: Arquivo Pessoal.

4.3.6 Análise Microestrutural

A análise microestrutural foi realizada por microscopia em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Esta técnica permite a obtenção de aumentos para visualização de amostras da ordem de 2 a 5 nm, atualmente existem instrumentos que atingem 1nm, isto representa um aumento nominal da ordem de 500000 vezes (COSTA et al., 2009). Além da alta resolução o MEV possui elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e ainda a possibilidade de combinar microanálise química (espectroscopia por dispersão de energia de raios X) com análise microestrutural. A técnica também permite a observação de análise da superfície de fratura. As amostras polidas foram submetidas a metalização com ouro (película com aproximadamente 25nm de espessura) como mostra a Figura 35.

Figura 35 - (a) Metalizadora, (b) amostra de alumina durante a metalização.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Utilizou-se o MEV Dual Beam do fabricante FEI Company, modelo QUANTA 3D FEG (disponível na Companhia Siderúrgica Nacional- CSN, em Volta Redonda – RJ), como mostra Figura 36.

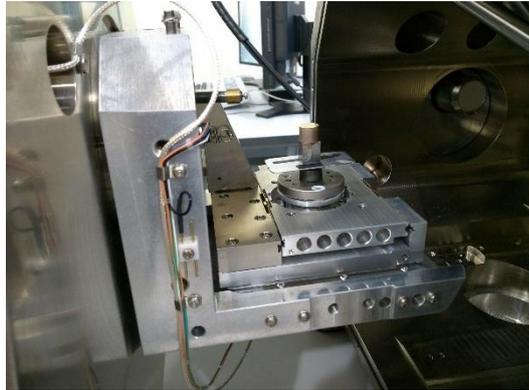
Figura 36 - MEV QUANTA 3D FEG.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 37 mostra a câmara do equipamento onde foi colocada as amostras para análise microestrutural.

Figura 37 - Câmara do MEV Dual Beam com uma das amostras metalizada.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A análise microestrutural da superfície de fratura das amostras foi realizada utilizando o MEV da marca Hitachi TM3000 disponível na Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo. Para análise da fratura, as amostras foram submetidas a metalização com uma fina camada de prata.

4.3.7 Análise de Fases Cristalinas

A análise de fases cristalinas das amostras após a queima foi realizada por difração de raios X, num difratômetro Panalytical, modelo Empyrean, com radiação Cu-K α monocomatizada, intervalo angular de 10 a 80° e passo de 0,02°/s. As amostras foram quebradas e trituradas até a obtenção de um pó fino o suficiente para a análise. O difratômetro utilizado nas análises localiza-se no DEMAR, na Escola de Engenharia de Lorena, em Lorena - São Paulo.

4.3.8 Porosimetria de Mercúrio

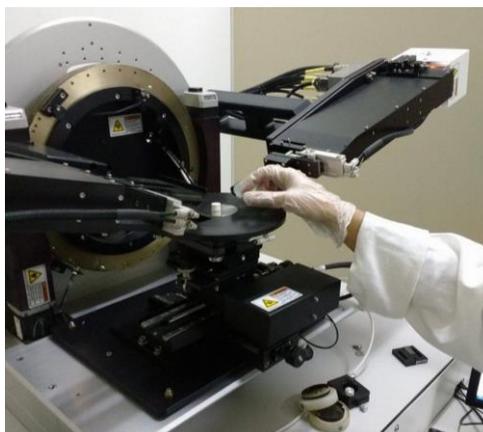
Foram preparadas 2 amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro de cada composição para a análise de porosimetria de mercúrio com a finalidade de se determinar a porosidade das cerâmicas obtidas. As dimensões da célula do equipamento são aproximadamente 0,9 mm de diâmetro e 2,5 mm de comprimento, desta forma as amostras, após a queima, deveriam se acomodar dentro dessas dimensões. As análises de porosidade via porosimetria de mercúrio foram realizadas no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas) localizado em Cachoeira Paulista, no estado de São Paulo utilizando um porosímetro da marca Quantachrome (modelo

Poremaster). Para análise foi realizado primeiramente um tratamento térmico nas amostras, as quais ficam numa temperatura de 120°C por 2 horas. Em seguida foi realizada a análise utilizando a pressão de mercúrio variando entre 0,20 a 33000 psi.

4.3.9 Elipsometria

A análise elipsométrica foi realizada utilizando um elipsômetro modelo GES 5S da SEMILAB (Figura 38) de polarizador rotativo com microspot localizado no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da UFF em Volta Redonda, o qual foi utilizado neste estudo para determinação do índice de refração, coeficiente de extinção e parâmetros elipsométricos ($\cos \Delta$ e $\tan \psi$). Foram realizadas medidas dos parâmetros elipsométricos com a finalidade de obter as propriedades ópticas das cerâmicas.

Figura 38 - Medição dos parâmetros elipsométricos.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Com este equipamento foi possível realizar as medidas dos parâmetros $\tan \Psi$ e $\cos \Delta$ para ângulos de incidência entre 17° e 90°. Para as medidas dos parâmetros elipsométricos das cerâmicas produzidas neste estudo foi utilizado um ângulo de incidência de 75° e 3 pontos diferentes da superfície. Foram realizadas medidas nas amostras de composição: alumina pura, $CA < 65 \mu\text{m}$ com 5, 15 e 30%, $65 \mu\text{m} < CA < 150 \mu\text{m}$ com 5 e 15% e $150 \mu\text{m} < CA < 212 \mu\text{m}$ com 5%.

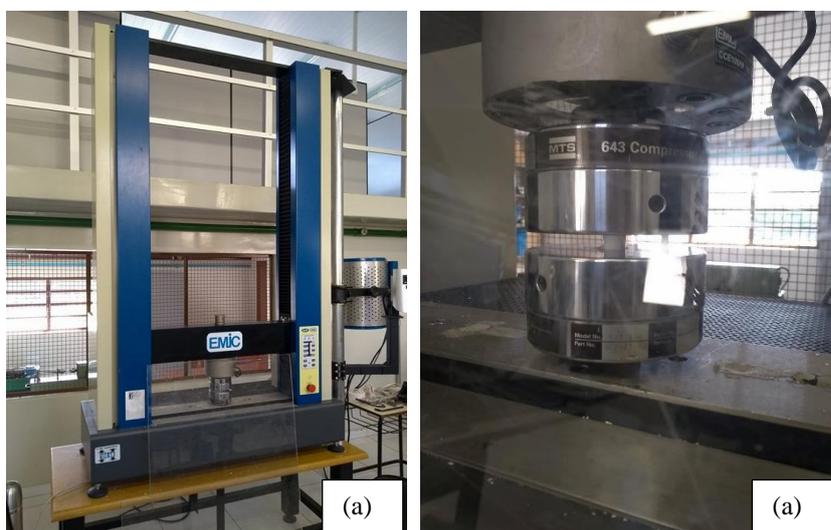
Desta forma, para o ângulo de 75° foram coletados em 3 pontos distintos da superfície da amostra os valores dos parâmetros elipsométricos em função do comprimento de onda variando entre 195 nm e 1000 nm. O resultado da medida elipsométrica para cada ponto é mostrado em uma tabela com os valores dos parâmetros em função do comprimento de onda, a qual pode ser utilizada, no software WINELLI, para determinar os valores dos índices de refração (n) e coeficiente de extinção (k).

4.3.10 Ensaios Mecânicos

4.3.10.1 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão foi realizado na Escola de Engenharia de Lorena (EEL) localizado na cidade de Lorena em São Paulo. Foi utilizada uma máquina de ensaios universal da marca EMIC a qual pode ser utilizada para ensaios de tração, compressão e flexão, visualizada na Figura 39.

Figura 39 - Ensaio de compressão: (a) vista da máquina universal de ensaios utilizada; (b) vista da amostra durante o ensaio.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Para o ensaio de compressão, foram preparadas 10 amostras cilíndricas com 16 mm de cada composição. O ensaio foi realizado segundo a Norma C133 ASTM utilizando uma célula de carga de 100 kN e velocidade do atuador de 0,5 mm/min.

4.3.10.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade (ou módulo de Young) foi determinado para 15 amostras de cada composição, utilizando a técnica não destrutiva por ultrassom. O equipamento utilizado foi o Sonelastic 3.0 desenvolvido pela ATCP Engenharia Física disponível na Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo. A Figura 40 mostra o equipamento Sonoelastic 3.0 durante o ensaio. O módulo de elasticidade é calculado a partir das frequências naturais de vibração do corpo de prova e de seus parâmetros geométricos (dimensões e massa). Os corpos de prova ensaiados não são inutilizados após o ensaio e foram utilizados no ensaio de flexão em 3 pontos para determinação do módulo de ruptura.

Figura 40 – Equipamento Sonelastic 3.0.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.3.10.3 Ensaio de Flexão (Módulo de Ruptura)

Após a obtenção do módulo de elasticidade de 15 amostras de cada composição, estas foram submetidas ao ensaio de flexão de 3 pontos para determinação do módulo de ruptura. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios, Shimadzu Autograph AG-X,

disponível na Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo. O ensaio foi realizado utilizando uma célula de carga de 5KN e velocidade do atuador de 0,5 mm/min. Na Figura 41 observa-se a máquina universal de ensaios Shimadzu durante o ensaio de flexão em 3 pontos.

Figura 41 - Ensaio de flexão em 3 pontos.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aparência das Amostras Após a Queima

Primeiramente foram preparadas todas as composições e as que não resistiram a queima foram testadas adicionando solução de sacarose. Mohanta et. al (2014) utilizou uma solução de sacarose em seu estudo com o objetivo de auxiliar na conformação das amostras, todavia foi possível neste trabalho prensar todas as composições sem adição de sacarose. Como algumas composições não resistiram a queima, testou-se adicionar solução de sacarose para observar seu efeito nas cerâmicas. Na Tabela 5 são mostradas as composições que resistiram a queima com e sem a adição de solução de sacarose. O “x” na Tabela 5 indica que a composição resistiu a queima e o “-” indica que a composição foi queimada, porém não resistiu a essa etapa. Ao final do teste de queima, foi possível determinar quais composições são possíveis de produzir sem solução e com solução de sacarose. Apenas a composição 150 μm <CA<212 μm não resistiu a queima. Esta composição que não resistiu a queima possui quantidade e granulometria de casca de arroz excessivos que não permitiram contato suficiente entre as partículas de Al_2O_3 , dificultando a difusão.

Tabela 5 – Aparência das amostras após a queima.

		Queima (sem solução sacarose)	Queima (com solução de sacarose)	Resultado da Queima
	Alumina pura	x		Resistiu
	CA<65 μm	x		Resistiu
5%	65 μm <CA<150 μm	x		Resistiu
	150 μm <CA<212 μm	-	x	Resistiu
	CA<65 μm	x		Resistiu
15%	65 μm <CA<150 μm	x		Resistiu
	150 μm <CA<212 μm	-	x	Resistiu
	CA<65 μm	x		Resistiu
30%	65 μm <CA<150 μm	-	x	Resistiu
	150 μm <CA<212 μm	-	-	Esfarelou

Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 42 apresenta a aparência macroscópica da amostra de composição 150 μm <CA<212 μm com 30% em peso de casca de arroz preparada com solução de sacarose

após a queima. Observa-se que esta composição apresenta aspecto esfarelado, ou seja, não ganhou resistência após a queima nem com a adição de sacarose.

Figura 42 - Aparência da amostra de composição $150\ \mu\text{m} < \text{CA} < 212\ \mu\text{m}$ com 30% em peso de CA após queima.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.2 Massa Específica à Verde e Sinterizada

A Tabela 6 mostra as massas específicas médias e os desvios padrão para cada composição e a Figura 43 o gráfico com esses dados. A massa específica à verde e sinterizada foi calculada através da razão entre a massa e volume das amostras respectivamente antes e após a queima.

Tabela 6 - Massas específicas à verde e sinterizada das amostras no formato de pastilhas. * Amostras preparadas com solução de sacarose.

