

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOÃO VICTOR MARCONDES DE OLIVEIRA

**ESTRUTURAS CELULARES DE MULITA SINTETIZADAS A PARTIR DA CINZA  
DA CASCA DE ARROZ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

JOÃO VICTOR MARCONDES DE OLIVEIRA

**ESTRUTURAS CELULARES DE MULITA SINTETIZADAS A PARTIR DA CINZA  
DA CASCA DE ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Pollyane Márcia de Souto

LONDRINA

2019



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

**JOÃO VICTOR MARCONDES DE OLIVEIRA**

### **ESTRUTURAS CELULARES DE MULITA SINTETIZADAS A PARTIR DA CINZA DA CASCA DE ARROZ**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 01 de julho de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Márcio Florian  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Pollyane Márcia de Souto  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Cândido de Oliveira e Maria de Lourdes Marcondes, que sempre me apoiaram e que permitiram que eu chegasse até aqui.

Aos meus amigos, os quais dividiram comigo angustias e muitas experiências ao decorrer dessa caminhada.

A todos professores aos quais tive a oportunidade de ter como instrutores durante a graduação.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Luiz Cândido de Oliveira e Maria de Lourdes Marcondes, os quais me forneceram estruturas para que fosse possível percorrer todo o caminho da graduação. Agradeço por confiarem na minha capacidade de desenvolvimento e por sempre me apoiarem nos momentos mais importantes e críticos da minha vida.

Agradeço imensamente à minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Pollyane Márcia de Souto, a quem sou grato por aceitar o convite de orientação e por fornecer as orientações necessárias para que este trabalho fosse realizado. Agradeço por toda dedicação, disposição e por sempre estimular a busca de conhecimentos e ideias para a realização do presente trabalho.

Aos meus amigos, muito obrigado por todas experiências que vivenciamos no decorrer desse caminho e que, sem sombra de dúvidas, ficarão marcadas por toda minha vida.

Por fim, agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná e, em especial, todos os professores pelos quais tive a honra de receber instruções e ensinamentos.

## RESUMO

OLIVEIRA, J. V. M de. **Estruturas celulares de mulita sintetizadas a partir da cinza da casca de arroz**. 2019. 66f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

A casca de arroz por não apresentar valores nutricionais e comerciais, acaba sendo consumida pelas próprias beneficiadoras como fonte de energia para processos internos, culminando na geração de um resíduo danoso ao ambiente, a cinza da casca de arroz. Por ser constituída de elevados teores de sílica e teores ínfimos de outros óxidos alcalinos, a cinza da casca de arroz tem se demonstrado com grande potencial de reaproveitamento. Inúmeros estudos são conduzidos para explorar as possíveis aplicações desse resíduo como material precursor para sínteses de mulita, única fase estável do sistema  $Al_2O_3-SiO_2$  em condições atmosféricas e que, devido às suas propriedades térmicas, acaba sendo de grande interesse tecnológico e industrial. Diante disso, o presente estudo buscou abordar a utilização da cinza da casca de arroz como material precursor para a confecção de estruturas celulares de mulita, amplamente empregadas como filtros, catalisadores e refratários em aplicações que demandam elevadas temperaturas de trabalho. As estruturas celulares foram confeccionadas empregando o método de réplica e, para isso, foram elaboradas suspensões de 55% em peso de sólidos precursores. Ainda, as suspensões precursoras tiveram pH distintos de 4,9, 7,2 e 9,8 para verificar a influência da aglomeração de partículas na formação de mulita. Como materiais para a formulação das suspensões precursoras, empregou-se a cinza da casca de arroz, alumina e carboximetilcelulose (CMC). Os resultados indicaram que foi possível obter estruturas celulares de mulita por sinterização reativa à 1600°C por duas horas, empregando a cinza da casca de arroz juntamente com alumina. Todavia, algumas fases residuais foram observadas nas estruturas celulares obtidas, possivelmente devido ao tempo de sinterização não ter sido suficiente para conduzir à total mulitização ou até mesmo devido à perda de reatividade da sílica, relacionada a processos de cristalização. Não foi possível realizar a verificação da influência do pH na formação dos aglomerados, e conseqüentemente, na formação de mulita, uma vez que os comportamentos reológicos se apresentaram distintos do esperado e a incerteza do comportamento do potencial zeta da sílica conduziu a imprecisão quanto às interações dos sólidos precursores.

**Palavras-chave:** Cinza da casca do arroz. Sílica. Mulita. Estruturas Celulares.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, J. V. M. de. **Mullite cellular structures synthesized from the rice husk ash.** 66f. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

The rice husk does not present nutritional and commercial values, so it ends up being consumed by the rice producers as energy source for internal processes, culminating in the generation of a harmful residue to the environment, the rice husks ash. Due to high silica content and small amounts of other alkali oxides, the rice husk ash has been shown with great potential for reuse. Numerous studies are conducted to explore the possible applications of this residue as a precursor material for synthesis of mullite, the only stable phase of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  under atmospheric conditions and that, due to its illustrious thermal properties, ends up being of great technological and industrial interest. Therefore, the purpose of this study was to report the use of rice husk ash as a precursor material for the fabrication of mullite cellular structures, widely used as filters, catalysts and refractory materials in applications that demand high working temperatures. The cell structures were made using the replica method and, for this purpose, suspensions with 55% by weight precursor solids content was prepared. Also, the precursor suspensions had pH of 4,9, 7,2 and 9,8 to verify the influence of particle agglomeration on mullite formation. As materials for preparing the precursor suspensions, were the rice husk ash, alumina and carboxymethylcellulose (CMC). The results indicated that it was possible to obtain mullite cellular structures by reactive sintering at 1600°C for two hours, using the rice husk ash together with alumina. However, some residual phases were observer in the final cell structures, possibly because the sintering time was not sufficient to lead to the total mulitization or even due to the loss of silica reactivity related to the crystallization processes. It was not possible to perform a verification of the influence of the pH on the formation of agglomerates and, consequently, on the formation of mullite, since the rheological behavior was not as expected and due uncertainty to behavior of zeta potential of the silica, lead to inaccuracy in the interactions of the solid precursors.

**Keywords:** Rice husk ash. Silica. Mullite. Cellular structures.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento da produtividade de grãos no Brasil, em quilograma por hectare (kg/ha).	17
Figura 2 – Comportamento da produtividade do arroz.	18
Figura 3 – Camadas estruturais da casca de arroz.	18
Figura 4 – Descarte irregular da cinza das cascas de arroz nas margens de uma rodovia próximo a uma beneficiadora.	20
Figura 5 – Diagrama $Al_2O_3$ - $SiO_2$ estável (linhas azuis) e metaestável (demais cores).	24
Figura 6 – Estrutura cristalina da mulita (a) e da silimanita (b).	25
Figura 7 – Estrutura cristalina da mulita evidenciando as cadeias lineares de octaedros $AlO_6$ interligados por tetraedros $AlO_4$ e/ou $SiO_4$ .	26
Figura 8 – Intervalos de propriedades das estruturas celulares (espumas) em comparação com materiais sólidos.	30
Figura 9 – Processos convencionais para confecção de estruturas cerâmicas celulares.	33
Figura 10 – Etapas gerais da metodologia empregada no estudo.	35
Figura 11 – Etapas de preparação das suspensões e das estruturas celulares cerâmicas.	35
Figura 12 – Curva TGA e sua derivada de primeira ordem (DTG) obtidas para a casca de arroz em taxa de $10^\circ C/min$ .	39
Figura 13 – Aspectos da cinza, esquerda, e do resíduo carbonoso, direita.	41
Figura 14 – Difratoograma de raios X da cinza da casca de arroz.	43
Figura 15 – Mudança da viscosidade de uma suspensão de 25%p de alumina frente a acréscimos periódicos de ácido clorídrico 0,1M.	45
Figura 16 – Curva de potencial zeta da alumina obtida por a) Avci et al. (2015) e b) Rosário (2013).	46
Figura 17 – Curva de potencial zeta para uma suspensão de sílica, proveniente da cinza da casca de arroz.	47
Figura 18 – Curvas de a) tensão-taxa de cisalhamento e b) viscosidade-taxa de cisalhamento das suspensões precursoras.	48
Figura 19 – Espectro da espuma polimérica utilizada como modelo.	50
Figura 20 – Comparação entre o espectro obtido para a amostra da espuma modelo e o espectro de uma espuma de poliuretano.	51
Figura 21 – TGA do modelo polimérico.	51



Figura 22 – Estruturas celulares conforme as etapas de confecção: a) modelo polimérico, b) modelo polimérico impregnado, c) cerâmica pré-sinterizada e d) cerâmica sinterizada.	52
Figura 23 – Recobrimentos incompletos encontrados nos modelos poliméricos após os processos de impregnação nas suspensões precursoras.	52
Figura 24 – Estrutura celular pré-sinterizada com poros saturados, seta A, e filamento descontínuo, seta B.	53
Figura 25 – Estrutura celular sinterizada, sendo evidenciados um filamento descontínuo, seta A, e um poro saturado, seta B.	54
Figura 26 – Difratoogramas das estruturas celulares pré-sinterizadas.	55
Figura 27 – Difratoogramas das estruturas celulares sinterizadas.	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química, em %p, da cinza da casca de arroz variando para pesquisadores e temperatura de queima.	21
Tabela 2 – Teores de sílica nas cinzas provenientes das incinerações de resíduos agrícolas.	22
Tabela 3 – Propriedades térmicas dos materiais mais utilizados como estruturas celulares em altas temperaturas.	32
Tabela 4 – Composições das suspensões precursoras utilizadas para as confecções das estruturas celulares de mulita pelo método de réplica.	34
Tabela 5 – Composição química, em óxidos, da cinza das cascas de arroz.	42

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Cronograma de atividades propostas para a rezação do trabalho no período de 2018 a 2019.

66

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	15
2.1	OBJETIVOS GERAIS	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	16
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	17
4.1	PRODUÇÃO NACIONAL DE ARROZ	17
4.2	CASCA DE ARROZ	18
4.2.1	Problemas Relacionados à Casca de Arroz	19
4.2.2	Cinza da Casca de Arroz	20
4.3	MULITA	22
4.3.1	Composição Química e Estrutura da Mulita	23
4.3.2	Métodos de Síntese de Mulita	27
4.4	ESTRUTURAS CELULARES	29
4.4.1	Estruturas Celulares Cerâmicas	30
4.4.2	Estruturas Celulares de Mulita	31
4.4.3	Métodos de Confecção	32
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	34
5.1	MATERIAIS	34
5.2	METODOLOGIA	34
5.2.1	Caracterização da Casca	36
5.2.2	Caracterização da Cinza	37
5.2.3	Determinação do Ponto Isoelétrico	37
5.2.4	Caracterização das Suspensões Precursoras	38
5.2.5	Caracterização dos Modelos Poliméricos	38
5.2.6	Caracterização das Estruturas Celulares	38
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	39
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA CASCA	39
6.1.1	Análise Termogravimétrica	39
6.2	CARACTERIZAÇÃO DA CINZA	40
6.2.1	Coloração da Cinza	40

6.2.2	Fluorescência de Raios X	42
6.2.3	Difração de Raios X	43
6.2.4	Densidade Pícnométrica	44
6.3	DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOELÉTRICO	44
6.4	CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES PRECURSORAS	47
6.4.1	Reometria	47
6.5	CARACTERIZAÇÃO DA ESPUMA MODELO	50
6.5.1	Infravermelho da Espuma Modelo	50
6.5.2	Análise Termogravimétrica da Espuma Modelo	51
6.6	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS CELULARES	52
6.6.1	Macroscopia das Estruturas Celulares	52
6.6.2	Difração de Raios X	54
7	<b>CONCLUSÃO</b>	57
8	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	58
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	62
	<b>APÊNDICE A – CRONOGRAMA DE ATIVIDADES</b>	66

## 1 INTRODUÇÃO

Enfrentamos uma era de crescente demanda, devido ao aumento exponencial da população, fazendo com que quaisquer bens de consumo sejam requisitados com grande urgência para atender um mercado em constante mudança e demanda. Diante disso, toda e qualquer produção acaba gerando, em grandes volumes, resíduos que podem ou não ter uma destinação apropriada. Um dos setores econômicos que mais retrata isso é o setor agropecuário, mais especificamente a agricultura, pois qual seja seu produto, neste encontra-se inerentes resíduos volumosos como folhas, palhas, bagaços, engaços, cascas e farelos, assim como ocorre com um dos maiores produtos agrícolas nacionais: o arroz (BONDIOLI et al., 2010; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

O arroz, mesmo sendo representante de apenas 5% na produção total de grãos, ocupa o terceiro lugar no *ranking* da produção nacional com valores próximos a 10,7 milhões de toneladas anuais (CONAB, 2019). Desta quantia, cerca de 2,6 milhões de toneladas são resíduos, sendo constituídos predominantemente pela casca de arroz a qual é altamente volumosa, o que torna difícil seu transporte e descarte, além de não apresentar valor comercial. Dessa forma, as beneficiadoras acabam por utilizar este resíduo para geração de energia interna, devido ao seu elevado valor calorífico (HOUSTON, 1972).

Com a incineração das cascas para obtenção de energia, tem-se como subproduto uma cinza altamente nociva para solos, córregos e até mesmo para a saúde humana, em vista de apresentar em sua constituição óxidos, como a sílica e óxidos alcalinos, e por vezes carbono residual. Em vista disso, a cinza tem se tornado alvo de pesquisas para proporcionar aplicações alternativas e buscar ao máximo reduzir sua presença no ambiente. Ademais, a presença de elevados teores de sílica em sua constituição, favorecem ainda mais a aplicabilidade da cinza como fonte alternativa deste óxido, tais como se exigem em cimentos Portland e processos de sínteses de fases cerâmicas (FOLETTTO et al., 2005; RODRIGUES; BERARDO, 2010).

Entre pesquisas disponíveis nas literaturas, encontra-se algumas sobre o reaproveitamento das cinzas das cascas de arroz na síntese de uma fase cerâmica que demonstra grande importância tecnológica e industrial, a mulita (FOLETTTO et al., 2005; MENEZES et al., 2008; HERCULANO, 2008). Esta fase cristalina é a única estável no sistema  $Al_2O_3-SiO_2$  em condições atmosféricas, sendo formada em composições e

temperaturas específicas, o que restringe sua ocorrência natural para fenômenos exclusivos e conduz à necessidade de sua síntese *in situ* (SCHNEIDER; FISCHER; SCHREUER, 2015).

O amplo interesse tecnológico na mulita faz-se devido às propriedades que esta possui em comparação com outros materiais cerâmicos, tais como: alta resistência ao choque térmico associada à baixa expansão térmica, alta resistência à corrosão e temperatura de trabalho razoavelmente elevada. Particularmente, sua resistência à corrosão associada com a alta resistência ao choque térmico, faz com que a mulita seja empregada extensivamente como material refratário e estruturas celulares refratárias, tais como em filtros e substratos catalíticos, se destacando sobre outros materiais cerâmicos como alumina e carbetos de silício (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008; TULLIANI et al., 1999).

Diante disso, o presente estudo aborda a utilização da cinza da casca de arroz como material precursor alternativo na confecção de estruturas celulares de mulita. Além disso, a cinza empregada neste estudo foi apenas tratada termicamente, sem a realização de processos de purificação, visando tornar a aplicação desta mais simples e viável. Ainda, parâmetros reológicos de suspensões precursoras de mulita elaboradas com a cinza foram analisados, visando a redução de fases residuais após formação da mulita.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Confeccionar estruturas celulares de mulita pelo método de réplica, empregando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a utilização da cinza da casca de arroz como fonte alternativa de sílica e sua aplicabilidade como material precursor na síntese de mulita;
- Caracterizar os comportamentos reológicos das suspensões precursoras utilizadas para confeccionar as estruturas celulares de mulita;
- Verificar a influência de aglomerados de partículas na formação de mulita por sinterização reativa.



### 3 JUSTIFICATIVA

No Brasil, anualmente são geradas cerca de 2,6 milhões de toneladas de cascas de arroz e, por não possuírem valor comercial e nutricional, são incineradas para obtenção de energia nas próprias beneficiadoras. Com a completa incineração das cascas de arroz origina-se uma cinza que corresponde em torno de 17% do peso total das cascas, sendo esta constituída de óxidos alcalinos e, majoritariamente, de sílica amorfa ou cristalina.

Por apresentar baixa densidade e baixo interesse para beneficiadoras, o armazenamento e o transporte da cinza torna-se inviável, resultando no descarte de aproximadamente 440 mil toneladas anuais de um resíduo com grande potencial de reaproveitamento. Ademais, devido à sua composição, a cinza acaba sendo altamente poluente e nociva para córregos, solos e até mesmo para a saúde humana.

Em vista disso, o presente estudo teve como motivação oferecer uma alternativa para a aplicação da cinza da casca de arroz como material precursor para síntese de mulita. Devido aos seus conjuntos de propriedades térmicas, a mulita acaba sendo amplamente utilizada em aplicações que demandam elevadas temperaturas de trabalho. Uma dessas aplicações são estruturas celulares refratárias, conhecidas também como espumas, empregadas em sistemas de exaustão de motores a diesel e queimadores cerâmicos.

Assim, o presente estudo explorou a síntese e confecção de estruturas celulares de mulita, pelo método de réplica, tendo-se como um dos materiais precursores a cinza da casca de arroz, sendo que poucos são os relatos sobre tal aplicação para a cinza.

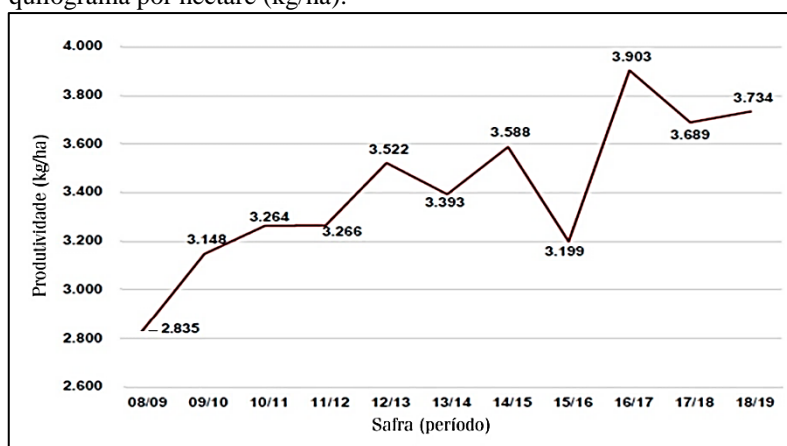
## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 PRODUÇÃO NACIONAL DE ARROZ

A produção de grãos no Brasil tem apresentado valores promissores desde que um grande salto ocorreu no cenário na safra de 2016/2017. Nessa safra valores consagrados foram alcançados e, com isso, grande entusiasmo econômico no Brasil, visto que na época outros setores econômicos estavam em crise. Isso levou a safra receber o título de “safra histórica” (CONAB, 2018).

