

Faculdade de Tecnologia de São Paulo
Tecnologia em Materiais

**INCORPORAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE
ARROZ NA FABRICAÇÃO DE VIDROS SODO-
CÁLCICOS**

PRISCILA AYUMI KANASHIRO

São Paulo
2015

PRISCILA AYUMI KANASHIRO

**INCORPORAÇÃO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ NA
FABRICAÇÃO DE VIDROS SODO-CÁLCICOS**

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Tecnólogo em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Vanessa Duarte Del Cacho

São Paulo

2015

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Vanessa Vanessa Duarte Del Cacho pela orientação, amizade, apoio e dedicação oferecidos a mim ao longo deste trabalho.

Aos professores Davinson Mariano e Newton Saito, pelos ensinamentos passados, apoio e ajuda ao longo do curso, e principalmente, para o desenvolvimento deste trabalho.

À FATEC-SP, por toda infraestrutura e espaço cedido no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) para que a realização do trabalho fosse possível.

Aos auxiliares do LPCM da FATEC-SP, Abrão, Augusto e Silvano pelo auxílio na caracterização e processamento das amostras e à estagiária Amanda pela ajuda na produção dos cadinhos.

A toda minha família, e especialmente à minha mãe Cecília Fujimura, pelo incentivo, suporte, paciência e confiança a mim oferecidos.

Ao meu namorado Anderson China, pelo apoio incondicional em todos os momentos, companheirismo, paciência, compreensão, e principalmente por todo amor.

Aos colegas Ana Paula, Pedro, Tayná, Marcela, Thiago pela convivência, companhia, por terem me proporcionado momentos de descontração e me mostrarem que a amizade é importante independente das situações.

Ao CNPQ, pela bolsa de Iniciação Científica.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

*“Tudo vale a pena quando a alma não é
pequena.”*

(Fernando Pessoa)

RESUMO

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar a utilização de resíduos do arroz como fonte alternativa de sílica na fabricação de vidros sodo-cálcicos. A cinza da casca de arroz (CCA) apresenta alto teor de sílica (SiO_2) e vem sendo pouco explorada do ponto de vista da fabricação de vidros. Neste trabalho, foram desenvolvidos vidros do tipo soda-cal ou sodo-cálcico, a partir da CCA, promovendo assim uma atividade sustentável substituindo a principal matéria-prima formadora do vidro, areia ou sílica, pelo resíduo do arroz. Foi realizado o beneficiamento do resíduo pelo processo de tratamento térmico em que a CCA foi submetida à calcinação, com a variação de tempo e temperatura, e técnica de perda ao fogo, para estimar a quantidade de matéria orgânica contida no resíduo. Para a fabricação das amostras foram utilizados além do resíduo (CCA), fundentes e estabilizantes comerciais. As CCAs beneficiadas e os vidros produzidos neste trabalho, foram caracterizados quanto as suas propriedades e os resultados obtidos foram comparados aos vidros comerciais de mesma composição. Através dos difratogramas das CCAs calcinadas, constatou-se a presença de duas fases cristalinas da sílica, a cristobalita e tridimita. Nas análises realizadas no MEV, o tamanho médio das partículas de CCA foi estimado na faixa de 15 a 17 μm , tamanho que possibilita uma rápida reação durante a fusão do vidro. Resultados obtidos na análise química por EDX, demonstraram que as amostras produzidas com maior tempo e temperatura de calcinação da CCA, apresentaram uma composição final mais próxima da composição comercial de referência. Adicionalmente, as amostras beneficiadas apresentaram elevada transmissão luminosa sem distorção óptica, ideal para aplicações que exigem perfeita visibilidade e transparência. As análises de cor no espectro visível demonstraram resultados satisfatórias e ideais para a produção de vidros sodo-cálcicos incolores.

Palavras chaves: cinza da casca de arroz, vidro sodo-cálcico, CCA, calcinação.

SUMÁRIO

1.	Introdução e Justificativas	12
2.	Revisão Bibliográfica.....	14
2.1	Vidros	14
2.2	Vidros Silicatos	15
2.3	Transição Vítreas (Tg)	16
2.4	Composição e Estrutura dos vidros	18
2.5	Tipos de vidros	20
2.6	Matérias-primas dos vidros	20
2.7	Utilização de Resíduos na Fabricação de Vidros.....	21
2.8	Cinza da Casca de arroz – CCA	25
2.9	Tratamento Térmico da CCA.....	27
2.10	Cor das Cinzas de Casca de Arroz.....	29
3.	Metodologia	31
3.1	Materiais Utilizados	31
3.2	Beneficiamento dos Materiais.....	31
3.2.1	Beneficiamento do resíduo	31
3.2.2	Perda ao fogo.....	32
3.3	Preparação dos moldes de gesso e Fabricação dos cadinhos	33
3.4	Produção das amostras vítreas com a CCA	37
3.5	Caracterização das amostras vítreas	39
3.5.1	Difração de raios X.....	40
3.5.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX).....	42
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.5.4	Medidas de Transmitância no UV-VIS	44
3.5.5	Medidas de cor	46

4. Resultados e Discussões	49
4.1 Caracterização das matérias-primas	49
4.1.1 Perda ao fogo.....	49
4.1.2 Difração de Raios X.....	51
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.2 Caracterização das amostras vítreas	57
4.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX).....	57
4.2.2 Medidas de Transmitância no UV-VIS	59
4.2.3 Medidas de cor	67
5. Conclusão.....	72
6. Trabalhos Futuros.....	74
7. Referências Bibliográficas.....	75

Lista de Figuras

Figura 1 - Unidade estrutural básica da rede de sílica [19].	15
Figura 2 - Comparação entre a estrutura da sílica cristalina (à esquerda) com a da sílica não cristalina (à direita), exemplificando claramente a falta de organização da sílica não cristalina [20].	16
Figura 3 - Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido (adaptado [21]).	17
Figura 4 - Variação do volume específico em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento β , onde $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ [21].	18
Figura 5 - Resíduos sólidos agroindustriais: matérias-primas à esquerda, seguidas do processo de moagem, e à direita após o tratamento térmico [31].	22
Figura 6 - Resíduos sólidos agroindustriais e as quatro amostras vítreas produzidas a partir destes resíduos [31].	24
Figura 7 - Expansão Térmica em função da temperatura para três amostras vítreas produzidas a partir de resíduos orgânicos. A temperatura de transição vítrea, o ponto de amolecimento, e coeficiente de dilatação térmica (α) são apresentados [31].	25
Figura 8- Representação esquemática das transformações de fase da sílica quando submetida ao aquecimento.	28
Figura 9 - Imagem do moinho de bolas utilizado para redução granulométrica.	32
Figura 10 - Esquema da montagem do pré-molde 1 (esquerda e centro) e molde final 1 (direita).	33
Figura 11 - Esquema da montagem do pré-molde 2 (esquerda e centro) e molde final 2 (direita).	34
Figura 12 - Esquema da montagem do pré-molde 3 (esquerda e centro) e molde final 4 (direita).	34
Figura 13 - Esquema de montagem do pré-molde 4 (esquerda e centro) e molde final 5 (direita).	34
Figura 14 - Fluxograma da fabricação dos cadinhos.	36
Figura 15 - Fluxograma da produção das amostras vítreas.	39
Figura 16 - Difração de raios X a partir de planos atômicos de acordo com a lei de Bragg.	40
Figura 17 - Desenho esquemático da Difração de Raios X [54].	41
Figura 18 - Difratorômetro de Raios X utilizado para análise das amostras vítreas.	41

Figura 19 - Representação da emissão de Raio X característico devido a remoção de um elétron da camada K e transição eletrônica da camada L para K [55].	42
Figura 20 - Espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado para análise das amostras vítreas.	43
Figura 21 - MEV utilizado para obter as micrografias da CCA.	44
Figura 22 - A intensidade I_0 do feixe incidente sobre a superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletido.	44
Figura 23 - Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro.	45
Figura 24 - Espectrofotômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.	46
Figura 25 - Diagrama de cromaticidade do CIE [58].	47
Figura 26 - Sistemas de coordenadas de cores do CIELAB [57].	48
Figura 27 - Imagem da CCA antes da calcinação na forma bruta.	50
Figura 28 - Imagens da CCA calcinada a 1200°C por 12h (esquerda) e 24h (direita).	50
Figura 29 - Imagens da CCA calcinada a 1400°C por 12h (esquerda) e 24h (direita).	50
Figura 30 - Difratoograma da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.	51
Figura 31 - Difratoograma da CCA calcinada a 1200°C por 24 horas.	52
Figura 32 - Difratoograma da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas.	52
Figura 33- Difratoograma da CCA calcinada a 1400°C por 24 horas.	53
Figura 34 - Micrografias da CCA sem tratamento térmico representando sua morfologia.	54
Figura 35- Micrografias da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas.	54
Figura 36 - Micrografias da CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e análise dos tamanhos de partículas.	55
Figura 37 - Micrografias da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas.	55
Figura 38 - Micrografias da CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e análise dos tamanhos de partículas.	56
Figura 39- Transmitâncias do vidro sodo-cálcico com CCA bruta e de um vidro comercial de referência (à esquerda). Absorbância do vidro sodo-cálcico com CCA bruta (à direita).	59
Figura 40- Vidro produzido com CCA sem beneficiamento (bruta).	60
Figura 41 - Transmitâncias do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e um vidro comercial de referência.	61