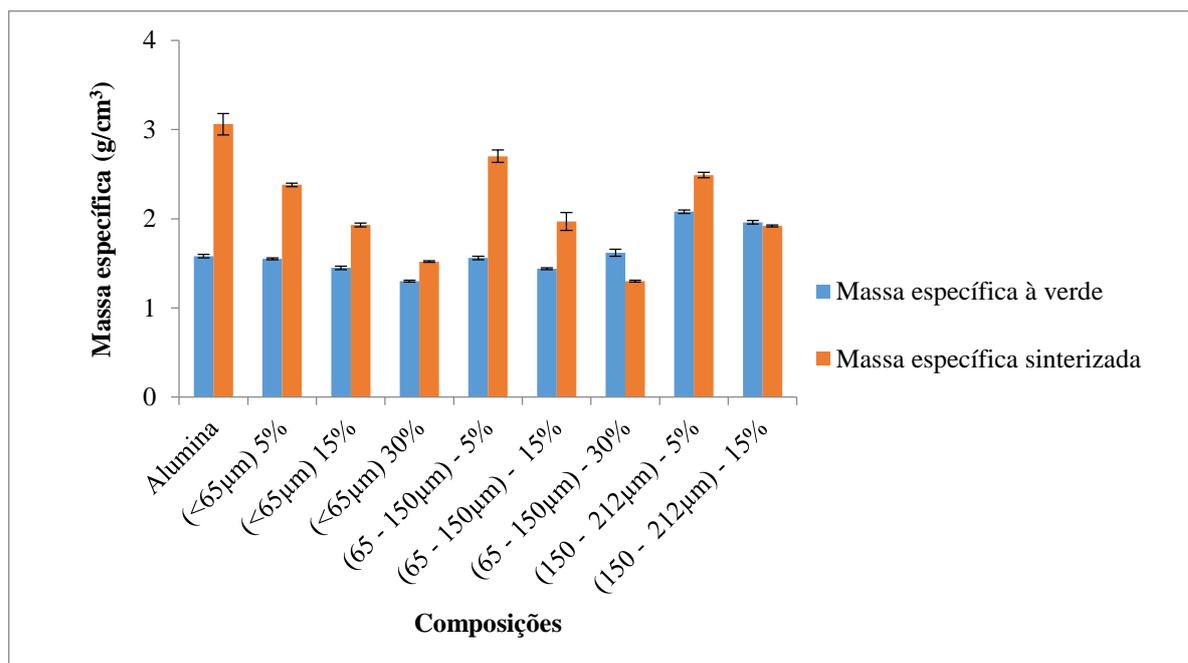
Composição (pastilhas)		ρ à verde (g/cm ³)	ρ sinterizada (g/cm ³)
	Alumina pura	$1,58 \pm 0,02$	$3,06 \pm 0,12$
5%	CA <65 μm	$1,55 \pm 0,01$	$2,38 \pm 0,02$
	65 μm <CA <150 μm	$1,56 \pm 0,02$	$2,70 \pm 0,07$
	150 μm <CA <212 μm *	$2,08 \pm 0,02$	$2,49 \pm 0,03$
15%	CA <65 μm	$1,45 \pm 0,02$	$1,93 \pm 0,02$
	65 μm <CA <150 μm	$1,44 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,1$
	150 μm <CA <212 μm *	$1,96 \pm 0,02$	$1,92 \pm 0,02$
30%	CA <65 μm	$1,30 \pm 0,01$	$1,52 \pm 0,02$
	65 μm <CA <150 μm *	$1,62 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,01$

Fonte: Arquivo Pessoal.

Observa-se que a massa específica à verde é menor do que a massa específica sinterizada na maioria das composições, com exceção das composições 65 <CA <150 μm com 30% e 150 <CA <212 μm com 15%. Isto ocorre devido ao efeito da sinterização, pois nesta etapa ocorre a densificação e o aumento da resistência mecânica das amostras (BATISTA et. al, 2016). Além disso, nota-se que quanto maior é a porcentagem de casca de arroz utilizada, menor a massa específica obtida. Como a densidade da casca de arroz é menor do que a de alumina, quanto maior a porcentagem de casca utilizada menor a massa específica das amostras e, portanto, estas serão menos densas.

Nota-se que a massa específica sinterizada segue a mesma tendência da massa específica à verde, ou seja, quanto maior a quantidade em peso de casca de arroz na amostra, menor sua massa específica.

Figura 43 – Representação gráfica dos dados de massa específica à verde e sinterizada.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Com relação à faixa granulométrica, observa-se que quanto maior a faixa granulométrica utilizada, maior a massa específica obtida após a sinterização. Para uma mesma quantidade de casca, quanto maior for as partículas de casca, maiores serão as regiões da amostra que não apresentam partículas de casca, logo nestas regiões ocorre maior densificação.

5.3 Retração Linear

Na Tabela 7 são apresentados os resultados para a retração das cerâmicas obtidas. A alumina, conforme previsto, apresentou a maior retração linear, seguido das amostras preparadas com 5% em peso de casca de arroz. Verifica-se que quanto maior a quantidade de casca utilizada, menor a retração linear das cerâmicas. A casca de arroz aumenta o espaço médio entre as partículas de alumina dificultando a difusão dos átomos, logo, proporções maiores de casca de arroz dificultam o processo de densificação reduzindo a retração linear.

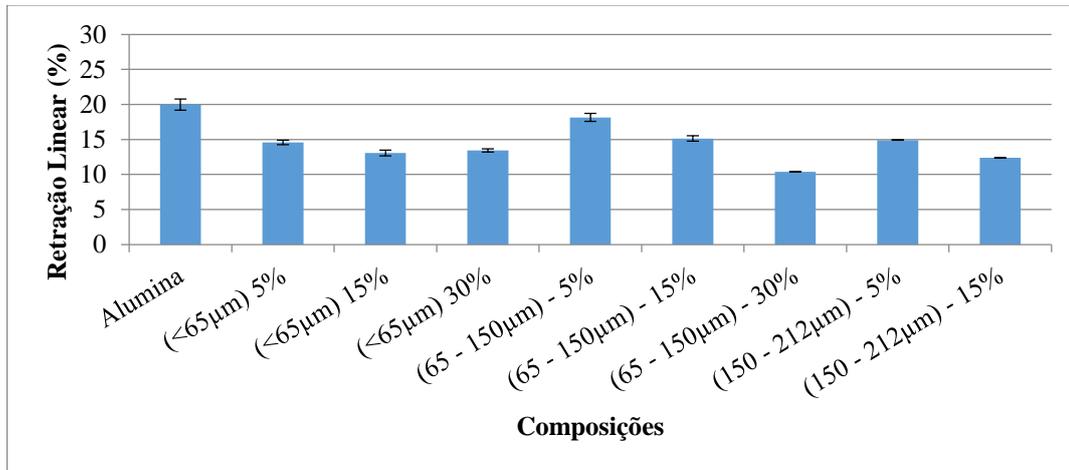
Tabela 7 - Retração linear de todas as composições e seus respectivos desvio padrão.

	Composição	Retração Linear %
	Alumina pura	$19,99 \pm 0,80$
	CA<65 μm	$14,58 \pm 0,33$
5%	65 μm <CA<150 μm	$18,14 \pm 0,57$
	150 μm <CA<212 μm	$14,91 \pm 0,01$
	CA <65 μm	$13,06 \pm 0,41$
15%	65 μm <CA<150 μm	$15,14 \pm 0,37$
	150 μm <CA<212 μm	$12,36 \pm 0,01$
	CA<65 μm	$13,42 \pm 0,24$
30%	65 μm <CA<150 μm	$10,39 \pm 0,01$

Fonte: Arquivo Pessoal.

Na Figura 44 observa-se o gráfico da retração linear das composições estudadas. Dentre todas as composições preparadas com casca de arroz, as cerâmicas de composição 65 μm <CA<150 μm com 5 e 15% em peso de casca de arroz, apresentaram maior retração linear quando comparadas às demais composições com a mesma proporção de casca.

Figura 44 - Retração linear das cerâmicas.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A retração significa o quanto a peça perde de volume após a queima. Portanto, para maiores retrações menor será a porosidade.

5.4 Análise de Fases Cristalinas

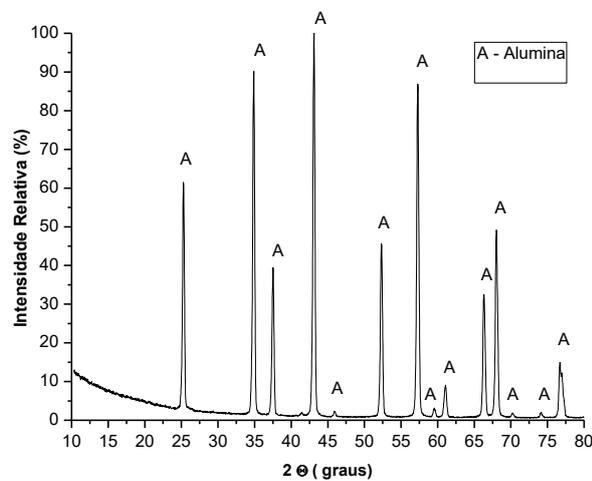
A análise de fases cristalinas foi realizada por difração de raios X para as seguintes composições: alumina pura, CA < 65 µm nas proporções de 5, 15 e 30% em peso de CA e 65 µm < CA < 150 µm com 5% em peso de CA. Os picos foram identificados com os padrões disponíveis no software X'pert High Score e indexados pelas microfichas JCPDS: 15-0776 (mulita); 75-1862 (alumina α); e 89-3435 (cristobalita).

As Figuras 45 a 49 apresentam os difratogramas obtidos. Os picos foram identificados com as letras “A”, “M”, “C” que representam, respectivamente, alumina (Al₂O₃), mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) e cristobalita (SiO₂), sendo que alumina e mulita juntas identificam picos coincidentes das duas fases para um mesmo ângulo de difração.

Com base nos difratogramas é possível afirmar que houve formação de mulita após a queima. A Figura 45 mostra o difratograma para a composição de alumina pura. Nos difratogramas das composições com casca de arroz observa-se picos crescentes de mulita conforme ocorre o aumento da quantidade em peso de casca de arroz na mistura. Quanto maior a quantidade de casca utilizada na produção dessas cerâmicas, maior é a concentração de sílica após a queima da casca de arroz. A produção da mulita está relacionada com a quantidade de sílica, logo para proporções maiores de casca de arroz utilizadas obtém-se maior quantidade da fase mulita.

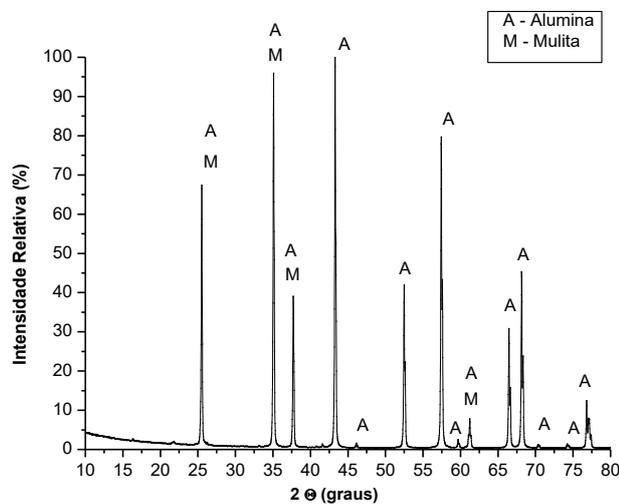
A presença de cristobalita nos difratogramas das composições CA <65µm com 15 e 30% em peso de casca de arroz indica que não houve tempo suficiente para que toda a sílica (SiO₂) reagisse com a alumina (Al₂O₃) da matriz para produzir mulita (3Al₂O₃.2SiO₂). Uma alternativa foi aumentar o tempo de queima e observar se os picos de cristobalita vão diminuir, pois haverá alumina suficiente para a conversão em mulita. Foram realizados alguns testes para tempo de sinterização de 2h e o resultado da análise de fases cristalinas encontra-se no item 5.8.1.

Figura 45 - Difratograma da amostra de alumina pura.



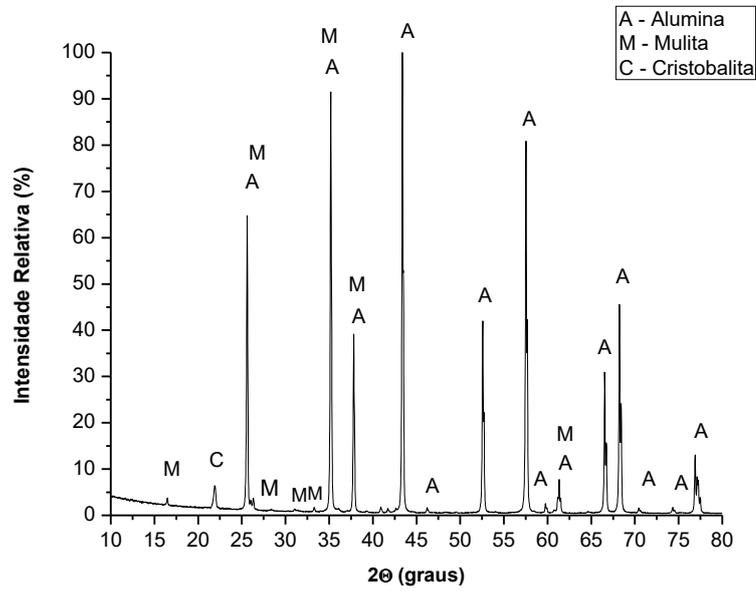
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 46 - Difratograma da amostra com composição CA<65 µm com 5 % em peso de CA.