As safras subsequentes apresentaram estimativas de aumento em torno de 7,5% em relação à área total de plantio no Brasil, porém, com uma redução de aproximadamente 1,5% da produção total de grãos em relação à “safra histórica”. Isso acarretou em uma queda estimada em 6%, para a safra 2017/2018, e 4,5%, para a safra 2018/2019, na produtividade quando comparada com a safra de 2016/2017, como representa a Figura 1 (CONAB, 2019).

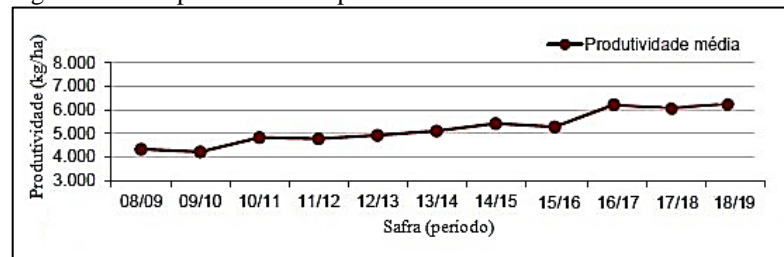
Figura 1 – Comportamento da produtividade de grãos no Brasil, em quilograma por hectare (kg/ha).



Fonte: Adaptado de CONAB (2019).

Dentre esses valores do plantio de grãos no Brasil, o arroz aparece em primeiro lugar no *ranking* de produtividade. Com estimativas em torno de 6247 quilogramas por hectare, o arroz vem se superando em relação aos valores anteriores de produtividade, como representa a Figura 2. Entretanto, quando se compara os valores de produção total, o cultivo de arroz apresentou queda: na safra de 2017/2018 a produção foi em torno de 12 milhões de toneladas e a mais recente, 2018/2019, os valores estimam uma produção de 10 milhões de toneladas (CONAB, 2019).

Figura 2 – Comportamento da produtividade do arroz.



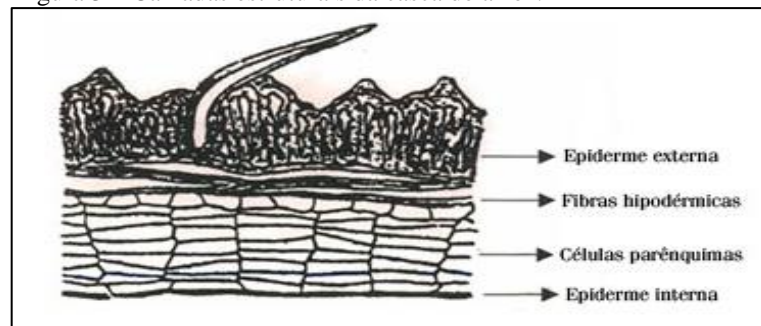
Fonte: Adaptado de CONAB (2018).

Apesar de ter sofrido uma redução na produção, o arroz ocupa o terceiro lugar no *ranking* de produção total do Brasil, ficando atrás somente da soja e do milho (CONAB, 2018). Em vista disso, as elevadas quantias de toneladas produzidas acabam por gerar uma fração significativa de resíduos: desde sobras de cultivo até resíduos de beneficiamento. Com isso, preocupações ambientais são levantadas visto que tais resíduos geralmente são incinerados, levando a um resíduo prejudicial ao meio ambiente e para a saúde humana: as suas cinzas (ROCHA; ALMEIDA; CRUZ, 2017).

#### 4.2 CASCA DE ARROZ

A casca de arroz é um resíduo agrícola volumoso obtido após o processo de beneficiamento do arroz, representando cerca de 23% em peso (%p) da massa total deste grão. Sua estrutura é constituída de quatro camadas, como representa a Figura 3, sendo estas: uma epiderme interna seguida de células esponjosas parênquimas, as quais são sobrepostas por fibras hipodérmicas revestidas com lignina, e posterior uma epiderme externa com uma cutícula de células silificadas (HOUSTON, 1972).

Figura 3 – Camadas estruturais da casca de arroz.



Fonte: Adaptado de Houston (1972).

Desta estrutura, cerca de 80% de sua composição deve-se a compostos orgânicos, como: celulose (50%p), lignina (26%p) e outros (4%p), tais como proteínas e óleos vegetais (SOUZA; MAGALHÃES; PERSEGIL, 2002). Os outros 20%p correspondem a compostos

inorgânicos, dentre eles:  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $Al_2O_3$  e  $P_2O_5$ , os quais equivalem a aproximadamente 6%p dos compostos inorgânicos e sendo os outros 94%p correspondentes ao dióxido de silício, ou sílica ( $SiO_2$ ), encontrado em maior quantidade na cutícula silificada e epiderme externa (NAKATA et al., 1989).

#### 4.2.1 Problemas Relacionados à Casca de Arroz

Devido à sua composição química, a casca de arroz acaba se tornando um resíduo de baixo valor nutricional, o que impede sua aplicação em alimentos para humanos e animais, sendo por consequência tratada com baixo interesse comercial (AMICK, 1982; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001). Além disso, as cascas não apresentam biodegradabilidade rápida e com isso sua maior destinação acaba por ser a combustão para geração de energia interna nas próprias beneficiadoras de arroz, uma vez que a substituição da madeira pelo uso das cascas de arroz torna-se mais viável economicamente por se tratar de um processo de reaproveitamento, o que acarreta em diminuição dos custos para o descarte e armazenamento das cascas (AMICK, 1982; TIBONI, 2007).

A combustão da casca de arroz é vista como sustentável e ecologicamente correta, uma vez que os gases gerados por sua queima são absorvidos por plantas durante o ciclo energético através do processo fotossíntese. Assim, o emprego da casca de arroz na geração de energia não somente é uma vantagem das beneficiadoras, mas sim de todo o país quando tomadas ações que tornem essa prática viável. Utilizar dessa oportunidade como uma estratégia de abastecimento energético para pequenos centros populacionais, gerando empregos e reduzindo custos relacionados ao processo de distribuição de energia, acaba por criar um ciclo sustentável (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; FOLETTTO et al., 2005). Porém a problemática desse desenvolvimento sustentável ofertada pelo uso da casca de arroz surge no final do ciclo de sua aplicação: a cinza proveniente de sua queima.

Após ser incinerada e volatilizados quaisquer compostos orgânicos anteriormente integrados à estrutura da casca de arroz, tem-se como resíduo uma cinza com elevados teores de óxidos; com presença de partículas grossas em formatos angulares e de partículas finas que são facilmente suspensas ao ar (TIBONI, 2007). Por não ter aplicabilidade e viabilidade de tratamento dessas cinzas por parte das beneficiadoras, estas acabam descartando as cinzas de maneira imprópria em córregos ou dispendo em terrenos baldios, como representado na

Figura 4, onde posteriormente as cinzas são carregadas pelos ventos e, com isso, contaminado outros ambientes.

Figura 4 – Descarte irregular da cinza das cascas de arroz nas margens de uma rodovia próximo a uma beneficiadora.



Fonte: Adaptado de Santos (1997).

Outrossim, a poluição ocasionada pela cinza torna-se um agravante tanto para os mananciais e solos, devido aos elevados teores de carbono residual e óxidos alcalinizantes, bem como para a população que se encontra disposta próxima a esses locais de descarte, podendo ocasionar doenças respiratórias como a silicose (FOLETTTO et al., 2005; MENEZES et al., 2008).

#### 4.2.2 Cinza da Casca de Arroz

A incineração da casca de arroz acarreta em uma perda de aproximadamente 80%p, relacionada à pirólise de compostos orgânicos, o que resulta em um material remanescente de aspecto angular com tonalidades variando entre preto, lilás e branco. As tonalidades mais escuras estão relacionadas à maior presença de carbono residual na superfície das partículas, devido à não totalidade da pirólise dos compostos orgânicos. As tonalidades mais claras, lilás a branco, estão relacionadas a teores ínfimos, ou nulos, de carbono residual e à presença de impurezas (IGWEBIKE-OSSI, 2016; KRISHNARAO; SUBRAHMANYAM; KUMAR, 2001; SANTOS, 1997).

Os 20%p de material remanescente à combustão são representativos da presença de óxidos, quando os teores de carbono residual são ínfimos, os quais são apresentados na Tabela 1. Os dados são provenientes de vários resultados obtidos por pesquisadores ao trabalharem com a cinza da casca de arroz. Cabe citar que as discrepâncias associadas aos diferentes

resultados para as composições das cinzas, deve-se a fatores aos quais a composição inicial da casca do arroz é fortemente influenciada, tais como: tipo de plantação ou grão, localização e solo da plantação, clima e presença de fertilizantes (GAVA, 1999; NASCIMENTO et al., 2015).

Tabela 1 – Composição química, em %p, da cinza da casca de arroz variando para pesquisadores e temperatura de queima.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Autores e Temperatura de Queima
93,15	0,41	0,20	0,41	0,45	0,08	2,31	COOK (1976) 450°C
91,26	0,94	0,37	2,15	0,88	-	-	SALLAS (1986) 1000°C
95,64	1,40	0,95	1,30	0,43	-	0,47	SANTOS (1997) Sem controle
90,00	0,10	0,40	0,40	0,30	-	2,41	SUGITA et al. (1992) 600°C
93,00	-	0,05	0,59	1,90	-	3,40	SILVEIRA (1996) 560°C
95,48	-	0,43	1,16	0,59	0,09	1,28	HWANG ; WU (1989) 1000°C

Fonte: Adaptado de Tiboni (2007) *apud* Sensale (2000).

Analisando as composições das diversas cinzas nota-se que todas possuem a sílica como elemento dominante, confirmando a alta presença de sílica nas cutículas da epiderme externa. Além da sílica, cabe destacar a presença de outros óxidos relevantes como K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, os quais atuam como impurezas na maioria das aplicações que se tem desenvolvido para a cinza da casca de arroz. O comportamento desfavorável por parte desses óxidos é devido às interações destes com a sílica e por apresentarem baixa temperatura de fusão, inviabilizando aplicações que requerem altas temperaturas de trabalho (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; TIBONI, 2007).

Alguns desses óxidos, como o Na<sub>2</sub>O e outros álcalis, induzem a formação de agregados durante a calcinação da cinza, o que resulta em partículas de menores áreas superficiais, e a formações de eutéticos com a sílica, promovendo a formação de fases líquidas em altas temperaturas (IGWEBIKE-OSSI, 2016; MENEZES et al., 2008). Esses elementos, principalmente o K<sub>2</sub>O, também são responsáveis por acelerar a cristalização da sílica amorfa presente na cinza da casca de arroz; sendo este estado amorfo da sílica dependente da temperatura em que ocorre a combustão da casca. A redução da área superficial e a cristalização da sílica são desfavoráveis para a sílica quando necessária alta reatividade, visto que a sílica amorfa apresenta reatividade superior à cristalina e uma área superficial maior resulta em maior reatividade (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; ZUCCO, 2007).

Ainda que as presenças dessas impurezas desfavoreçam certas aplicações, os altos teores de sílica existentes na cinza e a reduzida presença destes elementos conferem à casca de arroz o mérito de ser uma das maiores fontes renováveis de sílica. Ao ser comparado com

outros produtos agrícolas tais como o milho, a cana-de-açúcar e o trigo, a casca de arroz possui a maior razão entre cinza residual e teor de sílica, como apresenta a Tabela 2.

Tabela 2 – Teores de sílica nas cinzas provenientes das incinerações de resíduos agrícolas.

Cereal (Parte da Planta)	Cinza Residual (%p)	Teor de Sílica (%p)
Arroz (Palha - Casca)	14 – 20	82 – 93
Milho (Folha)	12	64
Cana-de-açúcar (Bagaço)	15	73
Girassol (Folha e Taló)	11	25
Trigo	10	91

Fonte: Adaptado de Della (2001), Tiboni (2007) *apud* Mehta (1992).

Em vista disso, a sílica proveniente da cinza da casca de arroz tem demonstrado grande potencial em vários tipos de aplicações, desde cargas para aumento de dureza em polímeros até síntese de materiais cerâmicos, como carbetos de silício e mulita (KIM et al., 2004; SHARMA; WILLIAMS; ZANGVIL, 1984). O comportamento desfavorável proveniente dos óxidos minoritários para essa última aplicação, a síntese cerâmica, pode ser contornado pelo tratamento da cinza com ácidos (MENEZES et al., 2008). Entretanto, mesmo que seja utilizada sem ser purificada, a cinza da casca de arroz demonstra-se eficiente como fonte alternativa de sílica para sínteses, como por exemplo os resultados obtidos por Oliveira e Souto (2017).

Os autores constataram que durante a síntese da mulita, empregando a cinza sem controle de impurezas, houve a formação da mulita, porém, com presença de fases residuais: *corundum* e a cristobalita. A presença de fases residuais pode estar associada, além do fator de impureza, ao tratamento térmico de calcinação da cinza, a relação entre os reagentes, o tempo e temperatura de sinterização reativa (HERCULANO, 2008; OLIVEIRA; SOUTO, 2017). Diante disso, pode-se definir uma aplicação, mesmo com menor controle de pureza, para esse tipo de resíduo e com isso, completar o ciclo sustentável da casca de arroz.

### 4.3 MULITA

Precedente do sistema alumina-sílica ( $Al_2O_3-SiO_2$ ), a mulita é uma fase cristalina raramente encontrada na natureza, sendo poucos os relatos de sua formação natural devido à necessidade de temperaturas e composições bem específicas para sua formação (AKSAY; DABBS; SARIKAYA, 1991).

Os primeiros relatos científicos da mulita se dão, de maneira indireta, em estudos conduzidos por Saint-Claire Deville e Caron em 1865. Os pesquisadores comprovaram a

existência de um composto com aproximadamente 70%p de alumina e 30%p de sílica em sua composição, sendo essa proporção equivale à mulita de estequiometria 3:2. Contudo, os pesquisadores acabaram relacionando esse composto com uma fase de muita semelhança estrutural à mulita, que fora descoberta anos antes, intitulada de silimanita (SCHNEIDER, 2005).

A silimanita é um polimorfo pertencente ao grupo aluminossilicato e apresenta fórmula molecular  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Tal fase tornou-se conhecida devido a estudos sobre a cristalização de porcelanas amorfas, conduzidos por Oschatz e Wachte em 1847. Devido às suas semelhanças com a mulita, em relação à estrutura cristalina e propriedades físicas, a silimanita levou muitos pesquisadores à confusão na época. Esse mal-entendido se tornou presente até mesmo na primeira publicação do diagrama de fase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  por Shepherd e colaboradores em 1909, publicação a qual recebeu o título de “*The binary system of Alumina and Silica ...*” (AKSAY; DABBS; SARIKAYA, 1991; SCHNEIDER, 2005; PASK, 1990; SHEPHERD et al., 1909).

O equívoco entre a mulita e a silimanita teve esclarecimento somente no ano de 1924, devido ao achado de uma fase cristalina em rochas naturais. Essa fase possuía semelhanças àquela descoberta por Saint-Claire Deville e Caron, sendo encontrada em rochas formadas pelo contato do magma com sedimentos argilosos na Ilha de Mull, Escócia. Os pesquisadores que estavam a frente do estudo, Bowen e Greig, ao realizarem análises nessas rochas, constaram que a fase pertencente ao sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  apresentava composição  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  e não a composição  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , referente a silimanita (BOWEN; GREIG, 1924; SCHNEIDER, 2005). Com isso, os pesquisadores denominaram essa nova fase de “*mullite*” por seu primeiro relato direto ser de rochas naturais provenientes da ilha de Mull (BOWEN; GREIG, 1924; POSNJAK; GREIG, 1933). A partir desse marco, a mulita acabou se tornando alvo de pesquisas e desenvolvimentos, além de ascender como um dos materiais cerâmicos mais importantes para aplicações tecnológicas e industriais.

#### 4.3.1 Composição Química e Estrutura da Mulita

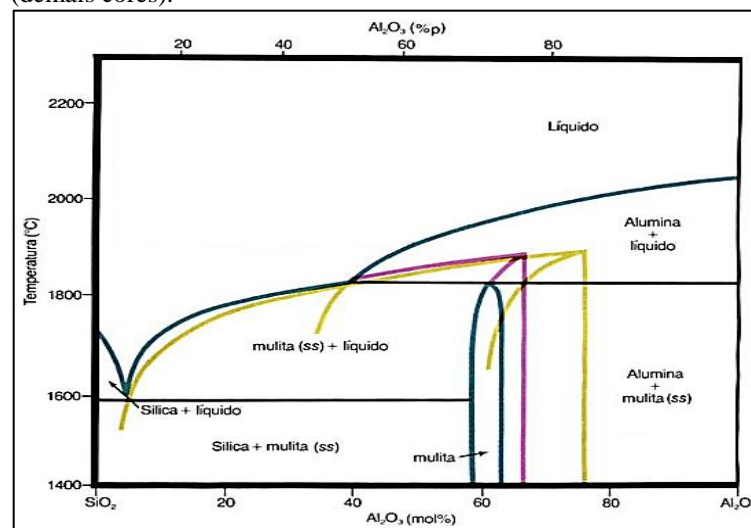
A mulita é uma fase proveniente da solução sólida entre a alumina e a sílica, sendo representada pela fórmula geral  $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$ , onde x representa as lacunas de oxigênio por célula unitária e tem como valores de 0,17 a 0,88; correspondendo à uma composição de aproximadamente 55 a 90%p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (FISCHER; SCHNEIDER; SCHMUCKER, 1994).



A formação estável da mulita ocorre em composições limitadas entre aproximadamente 69 a 74%p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e metaestáveis em 73 a 83%p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como pode ser observado pelo diagrama do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  representado pela Figura 5, onde estão disponibilizados tanto o diagrama estável, linhas azuis, bem como o metaestável, linhas amarelas e lilás (AKSAY; DABBS; SARIKAYA, 1991; MINATTI, 2009; SCHNEIDER, 2005).

Cabe citar que inúmeros diagramas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  podem ser encontrados na literatura, com valores de composições e pontos específicos, como por exemplo o ponto eutético e a faixa de formação de mulita, diferindo, mesmo que de maneira ínfima, entre si. Apesar disso, vários autores citam o diagrama apresentado pelos autores Aksay e Pask como um dos mais aceitos e completos (AKSAY; PASK, 1975; HERCULANO, 2008; PROCHAZKA; KLUG, 1983; SCHNEIDER; FISCHER; SCHREUER, 2015).

