



CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ PARA USO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA MANUFATURA ADITIVA DE PEÇAS CERÂMICAS: ENTENDENDO SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS

Emilio Zappellini¹

Anderson Daleffe²

Henrique Cechinel Casagrande³

Pâmela Cabreira Milak⁴

Hadrian Martins⁵

Natan Damian Crozeta⁶

Resumo: No processo de beneficiamento do arroz, é gerado um subproduto resultante da combustão da casca do arroz, denominado cinza da casca de arroz (CCA). Há aplicação deste rejeito em vários segmentos, como por exemplo nas indústrias siderúrgicas e cimenteira, porém, ainda há um excesso de geração deste resíduo. Com o objetivo de ampliar o leque de utilização, realizou-se testes com adição deste rejeito em formulação de massas cerâmicas de revestimentos – piso tipo porcelanato. O desenvolvimento de composições de massa com adição de rejeito industrial tipo cinza da casca de arroz (CCA) apresenta potencial fonte promissora de matéria-prima, visto que sua característica química é rica em sílica (SiO_2). Foram analisados os resultados dos ensaios cerâmicos de absorção de água, resistência mecânica, carga de ruptura e retração de queima de três composições distintas: formulação base sem adição de CCA; com adição de 1% de CCA e com adição de 3% de CCA na formulação de produção. Os ensaios permitiram comparar as propriedades mecânicas e físicas, evidenciando os efeitos da adição de CCA em cada formulação. Foram analisados os resultados dos ensaios cerâmicos de absorção de água, resistência mecânica, carga de ruptura e retração de queima das três composições de CCA. Em conclusão, foi analisado que a CCA, em grandes percentuais (3%), apresenta resultado indesejável, entretanto, em menores percentuais (até 1%) apresenta incremento em suas propriedades, demonstrando viabilidade do ponto de vista técnico quanto ecológico.

Palavras-chave: Cerâmica, Cinza da casca de arroz (CCA), Formulação de massas para revestimentos cerâmicos, Resíduos industriais.

¹ Mestrando em Engenharia Metalúrgica. UniSATC. E-mail: emiliozap@gmail.com

² Professor Doutor do Centro Universitário UniSATC. E-mail: anderson.daleffe@satc.edu.br

³ Mestrando em Engenharia metalúrgica UniSATC. E-mail: henrique_cechinel@hotmail.com

⁴ Professora do Centro Universitário UniSATC. E-mail: pamela.milak@satc.edu.br

⁵ Graduando em Engenharia Mecânica UniSATC. E-mail: hadrian.martins@satc.edu.br

⁶ Mestrando em Engenharia metalúrgica UniSATC. E-mail: natan.crozetta@satc.edu.br



1 INTRODUÇÃO

De acordo com Della (2006), a casca de arroz se forma como um revestimento protetor dos grãos durante seu crescimento. E, economicamente, é viável por se tratar de um resíduo agrícola que contém fibras e SiO_2 que não possuem valor nutritivo e por esse motivo não são utilizados na alimentação humana e animal.

A cinza da casca de arroz (CCA) é um resíduo originário da incineração da casca de arroz. O pesquisador Ferreira (2005) efetuou testes em amostras de CCA, o qual, por meio de análise química elementar por fluorescência de raios-X (FRX) apresentaram teores de dióxido de silício (SiO_2) com aproximadamente 90%, podendo ocorrer variações por depender dos parâmetros de combustão.

Por possuir esse alto teor em sílica, a CCA se torna uma fonte promissora de matéria-prima, com provável aplicação em formulações de massas de revestimentos cerâmicos. Ainda, é observado percentuais de óxido de potássio (K_2O) e óxido de cálcio (CaO) que são importantes óxidos fundentes e contribuem para melhoria da resistência mecânica a flexão e absorção de água (HOUSTON et al., 1972).

Os corpos cerâmicos são constituídos, essencialmente, de silicatos, aluminossilicatos de Ca, K e Na (argilas, quartzo e feldspato) e carbonatos de Ca e Mg (calcários e dolomitas), matérias-primas abundantes na crosta terrestre. Tradicionalmente se diz que a composição da massa cerâmica é triaxial, ou seja, é formada por argilas, quartzo e feldspato. Estas matérias-primas usadas para formar o biscoito têm características químicas, mineralógicas e comportamento de queima bem diferentes daqueles usados na construção civil. A presença de espécies químicas como nitratos, fosfatos, sulfatos e sulfetos em argilas é indesejável e pode impossibilitar a preparação do suporte cerâmico (Sanchez-Muñoz et al., 2002).

Assim, utilizamos uma formulação padrão para confecção de revestimento cerâmico tipo porcelanato com adição da CCA, objetivando incrementando das suas propriedades físicas e mecânicas.

Para obter produtos de alta qualidade, é fundamental compreender as ligações microestruturais ativadas pelo processo de sinterização, resultando no bom desempenho do material, especialmente suas propriedades mecânicas.



Todavia, o estudo é concentrado na caracterização mecânica e química de cinza de casca de arroz, com objetivo de reutilizar este rejeito como matéria-prima na impressão 3D de peças cerâmicas.

2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

A seguir será demonstrado as referências utilizadas para desenvolvimento deste estudo. Os tópicos abordarão os principais temas relacionado a caracterização da cinza de casca de arroz, os processos de cerâmica e Manufatura Aditiva, este último também comumente chamado de impressão 3D.

2.1 CINZA DA CASCA DE ARROZ – CCA

Mais de 50 países contribuem com a produção de arroz, incluindo o Brasil. Santa Catarina ocupa o segundo lugar de produção nacional, com aproximadamente 800 mil toneladas (COLLI, 2024).

A cinza da casca de arroz (CCA), é um resíduo originário da incineração da casca de arroz. O processo de combustão empregado, depende da combinação de três fatores, sendo eles: o tipo de máquina utilizado (a céu aberto, fornalhas tipo grelha ou leito fluidizado), a temperatura de queima e tempo de exposição durante o procedimento (POUEY, 2001).