Figura 42 – Vidro produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.....	62
Figura 43 - Transmitâncias do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e um vidro comercial.	62
Figura 44 – Vidro produzido com CCA calcinado a 1200°C por 24 horas.....	63
Figura 45 - Transmitâncias do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e um vidro comercial.	64
Figura 46 - Vidro produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas.....	64
Figura 47 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e de um vidro comercial de referência.	65
Figura 48 - Vidro produzido com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas.....	65
Figura 49 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA na forma bruta e em vermelho, de um vidro plano comercial. ..	67
Figura 50- Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e em vermelho de um vidro comercial.	68
Figura 51 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e em vermelho de um vidro comercial.	69
Figura 52 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e em vermelho de um vidro comercial.	70
Figura 53 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e em vermelho de um vidro comercial.	71

Lista de Tabelas

Tabela 1– Teor de óxidos presentes em três vidros comerciais [31].	23
Tabela 2 – Teor das cinzas de vários resíduos de alimentos [31].	23
Tabela 3 – Composição Química das amostras de CCA obtidas com diferentes tratamentos, por diversos autores [44].	29
Tabela 4 - Formulação Experimental dos Cadinhos.	35
Tabela 5 – Composição teórica para os vidros sodo-cálcicos [53].	37
Tabela 6- Resultados obtidos pela análise de perda ao fogo.	49
Tabela 7 - Composição química (% peso) por EDX dos vidros sodo-cálcicos produzidos com CCAs beneficiadas em diferentes condições.	57
Tabela 8 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra produzida com CCA bruta e do vidro comercial.	67
Tabela 9 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e do vidro comercial.	68
Tabela 10 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e do vidro de referência comercial.	69
Tabela 11 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e do vidro de referência comercial.	70
Tabela 12 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e do vidro de referência comercial.	71

1. Introdução e Justificativas

A redução da quantidade de resíduos descartados em aterros propõe uma motivação para utilização de resíduos de alimentos orgânicos como fonte de matérias-primas. Porém, o conteúdo mineral dos resíduos orgânicos varia amplamente, proporcionando assim uma grande variedade de matérias-primas, tanto para materiais cerâmicos, incluindo os vidros, como em reforços para termoplásticos [1], carbetos, nitretos e concretos [2-7], formação de carvão ativado [8], entre outros [9,10].

Os resíduos associados aos três grãos mais utilizados no mundo, o arroz, o trigo e o milho, são excelentes candidatos de uma única fonte, a sílica. Neste trabalho, o principal resíduo estudado é proveniente do arroz.

O arroz é o segundo maior cereal produzido no mundo. No início da década de 1990, a produção anual foi em torno de 350 milhões de toneladas e em 2008, chegou a 661 milhões de toneladas [11]. Conseqüentemente, em 2008, a produção mundial de arroz gerou cerca de 132 milhões de toneladas de casca de arroz. A eliminação de casca de arroz é, portanto, uma questão importante nos países que o cultivam em grandes quantidades. Mesmo existindo possíveis formas de uso, a casca de arroz ainda é considerada como resíduo agroindustrial, uma vez que ocupa grandes áreas, tem um valor nutricional muito baixo, e demora longos períodos de tempo para se decompor. A casca de arroz não possui valor agregado e é muitas vezes queimada ao ar livre ou despejada em terrenos baldios, que configura uma maneira incorreta e poluidora do meio ambiente.

Um método eficaz utilizado hoje para redução do acúmulo de casca de arroz é a utilização como combustível para os fornos da indústria cerâmica, como na produção de tijolos, ou na própria indústria arroseira, para a geração de vapor no processo de secagem e parboilização. A casca de arroz contém matéria orgânica volátil (cerca de 80% em peso), e matéria inorgânica (aproximadamente 20% em peso) que é convertida em cinza pelo processo de cozedura ou queima. Este último é conhecido como cinza de casca de arroz (CCA), um produto com uma percentagem de cinzas de carbono não queimado (~10%), que contém cerca de 90% de sílica. Isto significa que a cada 1000 kg de arroz, cerca de 220 kg (22%) de casca é produzido, e quando a casca é queimada, cerca de 55 kg (25%) de CCA é gerado.

Usando esses dados, a produção mundial total de cinza de casca de arroz pode ser tão alta quanto 33 milhões de toneladas por ano [12,13].

Este resíduo pode ser visto como um recurso valioso e sustentável de matérias-primas para a fabricação de vidros. Seu uso ameniza os problemas ambientais e de saúde associados com produtos orgânicos em aterros sanitários. Há uma quantidade suficiente para utilização destes resíduos como matérias-primas para diversos vidros comuns. Resta ser visto como uma forma mais econômica e energeticamente eficiente para a indústria.

O principal interesse na utilização deste resíduo é minimizar problemas ambientais e econômicos causados pela dificuldade das indústrias, no armazenamento ou disposição desses rejeitos. Como a indústria cerâmica utiliza grandes quantidades de matérias-primas naturais, a incorporação desses materiais em matrizes vítreas trará benefícios, pois diminuirá o consumo de matérias-primas naturais, os custos, e os danos ao meio ambiente.

Na tentativa de melhorar as características dos materiais vítreos e na busca de soluções para a diminuição de seu custo, a introdução de matérias-primas alternativas constitui um importante segmento de pesquisas tecnológicas. Além disso, pode minimizar impactos ambientais, tanto em relação ao descarte deste resíduo, bem como a extração de areia para a fabricação de vidros.

Considerando a abundância da CCA, e pensando de forma sustentável, este trabalho tem como objetivo estudar a utilização de cinzas de casca de arroz, como principal fonte alternativa de sílica, na fabricação de vidros sodo-cálcicos ou soda-cal. As amostras obtidas a partir deste resíduo serão caracterizadas visando comparar suas propriedades com as de vidros sodo-cálcicos comerciais, e avaliar o seu potencial emprego industrial.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros

Não há uma definição para o estado vítreo que seja unanimidade entre os cientistas. Muitos o definem da seguinte forma: o vidro é “um sólido não cristalino” e “um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea” segundo Zarzycki [14]. Para Varshneya [15], “o vidro é um sólido que tem a estrutura de um líquido, um sólido não-cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios X”. Enquanto Shelby [16] define o vidro como “um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

Outro autor que definiu o vidro foi Gupta [17]. Ele afirma que sólidos não-cristalinos podem ser divididos em duas classes: vidros e sólidos amorfos. Para ser considerado vidro, o material deve possuir uma rede de curto alcance e exibir uma temperatura de transição vítrea. Já um sólido amorfo pode não apresentar um relaxamento de sua rede de curto alcance, não possuindo assim, o fenômeno de transição vítrea [18].

Limitar a definição de sólidos não-cristalinos apenas ao ponto de vista estrutural pode induzir a um erro, principalmente quando se associa esta definição ao vidro, pois nem todo sólido não-cristalino é um vidro, como exemplo, o gel. Existe um enorme conjunto de materiais e de substâncias com essas características. Por exemplo pode-se citar: os vários hidrocarbonetos alifáticos (3-metil pentano), as substâncias com interações intermoleculares como pontes de hidrogênio (glicerol), compostos inorgânicos hidratados ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), redes tridimensionais interconectadas por ligações covalentes (BO_3), resinas naturais e sintéticas, vários polímeros, etc. Estas descrições acabam por limitar o conceito de sólidos não-cristalinos, que hoje sofre vários questionamentos quanto à sua definição.

Tendo em vista tais discussões, vários autores adotam a seguinte definição para o vidro: “Vidro é um sólido não-cristalino que exibe o fenômeno de transição vítrea [14]”. O estado físico correspondente é o estado vítreo.

Essa definição não impõe nenhuma restrição à maneira na qual o vidro é obtido, além de enfatizar o fenômeno da transição vítrea que diferencia os materiais vítreos de outros materiais também amorfos. Estudos experimentais indicam que os vidros têm viscosidade demasiadamente elevada, uma forma definida e propriedades mecânicas de sólidos frágeis.

2.2 Vidros Silicatos

A figura 1 exibe a unidade básica da rede da sílica, que consiste no tetraedro SiO_4 . Neste tetraedro, o átomo de silício encontra-se no centro, e os átomos de oxigênio nos vértices.

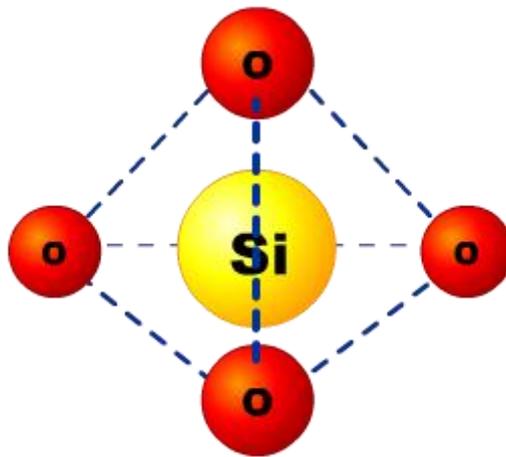


Figura 1 - Unidade estrutural básica da rede de sílica [19].