Figura 5 – Diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  estável (linhas azuis) e metaestável (demais cores).



Fonte: Adaptado de Aksay, Dabbs e Sarikaya (1991).

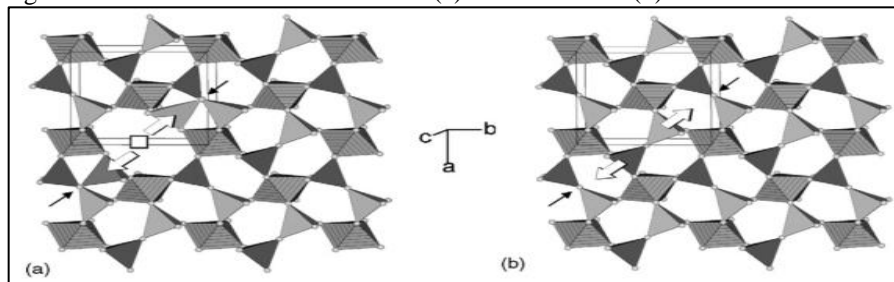
A divergência nos valores teóricos e práticos para a formação da mulita, subsiste devido aos distintos resultados obtidos pelos pesquisadores ao estudarem o comportamento da solução sólida entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , mais especificamente na relação entre a imiscibilidade e cristalização da mulita. Parte dessa dificuldade em se obter resultados comuns nas pesquisas, reside na influência de inúmeros fatores no mecanismo de formação da mulita, como: temperatura, pressão, pressão parcial de oxigênio, materiais precursores e até mesmo as rotas de síntese empregadas nos estudos (BAN; OKADA, 1994; RISBUD; PASK, 1978; SCHNEIDER; FISCHER; SCHREUER, 2015).

Para que essa solução sólida entre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  ocorra, resultando na formação da mulita, movimentos substitucionais nas interfaces das partículas precursoras devem ocorrer. Em presença de temperatura, uma interdifusão dos íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  se torna presente, sendo que os íons  $\text{Al}^{3+}$  apresentam maiores intensidades de difusão do que os íons  $\text{Si}^{4+}$  e assim, favorecem a formação de finas camadas com presença de íons  $\text{Al}^{3+}$  nas periferias das partículas de  $\text{SiO}_2$ . Essa difusão resulta no deslocamento de átomos de oxigênio para o balanço da carga estrutural, como representado pela Equação 1; onde  $\square$  representa a lacuna deixada pela extração do átomo de oxigênio (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008).



A interdifusão ocasiona uma distorção na estrutura da mulita, em comparação a estrutura da silimanita, devido à remoção dos átomos de oxigênio. Essa remoção de oxigênio pela substituição do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  acontece em sítios específicos, denominados de O(C), propiciando à coordenação do cátion, denominado de cátion T, deste sítio com três outros tetraédricos adjacentes. Isso ocorre devido ao rearranjo prévio do cátion T e dos oxigênios dos sítios vizinhos, criando assim uma ponte entre os sítios (ANGEL; PREWITT, 1986; FISCHER; SCHNEIDER; SCHMUCKER, 1994). Essa movimentação é representada na Figura 6 pelas setas brancas e escuras, onde as setas brancas representam a direção de migração dos cátions T e as setas escuras representam as pontes de oxigênio.

Figura 6 – Estrutura cristalina da mulita (a) e da silimanita (b).

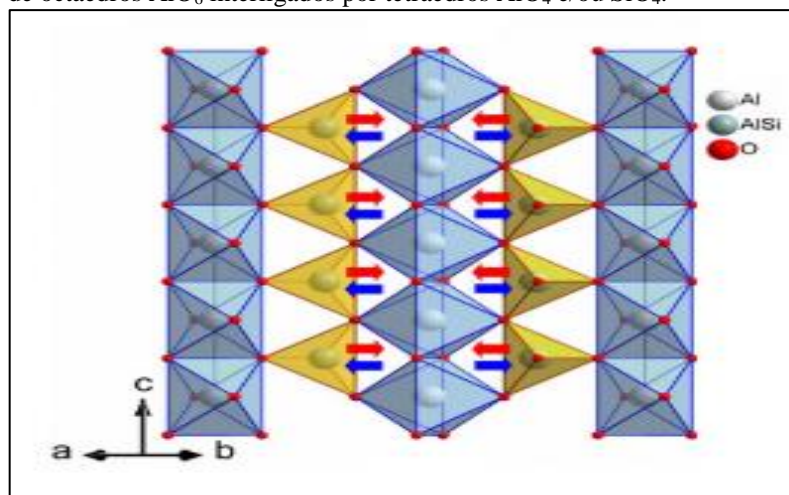


Fonte: Adaptado de Schneider, Fischer e Schreuer (2015).

Cria-se então, um defeito estrutural na mulita em comparação à estrutura da silimanita, uma vez que nesta última tem-se uma coordenação entre os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  a cada três tetraedros de  $\text{AlO}_4$ , diferentemente do que acontece com a mulita. Devido ao rearranjo dos sítios que ocorrem na mulita, os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  podem se coordenar tanto com sítios de  $\text{AlO}_4$  bem como com sítios de  $\text{SiO}_4$ , além de se alternarem entre si de modo a se

ligarem a um de  $\text{AlO}_4$  e dois de  $\text{SiO}_4$ , ou o contrário, criando uma certa desordem estrutural. Apesar disso, a mulita mantém os *clusters* octaédricos de  $\text{AlO}_6$ , ao longo do eixo *c*, herdados pela estrutura silimanita, os quais são interligados pelos tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , como ilustrado na Figura 7 (AKSAY; DABBS; SARIKAYA, 1991; HERCULANO, 2008; SCHMUCKER; SCHENEIDER; MACKENZIE, 1998).

Figura 7 – Estrutura cristalina da mulita evidenciando as cadeias lineares de octaedros  $\text{AlO}_6$  interligados por tetraedros  $\text{AlO}_4$  e/ou  $\text{SiO}_4$ .



Fonte: Adaptado de Schneider, Fischer e Schreuer (2015).

Todo esse rearranjo e movimentação substitucional ocorrem nas interfaces das partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , devido à formação de um “pescoço” nessas interfaces. Assim, a presença íntima das camadas originadas pela interdifusão com as partículas de  $\text{SiO}_2$  desenvolve um eutético e, conseqüentemente, formação de um líquido metaestável sílico-aluminoso (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008). Com isso, partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são dissolvidas no líquido até que ocorra a saturação deste (AKSAY; PASK, 1975; DAVIS; PASK, 1972).

O prolongamento da reação até a saturação desse líquido metaestável, ou até mesmo a redução da temperatura, acarreta na nucleação de mulita nas interfaces líquido/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais especificamente nas superfícies das partículas precursoras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Processos subsequentes envolvem o crescimento do núcleo de mulita por difusão e precipitação, com os teores dos íons  $\text{Al}^{3+}$  continuamente reduzidos até que sejam totalmente consumidos (MAGLIANO, 2009; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; RISBUD; PASK, 1978).

Alguns autores relatam que ao empregar sílica amorfa ou quartzo com a alumina, como par precursor para síntese de mulita pelo processo de sinterização reativa, uma fase líquida transiente passa a existir em temperaturas entre 1300 a 1415°C devido ao processo de

transformação em cristobalita. Esse líquido favorece a difusão dos íons por fluxo viscoso, o que beneficia a taxa de formação da mulita (RANA; AIKO; PASK, 1982; SARUHAN et al., 1996). Cabe destacar que a formação efetiva dos grãos de mulita só ocorre em temperaturas acima de 1400° C, embora alguns estudos mostrem a presença desta fase em temperaturas em torno de 1100° C por longos períodos de exposição e por métodos de síntese bem específicos (BRAGA et al., 2014).

Assim, dependendo do processo de síntese da mulita e da razão estequiométrica entre os íons  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$ , é possível obter as duas formas estruturais: primária e secundária. A mulita primária apresenta uma estequiometria  $3Al_2O_3:2SiO_2$ , com morfologia equiaxial, obtida por processos de síntese utilizando reagentes no estado sólido, como sinterização de pós reativos e decomposição térmica de minerais. A estrutura secundária é obtida por processos relacionados com a fusão de aluminossilicatos e posterior cristalização, originando uma mulita de estequiometria  $2Al_2O_3:1SiO_2$  com morfologia de agulhas entrelaçadas (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008).

#### 4.3.2 Métodos de Síntese de Mulita

A formação e as propriedades da mulita são fortemente influenciadas por diversos fatores, dentre eles a rota de síntese e os materiais precursores que são um dos mais impactantes em relação à taxa de mulitização e na completa obtenção desta fase. São encontrados diversos métodos para a síntese de mulita na literatura, sendo os mais usuais: técnica sol-gel, spray pirólise, decomposição térmica de minerais e sinterização de pós reativos. Os dois primeiros métodos são processos químicos que possibilitam obter mulita de elevada pureza, além do controle de morfologia e homogeneidade de partículas, e o processo de decomposição térmica baseia-se em rearranjo estrutural durante um aumento gradual da temperatura, podendo apresentar maiores teores de impurezas (HERCULANO, 2008).

No caso da síntese de mulita por sinterização, está se dá pela utilização de dois pós precursores contendo alumina e sílica de reatividade considerável, podendo já serem conformados previamente para serem densificados por sinterização enquanto processos interdifusionais ocorrem para a formação da mulita. Assim, faz-se necessário o controle de certos parâmetros, como: tipo de material precursor, temperatura de sinterização, distâncias difusionais e empacotamento entre as partículas, tamanho médio das partículas e razão  $Al_2O_3/SiO_2$  (FOLETTTO et al., 2005; HERCULANO, 2008).

Os materiais precursores para a formação da mulita nesse tipo de síntese são geralmente óxidos, hidróxidos, sais e silicatos, sendo que dependendo de como a estrutura destes se dispõem, o processo reativo é favorecido ou não. A sílica amorfa proveniente do tratamento térmico de resíduos agroindustriais, como bagaço da cana, palha do milho e casca do arroz, possui elevada reatividade em comparação com as sílicas cristalinas, pois estas são facilmente cominuídas nos processos de moagem e apresentam significativas áreas superficiais (DELLA, 2001; MENEZES et al., 2008; SANTOS, 1997).

Ainda, a reatividade durante o processo de sinterização é significativamente influenciada pelas distâncias disponíveis para os mecanismos de difusão, uma vez que o produto, no caso a mulita, é formado na interface entre as partículas. Assim sendo, para uma melhor reatividade faz-se necessário que as partículas apresentem elevada densidade de pontos de contato, possibilitada pelo aumento do empacotamento destas, pela redução de seu tamanho médio e por um grau de mistura elevado (HERCULANO, 2008; LIMA; BERTRAN; THIM, 1998).

A temperatura de sinterização e a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  são parâmetros relacionados à cinética de difusão, sendo necessárias altas temperaturas de sinterização e um grau de mistura elevado para favorecer a mulitização, uma vez que a cinética de difusão do íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  são relativamente baixas (BODHAK; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2011; HERCULANO, 2008). Outrossim, alguns processos distintos para aumentar a reatividade são encontrados na literatura, como por exemplo a indução de defeitos na estrutura cristalina por meio de moagem de alta energia, favorecendo a interdifusão devido sua associação com à difusão de lacunas e íons, e a inclusão de outros aluminossilicatos de baixa temperatura de fusão, os quais melhoram a difusão iônica pelo fluxo viscoso, porém, reduzem as propriedades mecânicas em altas temperaturas (CHEN; LAN; TUAN, 2000; SCHMUCKER; SCHENEIDER; MACKENZIE, 1998).

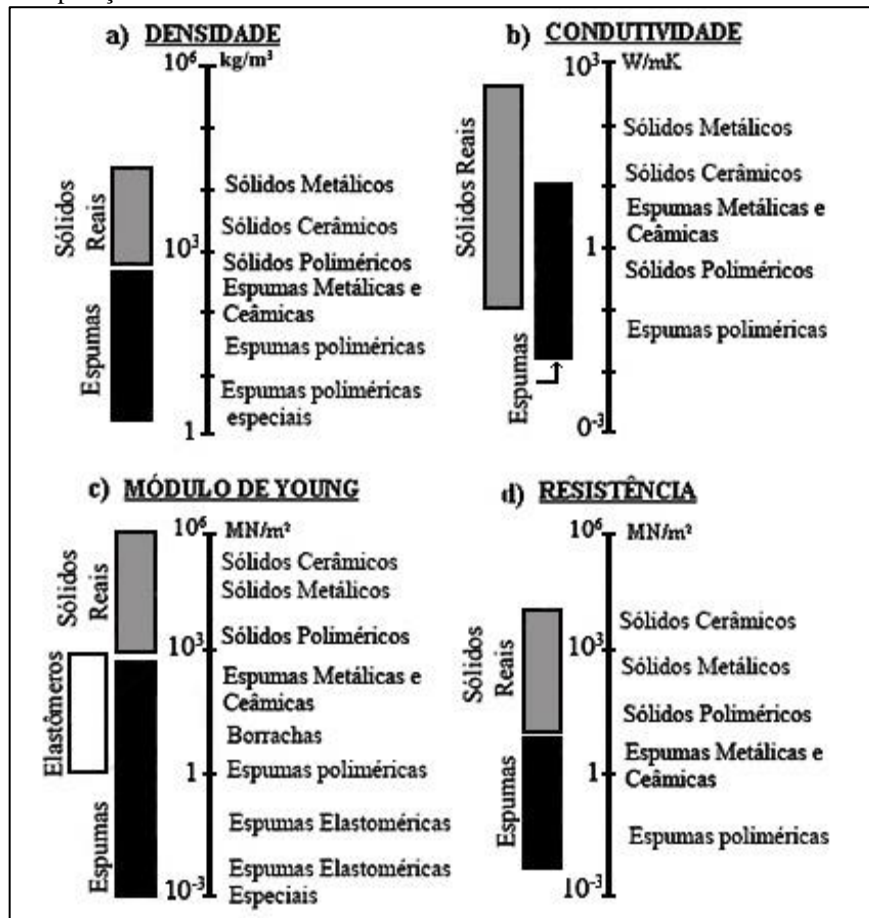
O método de síntese dependerá do tipo de aplicação, uma vez que aplicações mais nobres necessitam de processos de sínteses mais rigorosos que forneçam maiores controles de parâmetros. No caso de aplicações como estruturas celulares cerâmicas, onde são requisitadas e produzidas grandes quantidades, muitas vezes empregam-se métodos simples de síntese, como a sinterização reativa, pelo favorecimento econômico e redução do tempo de processo (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

#### 4.4 ESTRUTURAS CELULARES

Estruturas celulares, ou espumas, são materiais de porosidades conhecidas, interconectadas e controladas, podendo variar de macroporosidade a microporosidade. Além disso, as estruturas celulares são caracterizadas por apresentarem um arranjo tridimensional de poliedros de face aberta com conexão apenas em suas arestas, gerando a peculiaridade de uma célula aberta. Dependendo do controle e do processo empregado para se obter essas estruturas celulares, outros dois tipos podem ser originados: estruturas *honeycomb* e célula fechada. A estrutura *honeycomb*, ou favo de mel, pode ser descrita como um arranjo bidimensional de hexágonos de face aberta por toda extensão de sua secção transversal, enquanto sua longitude é um sólido contínuo. Células fechadas são facilmente descritas por porosidades não conectadas, ou seja, seus poros são isolados por uma interface, podendo ser espessa ou não, dependendo da distribuição dos poros no interior do corpo (GIBSON; ASHBY, 1987; TWIGG; RICHARDSON, 2002).

Devido ao seu arranjo, as estruturas celulares são materiais que oferecem um grande intervalo de propriedades físicas, como representado na Figura 8. Assim, acabam sendo utilizados para diversas aplicações, desde catalisadores para automóveis até filtros de gases. Dependendo da aplicação, parâmetros como distribuição de poros, morfologia, tamanho médio e interconexões, serão projetados de maneira a cumprir o especificado pela aplicação (STUDART et al., 2006; TULLIANI et al., 1999). Conjuntamente, uma seleção criteriosa de materiais torna-se indispensável para satisfazer de maneira adequada as propriedades exigidas pelas aplicações, evitando assim falhas e imprevistos que possam ocorrer durante o serviço dessas estruturas celulares.

Figura 8 – Intervalos de propriedades das estruturas celulares (espumas) em comparação com materiais sólidos.



Fonte: Adaptado de Gibson e Ashby (1987).

#### 4.4.1 Estruturas Celulares Cerâmicas

Estruturas celulares podem ser constituídas de materiais metálicos, poliméricos, híbridos e materiais cerâmicos. Dependendo do perfil de aplicação, uma classe de materiais acaba sendo favorecida sobre as restantes, uma vez estabelecido os conjuntos de propriedades e, conseqüentemente, a seleção de materiais. Materiais cerâmicos e metálicos disputam vários tipos de aplicações devido às notáveis combinações de propriedades, principalmente no requisito térmico, como solicitado em aplicações de filtros para sistemas exaustores de motores a diesel, por exemplo (SCHAEFER-SINDLINGER et al., 2007; TULLIANI et al., 1999).

Muitas pesquisas e elaborações de filtros metálicos foram realizadas para atender esse tipo de aplicação, porém, muitos destes acabaram falhando devido à extensa corrosão favorecida pelas elevadas temperaturas de trabalho, acima de 1000 °C. Mesmo empregando filtros de aços inoxidáveis, estes falhavam devido à ocorrência de corrosão durante o ciclo de

regeneração do sistema de exaustão dos motores, o qual ocorre à aproximadamente 1200 °C (TULLIANI et al., 1999). Neste caso, os materiais cerâmicos acabam se sobressaindo sobre os materiais metálicos, pois permitem que, mesmo em temperaturas de trabalho elevadas, sua integridade física seja conservada, não sofrendo falhas por fluência ou por corrosão (SCHAEFER-SINDLINGER et al., 2007; TULLIANI et al., 1999).

Assim sendo, estruturas celulares cerâmicas são geralmente empregadas nesses sistemas que são encontradas elevadas temperaturas de trabalho, fazendo com que sejam constituídas principalmente de materiais como zircônia, alumina, cordierita, argilas refratárias, carbetos (por exemplo, SiC) e mulita, devido às suas excelentes propriedades térmicas (MONTANARO et al., 1998; SCHAEFER-SINDLINGER et al., 2007). Além de cerâmicas cristalinas, existem aplicações para estruturas celulares de cerâmicas amorfas, como vidros de SiO<sub>2</sub> com aproximadamente 30%p de CaO, os quais são utilizados em estruturas celulares para tratamento de osteoporose por permitirem o crescimento dos ossos, devido às suas características de bioatividade e osteointegração (ATWOOD et al., 2004).