Alguns autores ao decorrer do tempo, estudaram acerca da influência de temperatura e do tempo de combustão da CCA, apresentando as seguintes afirmações:

- Bartha (1995) alegou que a queima da casca de arroz com temperaturas de até 500°C, forma uma cinza de cor preta, rica em carbonos e de sílica amorfa. Acima de 750°C, por conta da oxidação dos carbonos a CCA resulta em coloração mais clara e sua estrutura cristalina;
- Chopra (1979), após estudar uma amostra de CCA por difração de raios-X (DRX), constituída em temperatura de 600°C, com duração de queima de 2 horas, concluiu que a estrutura da CCA era preeminente amorfa, permanecendo nesse formato até uma temperatura de aproximadamente



700°C. Observou-se também que o prolongamento de queima tende a cristalizar a estrutura da CCA, diminuindo a sua reação pozolânica;

- James e Rao (1986-2) estudaram o efeito das condições de combustão da CCA em temperaturas entre 300°C a 900°C, com intervalos de 100°C e com duração de queima de 1 a 30 horas. A conclusão obtida, analisando o processo, foi de que a reatividade da CCA está fortemente influenciada pela temperatura de queima, onde a maior atividade pozolânica encontrada foi com a temperatura em torno de 500°C.
- Agopyan (1991) alegou que a microestrutura da CCA varia conforme o processo de queima utilizada. A CCA obtida por leito fluidizado possuía uma estrutura mais porosa, enquanto a que foi produzida em forno comum possuía uma estrutura mais compacta, devido ao longo período no forno.

De acordo com Houston et al. (1972), a cinza da casca de arroz apresenta carbono em sua composição, que por sua vez, tende a estabelecer uma coloração preta. Entretanto, a CCA está sujeita a apresentar coloração branca, cinza ou púrpura, variando de acordo com suas impurezas e das condições de queima. Com as mais variadas análises químicas, a partir de amostras de diferentes regiões do mundo, nota-se que o conteúdo estabelece variação entre 90 a 95% de sílica. O óxido de potássio (K_2O) e o ácido difosfônico (Na_2), representam a primordial impureza, no qual o K_2O pode variar em cerca de 1 e 5%, decorrendo do tipo e quantidade de fertilizante consumida na plantação. Outras impurezas então presente em menores quantidades (menos que 1%) como o óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e pentóxido de fósforo (P_2O_5). Os dados supracitados são comprovados pela Tabela 1, a qual confere a análise química da CCA.

2.2 CERÂMICA

Segundo Barsoum (2003) “materiais cerâmicos são compostos sólidos formados pela aplicação de calor, algumas vezes calor e pressão, constituídos por ao menos um elemento metálico e um não metálico, ou dois não metais”. Suas propriedades estão diretamente ligadas à natureza química de seus constituintes, ao seu caráter cristalino ou amorfo e às transformações resultantes de seu processamento (REED, 1995).



As matérias-primas utilizadas na produção de revestimento poroso devem conter argilominerais caulinita e illita e os minerais não plásticos como feldspatos, carbonatos, talco e quartzo. As massas cerâmicas nacionais possuem em sua formulação principalmente caulinita, illita, calcita, dolomita, feldspato sódico ou potássico, talco e quartzo. A proporção entre os minerais presentes nas massas é a principal responsável pelas fases cerâmicas formadas na queima do revestimento, além das condições de queima (temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera do forno) e do tamanho das partículas no produto a verde. Consequentemente, junto às condições de processamento, a composição mineralógica influencia diretamente a propriedade do produto acabado (Barba et al., 2002).

Em termos de propriedades e aplicações, há muitas variedades entre as substâncias minerais cerâmicas. Isso fica claro quando se leva em conta a multiplicidade dos produtos derivados das mesmas. As diferenças importantes desses materiais podem, em princípio, ser resumidas em termos de dois parâmetros: composição e microestrutura. Por composição, entende-se a química e a mineralógica dos componentes que fazem o produto final, incluindo-se aí as impurezas deliberadas e acidentais. Microestrutura diz respeito à estrutura cristalográfica de cada componente ou fase, em especial, o tamanho, a forma e a distribuição de cada fase, incluindo a porosidade ou vacância.

Devido as suas propriedades variadas, as cerâmicas são usadas em vastas aplicações, as propriedades que faz esse grupo de material ser tão versátil, são sua alta força mecânica e dureza elevada, boa estabilidade térmica e química e performance viável em aplicações térmicas, óticas, elétricas e magnética. Componentes cerâmicos são, geralmente, fabricados em formatos desejados. O processamento se inicia na mistura de pó cerâmico com ligante ou outros aditivos, moldado através de prensagem seca ou molhada ou moldagem por camadas (tape casting), e então sinterizada em altas temperaturas para obter alta densificação (BENGISU, 2013).

De forma geral, os materiais cerâmicos passam por um processamento semelhante para sua fabricação, o qual inclui a preparação de matérias-primas, a conformação, o tratamento térmico e o acabamento, podendo o acabamento ser aplicado ou não (MELO, 2006).



2.3 MANUFATURA ADITIVA PARA CERÂMICA

A prototipagem rápida, posteriormente conhecida como manufatura aditiva ou impressão 3D, foi um dos processos de fabricação mais recentemente desenvolvido, na década de 1980, e se tratava inicialmente de uma forma simples de representação de um objeto tridimensional como um modelo estilizado, através da deposição da matéria-prima em camadas sucessivas. (IPPOLITO; IULIANO; GATTO, 1995; VOLPATO, 2017).

Segundo a International Organization for Standardization (ISO) e American Society for Testing and Materials (ASTM), a MA (manufatura aditiva) é definida como processo de união de materiais para obtenção de peças a partir de dados computacionais (modelo 3D), camada por camada. São técnicas com capacidade de imprimir peças com geometrias complexas de alta qualidade, com os tamanhos mais diversos, variando de micro a macro escalas, além de ter menor desperdício de materiais e liberdade de design, com custos mais baixos. Porém, as limitações na obtenção de materiais podem dificultar a utilização de algumas das técnicas, sendo necessário retrabalho com pós-processamento, como a sinterização e acabamentos superficiais, por exemplo (GONZÁLEZGUTIÉRREZ et al., 2018; NGO et al., 2018).

A utilização de materiais cerâmicos na AM (manufatura aditiva) tem sido cada vez mais explorada, devido à possibilidade de moldagem de formas complexas, que não seriam possíveis por outras técnicas de fabricação. Para a otimização do projeto de AM de peças cerâmicas, se faz necessária a seleção do pó com propriedades adequadas, a utilização de ligantes – como veículo orgânico para o transporte das partículas do pó cerâmico – e um tratamento subsequente – como a sinterização, que permite a remoção dos ligantes, o coalescimento das partículas, para aumento da densificação e a obtenção da peça final (MAMATHA et al., 2018).