As ligações covalentes são consideradas ligações fortes e direcionais, favorecendo desta forma a formação de estrutura tetraédrica, como no caso da ligação Si-O da figura 1.

No vidro puro de sílica, todos os átomos de oxigênio se apresentam nos vértices dos tetraedros, onde o arranjo, apenas a curta distância, ou seja, de átomo a átomo é idêntico ao da sílica cristalina, porém a periodicidade estrutural ao longo da rede não é reproduzida, como normalmente ocorre em materiais cristalinos, tal como ilustrado na figura 2.

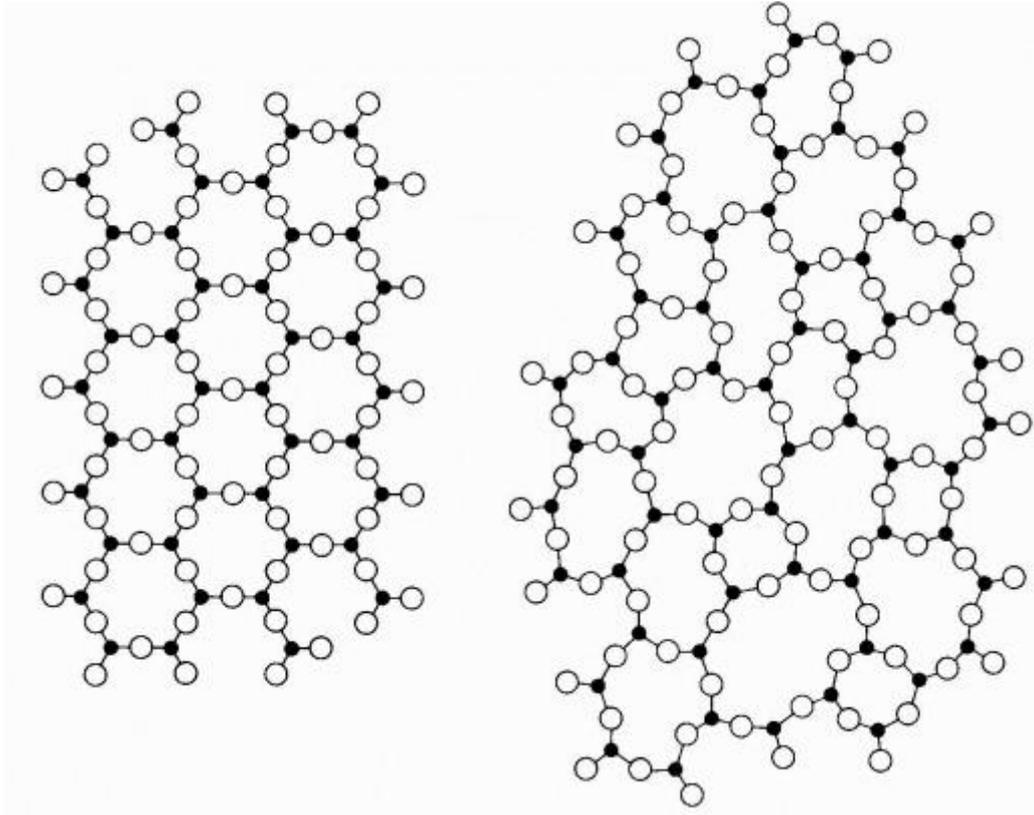


Figura 2 - Comparação entre a estrutura da sílica cristalina (à esquerda) com a da sílica não cristalina (à direita), exemplificando claramente a falta de organização da sílica não cristalina [20].

2.3 Transição Vítreia (T_g)

Na obtenção ou caracterização de vidros, a temperatura de transição vítrea é um parâmetro muito importante a ser considerado. Observando a Figura 3, quando se resfria lenta e gradualmente um material fundido, ocorre uma redução progressiva do volume específico deste (trecho A-B). Nesta temperatura, conhecida como temperatura de fusão, T_x , há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto a transformação líquido-sólido ocorre (trecho B-C). Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico, com a formação da fase sólida cristalina (trecho C-D).

Se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, a cristalização não acontecerá em T_x . O volume do líquido super-resfriado que se forma decresce ao longo de B-E, que pode ser

considerada uma continuação de A-B. A uma dada temperatura T_g , observa-se uma mudança na inclinação da curva volume específico versus temperatura, até exibir um declive semelhante ao de C-D na formação de cristais. Este ponto de transição T_g é chamado de temperatura de transição vítrea e somente abaixo dela um dado material é denominado vidro, como mostra a figura 3.

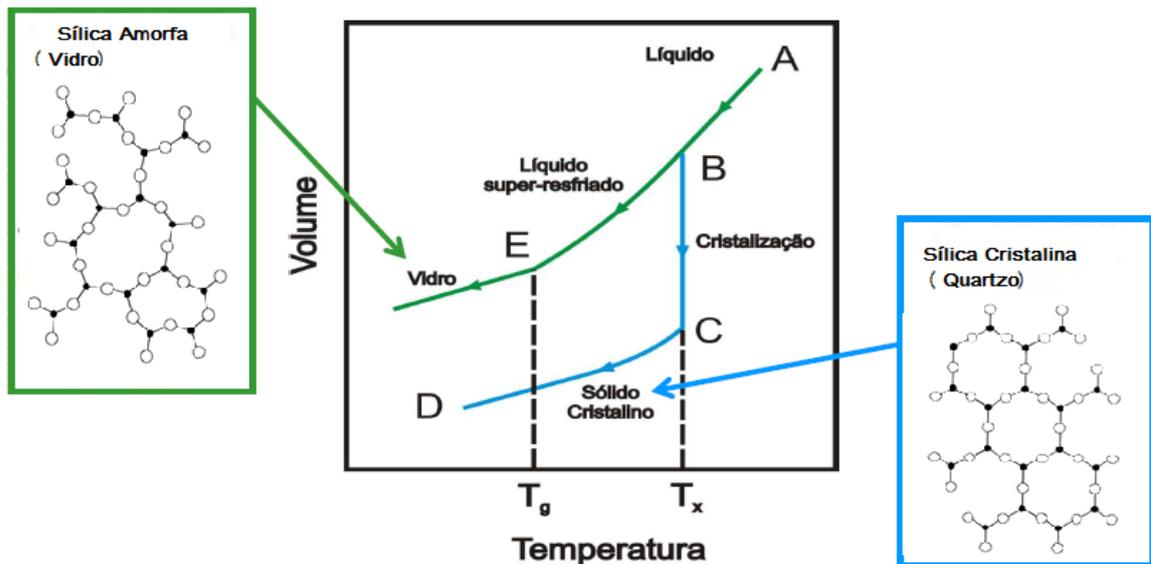


Figura 3 - Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido (adaptado [21]).

Nesse caso, o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração volumétrica do líquido inicial. À medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura T_g (que corresponde a uma viscosidade de 10^{13} dPa.s) ocorre uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e, em virtude disso, T_g é definida como temperatura de transição vítrea [22].

A temperatura T_g varia de acordo com a taxa de resfriamento, ou seja, aumentando a taxa de resfriamento, T_g vai se deslocar para temperaturas mais elevadas. Consequentemente, diminuindo a taxa de resfriamento, a T_g se deslocará para temperaturas menores. Esta faixa de temperatura que indica a transição vítrea deveria ser chamada de intervalo de temperatura de transformação vítrea (figura 4).

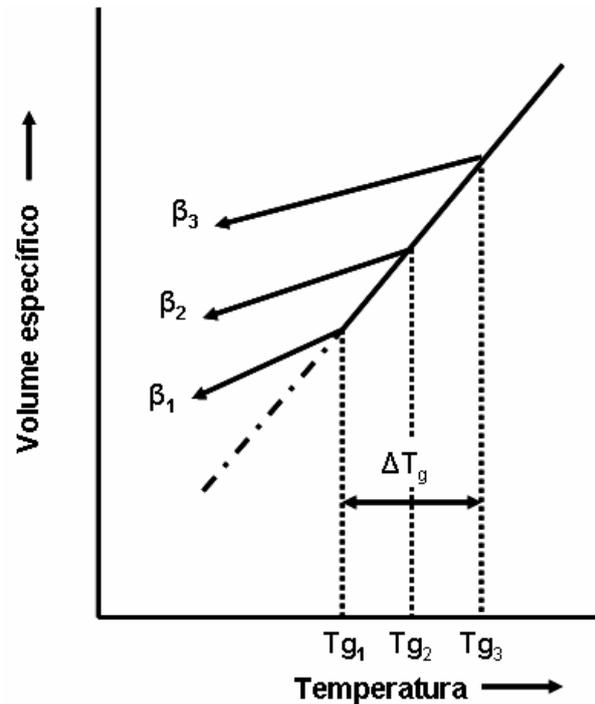


Figura 4 - Variação do volume específico em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento β , onde $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ [21].