#### 4.4.2 Estruturas Celulares de Mulita

Anteriormente fora apresentado certos materiais cerâmicos mais empregados para a constituição de estrutura celulares, que geralmente são materiais refratários. Alguns problemas surgem para alguns desses materiais em certas aplicações, como por exemplo o caso dos filtros de gases utilizados nos processos exaustivos de motores a diesel (TULLIANI et al., 1999).

Para esse tipo de aplicação em específico, a alumina não pode ser utilizada devido ao seu elevado coeficiente de expansão térmica, o que acarreta em baixa resistência ao choque térmico e, ocasionando assim, falhas durante o ciclo de exaustão. Materiais como carbetos de silício e cordierita são fortemente influenciados pelo meio em que são expostos, sofrendo processos corrosivos e perdendo suas propriedades que os tornariam eficientes (TULLIANI et al., 1999).

A zircônia, não estabilizada, sofre transformação de fase em temperaturas acima de 1300 °C, levando à uma alteração volumétrica e assim ao surgimento de trincas na estrutura celular. Para contornar este problema, utilizam-se estabilizadores como ítria, óxido de cálcio e magnésia, entretanto, a temperatura de trabalho da zircônia pode ser afetada (HERRERA et al., 2013; WOOD; HARRIS, 2008). Por sua vez, a mulita acaba sendo um dos melhores



candidatos por ser um material de obtenção simples, dependendo do processo de síntese é possível obter mulita em larga escala e de maneira não dispendiosa, com propriedades térmicas significativas.

Além disso, a mulita apresenta propriedades que geralmente são requisitadas para materiais cerâmicos celulares refratários, tais como: baixo coeficiente de expansão térmico, elevado ponto de fusão, elevada resistência ao choque térmico, estabilidade química em temperaturas elevadas e, principalmente, a sua baixa condutividade térmica, como pode ser evidenciado na Tabela 3 (ROSÁRIO, 2013; TULLIANI et al., 1999).

Tabela 3 – Propriedades térmicas dos materiais mais utilizados como estruturas celulares em altas temperaturas.

Propriedade	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	ZrO <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>
Máxima temperatura de Trabalho (°C)	1900	1650	1800	1650
Condutividade Térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	25	70	3	4,8
Emissividade Total a 2000 K	0,28	0,9	0,31	-
Coefficiente de expansão de 20 a 1000 °C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	8	4 – 5	10 – 13	5,1
Parâmetro de Resistência ao choque térmico	0,52	2	3,4	1,4

Fonte: Adaptado de Rosário (2013) *apud* Scheffler e Colombo (2005).

Isto posto, a mulita desempenha um papel fundamental para finalidades térmicas, como: material de mobília e suporte para fornos integrados ao processamento de outros materiais cerâmicos, revestimentos refratários e estruturas para fornos, isolantes térmicos para veículos espaciais e especialmente como um material de estrutura celular para funções de filtros em sistemas de combustão/fusão e conversores catalíticos (SOUSA, 2015).

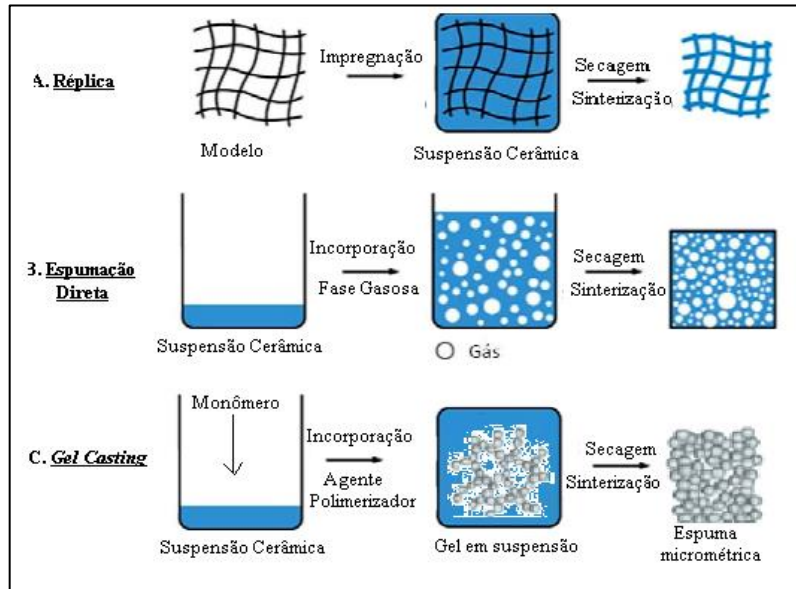
#### 4.4.3 Métodos de Confeção

Existem três métodos usuais de se obter uma estrutura celular cerâmica, os quais são: *gel casting*, espumação direta e réplica, sendo estes ilustrados na Figura 9. O primeiro processo, *gel casting*, baseia-se na incorporação de monômeros em uma suspensão orgânica e por meio de um agente de polimerização, como por exemplo o polietileno glicol, realiza-se a reticulação tridimensional destes monômeros. Nesse processo, parâmetros como tamanho médio dos poros, distribuição e resistência à verde, são facilmente controlados pela escolha dos monômeros (SEPÚLVEDA et al., 1999; YANG; YU; HUANG, 2011).

Por sua vez, o processo por espumação direta baseia-se na incorporação de uma fase gasosa na suspensão cerâmica juntamente com um agente espessante, fazendo com que as porosidades sejam originadas na presença deste gás. Posteriormente, realiza-se a retirada do

gás durante o processo de sinterização controlada, com aquecimento lento, e obtém-se a estrutura celular de células fechadas (SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Figura 9 – Processos convencionais para confecção de estruturas cerâmicas celulares.



Fonte: Adapto de ROSÁRIO (2013), YANG et al. (2011).

O processo de réplica emprega um material de sacrifício, geralmente uma espuma polimérica de poliuretano com porosidade conhecida, onde este é imergido na suspensão cerâmica e, por capilaridade, ocorre a impregnação da suspensão neste material modelo. Posteriormente, o material impregnado é levado ao forno onde ocorre sua degradação térmica, restando somente o material cerâmico em estrutura celular (GIBSON; ASHBY, 1987; SCHEFFLER; COLOMBO, 2005).

Com isso, a estrutura cerâmica toma a forma do material de sacrifício, mantendo praticamente os mesmos tamanhos de poros e morfologias. Em vista disso, para um melhor controle dos parâmetros ligados à porosidade, deve-se selecionar uma espuma de sacrifício com as características desejadas para a estrutura celular cerâmica final (MONTANARO et al., 1998).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Tendo em vista a síntese de mulita e o processo de confecção das estruturas celulares pelo método de réplica, os materiais, descritos na Tabela 4, compuseram três suspensões precursoras de 55%p em relação a sólidos e com variação de pH entre elas. As cascas de arroz que originaram a cinza são provenientes de plantações de arroz localizadas no norte do Paraná. A alumina utilizada foi de origem industrial.

O percentual de cinza e alumina foi estabelecido conforme a faixa de solução sólida que a mulita estequiométrica 3:2 ocorre. Ainda, o carboximetilcelulose (CMC) foi empregado como agente espessante, para favorecer o comportamento tixotrópico das suspensões, e sua porcentagem foi estabelecida sobre os valores totais de sólidos (alumina e cinza).

Tabela 4 – Composições das suspensões precursoras utilizadas para as confecções das estruturas celulares de mulita pelo método de réplica.

Suspensão	Percentual em Peso				
	Alumina	Cinza (SiO <sub>2</sub> )	Água	Ligante/Espessante (CMC)	pH
I	39,6	15,4	45,0	2,0	4,9
II	39,6	15,4	45,0	2,0	7,2
III	39,6	15,4	45,0	2,0	9,8

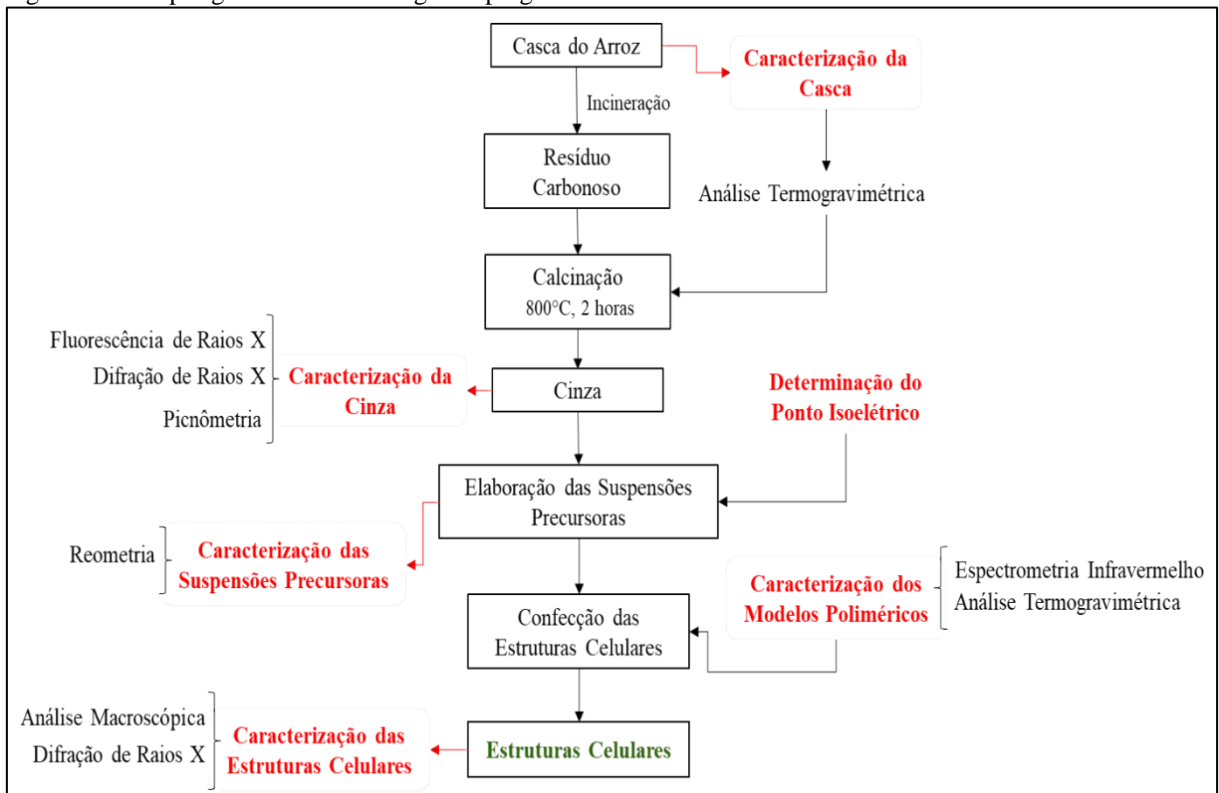
Fonte: Autoria Própria.

Os modelos poliméricos foram espumas comerciais aplicadas como filtros para aquários, com densidade linear de poros de 30 poros por polegada linear (ppi) e densidade relativa de 1,8 g·cm<sup>-3</sup>.

### 5.2 METODOLOGIA

Para simular as incinerações que ocorrem nas beneficiadoras de arroz, as cascas sofreram combustão em um tambor metálico sem controle de temperatura e tempo de queima, sendo o processo interrompido quando a maioria das cascas se apresentaram incineradas. Com isso, obteve-se o resíduo carbonoso (cinzas negras com alto teor de carbono), sendo este utilizado para desenvolver toda metodologia descrita pelo fluxograma disponível na Figura 10.

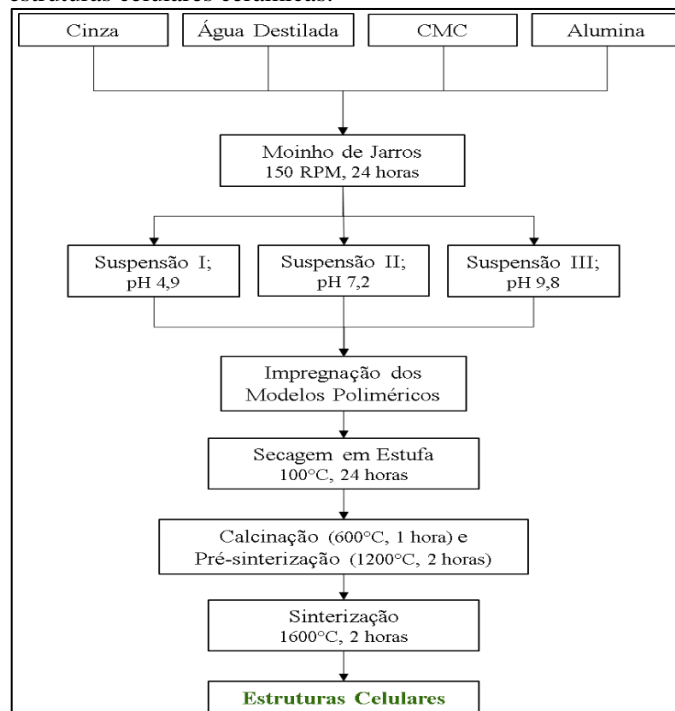
Figura 10 – Etapas gerais da metodologia empregada no estudo.



Fonte: Autoria Própria.

As etapas de elaboração das suspensões precursoras e confecção das estruturas celulares foram baseadas nos passos representados pelo fluxograma ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Etapas de preparação das suspensões e das estruturas celulares cerâmicas.



Fonte: Autoria Própria.

As suspensões foram elaboradas visando formulações com diferentes comportamentos reológicos, em vista das interações entre partículas de sílica e alumina com a mudança de pH, para constatar a influência da aglomeração de partículas na formação de mulita. Todavia, todas as suspensões foram formuladas conforme os materiais apresentados anteriormente e já em posse dos resultados obtidos para os pontos isoelétricos.

O pH das suspensões foi regulado com ácido clorídrico (HCl) 0,1M, sendo que o pH 9,8 foi o valor nativo da suspensão. O HCl foi escolhido por ser de fácil volatilização durante processos de calcinação e por ser mais acessível, quando comparado a outros ácidos. A impregnação destas suspensões nos modelos poliméricos ocorreu por compressão manual e imediata imersão destes nas suspensões, sendo o excesso retirado por uma nova e leve compressão manual, para que os poros ainda se encontrassem ligeiramente saturados.

A calcinação ocorreu com uma rampa de aquecimento de 1°C/min até 600°C e manteve-se nesta temperatura por uma hora para garantir a volatilização do modelo polimérico, assim como do aditivo CMC. A seguir foi realizada a pré-sinterização, com uma nova rampa de aquecimento de 3°C/min até 1200°C, onde novamente manteve-se a temperatura por cerca de duas horas para garantir uma resistência preliminar e facilitar o manuseio das estruturas celulares.

A sinterização foi conduzida com uma rampa de aquecimento de 5°C/min até 800°C e, posteriormente, redução da taxa de aquecimento para 3°C/min, visando preservar a integridade do forno. Esta taxa foi empregada até a temperatura de 1600°C, onde manteve-se por um período de duas horas para a reação de mulitização. Tanto o forno de sinterização como o de pré-sinterização e calcinação da cinza, foram fornos elétricos do tipo mufla.

Todas as etapas da presente metodologia, assim como os ensaios e análises de caracterização, foram conduzidas nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, exceto a caracterização pela técnica de fluorescência de raios X, a qual foi realizada nas dependências do Instituto Federal do Paraná – Londrina.

### 5.2.1 Caracterização da Casca

As cascas foram caracterizadas inicialmente por um analisador termogravimétrico TGA-51H (Shimadzu) com taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C. Esta análise foi realizada com intuito de determinar os parâmetros de calcinação do resíduo carbonoso.

### 5.2.2 Caracterização da Cinza

Com intuito de verificar o teor de sílica e de outros elementos, determinou-se a composição da cinza empregando um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-7000 (Shimadzu).

Para verificação da estrutura da sílica presente na cinza, realizou-se a técnica de difração de raios X empregando o equipamento D2 Phaser (Bruker) com radiação  $K\alpha_{Cu}$  operando com tensão de 30 kV e corrente de 10mA, sendo a velocidade do goniômetro de aproximadamente  $2^\circ/\text{min}$  e variando  $2\theta$  de  $15^\circ$  a  $70^\circ$ . Os dados obtidos pela difração de raios X foram tratados no software livre QualX2 e comparadas com a *database* livre POW\_COD, criada pelos desenvolvedores do software com base na coleção COD (*Crystallography Open Database*) (ALTOMARE et al., 2015).

A partir da determinação da massa específica da sílica presente na cinza por picnometria, definiu-se a quantidade de cinza que iria compor as formulações das suspensões precursoras, além de verificar a diferença de densidade em relação à alumina e, com isso, a possibilidade de sedimentação diferencial nas suspensões.

### 5.2.3 Determinação do Ponto Isoelétrico

A fim de se determinar o ponto isoelétrico da alumina, utilizou-se um método empírico baseado na observação da mudança de viscosidade com a alteração de pH. Cabe destacar que, devido à baixa quantidade de sílica obtida no presente estudo, não foi possível empregar o mesmo método e utilizou-se de dados provenientes da literatura para este material.

Assim, elaborou-se uma suspensão 25-75%p de alumina e água destilada, respectivamente. A viscosidade da suspensão foi aferida por um reômetro rotacional RTS-SST (AMETEK Brookfield) com o *spindle* do tipo *Vane*. A taxa de cisalhamento foi fixada em  $30\text{ s}^{-1}$ , determinada anteriormente por ensaios prévios empregando suspensões testes de mesmas composições.

Antes de iniciar as medidas de viscosidade, aferiu-se o pH para determinar a quantidade de ácido (HCl 0,1M) a ser adicionada durante intervalos definidos, a cada 30 segundos, para isso utilizou-se um pHmetro de bancada. As aferições de pH somente foram conduzidas antes e após as aferições de viscosidades no reômetro, visto que a presença do

pHmetro na suspensão induz mudanças de fluxo e, conseqüentemente, erros nas medidas de viscosidade. As análises foram conduzidas por um tempo total de 660 segundos, sendo os 60 segundos iniciais estabelecidos para uma mistura prévia das suspensões e reduzir possíveis erros de aferição de viscosidade relacionados a sedimentação. Assim, as adições de ácido foram iniciadas após esse tempo de mistura.

#### 5.2.4 Caracterização das Suspensões Precursoras

Os comportamentos reológicos das suspensões precursoras foram definidos empregando o mesmo reômetro utilizado para determinação do ponto isoelétrico. Entretanto, para esta análise, utilizou-se um *spindle* do tipo placa-placa, com diâmetro de 25 mm e distância entre as placas de 0,95 mm.