O termo “fabricação aditiva” (FA), rapidamente ganhou atenção nas comunidades de ciência e engenharia (CHEN e colab., 2019). A FA é dita como o processo com capacidade de fabricar uma ampla gama de estruturas e geometrias complexas, tornando uma técnica de ponta cada vez mais aplicada a campos da engenharia, medicina e afins (WU e colab., 2019). A emergência da impressão 3D, também referida como manufatura aditiva, é considerada como a revolução manufatura. A impressão 3D é uma série de tecnologias, usada para fabricar partes



físicas ponto por ponto, linha por linha, previamente projetados em algum software de desenho 3D (GIBSON e colab, 2014). Esse método de fabricação permite o desenvolvimento de estruturas muito elaboradas e complexas, com alto grau de precisão. Dessa forma, será unido inovação e tecnologia para fabricação de peças com material cerâmico juntamente com reaproveitamento cinza de casca de arroz.

As pastas cerâmicas são compostas por sólidos particulados, água e aditivos. Por possuírem um comportamento plástico, podem ser moldadas por meio de extrusão ou outras estratégias de deformação plástica. Os sólidos são compostos por argilas e misturas não-argilosas, enquanto os aditivos, que podem ou não ser utilizados, incluem plastificantes poliméricos e/ou eletrólitos inorgânicos. A reologia das pastas geralmente é ajustada otimizando as operações de moagem (redução do tamanho das partículas) e/ou selecionando componentes de argila com maior ou menor plasticidade. A reologia adequada para a conformação no estado plástico é alcançada por meio do ajuste do teor de água, conforme este aumenta, a plasticidade também aumenta, atingindo um máximo que depende da natureza da argila utilizada. (RUSCITTI; TAPIA; RENDTORFF, 2020).

A técnica de manufatura aditiva por pasta-base, geralmente, envolve sistemas líquidos ou semilíquidos disperso com finas partículas de cerâmica como matéria prima, podendo ser em formas de tintas ou pastas, dependendo da carga sólida e da viscosidade do material cerâmico (JACOBS, 1992).

A partir de estudos, notou-se que para tornar possível a impressão, a pasta cerâmica deve possuir uma viscosidade baixa, tintas com baixa carga cerâmica (maior que 30% do volume total) para alta viscosidade e pastas com boa carga cerâmica (maior do que 60% do volume total) (GRIFFITH e colaboradores, 1996).

2.4 CARGA DE RUPTURA E RESISTÊNCIA À FLEXÃO

O ensaio de flexão é realizado aplicando uma carga crescente a uma amostra do material, registrando a deformação resultante. A partir desses dados, é possível calcular a carga de ruptura e o módulo de resistência à flexão (ABNT NBR ISO 10545-3:2020).

Resistência a flexão corresponde à máxima tensão por unidade de área suportada por uma peça sem quebrar quando submetida a uma carga crescente. A



carga de ruptura é a carga de força máxima suportada por um material. A resistência à flexão de produtos cerâmicos é a capacidade do material suportar cargas sem falhas estruturais, importante para: analisar o comportamento frágil do material, avaliar a tenacidade à fratura e garantir a integridade estrutural do material. A tenacidade à fratura é a resistência à propagação de trincas e falhas no material (ABNT NBR ISO 10545-3:2020).

2.5 RETRAÇÃO LINEAR

O ensaio de retração linear é um teste que mede a variação dimensional de amostras de cerâmica durante o processo de sinterização e o comportamento das matérias-primas. A retração linear é importante para prever o comportamento das matérias-primas e controlar a qualidade dos parâmetros dimensionais informados, também, para evitar problemas com os produtos acabados, garantindo a qualidade. Avalia a variação dimensional da amostra que está se analisando. Esta variação está atrelada a alterações físico-químicas que ocorrem no material durante a secagem, por exemplo, perda de água coloidal e residual; e na queima como decomposição de matéria orgânica, sinterização das partículas propriamente dita (formação dos pescoços), (NANDI, 2014).

2.6 ABSORÇÃO DE ÁGUA

O processo de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento de pisos e parede requer o controle das propriedades físicas (tais como a porosidade e absorção de água). Quando utilizados os métodos tradicionais de controle de qualidade, esse controle é extremamente difícil (EREN, KURAMA, SLODOV, 2012), porém de extrema importância, uma vez que as normas de revestimentos cerâmicos, nacionais NBR 10545, e internacionais, ISO 13006 e ASTM o classificam de acordo com o seu percentual de absorção de água.

Em resumo a absorção de água é uma medida indireta dos poros abertos do corpo cerâmico e em outras palavras é a razão entre a massa de água presente nos poros de determinada massa do produto queimado. A absorção está diretamente



relacionada à porosidade residual aberta, e está, por sua vez relacionada ao comportamento de sinterização e da qualidade da cerâmica. (CHEN, et al., 2013).

2.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X - FRX

A Fluorescência de Raios-X é uma técnica analítica versátil que encontra aplicação em um amplo espectro de setores e campos científicos. A sua adaptabilidade e precisão tornaram-na uma ferramenta indispensável para entender e manipular a composição elementar dos materiais. Desde auxiliar na identificação de materiais e no controle de qualidade em indústrias até a preservação do patrimônio cultural e o avanço da pesquisa científica, a FRX continua a desempenhar um papel fundamental no aprimoramento da compreensão do mundo elementar (NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; DOS ANJOS, 2017).

A FRX é amplamente utilizada no controle de qualidade e de processos. Os usuários podem obter rapidamente resultados precisos e exatos com esforço limitado na preparação da amostra, e a preparação pode ser facilmente automatizada para uso em ambientes industriais de alto rendimento. A precisão e a natureza não destrutivas da FRX fazem dela uma ferramenta inestimável para o controle de qualidade em vários setores de fabricação (MALVERN PANALYTICAL, 2024).

A FRX desempenha um papel fundamental na pesquisa e no desenvolvimento de materiais: Ciência dos materiais: Os pesquisadores estudam as propriedades dos materiais e criam novos compostos (por exemplo, catalisadores ou materiais de revestimento) analisando a composição elementar com exatidão e precisão (MALVERN PANALYTICAL, 2024).