Um rápido resfriamento desloca T_g para altas temperaturas enquanto um resfriamento mais lento desloca T_g para baixas temperaturas. Por essa razão em muitos casos é preferível substituir o termo T_g pelo termo intervalo de transição vítrea [T_g] delimitada para valores de T_g a altas e baixas taxas de resfriamento. A temperatura T_g pode ser obtida experimentalmente por meio da técnica Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

2.4 Composição e Estrutura dos vidros

O vidro é um dos materiais mais versáteis e frequentemente utilizados desde a antiguidade, por permitir grandes variações em sua composição química e assim, adaptar-se a uma infinidade de usos. Constitui um grupo de materiais com característica estrutural amorfa e apresenta um conjunto de propriedades que não o define totalmente nem como líquido, nem como sólido cristalino. Considerando-se a sua distribuição atômica, o vidro se assemelha mais aos líquidos, que aos sólidos cristalinos. Também não apresenta a pressão constante, uma temperatura característica e definida, de transformação de estado sólido-

líquido, como ocorre em materiais cristalinos. Por outro lado, ao apresentar rigidez e certa elasticidade, se assemelha aos sólidos cristalinos.

A principal matéria-prima para a fabricação de um vidro é a areia, constituída essencialmente pelo quartzo (SiO_2), que é o mais importante formador de rede. Os óxidos usualmente empregados na fabricação de vidros podem ser classificados como:

Formadores de rede vítrea

São compostos por cátions que, juntamente com o oxigênio, formam a rede vítrea do vidro, fazendo parte dela [23]. A sílica vítrea (SiO_2) é o mais simples dos vidros silicatos [24], embora sua produção seja limitada, devido à necessidade de altas temperaturas (geralmente superior a 2000°C) [25].

Modificadores de rede vítrea

Os tipos mais comuns são os fundentes. São compostos que, ao serem adicionados à sílica vítrea, diminuem a temperatura de fusão da mistura, resultando em viscosidade e temperaturas de transição vítrea menores [26]. Os fundentes reduzem a temperatura de processamento para valores inferiores a 1600°C , sendo os mais comuns, os óxidos de metais alcalinos de Na_2O , K_2O e Li_2O .

Outro tipo de modificador de rede, os chamados óxidos estabilizantes, que evitam a solubilização. O principal deles é o CaO , sendo que o MgO e Al_2O_3 também são importantes [26, 27]. A adição de um óxido estabilizante melhora a durabilidade química do material mantendo a facilidade de fusão, ou seja, reduz a temperatura de processamento sem os inconvenientes de um silicato alcalino.

Intermediários

Para ser considerado intermediário, o óxido não pode ter a capacidade de formar um reticulado sozinho, mas quando adicionado a um reticulado já existente, podem fazer o papel do formador. Por outro lado, podem atuar também como modificadores de reticulado ajudando a romper as ligações da estrutura, diminuindo o ponto de fusão. Os óxidos TiO_2 , ZnO , BeO , PbO_2 e Al_2O_3 são considerados intermediários [28].

2.5 Tipos de vidros

Vários tipos de vidros podem ser produzidos com características distintas, como resultado das inúmeras possibilidades de composição química e da história de processo utilizado. Dentre estes, a família dos vidros silicatos obtidos por fusão e resfriamento é a mais usual. De acordo com as suas formulações, a família dos vidros silicatos é classificada, por sua vez, em quatro grupos principais: vidro silicato tipo sodo-cálcico ou soda-cal; vidro silicato com chumbo; vidro tipo borossilicato; e vidro tipo aluminossilicato.

Os vidros do tipo sodo-cálcico ou soda-cal representam a quase totalidade da produção industrial de vidros, sendo os mais utilizados em aplicações diversas, tais como: embalagens, vidros domésticos, vidros planos, lâmpadas incandescentes, entre outras. Sua constituição tem como óxidos principais o SiO_2 , o Na_2O e o CaO , podendo apresentar quantidades menores de outros óxidos, como o de Al_2O_3 e MgO . Os vidros tipo borossilicato são comumente empregados em vidrarias de laboratório. Neste estudo, a ênfase foi dada aos vidros sodo-cálcicos ou soda-cal.

2.5.1 Vidros Sodo-cálcicos

É o tipo mais comum de vidro, são feitos com aproximadamente 60–75% de sílica, 12–18% de óxido de sódio e 5–12% de óxido de cálcio, podendo conter pequenas quantidades de óxido de magnésio, potássio e de alumínio em funções das propriedades de resistência química, fusibilidade e característica das matérias-primas utilizadas. Possui baixa resistência ao choque térmico e baixa resistência mecânica. Os vidros sodo-cálcicos são utilizados em janelas, em veículos e em recipientes como garrafas, potes, jarras, copos, utensílios domésticos, etc [29].

2.6 Matérias-primas dos vidros

Na fabricação dos vidros pode ser empregado um grande número de matérias-primas naturais e sintéticas. Em ambos os casos a utilização depende da pureza, do custo envolvido

e dos requisitos exigidos para o produto final. Dada uma formulação particular é possível obter os óxidos desejados a partir de várias matérias-primas diferentes.

Uma possibilidade promissora na produção dos materiais vítreos é a possibilidade de utilização de resíduos industriais difíceis de serem reaproveitados nos processos convencionais.

Um elemento comum para a maioria dos vidros comerciais é a sílica (SiO_2), que é um óxido formador de rede vítrea. A maioria das cinzas e escórias dos resíduos sólidos, apresentam sílica (SiO_2), como composto majoritário na sua composição, e incluem também teores de CaO , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 e outros óxidos minoritários, podendo ainda conter reduzidas quantidades de metais e ligas [30].

A utilização de resíduos na composição de vidros tem sido estudada há muitos anos, porque a estrutura amorfa dos vidros permite a solubilização de grandes quantidades de diferentes elementos. Porém, a maioria das pesquisas nesse sentido focaliza na obtenção de vitrocerâmicas, pois a cristalização controlada do vidro permite a obtenção de materiais a partir de matérias-primas com elevados níveis de impureza e heterogeneidade encontrada nos resíduos gerados em larga escala [18, 19]. A utilização de resíduos em fritas para aplicação em cerâmica é menos estudada, com poucas publicações.

O resíduo industrial escolhido neste projeto para ser incorporado ao vidro sodo-cálcico é a cinza de casca de arroz (CCA).

2.7 Utilização de Resíduos na Fabricação de Vidros

Para se fabricar um vidro, os resíduos de alimentos são secos em um forno e, em seguida, aquecidos a uma temperatura em que os componentes indesejados, tal como o carbono, é removido através da formação de espécies gasosas. A análise térmica durante este tratamento térmico revela em quais temperaturas elementos como H_2O , CO_x e NO_x , podem ser eliminados. Um segundo tratamento térmico produz o mineral desejado como matéria-prima de vidros. Alguns resíduos de alimentos, como cascas de ovos, que contém em sua composição principalmente o CaCO_3 , não necessita deste segundo tratamento térmico e pode ser utilizado diretamente como matéria-prima. A figura 5 ilustra o processo de cinco fontes de resíduos alimentares reportados na literatura.



Figura 5 - Resíduos sólidos agroindustriais: matérias-primas à esquerda, seguidas do processo de moagem, e à direita após o tratamento térmico [31].

O conteúdo mineral dos resíduos orgânicos varia amplamente, dependendo do tipo de alimento, proporcionando assim uma grande variedade de composições de vidros. Esta diversidade permite uma flexibilidade significativa na produção destes materiais de engenharia. A Tabela 1 mostra os óxidos necessários para alguns vidros comerciais.

Tabela 1– Teor de óxidos presentes em três vidros comerciais [31].

Três tipos de Vidros Comerciais										
Teor de óxido (% em massa)	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	B ₂ O ₃
<i>Janelas ou recipientes</i>	65-75	10	0	14	3	>1	0	0	<1	0
<i>Vidros de display</i>	50-60	0-4	0-5	0-5	0-3	10-17	0	0	0	8-15
<i>Vidros bioativos</i>	0-55	22-27	0-9	6-24	0-8	0-28	1-3	-	0	0-51

Tabela 2 – Teor das cinzas de vários resíduos de alimentos [31].

Cinzas de vários alimentos*										
Teor de óxido (% em massa)	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SO ₃	B ₂ O ₃
<i>Casca de arroz</i>	97,5	0,6	1,3	-	0,24	<0,1	-	<0,1	-	-
<i>Palha/sabugo de milho</i>	35,7	5,8	20,2	5,1	9,9	0,4	22,5	0,3	-	-
<i>Casca de banana</i>	6,6	3,2	67,6	-	1,3	0,3	3,4	0,2	-	-
<i>Casca de ovos</i>	0,1	98,6	0,1	0,1	0,8	-	-	-	-	-
<i>Casca de amendoim</i>	29,3	21,9	25,7	0,1	6,7	3,7	7,4	1,3	3,2	-

*Determinada por Fluorescência de Raios X.

A tabela 2 apresenta os óxidos presentes em resíduos de alimentos comuns, utilizando os resultados obtidos pelas medidas de Fluorescência de Raios X, medida que assume o óxido mais estável do elemento presente. Com o conhecimento do conteúdo mineral em cada um dos resíduos (tabela 2), é possível desenvolver a amostra apropriada para uma composição de um vidro em particular.