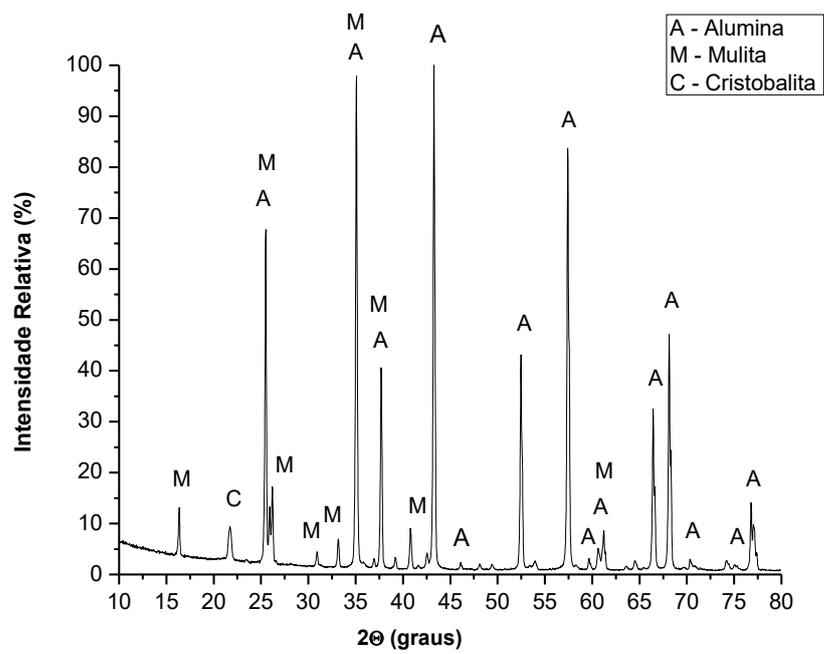
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 47 – Difratoograma da amostra com composição CA < 65µm com 15% em peso de CA.



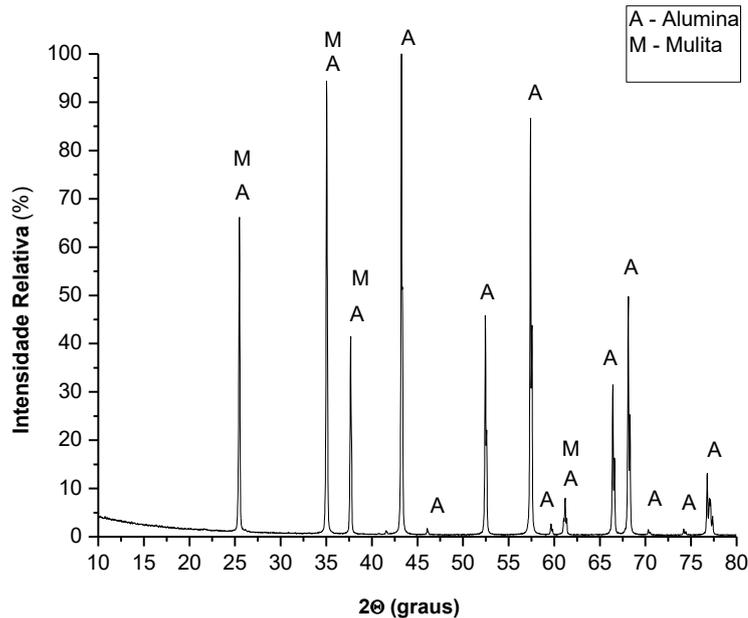
Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 48 - Difratoograma da amostra com composição CA < 65µm com 30% em peso de CA.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 49 - Difratoograma da amostra com composição $65\mu\text{m}<\text{CA}<150\mu\text{m}$ com 5% em peso de CA.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.5 Porosidade

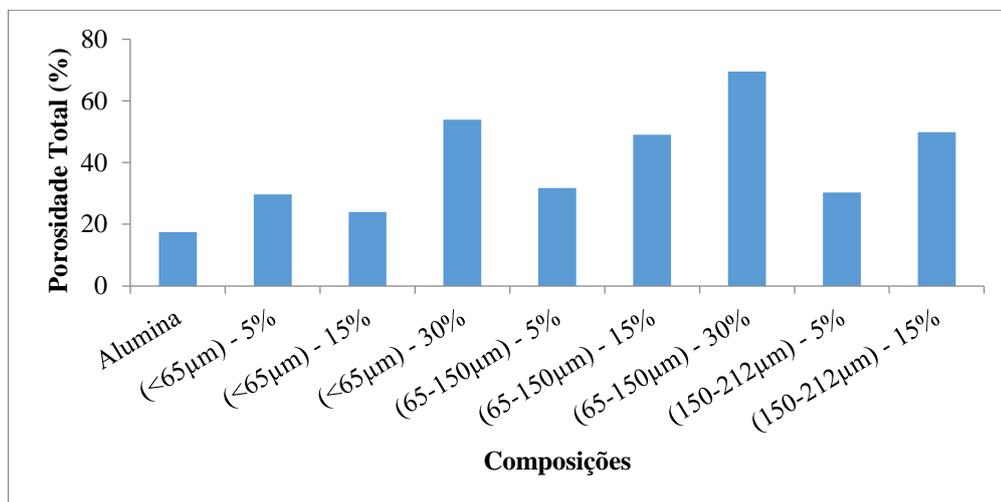
Foram determinados os valores da porosidade total das amostras. A Figura 50 mostra a variação da porosidade de acordo com o tamanho de partícula da casca de arroz moída e quantidades utilizadas nas misturas. Dentre todos os casos, a maior porosidade total obtida foi de 69,49 % para a composição ($65\ \mu\text{m} < \text{CA} < 150\ \mu\text{m}$) - 30% e a mínima de 17,48 % para a composição de alumina pura.

A porosidade total aumentou com o aumento da quantidade e granulometria das partículas de casca de arroz, com exceção da amostra ($\text{CA} < 65\ \mu\text{m}$) - 15% que apresentou um resultado diferente do esperado. Porém, acredita-se que a formação da fase cristobalita nesta composição tenha contribuído para a redução da porosidade. Estas porosidades são resultado da queima da matéria orgânica presente na casca de arroz.

A porosimetria de mercúrio fornece os valores dos volumes de mercúrio intrudado. Na Figura 51, observa-se esses resultados em função do diâmetro do poro. As curvas apresentam comportamentos semelhantes. No início da intrusão, o volume permanece igual a zero, ou seja, não há intrusão de mercúrio. Em seguida, a pressão aumenta e é suficiente para preencher poros de um determinado diâmetro, logo o volume intrudado aumenta. Após o

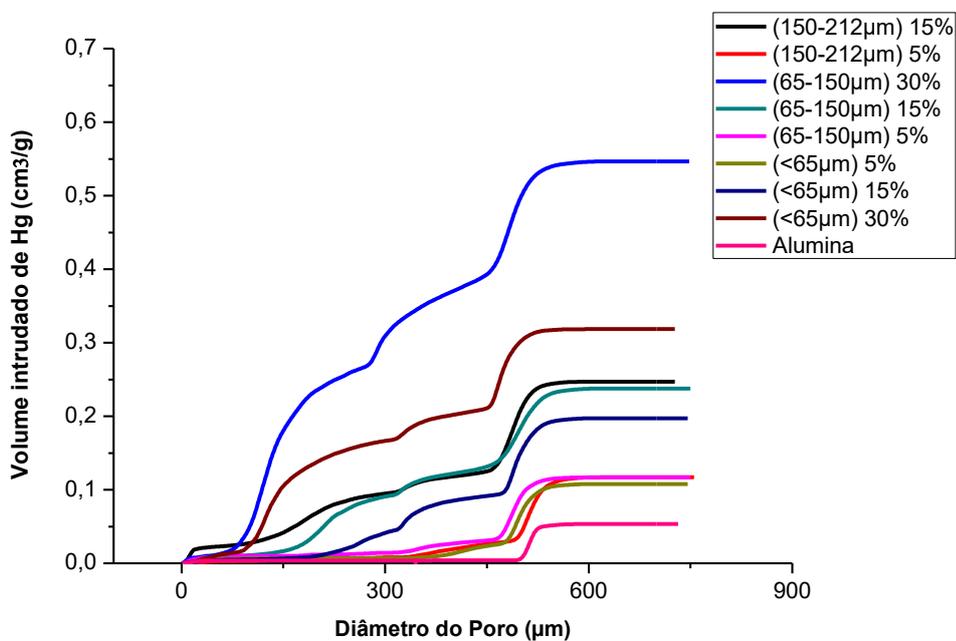
preenchimento dos poros com mercúrio, a penetração de mercúrio cessa e o volume intrudado de mercúrio permanece constante.

Figura 50 - Porosidade total de todas as composições.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 51 - Intrusão acumulada de mercúrio em função do diâmetro do poro.

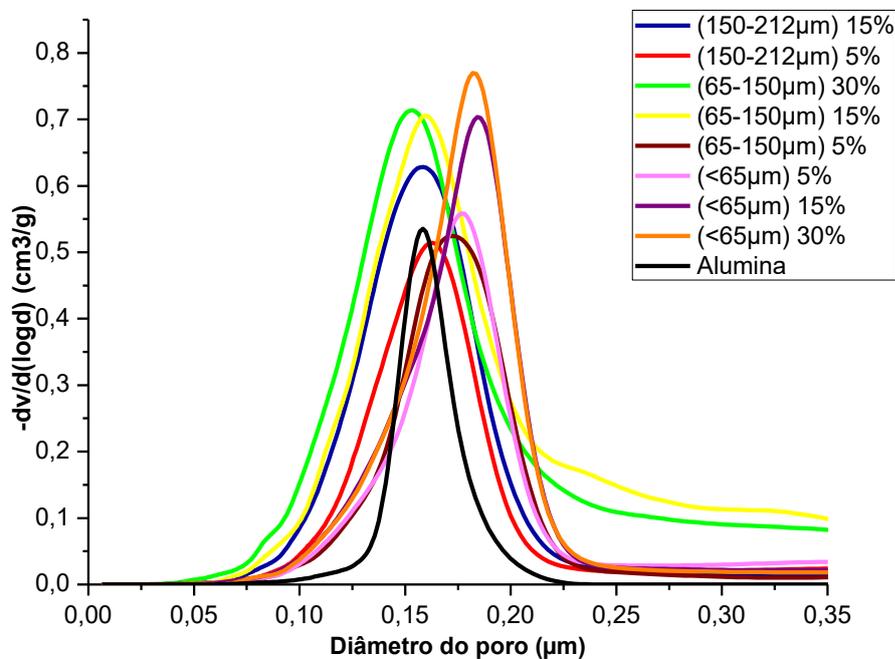


Fonte: Arquivo Pessoal.

O valor máximo do volume intrudado representa o volume de poros abertos da amostra. Portanto, a composição (65-150 μm) - 30 % apresenta a maior quantidade de poros abertos.

A Figura 52 mostra a frequência de diâmetro dos poros presentes nas cerâmicas analisadas, a qual é plotada a derivada da curva cumulativa, $-dV/d(\log d)$, versus diâmetro de poros. Observa-se que as amostras de alumina porosa produzidas com distintas granulometrias e quantidades de casca de arroz apresentaram frequência de diâmetro de poros semelhantes.

Figura 52 - Distribuição de tamanho de poros para todas as composições estudadas.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A partir dessa curva é possível dizer que o diâmetro médio dos poros está entre 0,15 a 0,19 μm . As cerâmicas porosas apresentaram um grande número de poros com diâmetros próximos, isto possivelmente é resultado do tempo e temperatura utilizados durante a queima que permitiram a difusão atômica e que os poros se aproximassem até esse diâmetro máximo atingido.

A quantidade de casca utilizada afetou a quantidade de poros que possuem determinado diâmetro. A composição CA<65 μm com 30% em peso de casca de arroz, apresentou a maior quantidade de poros com diâmetros de aproximadamente 0,18 μm . Além

disso, observa-se que para a amostra de composição alumina pura a distribuição de diâmetro de poros é estreita, enquanto para as demais composições com diferentes percentagens de casca de arroz, a distribuição de diâmetro de poros é mais larga.