A Fluorescência de Raios-X consiste em uma técnica não destrutiva que permite a identificação da composição e concentração de elementos presentes em uma amostra. Esta técnica incide raios-X para excitar os níveis eletrônicos de átomos de uma amostra desconhecida (UFJ, 2024).

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios-x, os átomos na amostra geram raios-X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios são conhecidos como raios-X "fluorescentes" e possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento. Consequentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos

raios-X. Como a intensidade dos raios-X fluorescentes é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios-X com o comprimento de onda específico de cada elemento (UFJ, 2024).

Após a incidência de raios-X, em elétrons de um determinado nível eletrônico de um átomo, se os elétrons desse nível, tiverem uma energia de ligação menor que a energia do fóton, ocorre o processo de efeito fotoelétrico, gerando uma vacância na camada eletrônica. Esta vacância é preenchida por um elétron de um nível de maior energia, este processo gera liberação de energia na forma de um fóton de raio-X, denominada fluorescência (UFJ, 2024).

Figura 1: Aparelho de FRX.



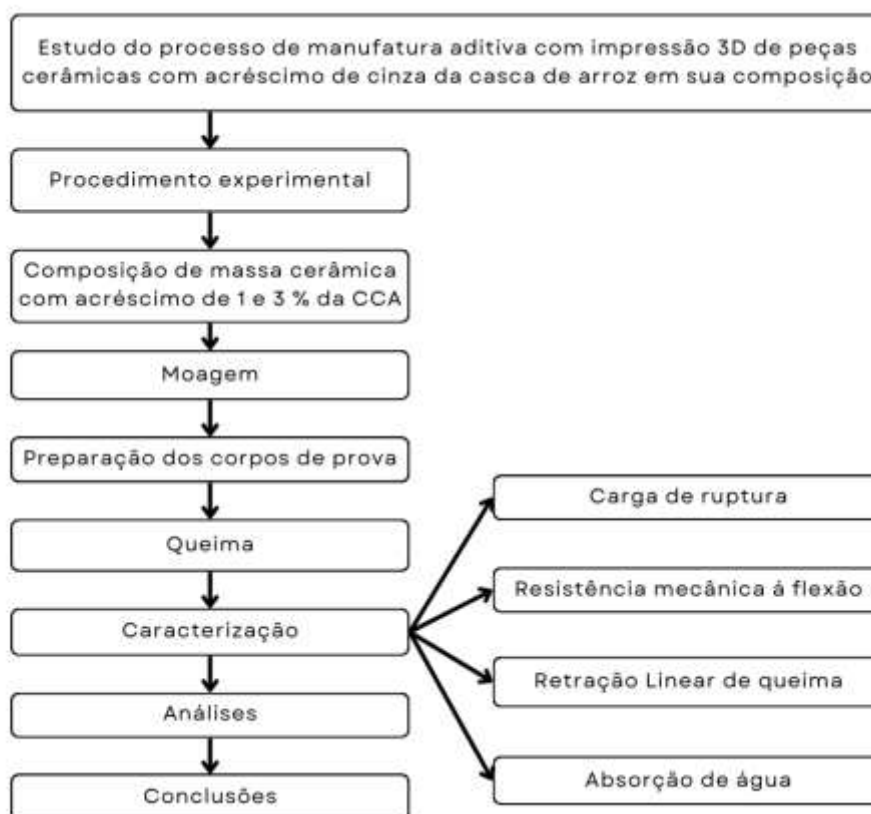
Fonte: UFJ (2024).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir será apresentado os materiais utilizados nessa pesquisa e os métodos para preparação e ensaios das amostras. Todos os ensaios são baseados nas normas ABNT NBR 13006: Placas cerâmica-Definições, classificação, características e marcação e ABNT NBR 10545: Procedimentos de ensaios técnicos.

A fim de facilitar o entendimento desta etapa, foi desenvolvido em forma de fluxograma, conforme Figura 2, o procedimento experimental desta pesquisa.

Figura 2: Desenvolvimento do trabalho proposto.



Fonte: Do autor.

3.1 CARGA DE RUPTURA E RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Ensaio realizado em conformidade com norma ABNT NBR ISO 10454-4:2020. Placas cerâmicas - Parte 4: Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão.

O equipamento utilizado para os testes foi o crômetro digital, marca Servitech com capacidade para ensaiar peças de até 1200 mm de largura e comprimento. A espessura da seção de ruptura foi determinada com paquímetro digital marca Mitutoyo. O equipamento em questão pode ser melhor compreendido nas Figuras 3 e 4.

Figura 3: Crômetro.



Fonte: Do autor.

Figura 4: Célula de carga - crômetro.



Fonte: Do autor.

Princípio do ensaio: Determinação da força de ruptura e módulo de resistência à flexão de uma placa pela aplicação de uma força, a uma taxa específica, no centro da placa, onde o ponto de aplicação está em contato com a superfície de uso da placa.



3.2 RETRAÇÃO LINEAR

Utiliza-se paquímetro para determinar a medida da peça antes e depois de cada processo (secagem e queima), sempre medindo a peça no mesmo local para evitar erros de forma geométrica no corpo de prova. Para calcular esta variação dimensional usa-se a seguinte Equação:

Procedimento:

- Medir a medida inicial (logo após a prensagem (para retração de secagem) ou logo após que se retira da estufa (para retração de queima);
- Realizar a secagem ou queima dos corpos de prova;
- Medir a medida final (logo após a secagem (para retração de secagem) ou logo após que a queima (para retração de queima);
- Utilizar a fórmula:

$$R = \frac{Li-Lf}{Lf} \times 100 \quad (1)$$

Onde: R = Retração (%)

Li = Medida Inicial (mm)

Lf = Medida Final (mm)

Fonte: (NANDI, 2014).

3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Ensaio realizado em conformidade com norma ABNT NBR ISO 10454-3:2020. Placas cerâmicas - Parte 3: Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente.

Princípio: Impregnação de placas com água, seguida da suspensão em água. Cálculos das propriedades enumeradas usando a relação entre massas seca, saturada e suspensa.