Os parâmetros empregados foram: variação da taxa de cisalhamento de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> em um tempo de 5 minutos, seguido de um patamar na taxa de 1000 s<sup>-1</sup> com duração de 2 minutos e o retorno para a taxa nula dentro de um tempo de 5 minutos.

#### 5.2.5 Caracterização dos Modelos Poliméricos

Os modelos poliméricos tiveram sua composição determinada por espectroscopia no infravermelho, empregando um espectrômetro FTIR Spectrum Two (Perkin Elmer). Os espectros foram tratados no software Bio-Rad KnowItAll® e comparados com a *database Bio-Rad Sadtler IR Reference Database (Organic and Polymeric) #426200*.

A determinação da temperatura de pirólise dos modelos poliméricos foi definida mediante análise termogravimétrica, empregando o mesmo analisador utilizado para as cascas de arroz. Os parâmetros empregados foram: taxa de aquecimento de 10°C/min até 600°C.

#### 5.2.6 Caracterização das Estruturas Celulares

Para verificar a eficiência de recobrimento das suspensões nos modelos poliméricos, utilizou-se observações macroscópicas das estruturas celulares empregando um estereoscópio binocular (Physis) com câmera acoplada. A constatação da formação de mulita nas estruturas celulares sinterizadas foi mediante a técnica de difração de raios X, empregando o mesmo equipamento e parâmetros utilizados na caracterização da cinza.

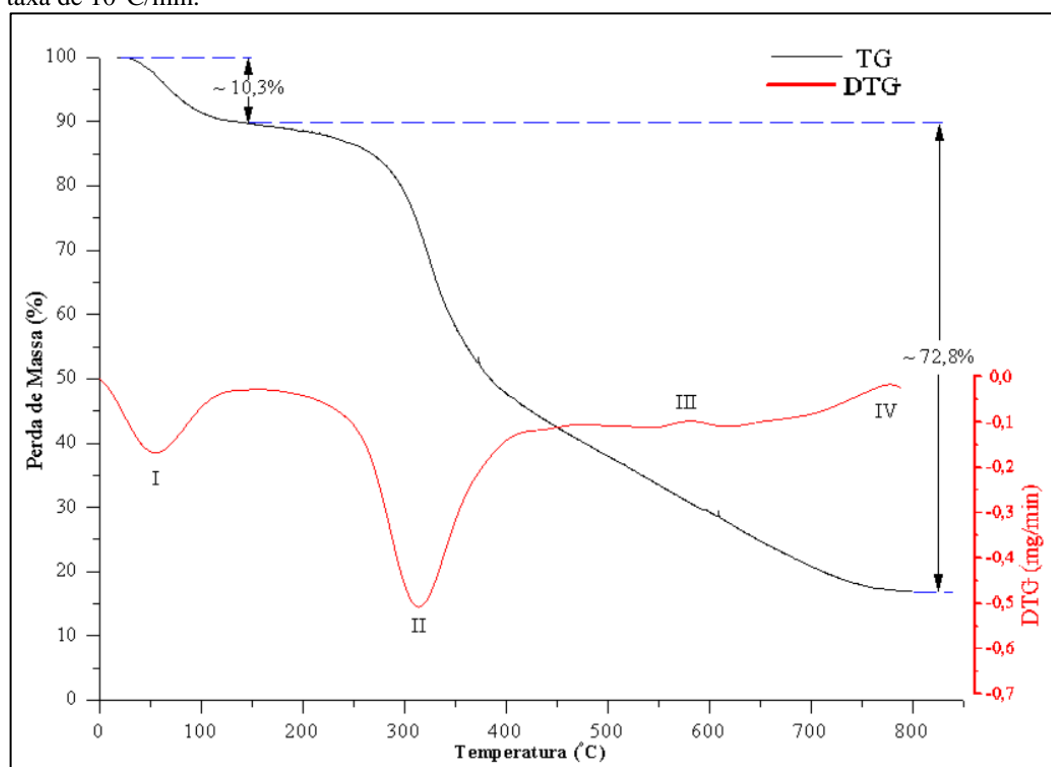
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA

#### 6.1.1 Análise Termogravimétrica

O comportamento da casca de arroz perante ao aumento da temperatura foi definido por análise termogravimétrica (TGA), com o objetivo de determinar a melhor temperatura de calcinação. Os resultados foram expressos por meio de duas curvas, disponíveis na Figura 12, sendo uma curva para a TGA e uma para a derivada de primeira ordem (DTG) da curva TGA, a qual permite melhor visualização dos picos e das taxas de perda de massa.

Figura 12 – Curva TGA e sua derivada de primeira ordem (DTG) obtidas para a casca de arroz em taxa de 10°C/min.



Fonte: Autoria Própria.

A primeira perda de massa ocorre no pico I, entre as temperaturas de 26,6 a 143°C, refletindo uma perda de aproximadamente 10,3% da massa total. Essa perda está relacionada com a saída de voláteis de menores temperaturas, como água adsorvida superficialmente nas cascas (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; HERCULANO, 2008; MARCONCINI; OLIVEIRA, 2007). Entre o final do pico I até a temperatura de 183°C, ocorre uma pequena



estabilização da taxa de perda, a qual volta a crescer após a temperatura de 183°C e, então, surge o pico II.

Com uma perda de aproximadamente 47,2% do valor total, o pico II é o que apresenta a maior intensidade e taxa de perda de massa, possui termino em 448°C e atinge a taxa máxima de perda na temperatura de 325°C. As perdas refletidas por este pico são representativas das pirólises que ocorrem com os compostos orgânicos das cascas, principalmente a decomposição da celulose, lignina e hemicelulose (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; KIM et al., 2004).

Posteriormente ao término do pico II, a taxa de perda de massa decai e mantém-se praticamente constante até o surgimento de um pequeno pico oposto aos anteriores, o pico III. A estabilidade da taxa é devido à volatilização do carbono ainda presente nas cascas, que neste ponto já se transformaram em um resíduo com elevado teor de carbono (resíduo carbonoso), e pode estar associada também à saída de água de constituição (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; HERCULANO, 2008; MARCOMINI, 2009). O pico III pode estar associado com algum tipo de ruído que se originou durante a análise, sendo constatado por uma pequena flutuação que ocorre na curva TG.

O comportamento crescente após o pico III pode ser esclarecido com base nos princípios da DTG. Os valores da DTG representam a taxa de perda de massa, por isso os valores negativos, e quanto maior, mais expressa é a perda de massa naquele instante. No caso de valores com comportamentos crescentes nas curvas DTG, como pico IV, estes representam uma redução na taxa de perda e, quando nulos, representam o cessamento dos processos de pirólise, ou saídas de voláteis, naqueles instantes. Assim sendo, o pico IV e a região crescente que o antecede, são sinais de estabilização e confirmam que na temperatura de 800°C praticamente toda matéria orgânica sofreu decomposição, restando cerca de 16,9% do material inicial correspondente a um resíduo inorgânico.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DA CINZA

### 6.2.1 Coloração da Cinza

Diante dos resultados obtidos pela análise termogravimétrica da casca de arroz e com o confronto dos resultados existentes na literatura, definiu-se a temperatura de 800°C, com um patamar de duas horas, para a calcinação do resíduo carbonoso proveniente da

combustão não controlada das cascas de arroz. A cinza apresentou coloração lilás claro com presença de partículas finas e aciculares, como pode ser evidenciado pela Figura 13.

Figura 13 – Aspectos da cinza, esquerda, e do resíduo carbonoso, direita.



Fonte: Autoria Própria.

A coloração da cinza é fortemente influenciada pelos parâmetros utilizados para a queima da casca e pela presença de impurezas. Deste modo, a coloração pode ser um indicativo da pureza da sílica residual e de sua estrutura, uma vez que a presença da forma cristalina ou amorfa é dependente da temperatura ao qual a sílica foi exposta.

A queima parcial da casca de arroz, em temperaturas baixas (<600°C) e curtos tempos de queima, gera uma cinza de coloração preta, devido ao elevado teor de carbono residual, com a sílica predominantemente em sua forma amorfa. Neste caso, a cinza é denominada de residual e não apresenta aplicações tecnológicas (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

Do mesmo modo, a presença significativa de óxidos minoritários pode induzir colorações escuras devido à fixação de carbono nas superfícies das partículas. Isso ocorre principalmente na presença de  $K_2O$ , uma vez que este promove a formação de um líquido eutético com a sílica,  $K_2SiO_3$ , e sucede no aprisionamento do carbono, impedindo sua total extração (JAYA et al., 2012; TWEJ; WESAM, 2018). Para evitar isto, taxas moderadas de queima/calcinção ou tratamentos com ácidos devem ser empregues.

Colorações brancas, ou levemente acinzentadas, são consequências de pirólises mais completas, as quais ocorrem em temperaturas mais elevadas (600 a 800°C) ou em longos períodos de queima. Estas tonalidades são as mais desejáveis, uma vez que sinalizam pouca presença de impurezas e a estrutura da sílica ainda é predominantemente amorfa (RAO; SASTRY; ROHATGI, 1989). Diferentemente, colorações púrpuras são indicativas da presença de sílica cristalina, ou do início de cristalização, que ocorrem em temperaturas acima de 800°C e por longos períodos de exposição (BOATENG; SKEETE, 1990).

### 6.2.2 Fluorescência de Raios X

A presença de sílica na cinza foi constatada pela análise quantitativa empregando a técnica de fluorescência de raios X, sendo os resultados expressos na Tabela 5. Juntamente com o que foi discutido anteriormente sobre a coloração da cinza obtida no presente estudo, evidencia-se que os parâmetros empregados de calcinação possibilitaram uma cinza constituída majoritariamente de sílica.

Tabela 5 – Composição química, em óxidos, da cinza das cascas de arroz.

Composto	% (em peso)
SiO <sub>2</sub>	94,15
K <sub>2</sub> O	3,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,02
CaO	0,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50
MnO	0,50

Fonte: Autoria Própria.

Torna-se evidente que os teores de K<sub>2</sub>O são significativos, sendo que este óxido é responsável por favorecer a cristalização da sílica amorfa, forma geralmente encontrada nas sílicas provenientes das cascas de arroz, o que posteriormente desfavorece os processos de multização devido à queda de reatividade por parte da sílica. Além disso, o K<sub>2</sub>O, quando em quantidades expressivas, induz a fusão de partículas de sílica pela formação de um eutético e, assim, resultando em uma fase vítrea, sendo este efeito também promovido pelos óxidos CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BONDIOLI et al., 2010; FOLETTTO et al., 2005; SOUZA; MAGALHÃES; PERSEGIL, 2002).

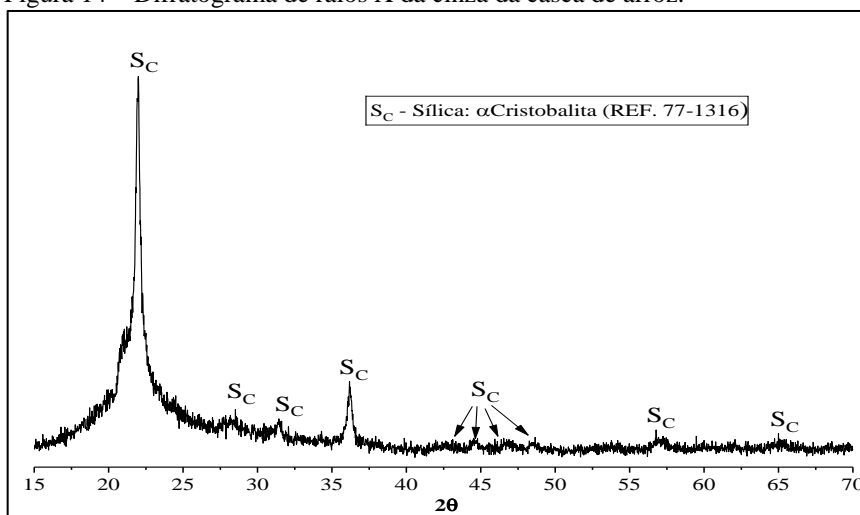
As aplicações de cerâmicas como refratários exigem composições que possibilitem elevadas temperaturas de trabalho sem deterioração de propriedades e da estrutura física. O emprego da sílica proveniente da cinza da casca do arroz como material precursor para síntese de fases utilizadas em aplicações refratárias, deve possuir intervalos entre 0,3 a 1,5 de K<sub>2</sub>O e

$P_2O_5$ , 1,5 a 3,0 para CaO e 0,5 a 2,5 para o  $Fe_2O_3$ . Quando esses valores são extrapolados, observa-se queda das propriedades, como: resistência ao choque térmico, refratariedade sob carga e diferentes expansões térmicas (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; SINGER, F.; SINGER, S., 1971).

### 6.2.3 Difração de Raios X

Confirmada a presença de sílica como óxido majoritário na cinza da casca de arroz, tornou-se necessário determinar sua estrutura, sendo cristalina ou amorfa, visto que o elevado teor de potássio poderia ter induzido à cristalização da sílica amorfa durante os processos de calcinação. Para isso, determinou-se a fase da sílica obtida por análise de difração de raios X, sendo o difratograma resultante presente na Figura 14.

Figura 14 – Difratograma de raios X da cinza da casca de arroz.



Fonte: Autorial Própria.

Identifica-se alguns picos, e algumas flutuações, que indicam que parte da sílica sofreu cristalização. Estes picos são característicos da  $\alpha$ -cristobalita, estrutura cristalina da sílica estável em temperaturas abaixo de  $220^\circ C$  (DELLA, 2001; HARIMA, 1997). Isso confirma que parte da sílica amorfa, ainda evidenciada no difratograma pelas bandas pouco definíveis, sofreu cristalização nos parâmetros de calcinação empregados no presente estudo.

Possivelmente, a cristalização foi favorecida pelo teor significativo de  $K_2O$  na composição, sendo que essa transformação da sílica amorfa para cristobalita ocorre em temperaturas em torno de  $870^\circ C$  na presença de óxidos alcalinos (CONCHA REAL; JOSE M, 1996; HARIMA, 1997; NAKATA et al., 1989).

Com a presença da cristalização da sílica, a reatividade nas etapas de reação para formação de mulita pode ser reduzida e, com isso, suceder na presença de fases residuais após processos de síntese. Sílicas amorfas são preferíveis no quesito de reatividade por possuírem uma energia associada ao seu estado metaestável e por favorecerem processos de moagem, ocasionando em partículas de maiores áreas superficiais (BONDIOLI et al., 2010; DELLA, 2001; HARIMA, 1997).

#### 6.2.4 Densidade Picnométrica

Para definir a quantidade de sílica, presente na cinza, a serem incorporadas nas formulações das suspensões precursoras, visando a faixa composicional da mulita, foram determinadas suas massas específicas por picnometria. A massa específica média encontrada foi de  $2,00 \pm 0,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , sendo menor do que o valor de  $2,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  relatados para a sílica vítrea, indicando a presença de porosidade nas partículas de sílica (REED, 1994, p. 640).

A densidade da sílica é fortemente influenciada pelas temperaturas de calcinação e da presença de compostos fundentes. Temperaturas elevadas favorecem a retirada de substâncias voláteis e conseqüente aumento da porosidade. Entretanto, na presença de compostos fundentes e intensas temperaturas de calcinação, a densidade tende a subir devido ao preenchimento dos poros e pré-sinterização pela fase líquida (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001; MENEZES et al., 2008).

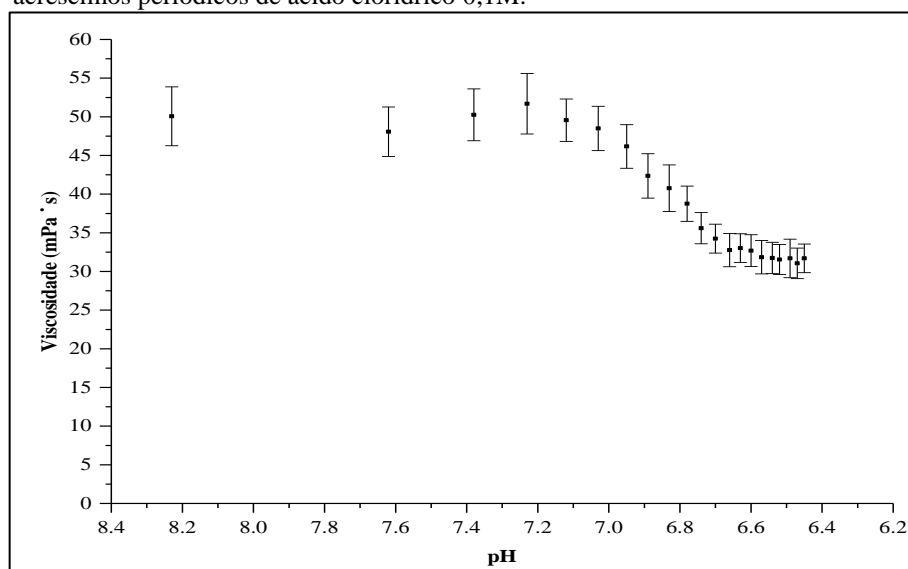
Tendo em vista a densidade da alumina,  $3,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , processos de sedimentação diferencial podem se tornar presentes devido à grande discrepância no valor de densidade quando comparado com o da sílica obtida. Entretanto, suspensões com elevados teores de sólidos (>50%p), como àquelas que são utilizadas para confecções de estruturas celulares cerâmicas pelo método de réplica, tendem a prolongar o tempo de trabalho por reduzir a taxa de sedimentação das partículas mais densas (BAE; HALLORAN, 2018; KONSZTOWICZ, 1990).

### 6.3 DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOELÉTRICO

O método empírico para determinação do ponto isoelétrico da alumina gerou o comportamento de viscosidade representado na Figura 15. Cabe destacar que buscou-se conciliar o resultado obtido para a alumina com resultados encontrados na literatura sobre o

ponto isoelétrico da sílica, visto que, devido à pouca quantidade de sílica obtida no presente estudo, não foi possível realizar o mesmo método para esta.

Figura 15 – Mudança da viscosidade de uma suspensão de 25%p de alumina frente a acréscimos periódicos de ácido clorídrico 0,1M.



Fonte: Autoria Própria.

A aferição inicial do pH da suspensão de alumina constatou um pH de 8,22, sendo que a partir deste e com adições periódicas de ácido, a viscosidade aparenta ter seu máximo no pH de 7,23. Possivelmente antes deste valor máximo de viscosidade, a magnitude do potencial zeta encontrava-se ligeiramente distante do ponto isoelétrico, o que resulta na formação de aglomerados de baixa intensidade de interação, os quais são facilmente rompidos frente a um fluxo.