Mohanta (2014) no trabalho intitulado “Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose” estudou a fabricação de cerâmicas porosas de alumina utilizando casca de arroz como agente porogênico em 5 diferentes faixas granulométricas e nas proporções de 5, 10, 15, 20, 30 e 40% em peso de casca de arroz.

Observou-se que para proporções de 5% em peso de casca de arroz, sem adição de sacarose, utilizando a metodologia apresentada nesta dissertação, foi possível obter maior porosidade que a apresentada por Mohanta.

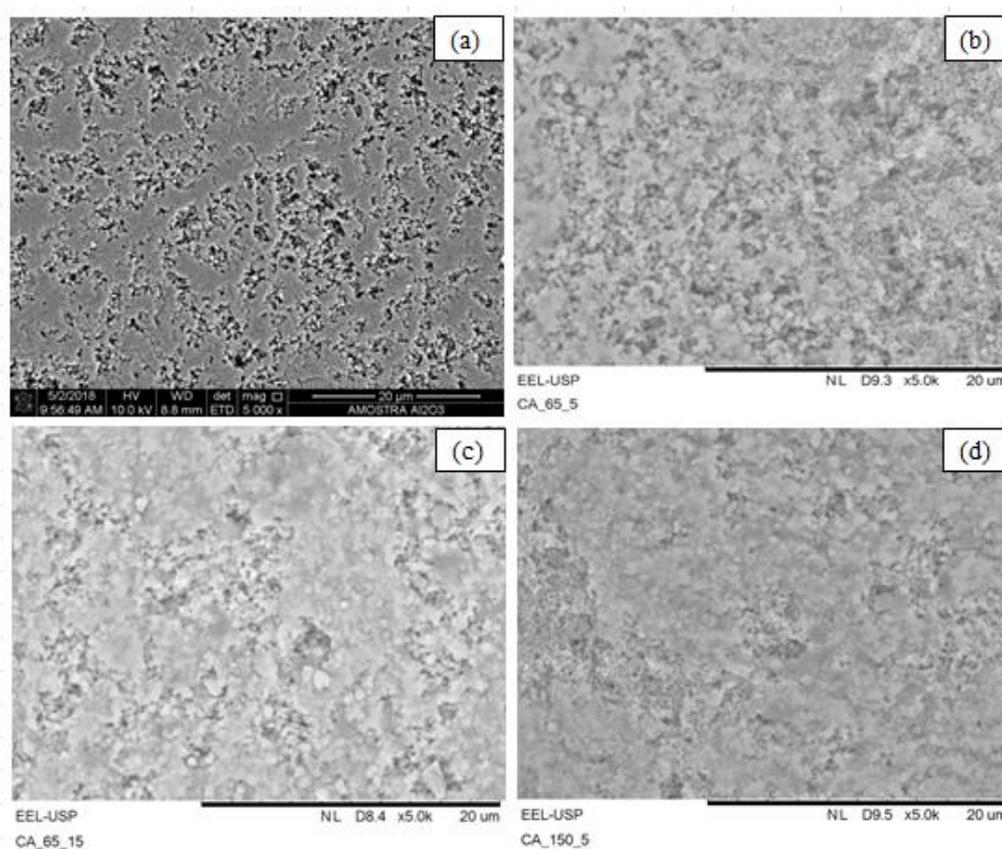
Dele-Alofabi (2017) também produziu cerâmicas porosas Al_2O_3/Ni utilizando casca de arroz como agente porogênico e obteve resultados inferiores de porosidade para adições de 5% em peso de casca de arroz.

5.6 Análise Microestrutural

5.6.1 Análise Microestrutural da Superfície Polida

A Figura 53 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, representativas da superfície das amostras cilíndricas preparadas na matriz com diâmetro de 16mm. Para esta análise as amostras passaram pelo processo de preparação ceramográfica onde foram lixadas e polidas. Em seguida, foram submetidas a metalização com partículas de ouro.

Figura 53 - Micrografias representativas das amostras com diferentes proporções de casca de arroz e granulometria. (a) alumina, (b) $CA < 65\mu\text{m} - 5\%$, (c) $CA < 65\mu\text{m} - 15\%$ e (d) $65\mu\text{m} < CA < 150\mu\text{m} - 5\%$.

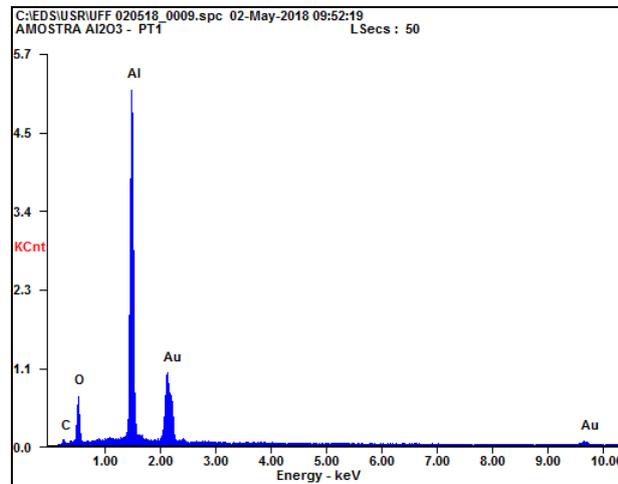


Fonte: Arquivo Pessoal.

Das micrografias mostradas na Figura 53, observou-se maior densificação para a amostra de alumina pura, uma vez que a porosidade das demais composições contribuiu para o arrancamento do material da superfície da amostra. Não foi possível observar a formação de mulita com as micrografias da superfície polida das amostras, sendo necessária, a análise da superfície fraturada.

Foi realizada a quantificação dos elementos presentes na superfície da amostra de alumina pura através da técnica EDS. Conforme, Figura 54, foram encontrados resíduos de carbono e ouro. O ouro é proveniente da metalização da amostra e não foi considerado na quantificação. O carbono provavelmente deve ser proveniente da lixa e/ou polimento que adentraram os poros da cerâmica.

Figura 54 - Quantificação por EDS da amostra de alumina pura.



Fonte: Arquivo Pessoal.

A Tabela 8 apresenta a quantidade média do carbono, oxigênio e alumínio presentes na superfície estudada. A percentagem de carbono presente na superfície é de aproximadamente 6,5%. Esta quantidade de carbono presente na superfície pode afetar a análise das medidas do índice de refração e coeficiente de extinção das cerâmicas.

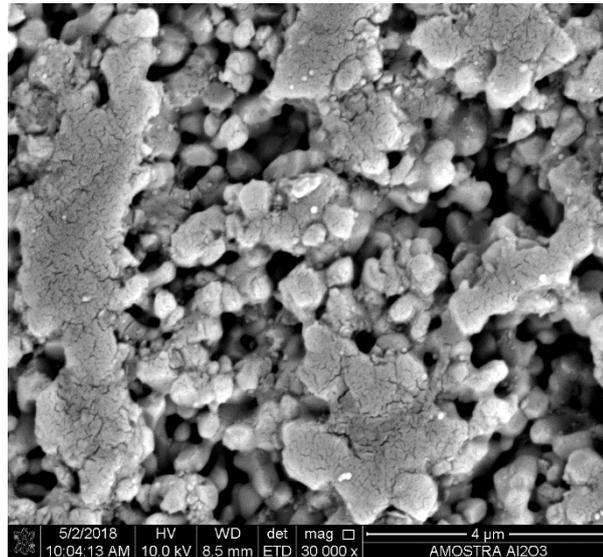
A Figura 55 mostra o resultado da microscopia eletrônica de varredura para amostra de alumina pura com ampliação de 30000x. Durante a queima das amostras à verde, ocorre o processo de sinterização. Neste processo, os aglomerados de partículas de pó se fundem na área de contato umas com as outras. É durante o processo de sinterização que ocorre o aumento das propriedades mecânicas e densificação das cerâmicas.

Tabela 8 - Porcentagem de carbono, oxigênio e alumínio presentes na superfície da amostra de alumina pura.

Elemento	%
C	6,46
O	20,77
Al	72,77
Total	100,00

Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 55 – Microestrutura da amostra de alumina.



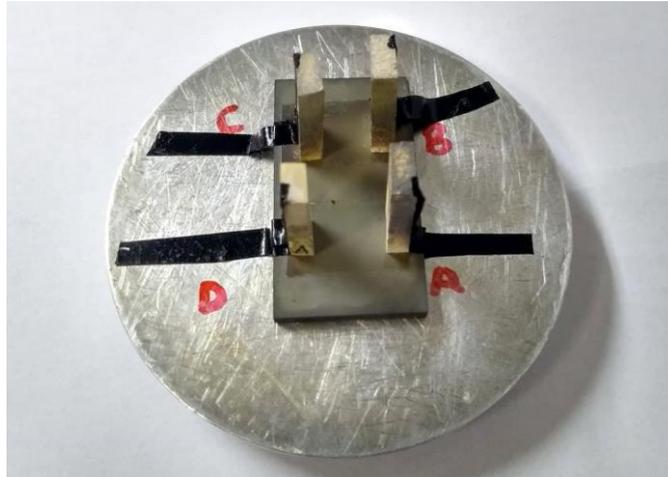
Fonte: Arquivo Pessoal.

5.6.2 Análise Microestrutural da Superfície de Fratura

Após o ensaio de flexão em 3 pontos, os corpos de prova fraturados foram metalizados com prata para análise da superfície de fratura, conforme Figura 56.

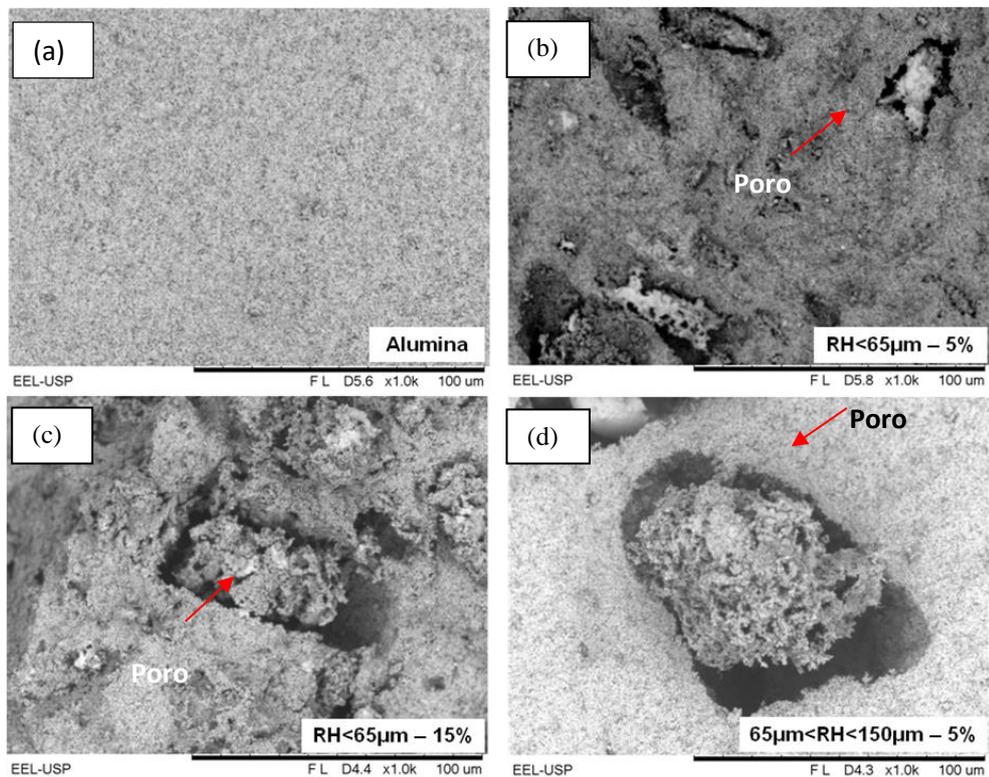
A Figura 57 mostra as micrografias da superfície de fratura para as composições: alumina, CA<65 μm - 5%, CA<65 μm - 15% e 65 μm<CA<150 μm - 5%. Observa-se que quanto maior a quantidade de casca de arroz adicionada maior o volume dos poros, com evidência de poros grandes, como os observados nas micrografias das composições com adição de casca de arroz.