Em uma pesquisa recente, foram produzidas quatro amostras por aquecimento das matérias-primas indicadas na Figura 6, em temperaturas entre 1400°C e 1550°C, e foi

observada uma boa transparência óptica, que geralmente indica amostras com uma estrutura amorfa.

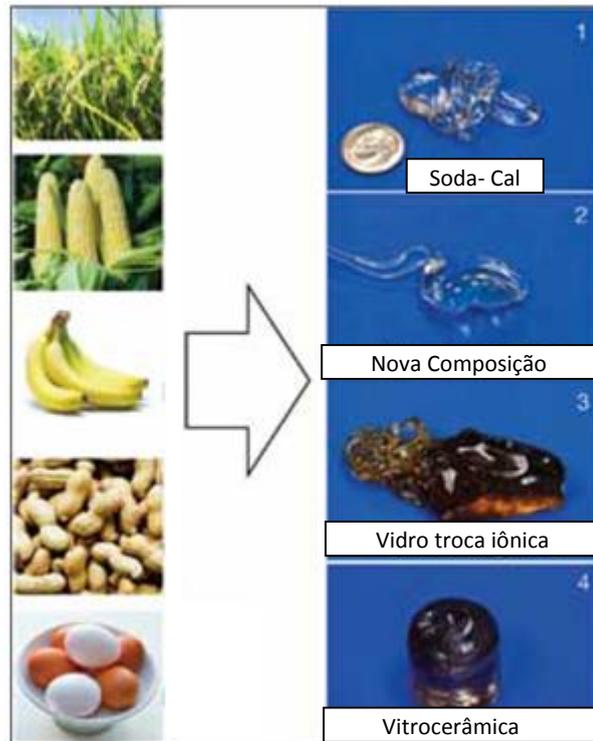


Figura 6 - Resíduos sólidos agroindustriais e as quatro amostras vítreas produzidas a partir destes resíduos [31].

A figura 7 mostra os resultados da análise dilatométrica de três amostras produzidas a partir de resíduos orgânicos. Nesta figura, o vidro 1, é uma composição de um vidro de janela comum (soda-cal), feita a partir de casca de arroz e cascas de ovos com uma pequena quantidade de sal de cozinha e alumina, que não foi obtida através de resíduos. O vidro 2 é um vidro de silicato de potássio e cálcio com composição não disponível na literatura, produzida com casca de arroz, casca de ovo e casca de banana. E o Vidro 3 é um vidro de multicomponentes produzido por troca-iônica, a partir de casca de arroz, palha de milho, cascas de ovos e casca de amendoim. O vidro 4 é uma composição de wolastonita (SiO_4) vitrocerâmica feita a partir de casca de arroz, casca de ovo, e alumina, mas não possui seu resultado divulgado. Cada amostra obteve propriedades térmicas distintas apresentadas na figura 7.

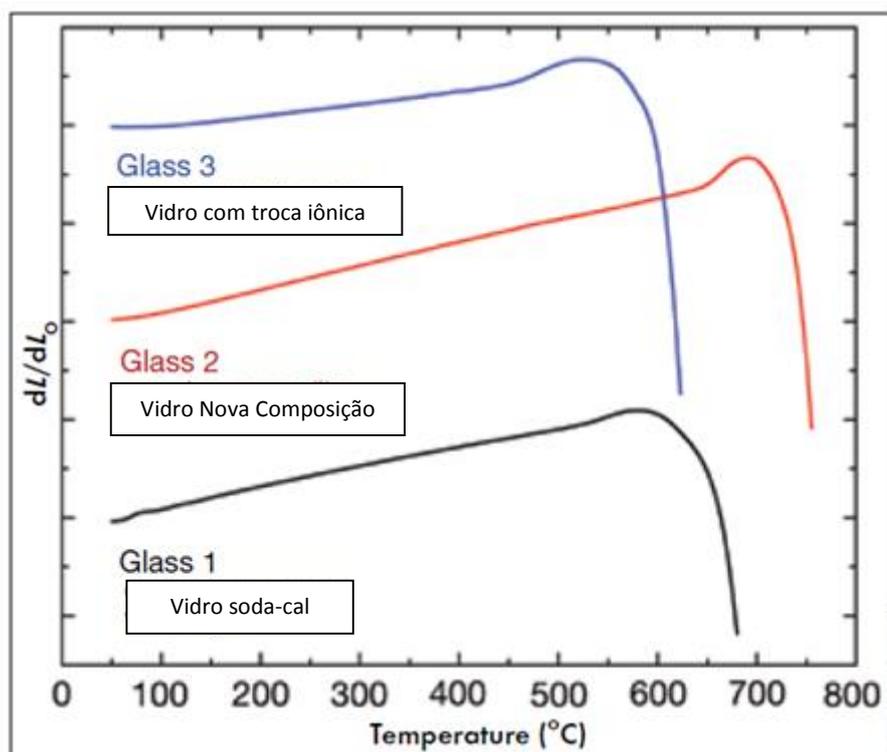


Figura 7 - Expansão Térmica em função da temperatura para três amostras vítreas produzidas a partir de resíduos orgânicos. A temperatura de transição vítrea, o ponto de amolecimento, e coeficiente de dilatação térmica (α) são apresentados [31].

Os autores deste trabalho relataram que desconhecem até o momento, se as propriedades dos vidros feitos a partir de resíduos alimentares são diferentes das propriedades dos vidros produzidos com matérias-primas naturais. Mas espera-se que as diferenças devido à presença ou ausência de certos elementos e seu estado de valência, sejam semelhantes aos vidros produzidos a partir de minerais extraídos da natureza.

2.8 Cinza da Casca de arroz – CCA

A indústria agrícola é responsável pela geração de um grande volume de resíduos. O resíduo agroindustrial que representa um dos maiores volumes do material disposto na natureza é a casca de arroz.

Sem valor comercial devido a sua dureza, fibrocidade e natureza abrasiva, a casca de arroz é normalmente usada devido ao seu alto poder calorífico (aproximadamente 1672kJ/kg), como fonte alternativa de calor na geração de gases quentes para a secagem do próprio cereal

nas usinas de beneficiamento do grão. Este valor corresponde a 50% da capacidade térmica do carvão betuminoso de boa qualidade e cerca de 33% da capacidade térmica do petróleo.

A deposição da casca de arroz ocupa grandes áreas e, por sua lenta biodegradação, permanece inalterada por longos períodos de tempo, representando um grande dano ao meio ambiente [32].

O Brasil é o 9º maior produtor de arroz mundial e colheu 11,26 milhões de toneladas na safra 2009/2010. A produção está distribuída nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso [33].

A cinza de casca de arroz é um material resultante da queima da casca de arroz para a produção de energia calorífica empregada [34], por exemplo, no processo de secagem e parboilização dos grãos, junto às beneficiadoras do cereal. Pode ser resultante também do processo de geração de outras formas de energia, como energia elétrica, em usinas termelétricas, ou ainda, de processos de calcinação para obtenção de sílica com alto teor de pureza.

Por conter alto teor de sílica (> 92%), isto a torna um resíduo valorizado. No entanto essa cinza só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, que é mensurada pela alta área superficial específica, tamanho e pureza de partícula [35], que por sua vez irão influenciar na reatividade da cinza obtida. A partir da queima incompleta da casca de arroz, cerca de 20% da massa da casca é convertida em cinza.

A presença da sílica na cinza de casca de arroz (CCA) era conhecida desde 1938 [36], e existe uma extensa gama de artigos destacando diferentes formas de usos da CCA. Foram identificados dois principais usos industriais: como um isolante na indústria do aço e, como material pozolânico na indústria do cimento [37, 38].

A CCA apresenta uma baixa condutividade térmica (é um excelente isolante), ponto de fusão elevado, baixa densidade e elevada porosidade [39]. Com todas essas características, a CCA se tornou um resíduo de muito interesse, quando se trata de matéria-prima para fabricação de materiais cerâmicos.

Considerando o setor cerâmico, nestes últimos anos, diversos estudos foram realizados a fim de valorizar este resíduo como precursor de sílica, em particular, a CCA foi usada para fabricação de porcelanas [19], concreto e cimento [37, 38], em síntese de pigmentos [40,41], e produção de esmalte [42,43]. Na verdade, neste campo de produtos cerâmicos, a utilização de resíduos como precursores de sílica pode ser visto como uma

redução da extração de matérias-primas naturais, de acordo com os critérios de sustentabilidade ambiental.

2.9 Tratamento Térmico da CCA

Segundo Pouey [44], a cinza da casca de arroz é o resultado do processo de combustão empregado, que depende da combinação de três variáveis: tipo de equipamento utilizado (a céu aberto, fornalhas tipo grelha ou leito fluidizado); temperatura de queima e tempo de exposição durante o processo.

O processo de queima controlada pode ser um método eficiente para liberar a sílica da casca de arroz. Porém, as propriedades da sílica e a quantidade de carbono resultantes na cinza (resíduo) dependem significativamente das condições que prevalecem durante a queima [44-46]. A temperatura elevada e longo tempo de queima geram cinzas branco-rosadas e indicam a presença de sílica nas suas formas cristalinas: cristobalita e tridimita [47, 48].