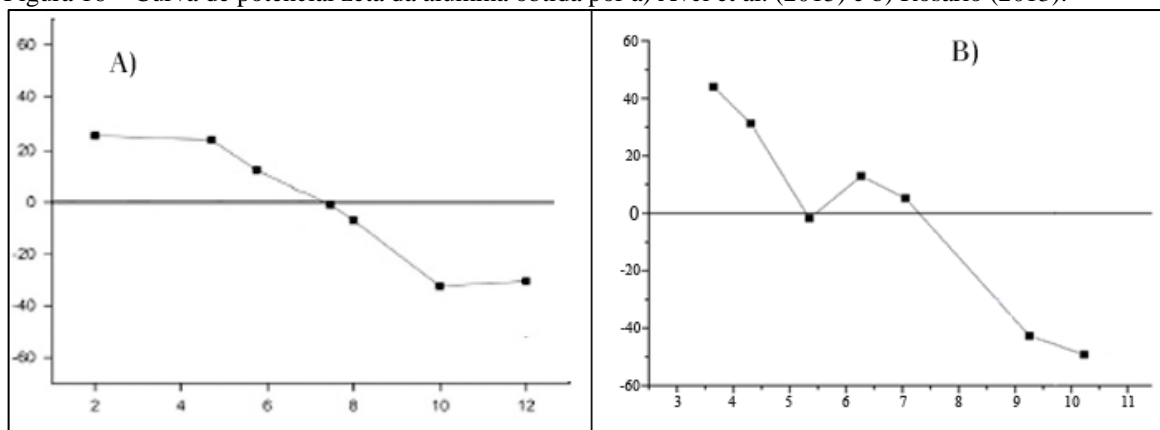
Ao se aproximar ainda mais do pH de 7,23, a viscosidade tende a subir pois, provavelmente, a magnitude do potencial zeta reduz e predispõe a formação de aglomerados com interações mais intensas, os quais são mais difíceis de se romper frente ao fluxo e acabam por perturbar este.

A partir do pH de 7,23, novas adições de ácido tendem a diminuir a viscosidade, se tornando menos intensas conforme afasta-se deste valor. Isso pode ser reflexo da estabilização da suspensão, uma vez que longe do ponto isoelétrico a magnitude do potencial se torna mais intensa e, conseqüentemente, as partículas tendem a se repelir e evitar a formação de aglomerados.

As hipóteses acima podem ser confirmadas ao analisar valores de pontos isoelétricos obtidos em outros estudos, como representa a Figura 16.A a qual ilustra uma curva de potencial zeta *versus* pH obtida por Avcı et al. (2016) indicando o ponto isoelétrico da

alumina em um valor de pH próximo à 7,6. Ainda, Rosário (2013) realizou a determinação do potencial zeta da alumina frente a mudanças de pH e obteve a curva disposta na Figura 16.B, apontando o pH em torno de 7,4 para o ponto isoelétrico da alumina.

Figura 16 – Curva de potencial zeta da alumina obtida por a) Avci et al. (2015) e b) Rosário (2013).

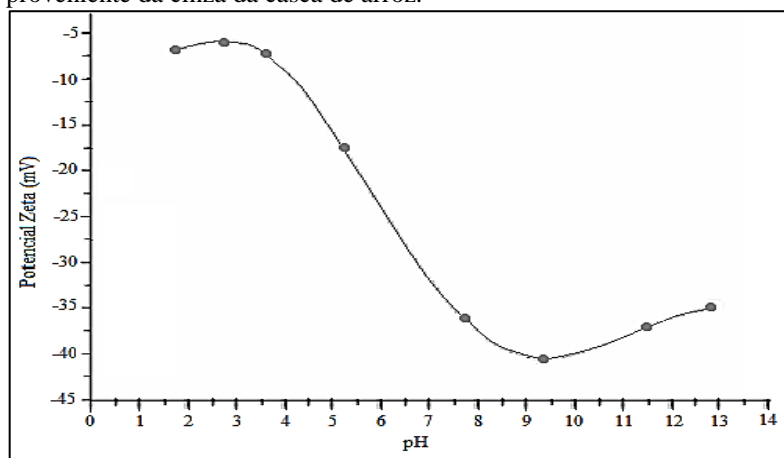


Fonte: Adaptado de AVCI et al. (2015), ROSÁRIO (2013).

Cabe destacar que o valor do ponto isoelétrico é fortemente influenciado por diversos fatores, como: instrumento e método utilizado para a determinação, presença de eletrólitos, o tipo e a concentração dos ácidos/bases utilizados e a concentração de sólidos frente a presença de eletrólitos (YUKSELEN-AKSOY; KAYA, 2010; MCFADYEN; FAIRHURST, 1993). Ainda, o método utilizado para a determinação do ponto isoelétrico da alumina no presente estudo é impreciso, por ser empírico e por buscar relacionar mudanças de viscosidade com o pH, os valores estão sujeitos a flutuações e ruídos, os quais acabam gerando desvios consideráveis, assim como pode ser observado pelas barras de desvios na Figura 15.

Assim, tendo em vista os resultados anteriores e os resultados encontrados em outros estudos, definiu-se para o presente estudo o ponto isoelétrico da alumina no pH de 7,23. Dessa forma, este valor de pH foi conciliado com a curva de potencial zeta da sílica, ilustrada pela Figura 17, obtida por Zhang et al. (2016) em estudos de estabilização de suspensões de sílica proveniente da cinza da casca de arroz.

Figura 17 – Curva de potencial zeta para uma suspensão de sílica, proveniente da cinza da casca de arroz.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2016).

Em posse do valor do ponto isoelétrico da alumina e do comportamento do potencial zeta da sílica, elaborou-se três suspensões: uma suspensão com pH próximo de 5 para favorecer a interação entre as partículas sílica e alumina, uma suspensão com pH perto de 7, próximo ao isoelétrico da alumina, e uma suspensão de pH em torno de 10, visando a dispersão das partículas.

Por favorecer a interação das partículas de sílica e alumina para formação de aglomerados, era esperado reduzir a interface de reação e, conseqüentemente, beneficiar a formação de mulita. Entretanto, a presença destes aglomerados causa perda de homogeneização na suspensão e, conseqüentemente, flutuações de densidade devido à variação da concentração de sólidos no produto final (CASTO; PANDOLFELLI, 2009).

## 6.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES PRECURSORAS

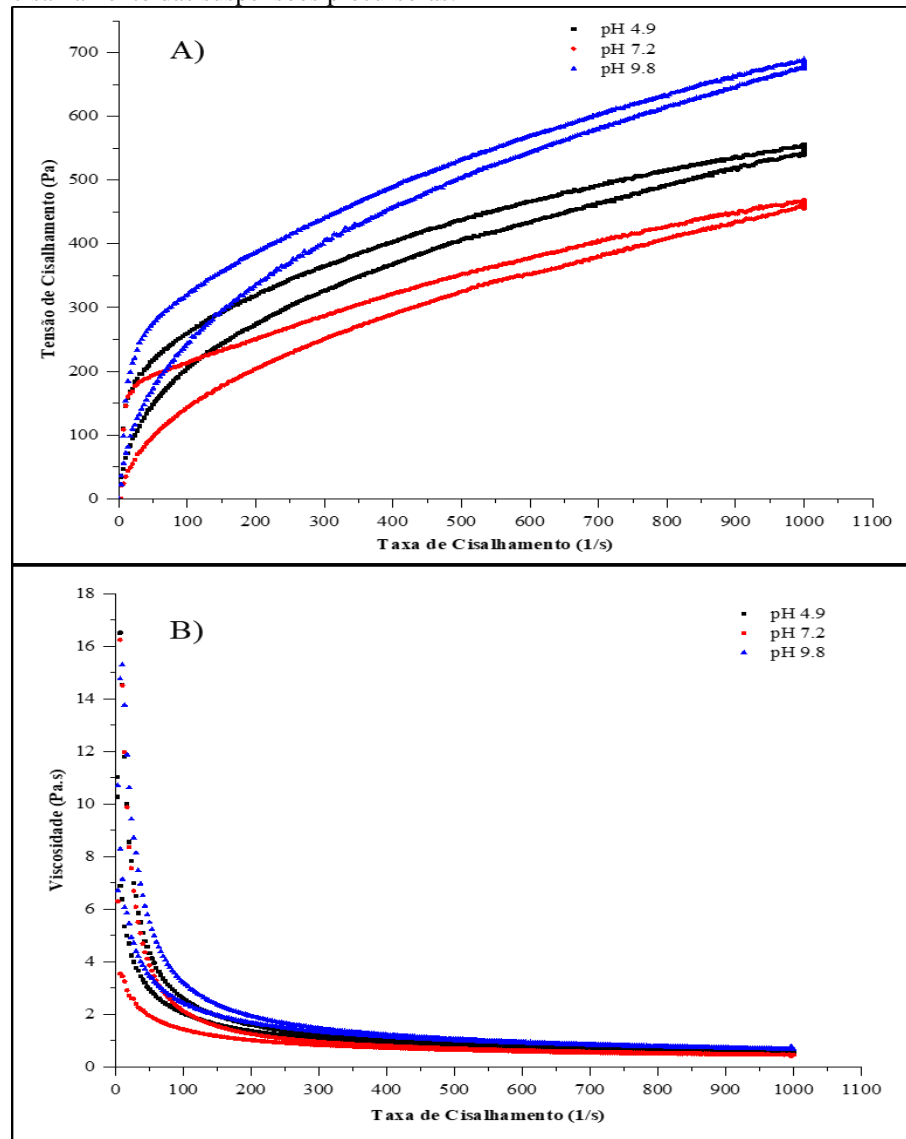
### 6.4.1 Reometria

Previamente às impregnações dos modelos poliméricos, determinou-se os comportamentos reológicos das suspensões precursoras com intuito de averiguar se os parâmetros reológicos se situavam dentro dos limites especificados pela literatura, visto que para o eficiente recobrimento dos modelos poliméricos as suspensões devem apresentar comportamentos pseudoplásticos e tixotrópicos, os quais garantem que os recobrimentos permaneçam estáticos após impregnação.

As curvas tensão-taxa de cisalhamento resultantes das reometrias encontram-se dispostas na Figura 18.A, sendo as curvas de viscosidades representadas na Figura 18.B.



Figura 18 – Curvas de a) tensão-taxa de cisalhamento e b) viscosidade-taxa de cisalhamento das suspensões precursoras.



Fonte: Autoria Própria.

Torna-se evidente a existência do comportamento pseudoplástico em todas as suspensões, sendo que as curvas de viscosidade denotam a intensa presença deste comportamento pela significativa queda de viscosidade entre as taxas de cisalhamento de 0 a  $100 \text{ s}^{-1}$ . Outrossim, a presença de tensões de cisalhamento menores para o sentido decrescente da taxa de cisalhamento, quando comparadas àquelas que ocorrem no sentido crescente, indicam a presença do comportamento tixotrópico.

Os valores de viscosidades das suspensões encontram-se dentro dos especificados pelas literaturas, para o caso de confecção de estruturas celulares pelo método de réplica: viscosidade da suspensão deve permanecer alta, entre 10 a  $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , para taxas de cisalhamento baixas, em torno de  $5 \text{ s}^{-1}$ , e reduzir para no mínimo  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  para taxas de  $100 \text{ s}^{-1}$

(MONTANARO et al., 1998; STUDART et al., 2006; TULLIANI et al., 1999). Todavia, esperava-se valores de viscosidades distintos dos quais se obteve para as suspensões, devido às diferenças de pH e, conseqüentemente, do comportamento de estabilização destas. Inicialmente, a suspensão de pH 4,9 apresentou maior viscosidade e a de pH 9,8, a menor viscosidade, conforme esperado. Todavia, após a taxa de cisalhamento em torno de  $20 \text{ s}^{-1}$  a viscosidade da suspensão de pH 4,9 se torna ligeiramente menor do que a de pH 9,8.

Previa-se que para a suspensão de pH próximo de 5 as partículas de sílica e alumina formassem heterocoágulos, visto que estas apresentariam cargas de sentidos opostos neste pH, o que resultaria em uma viscosidade maior para o sistema, devido aos efeitos de distúrbios de fluxo, e que perduraria até taxas de cisalhamentos mais intensas. Ainda, para a suspensão de pH em torno de 10, esperava-se uma viscosidade menor devido à estabilização do sistema, uma vez que as partículas de sílica e alumina apresentariam cargas iguais e, com isso, a repulsão entre elas. Entretanto, tal comportamento não foi evidenciado e os valores variaram ligeiramente entre si, não permitindo uma comparação eficaz entre as suspensões de diferentes valores de pH.

Suspensões elaboradas com dois ou mais pós precursores apresentam numerosos fatores que influenciam em seus comportamentos reológicos, sendo que estes induzem fenômenos como a heterocoagulação, sedimentação diferencial e aprisionamento de partículas. No caso do aprisionamento de partículas, este ocorre quando partículas de menores tamanhos adsorvem na superfície de partículas maiores e originam pontes entre estas, o que induz a formação de *clusters* com o decorrente aumento da viscosidade. Estes mecanismos de aprisionamento, bem como a formação de heterocoágulos, podem ocorrer até mesmo em suspensões binárias onde as partículas apresentam cargas semelhantes (BLEIER, 1992; FISHER et al., 2001).

As curvas de viscosidades demonstram um acentuado comportamento pseudoplástico em todas suspensões, demonstrativo da formação de aglomerados. Não obstante, a incerteza do ponto isoelétrico da sílica e a utilização de um valor teórico podem ter contribuído para induzir a formação de aglomerados em todos os valores de pH, visto os mecanismos anteriormente citados.

Para garantir diferentes comportamentos nas suspensões precursores variando-se o pH, se faz necessário determinar o comportamento do potencial zeta da sílica e da alumina, assim como o fator de razão entre estes potenciais zetas, o qual estima condições em que ocorrem associações reversíveis entre as partículas (BLEIER, 1992).

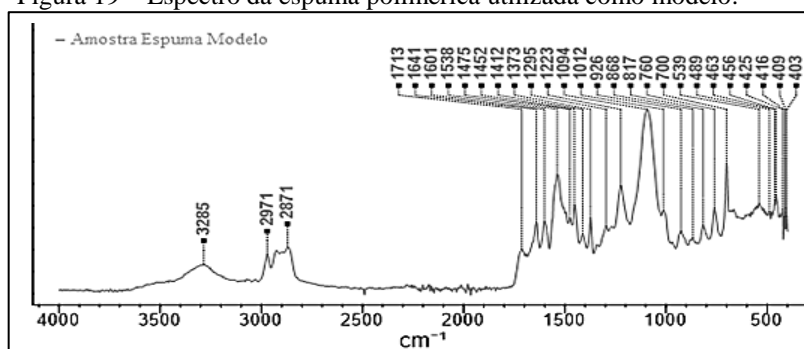
Mesmo diante dos resultados não tão satisfatórios, os quais possibilitariam verificar a influência da aglomeração de partículas na formação de mulita, os parâmetros reológicos para realizar às impregnações dos modelos poliméricos foram alcançados.

## 6.5 CARACTERIZAÇÃO DA ESPUMA MODELO

### 6.5.1 Infravermelho da Espuma Modelo

Previamente aos processos de impregnações dos modelos poliméricos, realizou-se a caracterização destes por espectroscopia de infravermelho para assegurar que sua composição fosse baseada em um material polimérico inerte tanto para os materiais precursores bem como para às estruturas dos fornos de queima. O espectro obtido para o modelo polimérico encontra-se na Figura 19, sendo evidenciado seus picos característicos.

Figura 19 – Espectro da espuma polimérica utilizada como modelo.

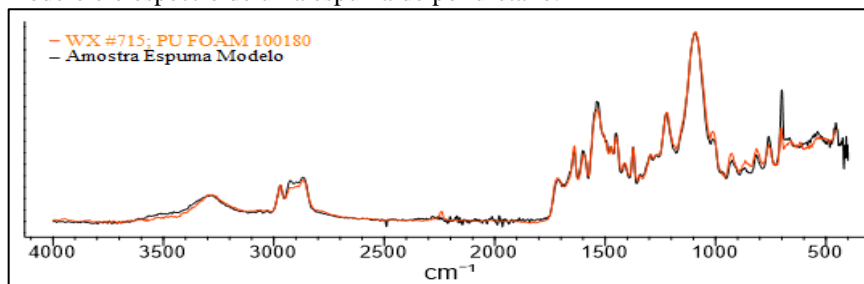


Fonte: Autoria Própria.

Os quatro primeiros picos são fortes indicativos de que o material de composição da espuma modelo é o poliuretano (PU). O pico encontrado em  $3285\text{ cm}^{-1}$  é correspondente ao estiramento da ligação N-H, grupos de amins secundárias, e os dois picos subsequentes,  $2971$  e  $2871\text{ cm}^{-1}$ , são característicos dos estiramentos das ligações C-H presentes nos grupos alifáticos  $\text{CH}_2$ . Ainda, o pico em  $1713\text{ cm}^{-1}$  é representativo da presença de ligações C=O, as quais são encontradas nos uretanos, sendo acompanhado de uma posterior banda, que ocorre em torno de  $1538\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a presença de ligações C-N (ASEFNEJAD et al., 2011; KRAITAPE; THONGPIN, 2016).

A confirmação de que a espuma utilizada no presente estudo realmente é constituída de poliuretano, torna-se evidente quando se realiza a comparação entre o espectro desta com o espectro de uma espuma de PU, os quais encontram-se disponíveis na Figura 20.

Figura 20 – Comparação entre o espectro obtido para a amostra da espuma modelo e o espectro de uma espuma de poliuretano.



Fonte: Autoria Própria.

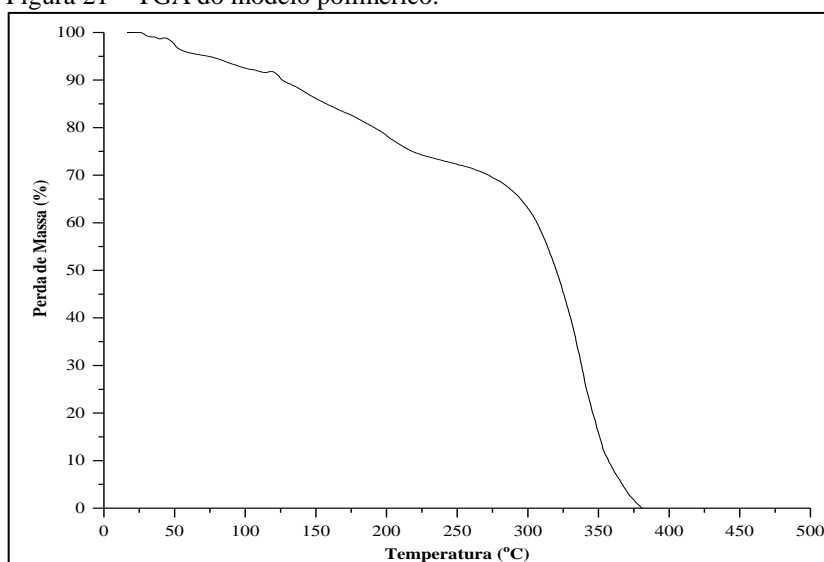
### 6.5.2 Análise Termogravimétrica da Espuma Modelo

Visando definir a temperatura de decomposição dos modelos poliméricos, realizou-se a análise termogravimétrica de uma pequena amostra destes, o que resultou na curva de perda de massa representada na Figura 21.