O equipamento utilizado para os testes foi o porosímetro, marca Servitech, modelo CT-12174, conforme Figura 5.

Figura 5: Porosímetro: aparelho de ensaio de absorção d'água – câmara de vácuo e sistema de vácuo.



Fonte: Do autor.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A seguir serão discutidos os resultados obtidos com essa pesquisa.

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA AMOSTRA CCA

A análise química auxilia na seleção das matérias-primas mais adequadas para cada tipo de produto cerâmico. Ao comparar as análises químicas de diferentes matérias-primas, é possível escolher aquelas que apresentam a composição mais próxima da desejada para a formulação.

Além disso, é uma ferramenta essencial para o controle de qualidade das matérias-primas. Através da comparação dos resultados das análises com os valores de referência, é possível identificar possíveis contaminações ou variações na composição das matérias-primas, evitando problemas durante o processo de fabricação.

A composição química das matérias-primas determina em grande parte as propriedades do produto final. Ao conhecer a quantidade e o tipo de óxidos presentes, é possível prever o comportamento da massa cerâmica durante o processamento e a



queima, como a formação de fases vítreas, a expansão, a contração e a resistência mecânica.

Por fim, a análise química permite ajustar a formulação de forma precisa, garantindo que a massa cerâmica tenha a composição ideal para atender às especificações do produto final. Ao conhecer a composição química das matérias-primas, é possível criar formulações inovadoras com propriedades específicas, atendendo às demandas do mercado.

A Tabela 1 traz os resultados obtidos para caracterização química.

Tabela 1: Análise química da cinza da casca de arroz.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (%)
Na ₂ O	0 mg/kg
MgO	0,676 Wt
Al ₂ O ₃	1,065 Wt
SiO ₂	87,356 Wt
P ₂ O ₅	3,507 Wt
SO ₃	0,608 Wt
Cl	0,174 Wt
K ₂ O	2,878 Wt
CaO	2,075 Wt
TiO ₂	355 mg/kg
Cr ₂ O ₃	46 mg/kg
Mn ₂ O ₃	0,459 Wt
Fe ₂ O ₃	1,108 Wt
ZnO	453 mg/kg
SrO	75 mg/kg
TOTAL	100,000 Wt

Fonte: Do autor.

Essa composição química é atrativa para fabricação de revestimentos cerâmicos por alguns aspectos.

Primeiramente, destacamos a presença de SiO₂, esse elemento irá atuar como formador de redes na massa cerâmica, permitindo ligações com outros óxidos, formando uma estrutura tridimensional complexa que confere rigidez e estabilidade à peça durante a queima. Também, irá aumentar a viscosidade da fase líquida durante



a sinterização, favorecendo a densificação da peça e a obtenção de uma microestrutura mais homogênea.

A expansão térmica da sílica é relativamente baixa, o que ajuda a minimizar as tensões internas durante os ciclos térmicos.

Um inconveniente, seria o elevado ponto de fusão da sílica e seu caráter refratário, efeito esse, amenizado pela presença de óxidos fundentes na composição química da CCA, destaque aos óxidos K_2O e CaO .

Ao adicionar um óxido fundente à massa cerâmica, ele se combina com os outros componentes, formando uma fase líquida a uma temperatura inferior à temperatura de fusão dos componentes puros. Essa fase líquida age como um cimento, preenchendo os espaços entre as partículas sólidas e promovendo a ligação entre elas, conseqüentemente, há uma redução dos poros garantindo uma redução da absorção de água, além disso, promove alta resistência mecânica.

Os óxidos fundentes, atuam como agentes que reduzem a temperatura de fusão da massa cerâmica. Essa redução na temperatura de fusão permite que a peça se sinterize a temperaturas mais baixas (diminuindo o consumo energético) ou ciclos de queima mais rápidos, permitindo ganhos produtivos sem comprometer suas propriedades físicas e químicas.

4.2 FORMULAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA PORCELANATO

Realizado duas composições com acréscimo de 1 e 3% a partir da formulação padrão de produção – conforme tabelas 2, 3 e 4.

- Nomes das matérias-primas omitidos em função de propriedade registrada da empresa.



Tabelas 2, 3 e 4: Formulações base, com CCA adicionado em 1 e 3%,
respectivamente.

FORMULAÇÃO PADRÃO	
MATÉRIA-PRIMA	QUANTIDADE (%)
MP - 1	14,00
MP - 2	13,00
MP - 3	8,00
MP - 4	5,00
MP - 5	24,00
MP - 6	6,00
MP - 7	6,00
MP - 8	15,50
MP - 9	8,50
CCA	0,00

CCA ADIÇÃO 1%	
MATÉRIA-PRIMA	QUANTIDADE (%)
MP - 1	13,86
MP - 2	12,87
MP - 3	7,92
MP - 4	4,95
MP - 5	23,76
MP - 6	5,94
MP - 7	5,94
MP - 8	15,35
MP - 9	8,41
CCA	1,00

CCA ADIÇÃO 3%	
MATÉRIA-PRIMA	QUANTIDADE (%)
MP - 1	13,58
MP - 2	12,61
MP - 3	7,76
MP - 4	4,85
MP - 5	23,28
MP - 6	5,82
MP - 7	5,82
MP - 8	15,04
MP - 9	8,24
CCA	3,00

Fonte: Do autor (2024).

4.3 CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram confeccionados conforme parâmetros abaixo:

- Resíduo: de 6,8 – 7,2% em malha (#) 325 mesh;
- Densidade: 1,70 – 1,73 g/cm³.
- Viscosidade: 45 – 50 segundos (Copo Ford nº 4).
- Umidade de compactação do pó: 6,0 – 7,0%.
- Pressão de compactação: 156,00 – 160,00 kgf/cm².
- Dimensões do corpo de prova: 70,0X20,0X5,0 mm.
- Temperatura de queima: 1.190°C.
- Tempo de queima: 30 minutos.