As cinzas obtidas durante a queima da casca de arroz apresentam formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina), dependendo do tipo de queima (grelha, leito fluidizado), tempo e temperatura de oxidação.

Estudos conduzidos com o intuito de determinar quais as condições ideais para obtenção de uma cinza de casca de arroz de alta reatividade apontam as seguintes conclusões [44,49]:

- A reatividade da cinza é bastante influenciada pela temperatura de queima da casca pelo tempo de exposição a esta temperatura (tempo de retenção);
- Quanto maior a superfície específica do material, maior será a sua reatividade;
- Cinzas de boa qualidade podem ser obtidas com temperatura abaixo de 800°C;
- O resfriamento brusco da cinza pode evitar a formação de fases cristalinas.

A reatividade do material vai depender da formação, durante o processo de queima, em função de diferentes temperaturas, de proporções relativas de sílica na forma cristalina e amorfa. Quanto maior o teor da última, mais quimicamente reativo será o material, porém, não necessariamente, apresentará o melhor desempenho [34].

É importante salientar que a sílica pode apresentar diferentes fases polimórficas devido aos diferentes arranjos possíveis dos tetraedros de silicatos. A forma mais estável da sílica a temperatura ambiente é o quartzo- α . Com a elevação da temperatura para 573°C, o quartzo- α transforma-se em quartzo- β , permanecendo estável até a casa dos 870°C. Desse nível de temperatura até o patamar de 1470°C, faz-se presente a forma tridimita- β que permanece até cerca de 1713°C, onde ocorre a modificação para a fase cristobalita- β de acordo com a figura 8. Além desse nível, ocorre a fusão da sílica. Já a estrutura da sílica amorfa é metaestável e tende a mudar lentamente para a forma cristalina, que é a mais estável [34, 50].

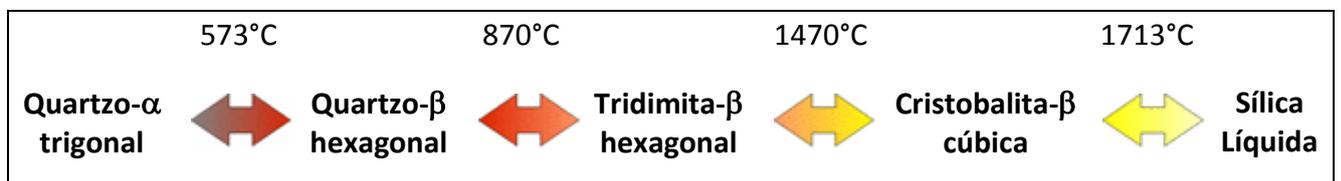


Figura 8- Representação esquemática das transformações de fase da sílica quando submetida ao aquecimento.

Trabalhos anteriores reportaram na literatura um tratamento térmico em CCA residual proveniente do Estado de Santa Catarina, com o objetivo de obter sílica ativa a partir deste processamento [32, 44]. Amostras de cinza foram queimadas às temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C, por períodos de 1, 3 e 6 horas. A redução do teor de carbono ficou evidenciada pela constatação de mudança da coloração das amostras tratadas. As modificações de cor foram influenciadas pelas diferentes temperaturas e tempos de queima: quanto maiores o tempo e a temperatura, mais claras ficaram as cinzas. As amostras sem tratamento apresentavam-se amorfas e, após os tratamentos térmicos aplicados, permaneceram amorfas, inclusive aquelas submetidas à 700°C [44].

A tabela 3 apresenta de forma resumida, a composição química de CCA obtidas a partir de casca de arroz submetidas a diferentes tratamentos, segundo vários autores.

Tabela 3 – Composição Química das amostras de CCA obtidas com diferentes tratamentos, por diversos autores [44].

Autor/ Tratamento	Composição típica em óxidos (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
James e Rao (1986-2)											
TT – 400°C 12h	94,43	-	1,3	0,38	0,65	0,90	0,55	1,32	-	-	3,0
Real et. al. (1996)											
TQ/HCl pós	98,92	0,39	-	0,06	-	-	-	0,52	0,04	-	-
TQ/HCl pré	99,44	0,40	-	0,05	-	-	-	0,01	0,04	-	-
Souza et. al. (2000)											
TQ - HS*	98,94	0,08	0,06	0,001	0,05	0,75	0,01	0,10	0,01	-	-
TQ - HCl	99,69	0,06	0,05	0,001	0,03	0,05	0,01	0,10	0,01	-	-
TQ - HS*	99,22	0,08	0,05	0,001	0,03	0,50	0,01	0,10	0,01	-	-
Krishnarao et. al. (2001)											
TT/aqc. Lento	90,2	0,268	0,029	0,107	0,027	0,069	0,101	2,120	-	0,470	2,39
TT/aqc. Rápido	89,8	0,291	0,040	0,117	0,033	0,063	0,089	2,580	-	0,430	2,29
TQ/ HCl **	92,2	0,068	0,011	0,001	0,006	0,001	0,012	0,018	-	0,11	7,6
TQ – HCl**	92,3	0,060	0,083	0,003	0,002	0,001	0,015	0,013	-	0,005	6,8

TT – Tratamento térmico

* - diferentes pressões

TQ – Tratamento Químico

** - diferentes concentrações

PF – Perda ao Fogo

2.10 Cor das Cinzas de Casca de Arroz

Trabalhos anteriores já demonstraram que a cor das cinzas de casca de arroz serve como parâmetro qualitativo. Sabe-se, porém, que partículas de carbono podem estar alojadas no interior da sílica, elevando o valor do teor de carbono residual da amostra sem, no entanto, alterar de forma significativa a cor do material resultante. Além disso, a avaliação visual da cor é muito relativa e depende da percepção do observador, o que indica que uma avaliação quantitativa da cor parece ser a mais indicada para classificação da CCA, associada, então, à redução do teor de carbono do material produzido [34].

A cor da cinza de casca de arroz está associada à presença de impurezas, ao processo de combustão e às transformações estruturais ocorridas no material, decorrentes da variação da temperatura de queima [34].

A cinza de casca de arroz, em geral, resulta em uma cor que varia do cinza ao preto, devido à presença de impurezas inorgânicas junto ao carbono não queimado, ou ainda branco-rosada. A remoção do carbono por uma nova queima à elevada temperatura ($>700^{\circ}\text{C}$) leva à cristalização da sílica amorfa em cristobalita e tridimita [34].

3. Metodologia

3.1 Materiais Utilizados

A cinza de casca de arroz utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa TECSOL que utiliza a casca do arroz como fonte de energia elétrica para suas instalações.

O gesso utilizado para a confecção dos moldes para a fabricação de cadinhos de alumina foi cedido pela empresa Chaves S/A.

A alumina utilizada para a confecção dos cadinhos foi a alumina calcinada da ALCOA com pureza maior que 99%. Foram utilizadas as aluminas A-2G, com granulometria entre 75 e 150 μm e APC-G, com granulometria máxima de 45 μm .

3.2 Beneficiamento dos Materiais

3.2.1 Beneficiamento do resíduo

Em um processo de tratamento térmico, a CCA foi submetida a uma calcinação, por períodos de 12 e 24 horas a 1200°C e 1400°C. A CCA originalmente escura, devido à presença de carbono residual, se tornará mais reativa após a calcinação [50].

Todas as amostras passaram por um processo de moagem no moinho de bolas por 4h, para redução granulométrica das partículas, com a finalidade de aumentar a reatividade do material. A figura 9 apresenta o moinho de bolas utilizado neste trabalho do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.



Figura 9 - Imagem do moinho de bolas utilizado para redução granulométrica.

3.2.2 Perda ao fogo

Este ensaio visa a determinação da perda de massa de um material submetido a tratamentos térmicos. A perda de massa medida corresponde à perda ao fogo. A técnica é utilizada para ter uma ideia aproximada da quantidade de matéria orgânica presente nas amostras.

Neste trabalho, a CCA foi submetida aos tratamentos térmicos a 1200°C e 1400°C (parâmetros definidos empiricamente), por períodos de 12 e 24 horas, para eliminar matéria orgânica e umidade presentes. O forno utilizado foi o Marconi, com taxa de aquecimento de 10°C/min. do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.

O material foi pesado em uma balança analítica antes e após a queima para determinar sua perda em porcentagem em massa. O cálculo de perda ao fogo é realizado pela seguinte equação:

$$PF = \frac{M_i - M_f}{M_i}$$

Onde PF é a perda ao fogo, M_i massa inicial da amostra e M_f é a massa da amostra após o aquecimento. O beneficiamento do resíduo e a perda ao fogo foram realizados simultaneamente.

3.3 Preparação dos moldes de gesso e Fabricação dos cadinhos

Para a produção dos vidros foram necessários inúmeros cadinhos de alumina para realizar a fusão das amostras vítreas. Os cadinhos foram fabricados durante o desenvolvimento deste trabalho e para confecção dos mesmos, foi produzida uma série de moldes de gesso, com várias formas e tamanhos diferentes. A técnica utilizada para a fabricação dos cadinhos a partir dos moldes produzidos foi a colagem de barbotina.