Figura 56 - Superfície de fratura dos corpos de prova metalizada com prata.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 57 - Análise microestrutural da superfície de fratura. (a) alumina pura, (b) $CA < 65\mu\text{m} - 5\%$, (c) $CA < 65\mu\text{m} - 15\%$ e (d) $65\mu\text{m} < CA < 150\mu\text{m} - 5\%$ de adição de casca de arroz.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.7 Ensaios

5.7.1 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão é geralmente utilizado para materiais frágeis (CARTER; NORTON, 2007). A principal propriedade analisada no ensaio de compressão é o limite de resistência à compressão, que é obtido a partir da relação entre a carga máxima e área da seção inicial do corpo de prova. Na Tabela 9 são apresentados os resultados do limite de resistência à compressão dos corpos de prova ensaiados e seus desvios. Observa-se que quanto maior a quantidade de casca utilizada, menor é a resistência das cerâmicas.

Tabela 9 - Limite de resistência à compressão das composições sinterizadas com 1h.

Sacarose	Composição	Resistência à Compressão (MPa)
Sem adição de sacarose	Alumina	433,71 ± 26,95
	CA<65µm - 5%	127,75 ± 21,09
	CA<65µm -15%	27,89 ± 0,27
	CA<65µm -30%	4,82 ± 0,36
	65µm<CA<150µm -5%	174,44 ± 23,66
Com adição de sacarose	65µm<CA<150µm -5%	87,36 ± 3,01
	65µm<CA<150µm - 15%	26,93 ± 2,60
	65µm<CA<150µm - 30%	4,27 ± 0,27
	150µm<CA<212µm - 5%	83,58 ± 12,05
	150µm<CA<212µm - 15%	25,96 ± 0,55

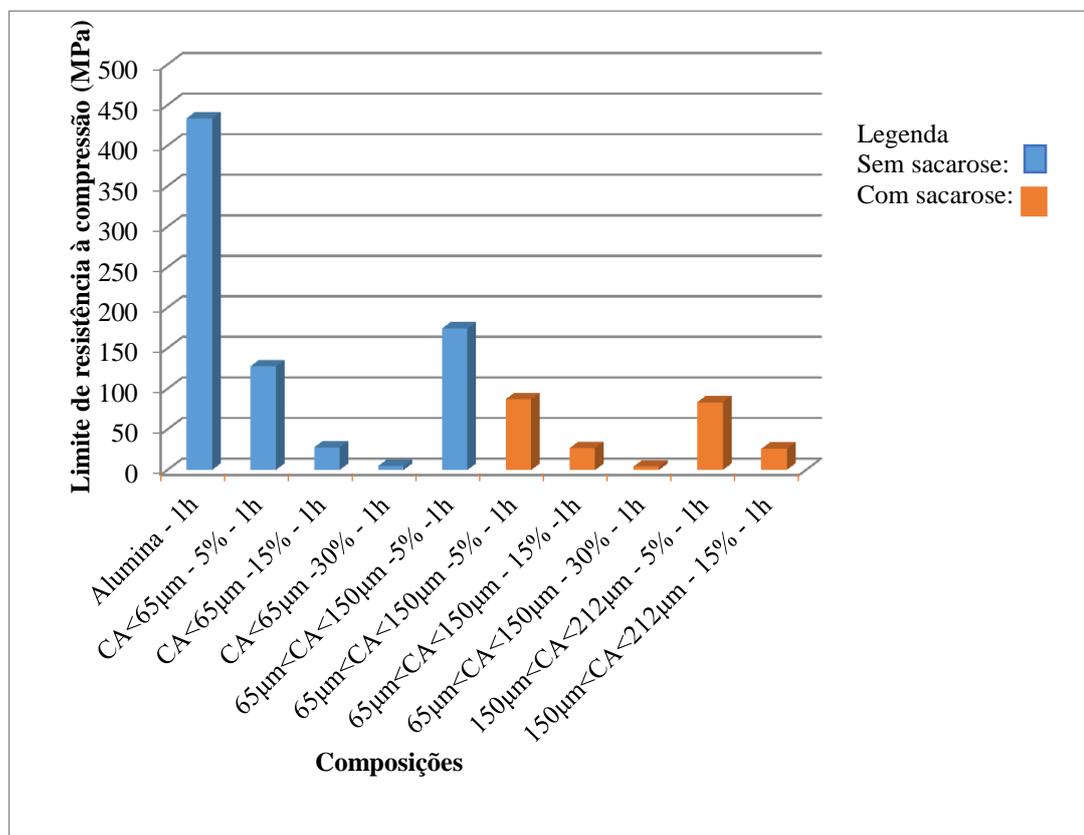
Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 58 apresenta o gráfico com os valores médios do limite de resistência à compressão. Observa-se que a resistência à compressão decresce exponencialmente com o aumento da proporção de casca de arroz utilizada no preparo das composições.

Foi testado o efeito da adição de solução de sacarose 80% (m/m) na resistência à compressão das amostras com granulometria 65µm <CA <150 µm com 5% em peso de casca de arroz. Comparando-se as amostras preparadas com sacarose com as preparadas sem sacarose, observa-se uma redução em 50% da resistência à compressão da amostra com

adição de sacarose. Portanto, a adição da sacarose nas amostras prejudica a resistência à compressão mesmas.

Figura 58 - Gráfico com os resultados do limite de resistência à compressão.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.7.2 Módulo de Elasticidade

Para obtenção do módulo de elasticidade, 15 amostras de cada composição foram submetidas ao ensaio não destrutivo por ultrassom. A Tabela 10 mostra os resultados do módulo de elasticidade obtido para cada composição analisada. Não foi possível obter o módulo de elasticidade da composição CA < 65 µm com 30% em peso de casca de arroz, pois esta composição não resistiu a etapa de corte devido a sua elevada porosidade.

A alumina pura apresentou o maior módulo de elasticidade seguido pela composição preparada com 15 % em peso de casca de arroz e os menores módulos de elasticidade foram obtidos pelas composições com 5 % em peso de casca de arroz. Foi observado que quanto maior é a porosidade do material, menor será o módulo de elasticidade. Como a composição

CA <65 μm - 15% apresentou menor porosidade que as composições com 5 % em peso de casca de arroz, logo seu módulo de elasticidade foi superior.

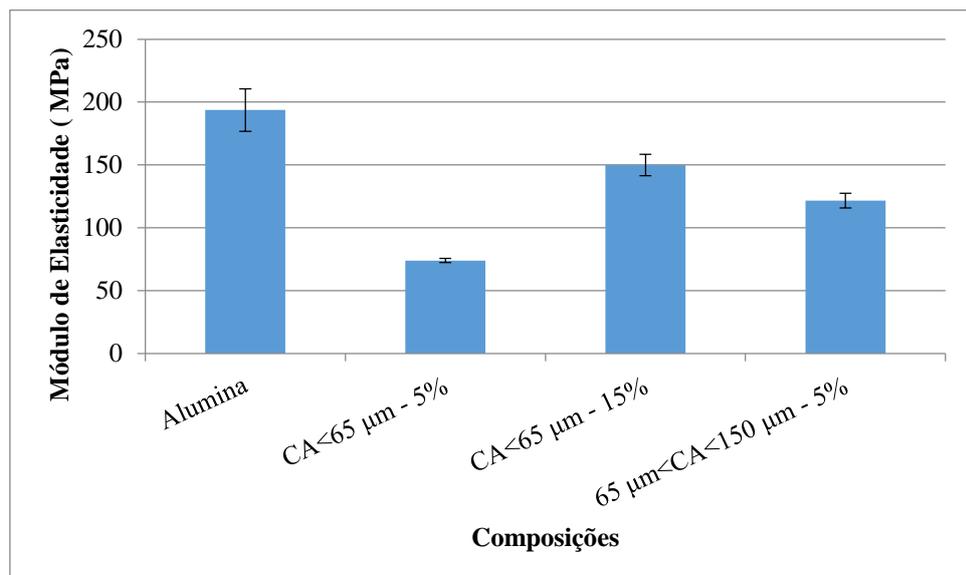
Tabela 10 - Módulo de elasticidade das composições.

Composição	Módulo de Elasticidade (GPa)
Alumina	193,7 \pm 16,9
CA<65 μm - 5%	73,9 \pm 1,7
CA<65 μm - 15%	149,9 \pm 8,6
65 μm <CA<150 μm - 5%	121,65 \pm 5,91

Fonte: Arquivo Pessoal.

O módulo de elasticidade é uma constante que mede a rigidez do material. Esta propriedade mecânica está relacionada com o comportamento elástico do material, ou seja, quando uma tensão é aplicada causa uma deformação no material que é recuperada quando a tensão é aplicada. No entanto, como os materiais cerâmicos possuem elevada resistência mecânica, baixa tenacidade e comportamento frágil, pode-se afirmar que quase não existe deformação plástica no material cerâmico antes da ruptura. A Figura 59 mostra o gráfico com os valores do módulo de elasticidade obtidos de cada composição.

Figura 59 - Módulo de elasticidade e seus respectivos desvios.

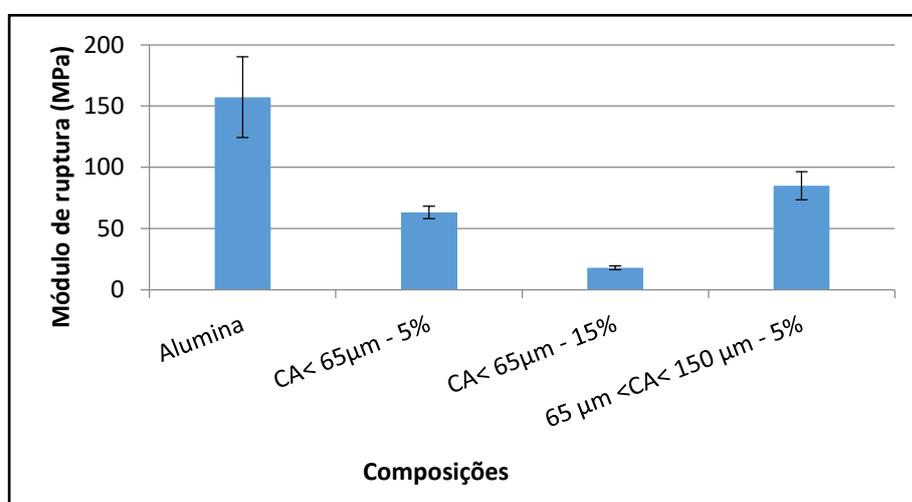


Fonte: Arquivo Pessoal.

5.7.3 Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão foi realizado utilizando 15 barras com aproximadamente 3 mm de largura das composições alumina, CA<65 μm com 5% e 15% e 65 μm <CA<150 μm com 5%. A composição CA<65 μm com 30% não resistiu a etapa de corte e, portanto, não foi possível ser analisado seu módulo de ruptura. Os resultados dos valores médios do módulo de ruptura e seus respectivos desvios estão apresentados na Figura 60.

Figura 60 - Resultados de módulo de ruptura das composições.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Com o aumento da quantidade de casca de arroz, as cerâmicas se tornam mais porosas e por isso as propriedades mecânicas decrescem. Na Figura 60 observou-se o decréscimo do módulo de ruptura com o aumento da proporção de casca de arroz. Comparando-se diferentes granulometrias e mesma proporção de casca de arroz, para uma mesma porcentagem de adição, a composição 65 μm < CA < 150 μm - 5% apresentou maior módulo de ruptura que CA < 65 μm - 5%.

Comparando-se os resultados obtidos por Mohanta (2014) com os obtidos nesta dissertação, observa-se alguma similaridade entre os resultados das propriedades mecânicas para determinada porosidade obtida.

De acordo com Arantes (2016) combinando técnicas de processamento com as matérias primas adequadas é possível obter cerâmicas porosas com boas propriedades

mecânicas e refratariedade que poderiam ser utilizadas para produção de isolantes térmicos de revestimento de fornos.