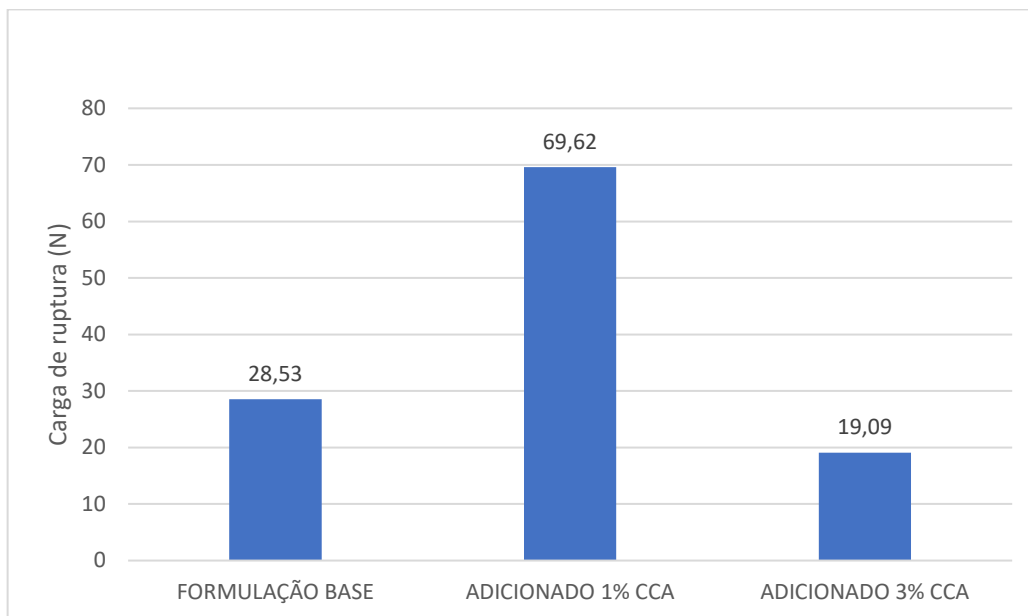
4.4 CARGA DE RUPTURA E RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO (CONFORME ABNT NBR ISO 10545-4:2020)

Os resultados obtidos demonstram que a formulação com adição de 1% de CCA apresenta carga de ruptura (Gráfico 1) e resistência mecânica à flexão (Gráfico 2) superiores comparado a formulação padrão, podendo ser decorrente de alguns fatores, como a presença maior de fase líquida na queima, decorrente dos fundentes presentes na composição química da CCA, diminuindo sua porosidade.



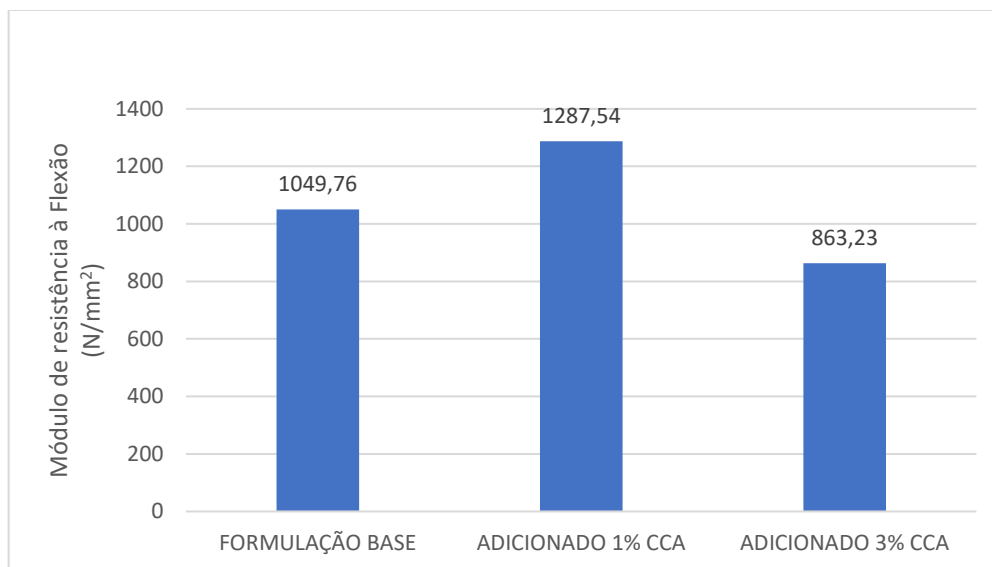
Fato justificado conforme será visto a seguir com o resultado de absorção de água.

Gráfico 1: Carga de ruptura (N):



Fonte: Do autor (2024)

Gráfico 2: Módulo de Resistência à Flexão (N/mm^2):

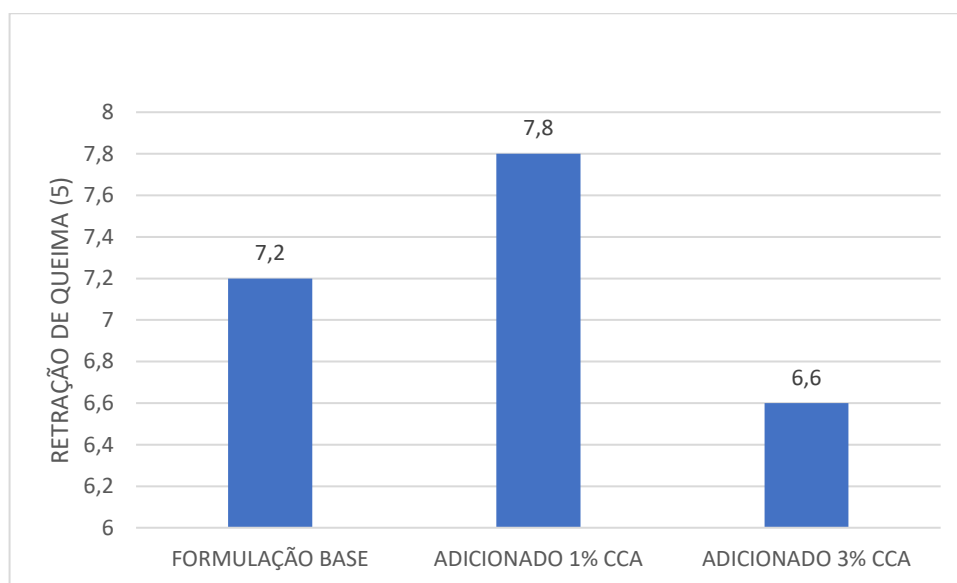


Fonte: Do autor (2024)

4.5 RETRAÇÃO LINEAR

Com o intuito de analisar a variação dimensional e possíveis deformações durante o processo de queima, os corpos de prova foram submetidos aos testes de retração linear.