O tipo de gesso que será utilizado neste trabalho será o gesso alfa que tem como principais aplicações [51]:

- Ortopédicas, nas imobilizações em geral;
- Odontológicas, em restaurações e na moldagem de blocos e elementos ortodônticos;
- Em moldes para peças cerâmicas;
- Em moldes para joias;
- Na fabricação de argamassas para contrapisos.

As imagens dos pré-moldes e dos moldes fabricados são apresentadas nas figuras 10 a 13.



Figura 10 - Esquema da montagem do pré-molde 1 (esquerda e centro) e molde final 1 (direita).



Figura 11 - Esquema da montagem do pré-molde 2 (esquerda e centro) e molde final 2 (direita).



Figura 12 - Esquema da montagem do pré-molde 3 (esquerda e centro) e molde final 4 (direita).



Figura 13 - Esquema de montagem do pré-molde 4 (esquerda e centro) e molde final 5 (direita).

Os cadinhos fabricados foram feitos a partir da formulação experimental que será descrito abaixo, na tabela 4.

Tabela 4 - Formulação Experimental dos Cadinhos.

Concentração (% peso)	Reagentes	Massa (g)
64	Alumina	320
29	Água Deionizada	145
1	Ácido Cítrico (10%)	5
1	Poliacrilato de sódio (10%)	5
5	Álcool Polivinílico (10%)	25
100	TOTAL	500

O óxido de magnésio possui importância fundamental na sinterização da alumina, pela sua eficiência no controle do crescimento exagerado de grãos. Esse crescimento exagerado dos grãos gera defeitos, que posteriormente diminuirão as propriedades mecânicas do material produzido. Em trabalho reportado na literatura, foram avaliadas as possibilidades de diferentes impurezas serem combinadas com alumina, com o objetivo de observar a relação entre a presença de impureza, a formação de fase líquida e a morfologia dos grãos formados, (foi considerado o uso de MgO adicionado em proporções não superiores a 1% em peso). O MgO foi utilizado com base em informações da literatura que atribuem à presença do óxido a formação de grãos mais isotrópicos, o que inibe o crescimento anormal dos grãos, como mencionados anteriormente [52].

Com o objetivo de diminuir os defeitos após a sinterização, adicionamos uma pequena quantidade de óxido de magnésio (massa de 0,05g). A figura 14 apresenta o fluxograma do procedimento experimental realizado:

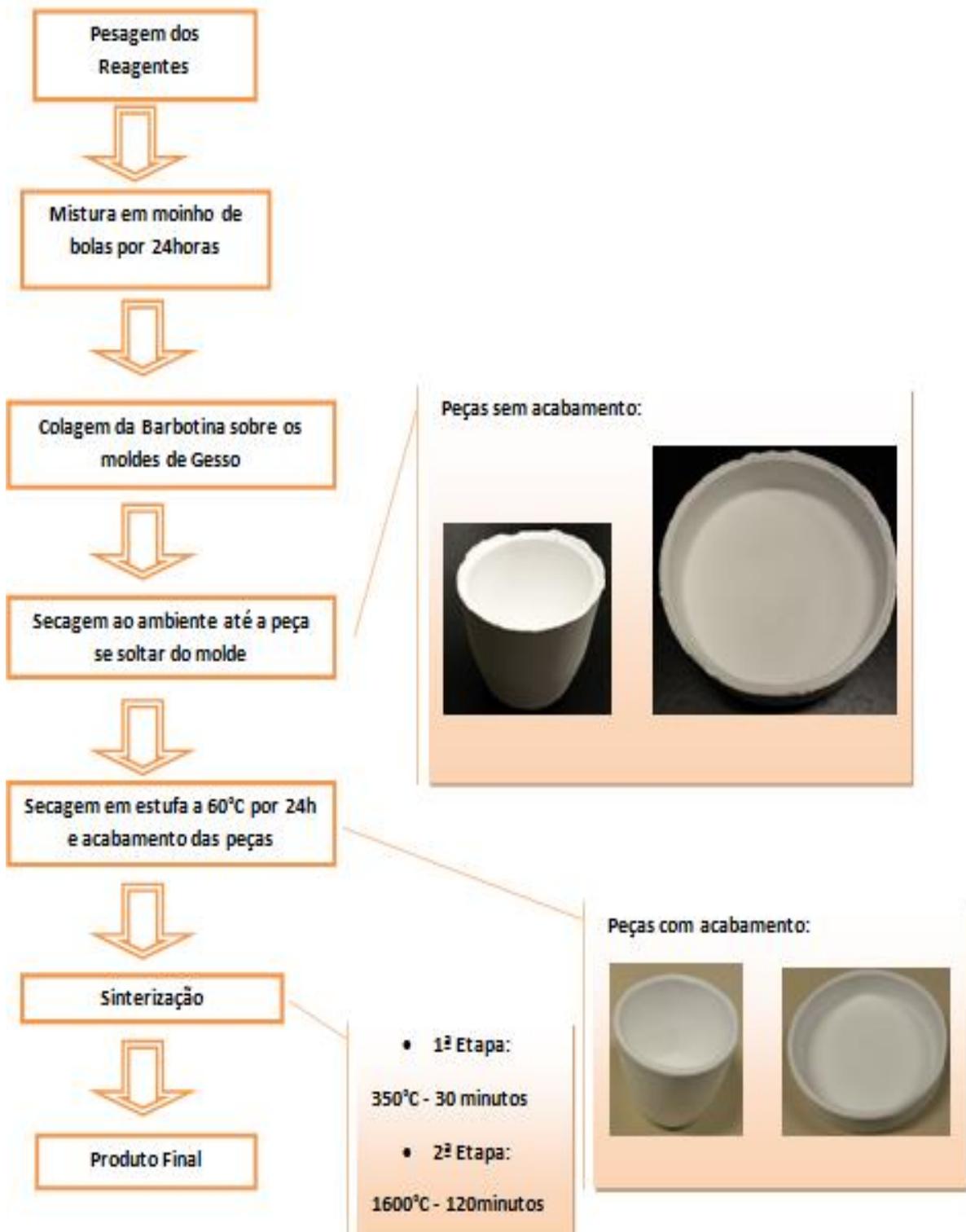


Figura 14 - Fluxograma da fabricação dos cadinhos.

3.4 Produção das amostras vítreas com a CCA

Apresentamos a seguir as quantidades utilizadas (em % em peso), bem como as massas dos reagentes utilizadas para a produção do vidro sodo-cálcico:

- 70 % de sílica – incorporada na forma de CCA
- 12% de Na₂O – reagente Na₂CO₃ (Sigma Aldrich)
- 11% de CaO - reagente CaO (Synth)

Vale ressaltar que toda a sílica contida nos vidros produzidos é proveniente de CCA. Os fundentes e estabilizantes utilizados foram o carbonato de sódio (99,5% de pureza) da Sigma Aldrich, e óxido de cálcio (90% de pureza) da empresa Synth.

Os vidros produzidos foram baseados na composição química utilizada na produção de vidros planos sodo-cálcicos comerciais apresentados na tabela 4 (composição teórica) [53]. Os outros elementos presentes na composição serão fornecidos pelas impurezas contidas na CCA e pela incorporação do material do cadinho (alumina).

Tabela 5 – Composição teórica para os vidros sodo-cálcicos [53].

Composição Prevista	(% em peso)
SiO ₂	70
CaO	11
Na ₂ O	12
Al ₂ O ₃	4
K ₂ O	2
Outros	1
Total	100

Os reagentes foram devidamente separados e pesados em uma balança analítica. Utilizamos para a fabricação das amostras vítreas, a CCA na forma bruta, ou seja, sem tratamento térmico prévio e as cinzas beneficiadas. A mistura dos reagentes foi realizada manualmente em cadinho de alumina juntamente com os fundentes.

Para a produção do vidro sodo-cálcico ou soda-cal foi utilizada a temperatura de fusão de 1500°C por uma hora e 530°C para tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado durante quatro horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 15°C/min. Todavia, devido ao forno utilizado para a fusão ser do tipo "elevador", sabe-se que há uma considerável perda de temperatura até o momento de verter vidro. Por esse motivo, foi utilizada a temperatura máxima do forno, equivalente a 1600°C. O forno do tipo "elevador" utilizado pertence ao Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.

O aquecimento do forno tipo "elevador" foi realizado juntamente com o cadinho contendo a composição do vidro, a fim de evitar possíveis choques térmicos.

O molde de grafite utilizado para dar forma e moldar as amostras vítreas foi previamente limpo com algodão e álcool isopropílico para a eliminação de impurezas nas superfícies. Um forno tipo mufla do LPCM, foi utilizado para tratamento térmico, e o aquecimento foi realizado juntamente com o molde. É importante que o molde esteja na temperatura de tratamento térmico no momento de verter o vidro, para que não ocorra choque térmico resultando em trincas no vidro.

A massa vítrea fundida foi vertida para o molde de maneira ágil e imediatamente transferida para o forno de tratamento térmico. A retirada do vidro foi realizada apenas quando o forno atingiu a temperatura ambiente. Por fim, o vidro obtido foi polido com auxílio de lixas d'água com granulação variando de 80 a 1200.