Como pode ser observado, a decomposição da espuma de poliuretano ocorre completamente em torno de 375°C na taxa de 10°C/min. Os dois picos encontrados na curva são resultados de ruídos que ocorreram durante as análises.

Assim, definiu-se a temperatura de decomposição para 600°C em uma taxa de 1°C/min, visando preservar as estruturas celulares.

Figura 21 – TGA do modelo polimérico.



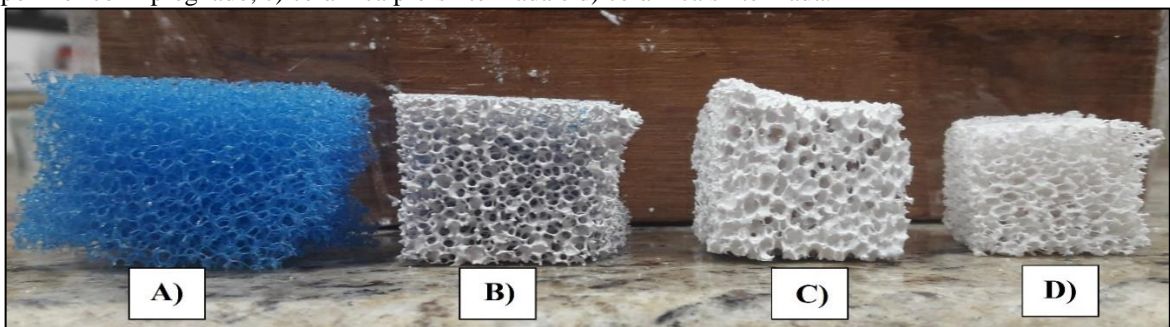
Fonte: Autoria Própria.

## 6.6 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS CELULARES

### 6.6.1 Macroscopia das Estruturas Celulares

Em posse dos resultados anteriores, realizou-se as impregnações dos modelos poliméricos seguido dos processos de secagem e queima, obtendo-se as estruturas conforme representado na Figura 22.

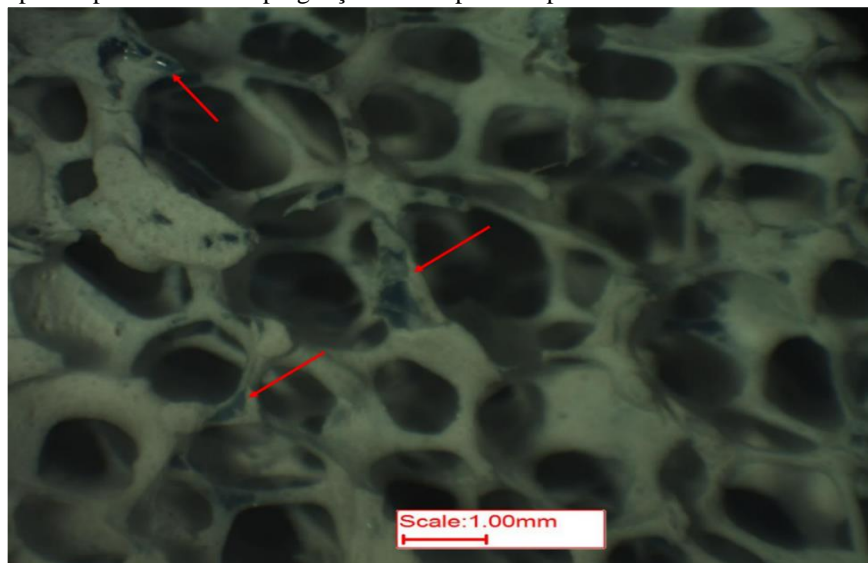
Figura 22 – Estruturas celulares conforme as etapas de confecção: a) modelo polimérico, b) modelo polimérico impregnado, c) cerâmica pré-sinterizada e d) cerâmica sinterizada.



Fonte: Autoria Própria.

Para verificar a eficiência dos recobrimentos pelas suspensões precursoras, realizou-se análises macroscópicas. As imagens revelaram pouco eficiência de recobrimento por parte das suspensões, como pode ser observado na Figura 23, onde são evidenciados, por setas vermelhas, os filamentos do modelo polimérico com recobrimentos incompletos.

Figura 23 – Recobrimentos incompletos encontrados nos modelos poliméricos após os processos de impregnação nas suspensões precursoras.



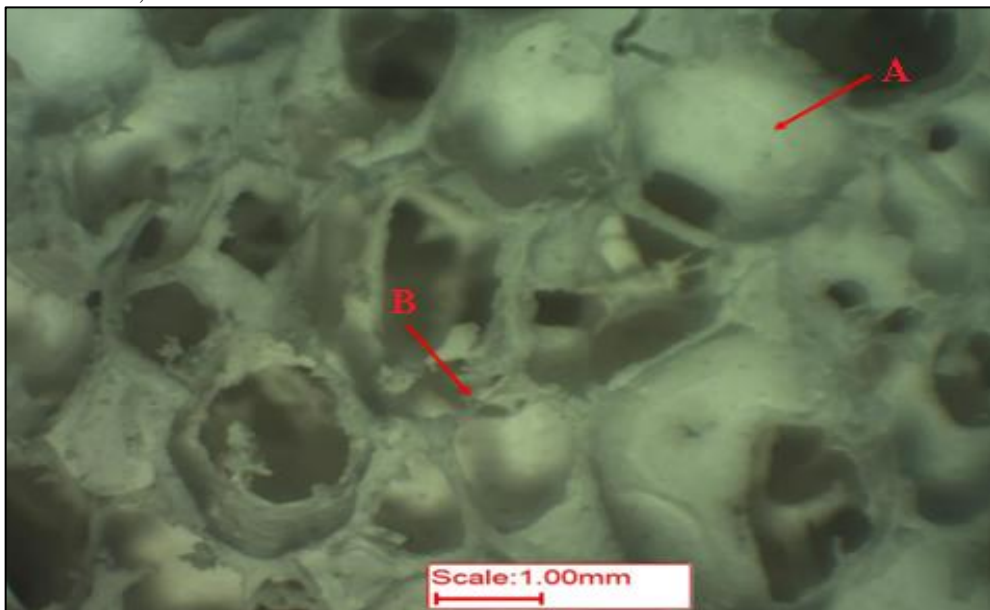
Fonte: Autoria Própria.

Embora as viscosidades das suspensões precursoras estavam dentro dos intervalos de parâmetros reológicos citados pelas literaturas, estas encontravam-se próximas aos limites inferiores destes parâmetros, os quais são utilizados para processos de dupla impregnação. Assim, pode ser que os recobrimentos, ainda fluidos, escoavam dos filamentos e, com isso, originavam-se as regiões com recobrimentos incompletos. Alguns autores relatam que condições ótimas de recobrimento nos modelos poliméricos são alcançadas em viscosidades em torno de 10 Pa·s em taxas de cisalhamento próximas à  $100 \text{ s}^{-1}$ , valores que são distantes dos obtidos no presente estudo (MONTANARO et al., 1998; ROSÁRIO, 2013).

Os recobrimentos incompletos tendem a diminuir a resistência mecânica das estruturas celulares durante os processos de queima e extração de orgânicos (modelo polimérico, ligantes e aditivos de suspensão), podendo acarretar em seu colapso. Ainda que as estruturas resistam ao processo de queima, a falta de recobrimento resulta em filamentos descontínuos, o que compromete a eficiência das estruturas celulares em suas aplicações finais. Assim, para manter a integridade das estruturas celulares no presente estudo, realizou-se as impregnações mantendo os poros dos modelos poliméricos ligeiramente saturados com as suspensões.

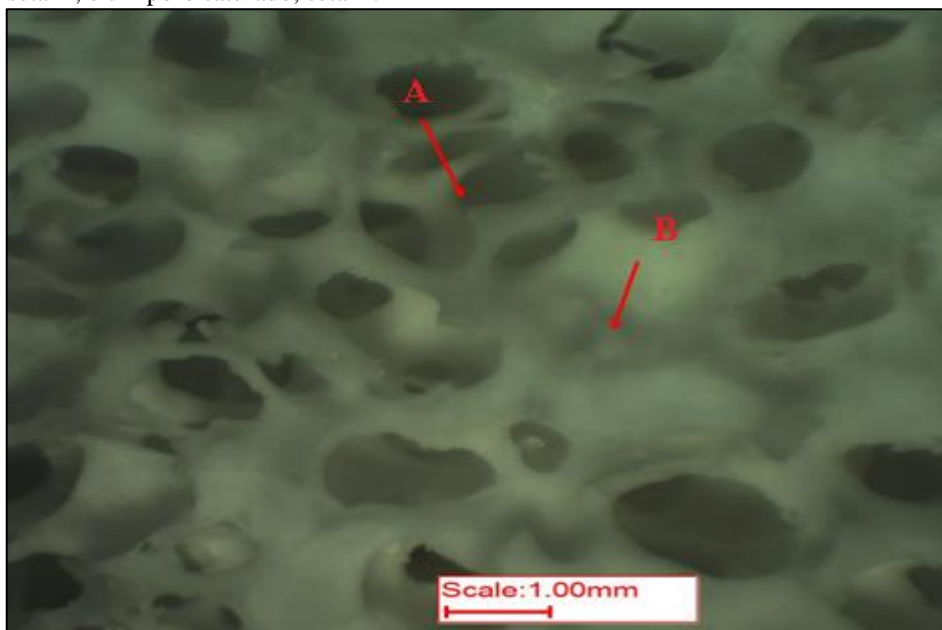
As saturações presentes nos poros podem ser facilmente evidenciadas nas estruturas pré-sinterizadas e sinterizadas, conforme exposto nas Figuras 24 e 25. Ademais, notou-se a presença de filamentos descontínuos em ambas estruturas, mesmo diante da saturação intencional dos modelos com às suspensões precursoras.

Figura 24 – Estrutura celular pré-sinterizada com poros saturados, seta A, e filamento descontínuo, seta B.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 25 – Estrutura celular sinterizada, sendo evidenciados um filamento descontínuo, seta A, e um poro saturado, seta B.



Fonte: Autoria Própria.

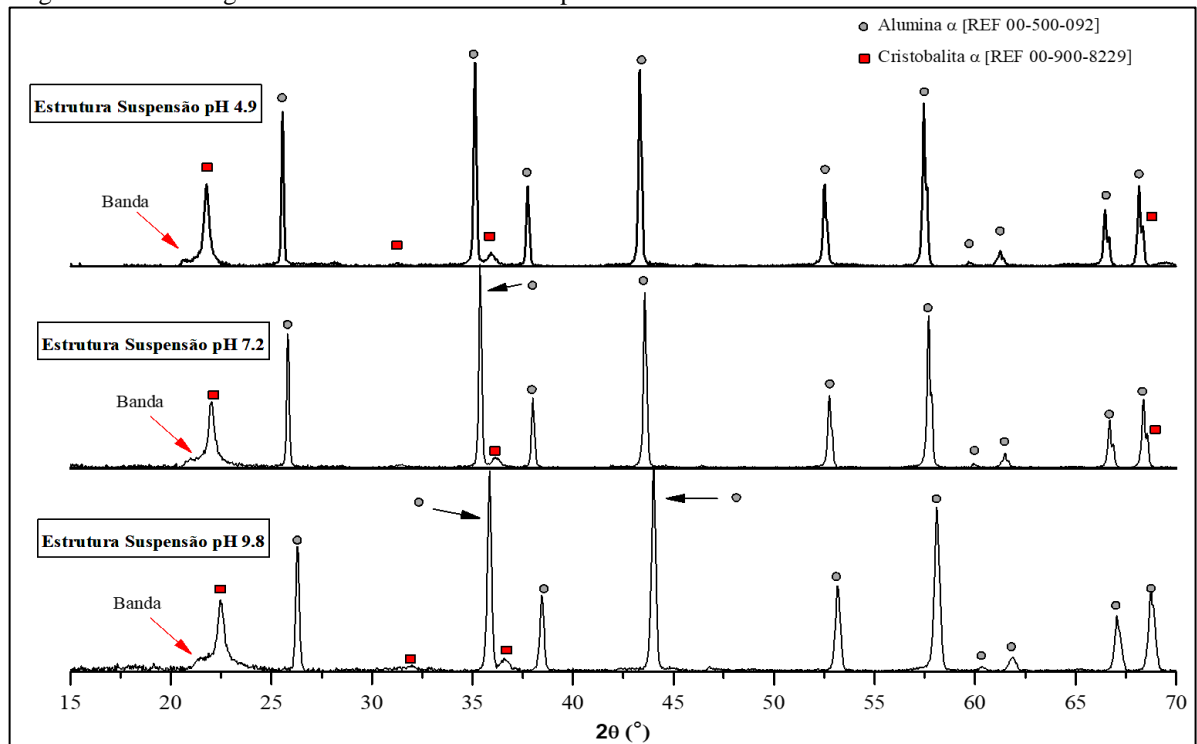
Os poros apresentam formatos e tamanhos irregulares, ocasionados pelos recobrimentos desproporcionais dos filamentos devido às saturações, o que tornou difícil a determinação de sua distribuição de tamanhos.

#### 6.6.2 Difração de Raios X

Previamente ao processo de sinterização e multização, verificou-se as fases presentes nas estruturas pré-sinterizadas, visto que a alta temperatura empregada neste processo poderia induzir a cristalização da sílica e reduzir a reatividade para a formação de mulita. Assim, realizou-se a difratometria de raios X das estruturas pré-sinterizadas, representativas de cada suspensão precursora, como apresentado na Figura 26.

Observa-se a presença de picos de cristobalita e algumas bandas largas, evidenciadas pelas setas vermelhas, constando que, embora parte da sílica tenha cristalizado, ainda se encontram sílicas amorfas. Ainda, a temperatura de pré-sinterização não foi suficiente para se ter a formação da mulita, uma vez somente picos de alumina e cristobalita foram evidenciados.

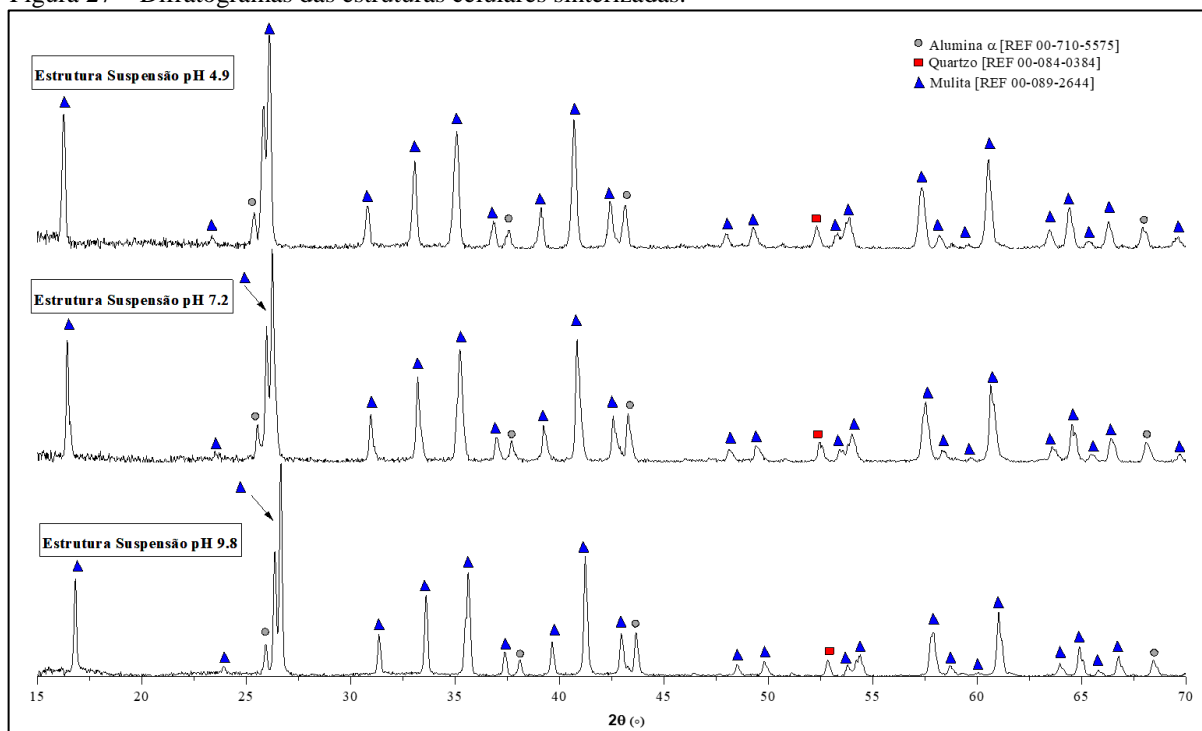
Figura 26 – Difratomogramas das estruturas celulares pré-sinterizadas.



Fonte: Autoria Própria.

Os difratogramas obtidos após sinterização são apresentados na Figura 27, onde se observa a formação de mulita em todas estruturas celulares, independente da suspensão precursora.

Figura 27 – Difratomogramas das estruturas celulares sinterizadas.



Fonte: Autoria Própria.



Apesar da formação de mulita ter ocorrido, fases residuais de sílica e, principalmente, de alumina foram encontradas. A presença destas fases residuais pode ser explicada pelos mecanismos de formação da mulita e, no presente estudo, podem ter sido afetadas por dois fatores: tempo de reação e a reatividade da sílica.

A formação mais intensa de mulita ocorre entre 1350 a 1450°C, sendo alcançado neste intervalo um teor em torno de 72% de mulita formada (RANA; AIKO; PASK, 1982; ROSÁRIO, 2013). Com o progresso da mulitização a partir desse ponto, as reações tendem a se tornar mais demoradas devido à formação de uma interface de mulita que retarda a difusão de íons  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$  para a posterior formação de mulita. Assim, são necessários maiores tempos de reação para possibilitar completas reações de mulitização (SARUHAN et al., 1996).

Rosário (2013) alcançou 90% de mulita em estruturas celulares empregando suspensões precursoras contendo alumina, sílica coloidal, bentonita sódica 2% e CMC 0,75-1%, sendo sinterizadas a 1600°C por 4 horas. Esse valor foi maior do que aqueles alcançados pelo mesmo autor em temperaturas e tempos menores de sinterização, até mesmo na temperatura de 1600°C por 2 horas, onde se teve a formação em torno de 78% de mulita. Assim como no presente estudo, o autor relatou a presença de fases residuais de alumina e sílica (quartzo).