5.8 Testes Realizados para Amostras Preparadas com Tempo de Sinterização de 2 h

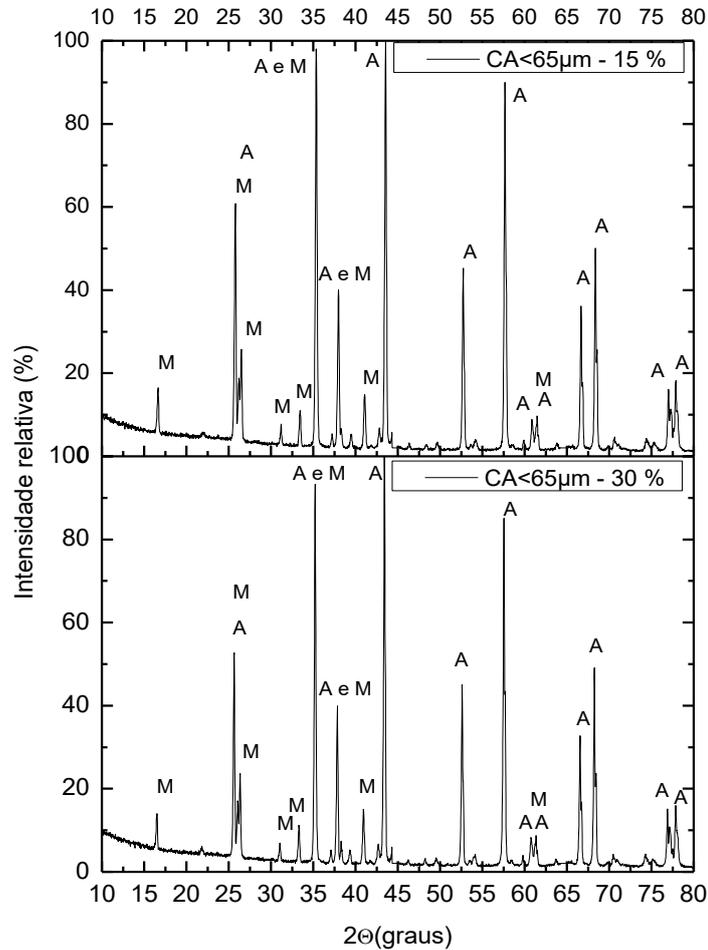
Foi observado na análise de fases cristalinas por difração de raios X das amostras sinterizadas com 1 h a formação de picos de cristobalita (SiO_2). Com o objetivo de verificar se era possível diminuir ou eliminar esses picos de cristobalita foram preparadas amostras com um tempo de sinterização de 2h. O resultado da análise de difração de raios X encontra-se a seguir. Além disso, foi analisado também se houve ganho de resistência à compressão dessas amostras preparadas com tempo maior de sinterização uma vez que a transformação de fase formando mulita poderia melhorar as propriedades da cerâmica.

5.8.1 Análise de Fases Cristalinas das Amostras de Composição CA <65 μm com 15% e 30% em Peso de Casca de Arroz Sinterizadas com 2h.

Com o aumento do tempo de sinterização de 1h para 2 h as fases presentes nas amostras analisadas após a queima foram mulita e alumina. Observou-se que toda a sílica proveniente da casca de arroz reagiu com a alumina formando mulita. A Figura 61 mostra os difratogramas das composições CA <65 μm com 15% e 30% em peso de casca de arroz após a queima.

A formação da cristobalita pode ter contribuído para a redução da porosidade das cerâmicas produzida e também ter afetado nas propriedades mecânicas.

Figura 61 - Difratogramas das amostras sinterizadas com 2h.

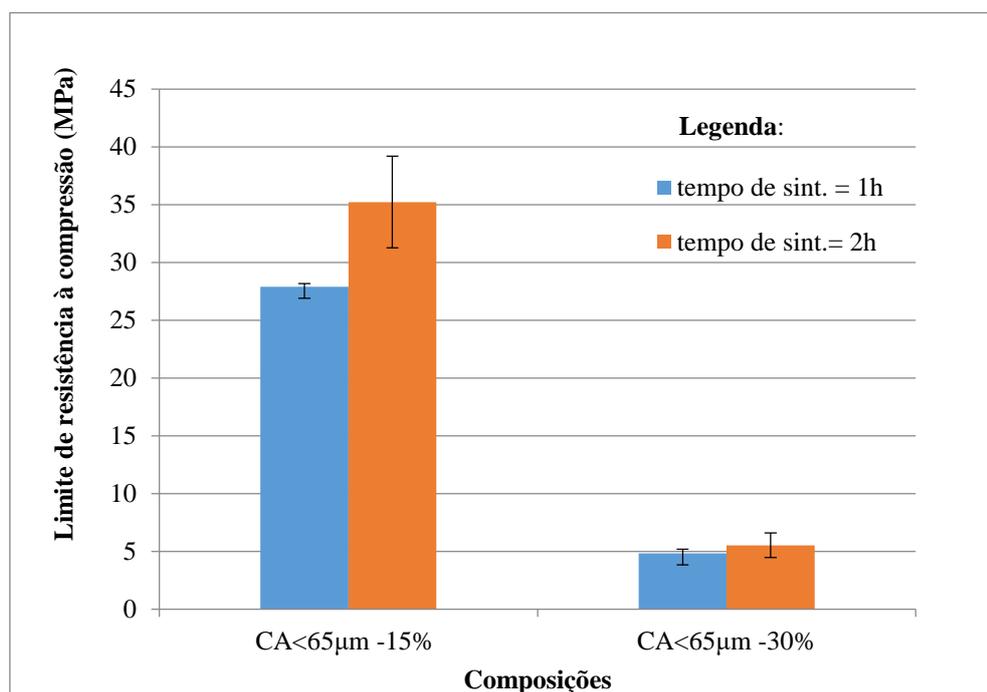


Fonte: Arquivo Pessoal.

5.8.2 Comparação da Resistência à Compressão das Amostras Sinterizadas com 1h e 2h

Comparando as amostras sinterizadas com 1h e 2h foi observado um aumento no limite resistência à compressão com o aumento do tempo de sinterização. A Figura 62 apresenta o gráfico com os resultados da comparação. O ganho em resistência à compressão foi de 26,31% para a amostra de composição $CA < 65 \mu m$ com 15% em peso de casca de arroz e de 14,73% para amostra com 30%.

Figura 62 - Comparação do limite de resistência à compressão para diferentes tempos de sinterização.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5.9 Elipsometria

As amostras de composições (CA<65 µm) - 5, 15 e 30%, (65 µm<CA<150 µm) - 5 e 15%, (150 µm<CA<212 µm) - 5% e alumina pura foram avaliadas por elipsometria para obtenção das propriedades ópticas destas cerâmicas. A análise elipsométrica é bastante sensível a mínimas alterações de superfície como porosidade, rugosidade e fases cristalinas (GARCIA, 2016).

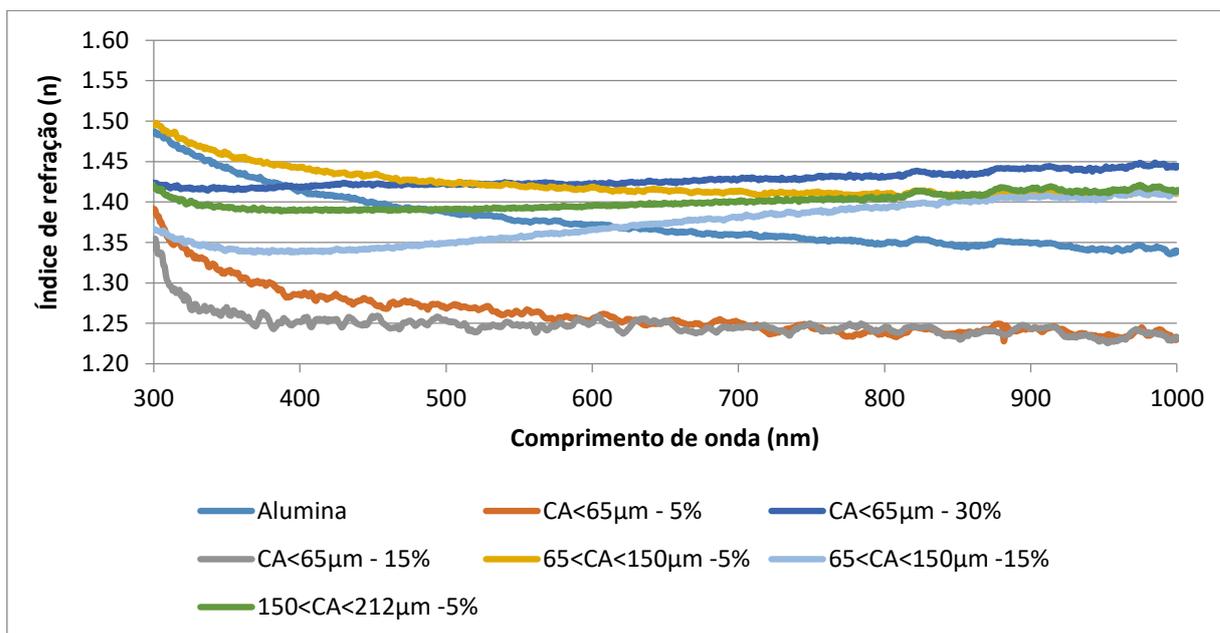
A elipsometria é uma das técnicas utilizada para obtenção das propriedades ópticas dos materiais, sendo utilizada tanto para caracterizar filmes finos, materiais na forma de bulk, assim como filmes multicamadas (BARRETO, 2012).

É possível obter o índice de refração e coeficiente de extinção diretamente dos parâmetros elipsométricos $\tan \psi$ e $\cos \Delta$. Esses resultados são mostrados nos itens 5.9.1 e 5.9.2, onde as amostras são consideradas como materiais na forma de bulk.

5.9.1 Índice de Refração

A Figura 63 mostra os resultados dos índices de refração médio (n) em função do comprimento de onda (λ). Na temperatura de 1450°C ocorre a reação de multitização, ou seja, uma parte da alumina reage com a sílica resultante da queima da casca de arroz gerando mulita. Essa transformação pode provocar aumentos no índice de refração.

Figura 63 - Índice de refração médio medido para o ângulo de 75°.

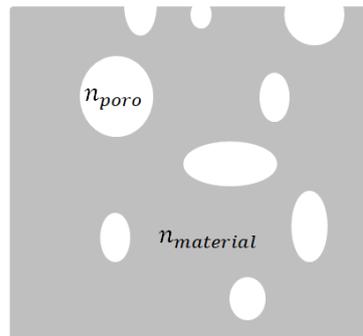


Fonte: Arquivo Pessoal.

Observou-se na análise de fases cristalinas, quanto maior a quantidade de casca, maior a quantidade de mulita gerada. Além disso, o tamanho da partícula de casca de arroz também influencia na reação de multitização, quanto maior o tamanho de partícula de casca de arroz maior a quantidade de mulita formada.

Para análise do índice de refração, no caso das cerâmicas porosas obtidas nesse estudo, é necessário considerar que o material possui duas componentes de índice de refração distintas, n_{ar} e n_{massa} que são os índices de refração do ar, e da massa composta por uma mistura de Al_2O_3 e $3(Al_2O_3) \cdot 2(SiO_2)$. A Figura 64 ilustra o índice de refração de materiais porosos composto pelo índice de refração do ar ou de qualquer substância que possa preencher os poros e do índice de refração do material base.

Figura 64 - Esquema do índice de refração efetivo de um material poroso.

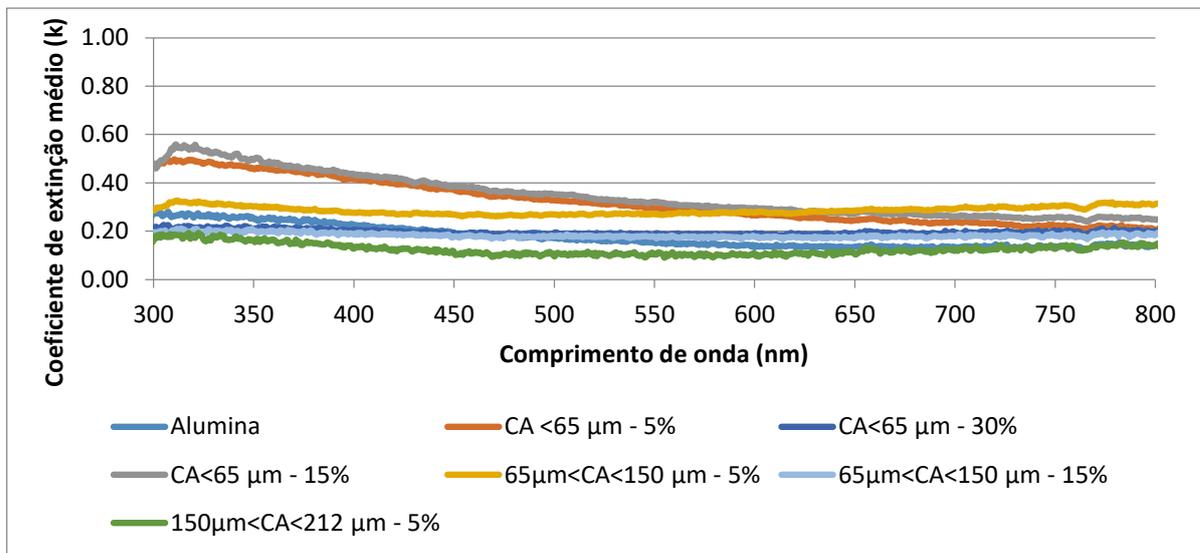


Fonte: Arquivo Pessoal.