Gráfico 3: Retração de queima (%):



Fonte: Do autor (2024).

Os resultados obtidos no Gráfico 3 demonstram que a formulação com adição de 1% de CCA apresenta retração de queima menor comparado a formulação padrão, provavelmente em função do % de SiO₂ incrementado à formulação, visto sua propriedade refratária, elevando o ponto de fusão, porém o resultado primordial de aprovação está atrelado ao resultado de absorção de água, que demonstraremos o resultado a seguir.

4.6 DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA (CONFORME ABNT NBR ISO 10545-3:2020)

Fator de extrema importância para a caracterização e nomenclatura de produtos cerâmicos para comercialização. Segue classificação conforme quadro abaixo, observar que para ser definido um produto como porcelanato este deverá ter absorção de água menor ou igual a 0,5% - destacado em vermelho na Figura 6.

Figura 6: Classificação das placas cerâmicas quanto à absorção de água e conformação:

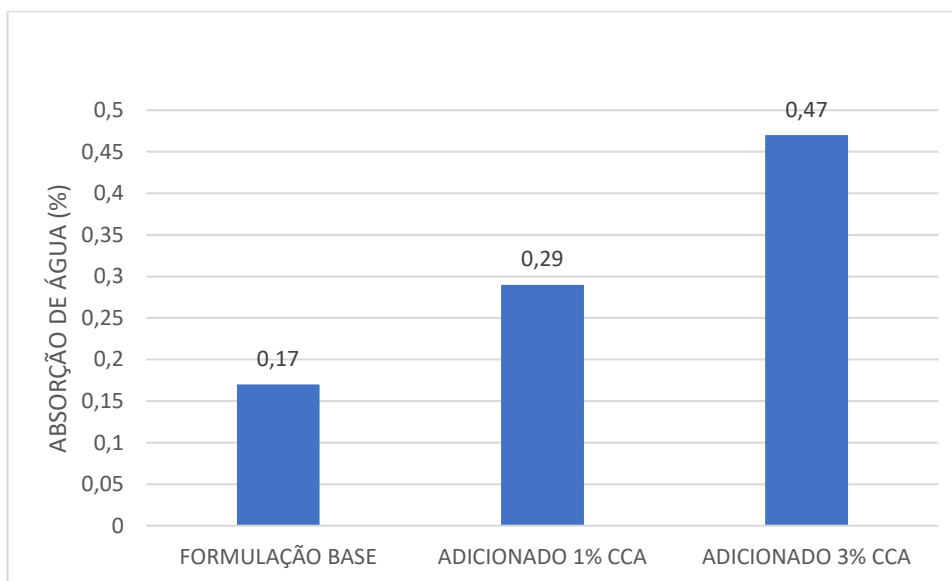
Conformação	Grupo I $E_v \leq 3\%$	Grupo II _a $3 < E_v \leq 6\%$	Grupo II _b $6 < E_v \leq 10\%$	Grupo III $E_v > 10\%$
A Extrudada	Grupo AI _a $E_v \leq 0,5\%$ (ver Anexo M)	Grupo AII _{a-1} ^a (ver Anexo B)	Grupo AII _{b-1} ^a (ver Anexo D)	Grupo AIII (ver Anexo F)
	Grupo AI _b $0,5 < E_v \leq 3\%$ (ver Anexo A)	Grupo AII _{a-2} ^a (ver Anexo C)	Grupo AII _{b-2} ^a (ver Anexo E)	
B Prensada a seco	Grupo BI _a $E_v \leq 0,5\%$ (ver Anexo G)	Grupo BII _a (ver Anexo J)	Grupo BII _b (ver Anexo K)	Grupo BIII ^b (ver Anexo L)
	Grupo BI _b $0,5 < E_v \leq 3\%$ (ver Anexo H)			

^a Grupos AII_a e AII_b são divididos em dois subgrupos (Partes 1 e 2) com diferentes especificações de produto.

^b Grupo BIII engloba apenas placas esmaltadas. Existe uma baixa quantidade de placas não esmaltadas prensadas a seco com absorção de água superior a 10% em fração de massa, as quais não estão cobertas por este grupo de produto.

Fonte: ABNT NBR ISO 13006:2020.

Gráfico 4: Absorção de água (%):



Fonte: Do autor (2024).

Os resultados obtidos no Gráfico 4 demonstram que a formulação com adição de 1% de CCA apresenta absorção de água superior comparado a formulação padrão, porém ainda se encaixa na classificação como porcelanato (ABNT NBR ISO 10545-3:2020), provavelmente decorrente do ajuste entre os componentes químicos da formulação no processo de queima, como a presença maior de fase líquida -

fundentes presentes na composição química da CCA, como K_2O e CaO , principalmente.

4.7 ANÁLISE VISUAL DOS CORPOS DE PROVA

Formulação padrão:

Figura 7 - Corpos de prova com formulação padrão



Fonte: Do autor (2024)

Após a queima dos corpos de prova da formulação padrão destacado na Figura 7, percebe-se que não há deformações físicas.

Formulação com adição de 1% de CCA:

Figura 8 - Corpos de prova com adição de 1% da CCA sobre a formulação padrão



Fonte: Do autor (2024)

Com incremento de 1% da CCA, demonstrado na Figura 8, não há deformações físicas.

Formulação com adição de 3% de CCA:

Figura 9 - Corpo de prova



Figura 10 - Coração negro



Fonte: Do autor (2024).

O “coração negro”, presente nas Figuras 9 e 10, é considerado uma região escura que se estende paralelamente à face e próximo à meia altura da espessura. Nesse caso, a causa foi a quantidade excessiva de matéria orgânica presente na sílica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a cinza da casca de arroz (CCA) quando adicionada em percentuais de 3,0% na formulação padrão teste, apresentou resultados indesejáveis naquilo que se refere a suas propriedades mecânicas, principalmente nas exigências de resistência mecânica à flexão, tornando a peça mais frágil a rupturas e impactos. No ensaio de absorção de água, o resultado ficou muito próximo ao limite – fator preocupante, pois uma variação do processo dos aspectos de compactação e queima (temperatura e tempo) podem acarretar em desclassificação do produto como “porcelanato”. Ainda, ocorreu a deformação do material, tornando impossível de utilização para revestimentos, alterando sua natureza dimensional.