A parcial cristalização da sílica pode ter influenciado na redução de sua reatividade, o que tende a prolongar o tempo necessário para as reações de mulitização. A presença de sílica amorfa tende a diminuir as distâncias de difusão devido ao seu amolecimento superficial e, com isso, a penetração das partículas de alumina. Assim, a formação de mulita acaba sendo favorecida em tempos mais curtos e temperaturas mais baixas (SARUHAN et al., 1996).

Não obstante, não foi possível evidenciar mudanças de comportamento, como por exemplo a presença de mais picos de fases residuais nos difratogramas, tendo em vista as diferentes suspensões precursoras. Era previsto que a presença de partículas aglomeradas favorece a formação de mulita pela redução das distâncias das interfaces partícula-partícula. O que se nota é apenas uma ligeira diferença de intensidade dos picos nos diferentes difratogramas das amostras sinterizadas, não sendo o suficiente para comprovar a influência dos aglomerados.

## 7 CONCLUSÃO

- Foi possível confeccionar as estruturas celulares de mulita aplicando a cinza das cascas de arroz como precursor de sílica, mas algumas fases residuais foram encontradas. A presença dessas fases residuais pode ser devido à duas hipóteses: perda de reatividade da sílica devido à sua cristalização e curto tempo para as reações de mulitização;
- A sílica obtida pela calcinação da cinza das cascas de arroz no presente estudo demonstrou-se amorfa, com parcial cristalização. Ainda, os elevados teores de  $K_2O$  na composição da cinza, podem ter favorecido a cristalização da sílica nos parâmetros térmicos empregados;
- Os parâmetros reológicos das suspensões utilizadas no presente estudo, embora dentro dos valores da literatura, não foram eficazes nos recobrimentos dos filamentos dos modelos, originando regiões incompletas. A hipótese levantada é que uma viscosidade maior favoreceria o total recobrimento dos filamentos, juntamente com a presença do comportamento tixotrópico obtido. Entretanto, a confecção tornou-se possível na presença de um ligeiro excesso de suspensão nos poros das espumas modelos, o que ocasionou em poros saturados de tamanho e formatos irregulares, acarretando na dificuldade de determinar a distribuição do tamanho destes;
- O efeito dos aglomerados na formação de mulita não pôde ser evidenciado. As suspensões com diferentes pH apresentaram comportamentos distintos do esperado, sendo isso intermediado pela ausência do comportamento do potencial zeta da sílica, o que acarretou na incerteza sobre suas interações com as partículas de alumina nos valores de pH empregados no presente estudo;
- A análise termogravimétrica das cascas de arroz revelou grande perda de massa durante processos de decomposição orgânica, resultando em pouca quantidade de resíduo, majoritariamente compostos por sílica. Assim, para que seja viável sua aplicação industrial, grandes quantidades de cascas devem ser consumidas para se obter uma quantidade razoável de sílica. Isso torna o reaproveitamento das cinzas mais dificultoso, em vista dos processos relacionados ao seu transporte.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estimar custos relacionados à obtenção da cinza da casca de arroz, visando a produção das estruturas celulares de mulita;
- Determinar o comportamento do potencial zeta da sílica e da alumina, visando definir as interações que ocorrem entre suas partículas em suspensão e, com isso, verificar a influência dos aglomerados na formação de mulita;
- Otimizar o recobrimento da espuma durante a imersão, evitando a saturação dos poros e, assim, filamentos mais homogêneos e uniformes. Uma alternativa seria preparar duas suspensões precursoras, uma de viscosidade mais elevada e outra de menor viscosidade, para realizar processos de dupla impregnação;
- Definir a quantidade de mulita formada na temperatura de 1600°C e em tempos de 2, 3 e 4 horas de sinterização;
- Verificar as propriedades térmicas da mulita formada a partir da metodologia empregue no presente trabalho, tais como: resistência ao choque térmico, condução térmica e refratariedade.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AKSAY, I. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, p. 2343–2358. 1991.
- AKSAY, İ. A.; PASK, J. A. Stable and Metastable Equilibria in the System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, n. 11–12, p. 507–512. 1975.
- ALTOMARE, A. et al. QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD. **Journal of Applied Crystallography**, n. 48, p. 598 - 603. 2015.
- AMICK, J. A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal of Electrochemical Society**, v. 129, n. 4, p. 864–866. 1982.
- ANGEL, R. J.; PREWITT, C. T. Crystal structure of mullite: A re-examination of the. **American Mineralogist**, v. 71, p. 1476–1482. 1986.
- ASEFNEJAD, A. et al. Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. **International Journal of Nanomedicine**, v. 6, p. 2375–2384. 2011.
- AVCI, G. et al. A PCE-based rheology modifier allows machining of solid cast greenbodies of alumina. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 3757-3761. 2016.
- ATWOOD, R. C. et al. Analysis of pore interconnectivity in bioactive glass foams using X-ray microtomography. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 1029–1033. 2004.
- BAE, C.-J.; HALLORAN, J. W. A segregation model study of suspension-based additive manufacturing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 15, p. 5160-5166. 2018.
- BAN, T.; OKADA, K. Crystallization of Mullite and Immiscibility in  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  System. **Advanced Materials**, v. 93A, p. 483–486. 1994.
- BIORAD. **Sadtler IR Reference Database #426200**: Organic and Polymeric. Disponível em: <<http://www.bio-rad.com>>. Acesso em: 16 mai 2019.
- BLEIER, A. Secondary Minimum Interactions and Heterocoagulation Encountered in the Aqueous Processing of Alumina-Zirconia Ceramic Composites. **Colloids and Surfaces**, v. 66, p. 157–179. 1992.
- BOATENG, A. A.; SKEETE, D. A. Incineration of Rice Hull for Use as a Cementitious Material: The Guyana Experience. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. c, p. 795–802. 1990.
- BODHAK, S.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Densification study and mechanical properties of microwave-sintered mullite and mullite-zirconia composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 32–41. 2011.

BONDIOLI, F. et al. Characterization of rice husk ash and its recycling as quartz substitute for the production of ceramic glazes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 121–126. 2010.

BOWEN, N. L.; GREIG, J. W. The System:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$ . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 7, n. 4, p. 238–254. 1924.

BRAGA, A N S et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p.60-73. 2014.

CASTO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, n. 55, p. 18–32. 2009.

CHEN, C. Y.; LAN, G. S.; TUAN, W. H. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2519–2525. 2000.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos - Safra 2017/18**. Brasília: CONAB, 2018. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos - Safra 2018/19**. Brasília: CONAB, 2019. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 04 abr. 2019.

CONCHA REAL, M. D. A.; JOSE M, C. Preparation of Silica from Rice Husks.pdf. **Journal of American Ceramic Society**, v. 8, n. 79, p. 2012–2016. 1996.

DAVIS, R. F.; PASK, J. A. Diffusion and Reaction Studies in the System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . **Journal of The American Ceramic Society**, v. 15, n. 10, p. 525–531. 1972.

DE NONI, A.; GARCIA, D. E.; HOTZA, D. A modified model for the viscosity of ceramic suspensions. **Ceramics International**, v. 28, n. 7, p. 731–735. 2002.

DELLA, V. P. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir da cinza de casca de arroz**. 2001. 79f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

DELLA, V. P.; KÜHN, 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, n. 6, p. 778–782. 2001.

FISCHER, R. X.; SCHNEIDER, H.; SCHMUCKER, M. Crystal structure of Al-rich mullite. **American Mineralogist**, v. 79, n. 9–10, p. 983–990. 1994.

FISHER, M. L. et al. Effect of Silica Nanoparticle Size on the Stability of Alumina/Silica Suspensions. **Journal of American Ceramic Society**, v. 84, n. 4, p. 713–718. 2001.

FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–1060. 2005.

GAVA, G P. **Estudo Comparativo de Diferentes Metodologias para Avaliação da Atividade Pozolânica**. 1999. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

GIBSON, L J; ASHBY, M F. **Cellular Solids: Structure and Properties**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.

HARIMA, E. **Estabilização da fase b e obtenção da fase a da cristobalita queimada a partir do resíduo da casca de arroz**. 1997. 99f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 1997.

HERCULANO, G. E. G. C. **Estudo de Soluções Sólidas da Mulita: Fabricação e propriedades**. 2007. 139 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Redemat, Ouro Preto, 2007.

HERRERA, A. M. et al. Processing and Characterization of Ytria-Stabilized Zirconia Foams for High-Temperature Applications. **Journal of Ceramics**, v. 2013, p. 1–8. 2013.

HOUSTON, D.F. **Rice Hull: Rice Chemistry and Technology**. 1. ed. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1972.

IGWEBIKE-OSSI, C. D. Potassium oxide analysis in rice husk ash at various combustion conditions using proton-induced X-ray emission (PIXE) spectrometric technique. **International Journal of Applied Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 281–291. 2016.

ILEGBUSI, O. J.; KHATAMI, S. M. N.; TRAKHTENBERG, L. I. Spray Pyrolysis Deposition of Single and Mixed Oxide Thin Films. **Materials Sciences and Applications**, v. 08, n. 02, p. 153–169. 2017.

JAYA, R. P. et al. Properties of Mortar Containing Rice Husk Ash at Different Temperature and Exposed to Aggressive Environment. **Advanced Materials Research**, v. 620, p. 87–93. 2012.

KIM, H. et al. Thermogravimetric Analysis of Rice Husk Flour Filled Thermoplastic Polymer Composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 395–404. 2004.

KONSTOWICZ, K. J. Ultrasonic Homogenization of Dense Colloidal Suspensions of SiCw/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites. In: ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES AND ADVANCED CERAMIC MATERIALS, 14. **Proceedings...** Westerville: The American Ceramic Society, 1990. v. 11, n. 7/8, p. 695-708.

KRAITAPE, N.; THONGPIN, C. Influence of Recycled Polyurethane Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams. **Energy Procedia**, v. 89, p. 186–197. 2016.

KRISHNARAO, R. V; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the Formation of Black Particles in Rice Husk Silica Ash. **Journal of European ceramic Society**, v. 21, p. 99–104, 2001.

LIMA, P. T. DE; BERTRAN, C. A.; THIM, GI. P. Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores de Mulita e Cordierita. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 608–613. 1998.

MAGLIANO, M. V. M. **Sílica Coloidal como Agente Ligante e Fonte Multilizadora em Concretos Refratários**. 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multilização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368–375. 2010.

MARCONCINI, J. M.; OLIVEIRA, R. M. Termogravimetria de Cascas de Arroz. **Embrapa-Comunicado Técnico**, n. 89, p. 1–6. 2007.

MCFADYEN, Peter; FAIRHURST, David. Zeta Potentials of Nanoceramic Materials-Measurement and Interpretation. In: **BRITISH CERAMIC PROCEEDINGS**, 8. **Proceedings...** London: Institute Of Ceramics, 1993. v. 564, p. 1 - 8.

MENEZES, R. R. et al. Obtenção de mulita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. **Cerâmica**, v. 54, p. 245–252. 2008.

MESSING, G. L.; ZHANG, S.-C.; JAYANTHI, G. V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 11, p. 2707–2726. 1993.

MEHTA, P. K. Rice husk as: a unique supplementary cementing material. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY. Proceedings...** Canada: CANMET, 1992. p. 407-430.

MINATTI, J L. **Desenvolvimento de Cerâmicas de Mulita a partir de Alumina, Ácido Silícico e Aerosil®**. 2009. 162 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2009.

MONTANARO, L. et al. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 9, p. 1339–1350. 1998.

NAKATA, Y. et al. Preparation and Properties of SiO<sub>2</sub> from Rice Hulls. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 97, n. 8, p. 842–849. 1989.

NASCIMENTO, G. C. et al. Caracterização físico-química da cinza de casca de arroz oriunda do processo termelétrico do sul de Santa Catarina - Brasil. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 634. 2015.

OLIVEIRA, J. V. M. de; SOUTO, P. M. de. Reaproveitamento de resíduos industriais em Cerâmica Vermelha: reaproveitamento da casca de arroz em cerâmicas. In: **SICITE, XXII**, 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017.

PASK, J. A. Critical Review of Phase Equilibria in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System. In: SOMIYA, J.; DAVIS, R. F.; PASK, J. A. **Ceramic Transactions**. Westerville: The American Ceramic Society, 1990. p. 1-13.

POSNJAK, E.; GREIG, J. W. NOTES ON THE X-RAY DIFFRACTION PATTERNS OF MULLITE. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 16, n. 11, p. 569–583. 1933.

PROCHAZKA, S.; KLUG, F. J. Infrared-Transparent Mullite Ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 12, p. 874–880. 1983.

RANA, A. P. S.; AIKO, O.; PASK, J. A. Sintering of a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Quartz}$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Cristobalite}$  Related to Mullite Formation. **Ceramics International**, v. 8, n. 4, p. 151–153. 1982.

RAO, G. R.; SASTRY, A. R. K.; ROHATGI, P. K. Nature and reactivity of silica available in rice husk and its ashes. **Bulletin of Materials Science**, v. 12, n. 5, p. 469–479. 1989.

REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Ed. John Wiley, 1938, p 640.

RISBUD, S. H.; PASK, J. A.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  metastable phase equilibrium diagram without mullite. **Journal of Materials Science**, v. 13, n. 11, p. 2449–2454. 1978.

ROCHA, M. S. R. DOS S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; DA CRUZ, A. J. G. Avaliação Do Potencial Energético De Resíduos Agroindustriais Provenientes De Diferentes Regiões Brasileiras. **Engvista**, v. 19, n. 1, p. 217–235. 2017.

RODRIGUES, M. S.; BERALDO, A. L. Caracterização Física e Mecânica de Argamassas à Base de Cimento Portland e Cinza de Casca de Arroz Residual. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 2, p. 193–204. 2010.

ROSÁRIO, J. J. do. **Fabricação de Esponjas Cerâmicas à Base de Mullite e Avaliação de seu Desempenho em Queimadores Porosos Radiantes**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SANTOS, S. **Estudo da Viabilidade de Utilização de Cinza de Casca de Arroz Residual em Argamassas e Concretos**. 1997. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

SARUHAN, B. et al. Reaction and Sintering Mechanisms of Mullite in the Systems Cristobalite/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , and Amorphous  $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 96, n. 16, p. 1075–1081. 1996.

SCHAEFER-SINDLINGER, A. et al. Efficient material design for diesel particulate filters. **Topics in Catalysis**, v. 42–43, n. May, p. 307–317. 2007.

SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.



SCHMUCKER, M.; SCHNEIDER, H.; MACKENZIE, K. D. J. Mechanical amorphization of mullite and thermal recrystallization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 226, p. 99–104. 1998.

SCHNEIDER, H. General Introduction. In: KOMARNENI, S.; SCHNEIDER, H. **Mullite**. Weinheim: Wiley-vch Verlag Gmbh & Co. Kgaa, p. XV–XIX. 2005.

SCHNEIDER, H.; FISCHER, R. X.; SCHREUER, J. Mullite: Crystal Structure and Related Properties €. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 2967, n. 36535, p. 2948–2967. 2015.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite - A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 329–344. 2008.

SENSALE, G. R. B. **Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência e convencionais com cinza de casca de arroz**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Florianópolis, 2000.

SEPÚLVEDA, P. et al. Hidroxiapatita porosa produzida através do gelcasting de espumas visando aplicações biomédicas. **Cerâmica**, v. 45, n. 296. 1999.

SHARMA, N. K.; WILLIAMS, W. S.; ZANGVIL, A. Formation and Structure of Silicon Carbide Whiskers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 11, p. 715–720. 1984.

SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. E. The Binary System of Alumina with Silica, Lime and Magnesia. **American Journal of Science**, v. 4, n. 166, p. 293–333. 1909.

SINGER, F.; SINGER, S. S. **Industrial Ceramics**. Londres: Chapman & Hall, 1971.

SOUSA, L. L. de. **Desenvolvimento e Caracterização de Cerâmicas Porosas Moldáveis à Base de Alumina-Mulita para uso como Isolamento Térmico em Altas Temperaturas**. 2015. 182 f. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências dos Materiais, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

SOUZA, M. F. DE; MAGALHÃES, W. L. E.; PERSEGIL, M. C. Silica Derived from Burned Rice Hulls. **Materials Research**, v. 5, n. 4, p. 467–474. 2002.

SOUZA, F. C. **Desenvolvimento de uma cobertura de micropartículas de alumina para ser aplicada sobre superfícies de cerâmicas sílico-aluminosas**. 2017. 85f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

STUDART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789. 2006.

TAKAI, C.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Characterization of Heterocoagulation by Direct Observation Technique. **Advanced Materials Research**, v. 11–12, p. 681–684. 2006.

TIBONI, R. **A Utilização da Cinza de Casca de Arroz de Termoelétrica como Componente Aglomerante de Compósitos à Base de Cimento Portland**. 2007.196 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Departamento de Estruturas, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TULLIANI, J. M. et al. Semiclosed-cell mullite foams: Preparation and macro- and micromechanical characterization. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 961–968. 1999.

TWEJ, B. F. S.; WESAM, A. A. Improvement in the Extraction of Silica from Rice Husk through Controlling Drying Temperature and Leaching Process. **International Journal of Science and Research**, v. 7, n. 9, p. 31–33. 2018.

TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Theory and applications of ceramic foam catalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 80, n. 2, p. 183–189, 2002.

WOOD, S.; HARRIS, A. T. Porous burners for lean-burn applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 5, p. 667–684. 2008.

YANG, J.; YU, J.; HUANG, Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 2569–2591. 2011.

YUKSELEN-AKSOY, Y.; KAYA, A. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder. **Environmental Earth Sciences**, n. 62, p. 697-705. 2010.

ZHANG, Zhiliang et al. Rice Husk Ash-Derived Silica Nanofluids: Synthesis and Stability Study. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p.1-8. 2016.

ZUCCO, L. L. **Avaliação do Comportamento Físico-Químico-Mecânico de Misturas Cimento-Cinza-Casca de Arroz por meio de Corpos-de-Prova Cilíndricos e Placas Prensadas**. 2007. 381 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Agrícola, Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

## APÊNDICE A – CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

O trabalho foi desenvolvido com base no cronograma de atividades apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Cronograma de atividades propostas para a rezação do trabalho no período de 2018 a 2019.

Atividades	2018					2019				
	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
Pesquisa Bibliográfica										
Planejamento Experimental										
Busca de materiais										
Defesa – TCC1										
Metodologia										
Análise de dados										
Discussões										
Conclusões										
Defesa – TCC2										