5.9.2 Coeficiente de Extinção

A Figura 65 mostra a variação do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda para algumas cerâmicas.

Figura 65 - Coeficiente de extinção das cerâmicas.



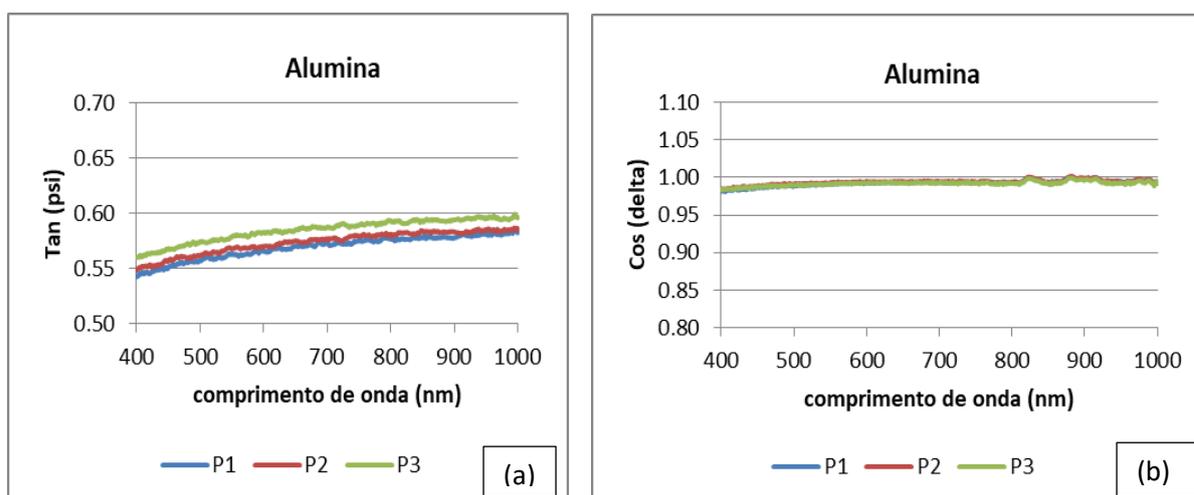
Fonte: Arquivo Pessoal.

Para materiais dielétricos transparentes ideais $k=0$, logo a luz não se extingue ao passar pelo material se $k>0$. Isto indica que parte da luz foi absorvida. Os materiais cerâmicos à base de alumina são considerados bons materiais dielétricos, apresentando baixa condutividade térmica e elétrica, resultando em baixos coeficientes de extinção. Para as cerâmicas em estudo o coeficiente de extinção da luz variou entre zero e 0,55. Isto comprova que a absorção da luz para materiais dielétricos é baixa.

5.9.3 Parâmetros Elipsométricos $\tan(\varphi)$ e $\cos(\Delta)$

A elipsometria é uma técnica que mede a mudança do estado de polarização de um feixe luz refletido pela superfície de uma amostra (FUJIWARA, 2003). Os valores medidos são expressos em $\tan(\varphi)$ e $\cos(\Delta)$, que representam respectivamente a razão entre as amplitudes das componentes do vetor campo elétrico paralela e perpendicular ao plano de incidência e Δ é a diferença de fase entre os sinais incidente e refletido. A Figura 65 mostra o comportamento típico destes parâmetros medidos em função do comprimento de onda. Foram realizadas 3 medidas em 3 pontos distintos da superfície de cada amostra e esses resultados são apresentados na Figura 66 em termos de P1, P2 e P3.

Figura 66 - Valores medidos dos parâmetros elipsométricos. (a) $\tan(\varphi)$ e (b) $\cos(\Delta)$



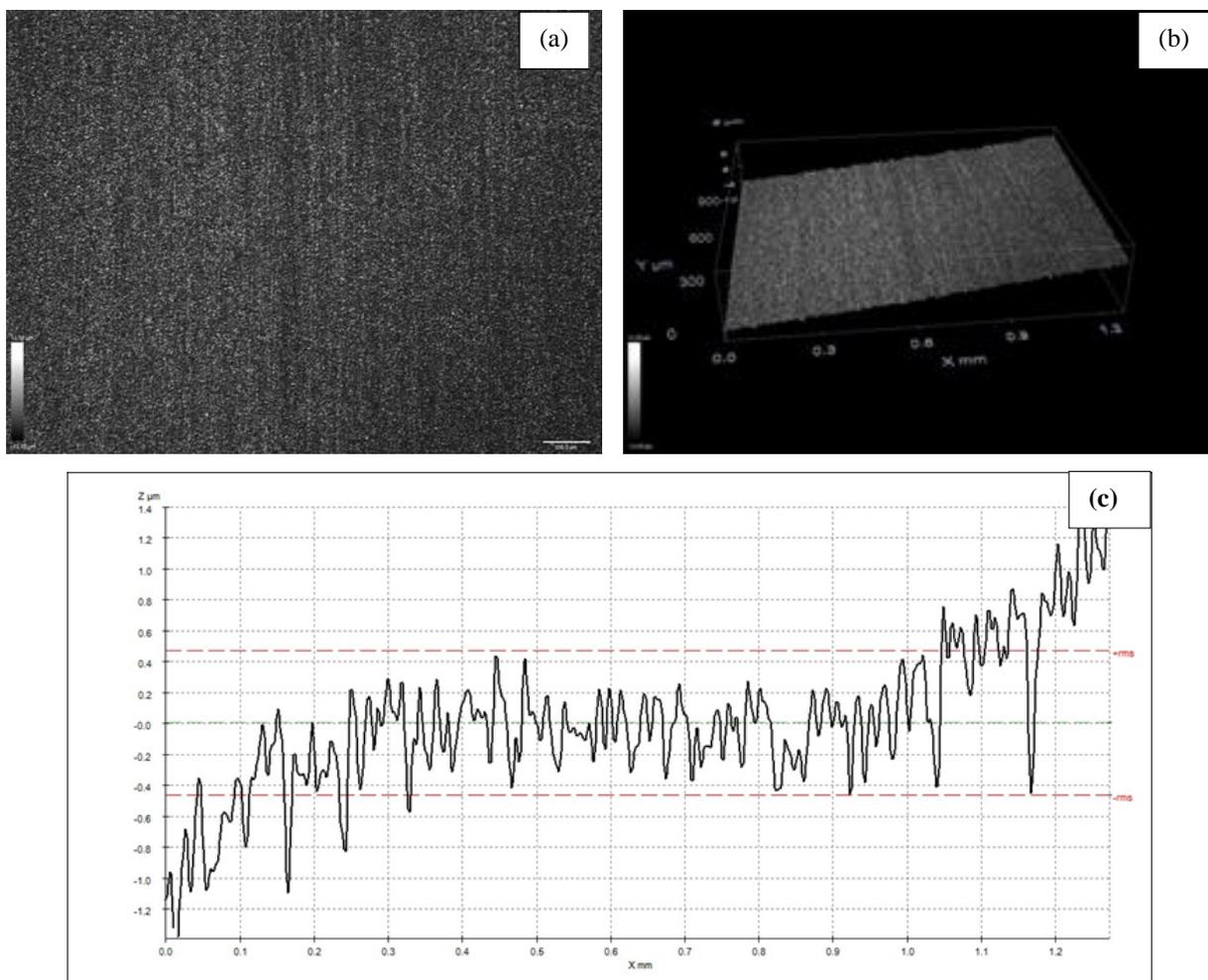
Fonte: Arquivo Pessoal.

5.9.4 Modelagem Computacional para Amostra de Alumina Pura

Para uma maior confiabilidade dos valores medidos é possível gerar um modelo teórico da estrutura do material e assim realizar os ajustes das curvas entre os valores medidos e os valores reais dos parâmetros.

Para realizar a modelagem computacional dos valores medidos dos parâmetros elipsométricos da amostra de alumina, foi realizado primeiramente um estudo da rugosidade da superfície utilizando o microscópio confocal interferométrico Leica DCM3D, disponível no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense, localizado em Volta Redonda - RJ. A Figura 67 mostra os resultados da análise da superfície da amostra.

Figura 67 - Análise da superfície da amostra de alumina com um aumento de 10x. Em (a) Imagem da superfície da amostra e escala de altura em tons de cinza; (b) Topografia com escala de altura em tons de cinza; e (c) Rugosidade ao longo da região central.



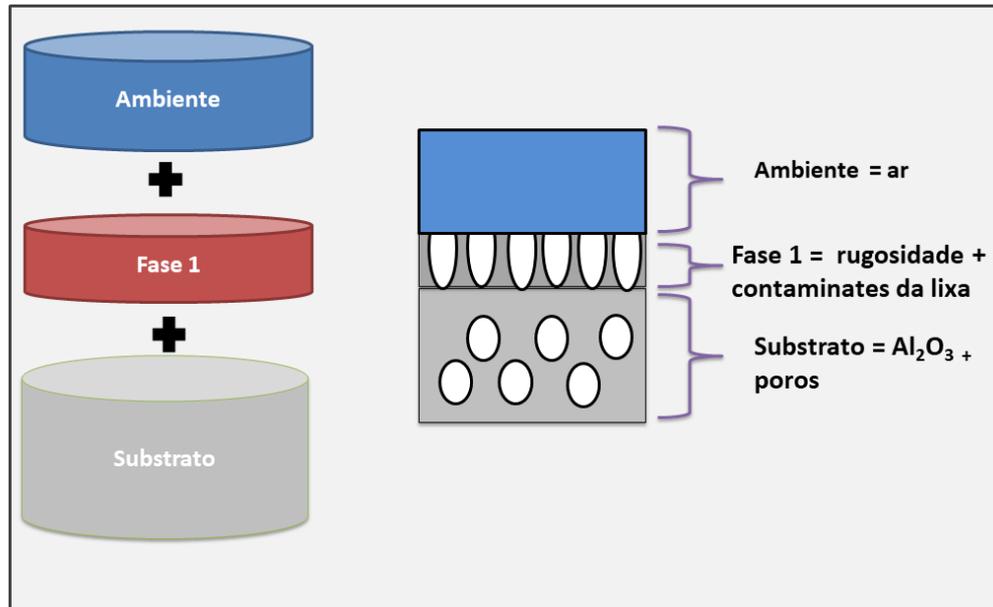
Fonte: Arquivo Pessoal.

Na Figura 67(a) é possível observar riscos na vertical que são provenientes da etapa de lixamento. Observa-se na Figura 67 (b) e (c) a falta de planicidade da amostra. Isto ocorre devido a dificuldade da preparação ceramográfica da amostra. O valor da rugosidade medida através do microscópio confocal seguindo a norma DIN 4762; 4768; 4771 foi de $0,334 \mu\text{m}$, valor considerado baixo de rugosidade, indicando que a amostra foi bem preparada (lixada e polida). Isto é importante para a análise elipsométrica, uma vez que essa técnica tem como restrição que a rugosidade da superfície da amostra não pode ser grande quando comparada ao comprimento de onda incidente (GONÇALVES; IRENE, 2002).

A Figura 68 mostra um esquema do modelo de 3 camadas utilizado para o ajuste dos dados. Na primeira camada tem-se o meio ambiente (ar); a segunda camada foi considerada

rugosa e com uma pequena quantidade de contaminante da lixa que pode ter entrado nos poros durante a preparação ceramográfica da amostra; já a terceira camada é o substrato composto por uma mistura entre alumina e poros (vazios na estrutura da cerâmica).

Figura 68 - Esquema do modelo utilizado.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Foi realizada a modelagem dos dados apenas para a amostra de alumina, visto que a utilização da técnica de elipsometria não foi o foco deste estudo. A aplicação desta técnica para medição das propriedades ópticas de materiais cerâmicos porosos ainda é pouco utilizada. Com este estudo verificou-se que é possível medir os parâmetros ópticos e a partir de modelos computacionais realizar o ajuste das curvas de $\tan \varphi$ e $\cos \Delta$ em função do comprimento de onda.

Utilizando o modelo proposto na Figura 68, na faixa de comprimento de 300 a 1000 nm, foi obtido um ajuste R^2 de 0,93. Desta forma, o modelo apresentou boa concordância com os valores medidos indicando boa confiabilidade nos resultados das propriedades ópticas obtidas.