Quando utilizado 1,0% da CCA na composição padrão teste, o resultado foi muito satisfatório. Ocorreu um incremento da resistência mecânica à flexão e não comprometeu o resultado de absorção de água. Estas propriedades são primordiais para aprovação dos testes, pois representam as características que evidenciam sua aplicabilidade e uso.



Dessa forma, a CCA torna-se um recurso viável e econômico como fonte de matéria-prima para inserção de SiO₂ na utilização em indústrias cerâmicas de revestimentos. Importante salientar que de nada adianta o estudo caso não se tenha um controle de processo evitando-se variações bruscas dos indicadores de máquinas e equipamentos.

A pesquisa proposta pretende dar continuidade visando difundir a técnica de manufatura aditiva – impressão 3D - em peças cerâmicas visando personalização de modelos com propriedades e características agregadas atendendo os requisitos técnicos.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 10545-3:2020. Placas cerâmicas - Parte 3: Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente.** Rio de Janeiro. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 10545-4:2020. Placas cerâmicas - Parte 3: Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão.** Rio de Janeiro. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 13006:2020. Placas cerâmicas – Definições, classificação, características e marcação.** Rio de Janeiro. 2020.

AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: o uso de fibras vegetais.** 1991. 204 f. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

ALCANTARA, Marco Antônio de Moraes. **O USO DE CINZAS DE CASCA DE ARROZ COMO ADITIVO AUXILIAR NA PRODUÇÃO DE TIJOLOS DE SOLO-CAL.** *Reec – Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, São Paulo, v. 1, n. 3, p. 2-11, ago. 2012. Disponível em: <https://revistas.ufg.br/reec/article/view/15723/10232>. Acesso em: 05 set. 2024.

BARBOSA, M. B. **Utilização de Resíduos de cinza de casca de arroz e borracha de pneus em concreto de alto desempenho.** 2006. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Ilha Solteira, SP, 2006.

Camargo, Italo Leite de; **Fabricação aditiva de cerâmicas avançadas por meio digital processamento de luz: equipamentos, pasta e impressão 3D.** 2022. 163f.



Tese de doutorado. Escola de São Carlos Engenharia da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2022.

COLLI, Mariana. **Explorando a produção de arroz: maiores produtores no Brasil e no mundo**. Maiores produtores no Brasil e no mundo. 2024. Disponível em: <https://agroadvance.com.br/blog-producao-de-arroz-no-brasil/#>. Acesso em: 12 jun. 2024.

DELLA, Viviana Possamai et al. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, p. 1175-1179, 2006.

FERREIRA, Carlos Sérgio. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz**. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102233/228722.pdf?sequence=1&i sAllowed=y>. Acesso em: 09 maio 2024.

FOLETTTO, Edson Luiz et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, Santa Maria – RS, v. 28, n.6, p. 1055-1060, 2005.

FOLETTTO, Edson Luiz; HOFFMANN, Ronaldo; HOFFMANN, Rejane Scopel; PORTUGAL JUNIOR, Utinguassú Lima; JAHN, Sérgio Luiz. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 6, p. 1055-1060, dez. 2005. FapUNIFESP (SciELO).

HOFFMANN, R. *et al.* **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte**. In: Congresso Brasileiro de Energia. 2002. p. 1138-1143. Disponível em: https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/346/2020/10/arte_final.pdf. Acesso em: 15 maio 2024.

HOUSTON, D.F. **Rice, chemistry and technology**. American Association of Cereal Chemical. St. Paul. Minnesota, USA, 1972, p. 301-351.

HOPPE, A. E. **Carbonatação em concreto com cinza de casca de arroz sem moagem**. 2008. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Santa Maria - RS, 2008.

JAMES, Jose; RAO, M. Subba. Reactivity of Rice Husk Ash. **Cement and Concrete Research**. v.16, p.296-302, 1986.

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando A. Freitas. **ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 990 p. 2008.

MALVERNANALYTICAL. Fluorescência de raios X (XRF). **MALVERNANALYTICAL**. Disponível em:



<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence>. Acesso em: 21 janeiro 2025.

NANDI, Vitor de Souza. **Ensaio de Caracterização de Matérias-primas I: Ensaio de Caracterização Física, Reológica e Térmica de Materiais Cerâmicos**. SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial; SENAI-SC/Criciúma. Criciúma. 2014.

NUNES, Alessandro da Silva. **DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS COM SUBSTITUIÇÃO DA ARGILA REFRAATÁRIA POR SÍLICA DA CASCA DE ARROZ, MICROFIBRAS CERÂMICAS E FIBRAS DE AÇO: CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E TÉRMICAS**. Universidade Federal do Pampa. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

NASCIMENTO-DIAS, B., OLIVEIRA, D., DOS ANJOS, M. **A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 39, nº 4, e4308 (2017). Disponível em: DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2017-0089>. Acesso em: 24 de janeiro de 2025.

POUEY, Maria Tereza Fernandes. **Estudo do comportamento de concretos com adição de cinza da casca de arroz de diferentes composições mineralógicas, quanto à resistência à compressão**. Porto Alegre, 2001. 35p. Relação Final da Disciplina do Seminário de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

POUEY, Maria Tereza Fernandes. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC Tese de Doutorado, Porto Alegre, v. 1, n. 872, p. 1-320, jan 2006.

SANCHEZ-MUÑOZ, L.; CAVA, S. da S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E. e CARDA, J. B. (2002). **Influência da composição das matérias-primas no processo de gresificação de revestimentos cerâmicos**, Cerâmica, 48 (307), p. 137-145.

SENSALE, Gema Rodriguez B. **Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com cinza de casca de arroz**. Porto Alegre, 2000. 181p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UFG – UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS. **Fluorescência de Raios-X. UFG – UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**. Disponível em: <https://fisica.jatai.ufg.br/p/19497-fluorescencia-de-raios-x>. Acesso em: 22 janeiro 2025.



ZANOTELI, Karine *et al.* Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**, [s. l], v. 37, n. 10, p. 1657-1662, 8 out. 2014.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de expressar nossa gratidão ao Laboratório de Manufatura Aditiva do Centro Universitário UniSATC e para FAPESC pelo suporte técnico e fornecimento dos materiais necessários para a realização deste estudo. Agradecemos também aos nossos colegas e familiares pelo constante incentivo.