6 CONCLUSÕES

A casca de arroz é um resíduo agropecuário produzido em larga escala que pode ser utilizado como fonte de sílica e agente formador de poros em matrizes cerâmicas. Esta dissertação propôs utilizar a casca de arroz como agente porogênico e fonte de sílica, visando obter uma cerâmica porosa de composição alumina-mulita, porém viu-se que é preciso ter cuidado com o ciclo de queima e a quantidade de casca utilizada.

Com o aumento da proporção de casca de arroz, há uma redução da massa específica à verde e da densidade sinterizada. A massa específica à verde é sempre menor do que a massa específica sinterizada, devido à difusão/sinterização. Além disso, quanto maior a granulometria de casca utilizada, para uma mesma quantidade de casca, maior a massa específica das amostras após a queima. Com relação a retração linear, quanto maior a quantidade de casca de arroz utilizada na preparação da amostra, menor foi a retração linear.

A análise de fases cristalinas das composições estudadas mostrou a formação de mulita. Quanto maior a quantidade de casca utilizada maior a intensidade relativa dos picos da fase mulita. Porém, o tempo não foi suficiente para que toda a sílica (picos de cristobalita) proveniente da queima da casca de arroz, reagisse com a alumina e convertesse em mulita. Com o aumento de tempo de sinterização de 1h para 2h ocorreu o consumo total da cristobalita, ou seja, houve tempo suficiente para que esta reagisse com a alumina formando mulita.

A análise composicional por EDS mostrou que resíduos de lixa e polimento entram nos poros das cerâmicas e isto pode afetar na análise das propriedades ópticas, pois a técnica é sensível a mínimas variações de superfície. Foi possível a modelagem das propriedades ópticas da cerâmica de alumina pura com um ajuste R^2 de 0,93 mostrando boa concordância entre os valores medidos e o modelo proposto.

Os ensaios mecânicos mostraram a redução das propriedades mecânicas com o aumento da porosidade. A porosidade total variou entre 24 e 69%; a resistência à compressão variou entre 128 e 4 MPa; o módulo de elasticidade entre 150 e 74 GPa; e módulo de ruptura das cerâmicas porosas variou entre 85 e 18 MPa, respectivamente.

Este processo de produção de cerâmicas porosas a partir da casca de arroz torna possível o reaproveitamento deste resíduo para a produção de cerâmicas com importância comercial e a redução do impacto ambiental da disposição inadequada deste resíduo no meio ambiente, uma vez que foi possível obter cerâmicas com porosidade total variando entre 17 e 69%.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um entendimento mais abrangente sobre o efeito do aumento de tempo de sinterização nas propriedades mecânicas das cerâmicas porosas produzidas com casca de arroz, sugere-se que sejam realizados os demais ensaios mecânicos, além do ensaio de compressão realizado, uma vez que foi verificado que o aumento do tempo de sinterização de 1 para 2h melhorou a resistência à compressão das mesmas. Além disso, seria interessante verificar o efeito do tempo de sinterização na porosidade das cerâmicas sinterizadas com 2h.

O estudo das propriedades térmicas das cerâmicas é muito importante, seria interessante estudar a condutividade térmica e realizar análise de choque térmico. A empresa Netzsch do Brasil se disponibilizou a avaliar a condutividade térmica da cerâmica porosa produzida nesse trabalho com o melhor conjunto de propriedades mecânicas.

Como a resistência mecânica depende da microestrutura, distribuição e tamanho de defeitos, e esta distribuição é aleatória, para obter a resistência mecânica é necessário obter a dispersão dos valores de resistência mecânica. Para isto, utiliza-se a distribuição de Weibull que fornece um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do produto. Quanto menor é o módulo de Weibull, maior é a dispersão dos valores de resistência mecânica (MENEGAZZO et. al, 2002). Para tal estudo foram obtidas mais amostras, cujos resultados serão publicados em artigo científico de periódico internacional.

Na presente dissertação, foram medidos os parâmetros elipsométricos e calculados os valores do índice de refração e coeficiente de extinção das cerâmicas. Além disso, foi realizada a modelagem computacional para a amostra de alumina. Sugere-se como trabalho futuro melhorar a modelagem e realizá-la para as demais composições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira do Alumínio. **O alumínio: cadeia primária**. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/cadeia-primaria/>>. Acesso em: 19 de mar. 2018.

Associação Brasileira do Alumínio. Bauxita no Brasil – Mineração Responsável e Competitividade. Disponível em: <<http://abal.org.br/publicacao/bauxita-no-brasil-mineracao-responsavel-e-competitividade/>>. Acesso em: 02 de jan. 2019.

Associação Brasileira de Cerâmica. **Informações técnicas - Definição e classificação**. Disponível em: <<http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.

ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and analysis of porosity and pore structures. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, v. 80, n. 1, p. 61 LP-164, 2015.

ARANTES, V. L.; SOUSA, L. L.; SALOMÃO, R. Cerâmicas porosas à base de mulita obtida por meio de sinterização reativa de alumina e mulita eletrofundida para utilização como isolante térmico. In: **60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia**. Anais do 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.

BARRETO, B. J.; FERNANDES, C. P. **Técnica polarimétrica espectral como ferramenta complementar à elipsometria de filmes finos dielétricos isotrópicos e homogêneos**. 35 f. Trabalho de conclusão de curso para obtenção do título Bacharel em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BOSE, S. et al. Pore size and pore volume effects on alumina and TCP ceramic scaffolds. **Materials Science and Engineering**, v. 23, n. 4, p. 479–486, 2003.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**, 8. ed., Rio de Janeiro, LTC, 2016.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials**, New York: Springer, 2007.

CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy techniques for materials science**. Woodhead Publishing, 2002.

CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; NADAL, F. M. C. N.; ZELENSKI, C. H.; SALEM, R.E.P., Obtenção de compósitos alumina-mulita a partir de diferentes matérias-primas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, Rio Grande do Norte. **Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, 2016.

CINTRA, G. B. et al, Tamanho de grão do MgO e seus efeitos na resistência ao choque térmico de concretos refratários espinelizados in-situ. **Cerâmica**, v. 56, n. 337, p. 15-21, 2010.

Companhia Nacional de Abastecimento. **A cultura do arroz**, Brasília: Superintendência de Marketing e Comunicação, 2018.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, p. 490–498, 2002.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**. Informativo Técnico-Científico ITC-ME/ATCP, 2010.

COSTA, C. et al. Estudo de argamassas de base cimentícia por microscopia electrónica de varrimento. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 31–35, 2009.

DELE-AFOLABI, T. T. et al. Research trend in the development of macroporous ceramic components by pore forming additives from natural organic matters: A short review. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 1633–1649, 2017.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, p. 778–782, 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 2–4, 2005.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisa em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 223 - 224, 2002.

FERNANDES, C. P. **Caracterização morfológica de espaços porosos: reconstrução multiescala e simulação de processos de invasão de fluidos não-molhantes**. 207 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 1994.

FERNANDES, C. P. **Estudo dos processos de condensação e migração de umidade em meios porosos consolidados: análise experimental de uma argamassa de cal e cimento**. 159 f. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 1990.

FLANDRIN, J. L.; MONTANARI, M. **História da alimentação**, São Paulo: Estação Liberdade, 1998.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. Japanese Edition, Tokyo, John Wiley & Sons Ltd, 2003.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**, 2. Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2013.

GARCIA, M. T. D. **Caracterização de óleos e vidros por elipsometria**. 116 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ, 2016.

GERMAN, R. M. **Fundamentals of Sintering, Engineering Materials in Handbook**, ASM International USA, v. 4, p, 260-269, 1991.

GEROTTO, M. V. **Concretos Refratários Aluminosos com Matrizes Mulíticas pela Adição de Microssílica Caulim ou Metacaulim**. 105 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2000.

GOEHNER, R. P. **X-Ray Powder Diffraction in Handbook**. ASM International USA, v. 4, p. 334-343, 1991.

GÓIS, C. C.; LIMA, R. M. F.; MELO, A. C. Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida. **Revista Escola de Minas**, v. 56, n. 2, p. 119-122, 2003.

GONÇALVES, D.; IRENE, E. A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Química Nova**, v. 25, p. 794–800, 2002.

HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. L. R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, Part A, p. 15351–15370, 2014.

HE, R.; QU, Z.; CHENG, X. Effects of starch addition amount on microstructure, mechanical properties and room temperature thermal conductivity of porous Y₂SiO₅ ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, Part A, p. 2257–2262, 2016.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Índice de produção agrícola**, Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/>, Acesso em: 09 dez. 2017.

Institute of Materials. **Minerals and Mining**, Disponível em: <http://www.iom3.org>, Acesso em: 21 dez. 2017.

KAUFMANN, J.; LOSER, R.; LEEMANN, A. Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen absorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 730-737, 2009.

LIU, J. et al, Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8221–8228, 2016.

LUI, K. C.; THOMAS, G. Time-Temperature-Transformation Curves for Kaolinite- α -Alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 6, p. 1545–1552, 1994.

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

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz, **XII SIMPEP**, Bauru, São Paulo, p. 1-5, 2016.

MENEGAZZO, A. P. M.; PASCHOAL, J. O. A.; ANDRADE, A. M.; CARVALHO, J. C.; GÔUVEA, D. Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull de produtos tipo grês porcelanato e granito, **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 1, p. 24-32, 2002.

MENEZES, R.; FAGURY-NETO, E.; FERNANDES, M. C.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, p. 245-252, 2008.

MOHANTA, K. et al. Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 10, p. 2401–2412, 2014.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, v. 11, 901-909, 1987.

NASCIMENTO, L. A. **Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions metálicos**. 125 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2017.

NUCCI, A. M. **Estudo das propriedades dielétricas de sistema epóxi-anidrido**. 98 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2005.

PRABHAKARAN, K. et al. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. **Ceramics International**, v. 33, n. 1, p. 77–81, 2007.

PRADHAN, M.; BHARGAVA, P. Effect of Sucrose on Fabrication of Ceramic Foams from Aqueous Slurries. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 1, p. 216–218, 2005.

PEREIRA, J. A. **Cultura do arroz no Brasil: subsídios para a sua história**, Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2002.

RISBUD, S. H.; PASK, J. A. SiO₂-Al₂O₃ metastable phase equilibrium diagram without mullite. **Journal of Materials Science**, v. 13, n. 11, p. 2449–2454, 1978.

RODRIGUES, J. A. et al. Relação entre porosidade e os módulos elásticos de esponjas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 50, p. 209–216, 2004.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213–219, 2006.

ROSÁRIO, J. J. **Fabricação de esponjas cerâmicas à base de mullita e avaliação de seu desempenho em queimadores porosos radiantes.** 125 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2013.

SCHMIDT, R. S. **Síntese de zeólitas ZSM-5 a partir de casca de arroz e metacaulim comercial como fontes alternativas de sílica e alumina.** 80 f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville-SC, 2013.

SCHNEIDER, H.; OKADA, K.; PASK, J. **Mullite Processing**, In: Mullite and Mullite Ceramics, Chichester: Editora John Wiley & Sons Ltda, p. 147-153, 1994.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, v. 54, p. 435–442, 2008.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas, **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, p. 322–338, 2007.

SILVA, A. G. P.; ALVES JUNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização, **Cerâmica**, v. 44, p. 225–232, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Difração de Raio X**, In:Princípios de Análise Instrumental:Editora Bookman, 5. ed., p. 257-260, 2002.

SOUZA, J. T. **Aproveitamento da casca de arroz para fabricação de chapas aglomeradas.** 94 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-Rs, 2012.

SUNG, Y. M. Determination of interdiffusion coefficient of mullite formation reaction via kinects analysis. **Jounal of Materials Science Letters**, v. 20, n. 15, p. 1433-1434, 2001.

Tompkins, H. G. **A User's Guide to Ellipsometry**, New York: Academic Press, 1993.

VASCONCELOS, W. L. Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas. **Cerâmica**, v. 43, p. 281-282, 1997.

VERGÉS, E. et al. 3D pore analysis of sedimentary rocks. **Sedimentary Geology**, v. 234, n. 1-4, p. 109-115, 2011.

VIVALDINI, D. O. et al. Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 297–309, 2014.

World Aluminium Organization. The aluminium story. Disponível em: < <http://www.world-aluminium.org>>. Acesso em: 15 mar. 2018.

YAN, M. F. Sintering of Ceramics and Metals. **Advances in Powder Technology**, Ed. American Society Metals, p. 99-133, 1982.

YOSHIMURA, H, N, et al, Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza, **Cerâmica**, v. 51, p. 239–251, 2005.

ŽIVCOVÁ, Z.; GREGOROVÁ, E.; PABST, W. Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 3, p. 347-353, 2009.