A figura 15 apresenta o fluxograma ilustrando o procedimento experimental realizado.

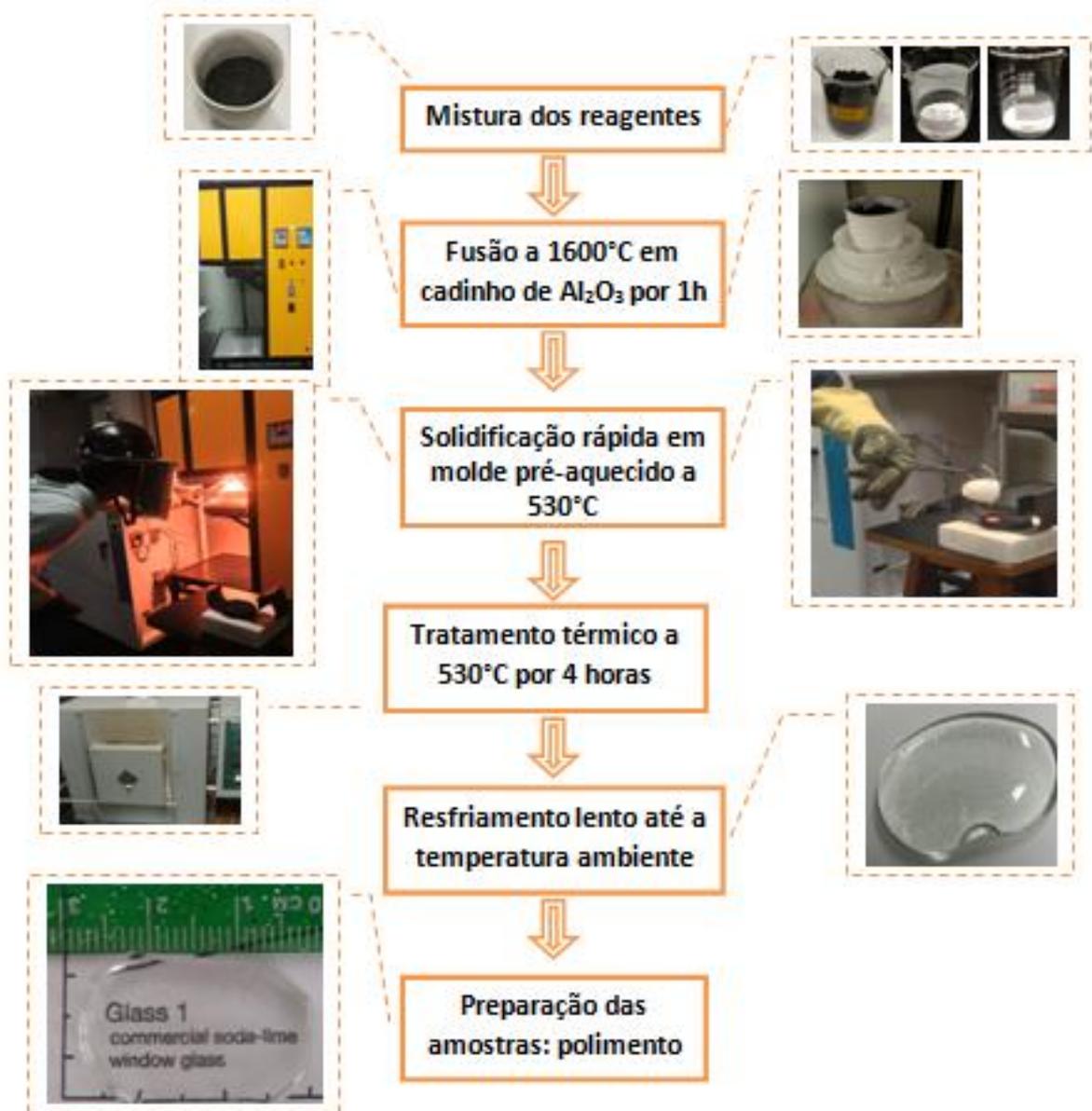


Figura 15 - Fluxograma da produção das amostras vítreas.

3.5 Caracterização das amostras vítreas

A seguir, é apresentado um resumo das técnicas utilizadas neste trabalho para a caracterização das amostras produzidas:

3.5.1 Difração de raios X

Esta técnica é realizada para determinar parâmetros cristalográficos e a estrutura cristalina. Esta análise se baseia na exposição de uma amostra a um feixe de raio incidente sobre uma amostra, posicionada em um ângulo θ que qual varia constantemente. Os ângulos nos quais ocorrem as intensidades máximas de difração são relacionados com a distância interplanar (d) entre os planos de difração do material de análise por meio da Lei de Bragg, que expressa a condição para a reflexão da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

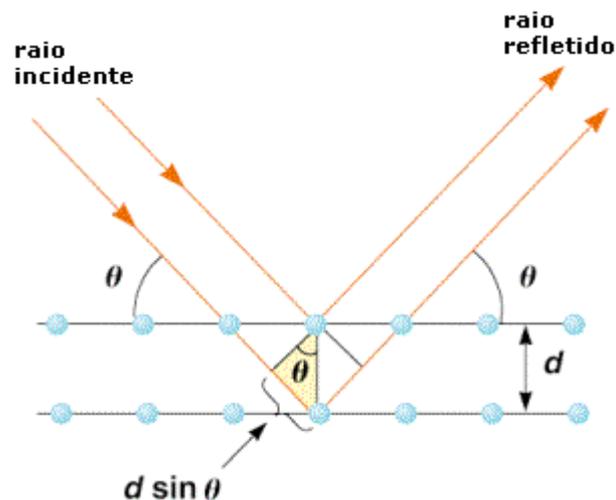


Figura 16 - Difração de raios X a partir de planos atômicos de acordo com a lei de Bragg.

O funcionamento básico está representado na figura 17. O detector está numa posição fixa ao porta amostra, de tal forma que quando forma um ângulo θ entre o feixe e a superfície da amostra, o detector está num ângulo 2θ . Os raios difratados são detectados e convertidos em um sinal elétrico, que gera o gráfico de intensidade versus ângulo de varredura (I versus 2θ). Pode-se avaliar a cristalinidade do material pelos picos encontrados, assim se não houver picos, o material pode ser considerado amorfo.

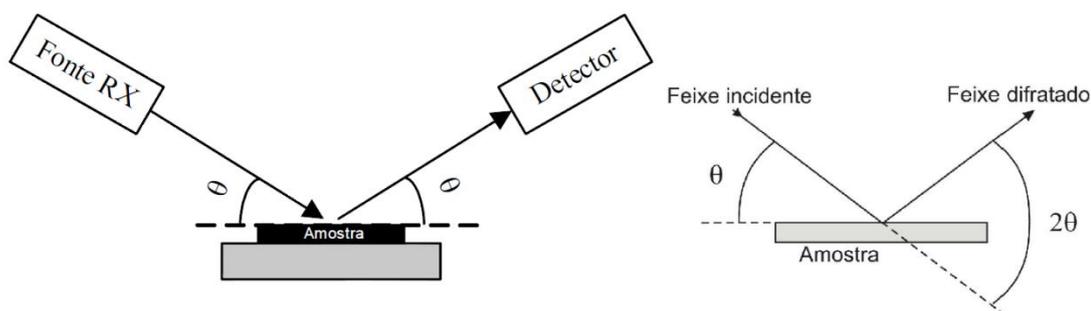


Figura 17 - Desenho esquemático da Difração de Raios X [54].

A difração de raios X foi realizada no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP. O equipamento utilizado (Figura 18) foi um difratômetro Rigaku Miniflex II, aplicando uma radiação característica de $\text{Cu } k_{\alpha}$ com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Foi utilizado ângulo de varredura 2θ entre 2 e 90° . O passo utilizado foi de $0,05^{\circ}$ e o tempo de contagem de 1 s.



Figura 18 - Difratômetro de Raios X utilizado para análise das amostras vítreas.

A análise dos dados foi feita no programa X'Pert HighScore Plus e as fichas de difração são provenientes da ICDD (International Centre for Diffraction Data). O ICDD é uma organização científica dedicada à coleta, edição, publicação e distribuição de dados de difração (de pó) para a identificação de materiais cristalinos. O ICDD se baseia no "*Powder Diffraction File*" (PDF) que é um banco de dados de padrões de difração de raios X (forma de pó) de uma única fase, na forma de tabelas de espaçamentos interplanares característicos e intensidades relativas correspondentes, acompanhados de propriedades físicas e cristalográficas.

3.5.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento capaz de fazer análises qualitativas e quantitativas. Consiste na exposição do material a raios X, para causar excitação dos átomos do material a ser analisado. Quando estes átomos perdem a excitação seus elétrons voltam para seus níveis de energia originais ($L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$), essa transição eletrônica gera um espectro de energia característico para cada tipo de elemento, possibilitando assim a sua identificação [55]. A Figura 19 indica as transições eletrônicas geradas pela incidência de raios X em um material e por consequência a origem dos raios X secundários característicos.

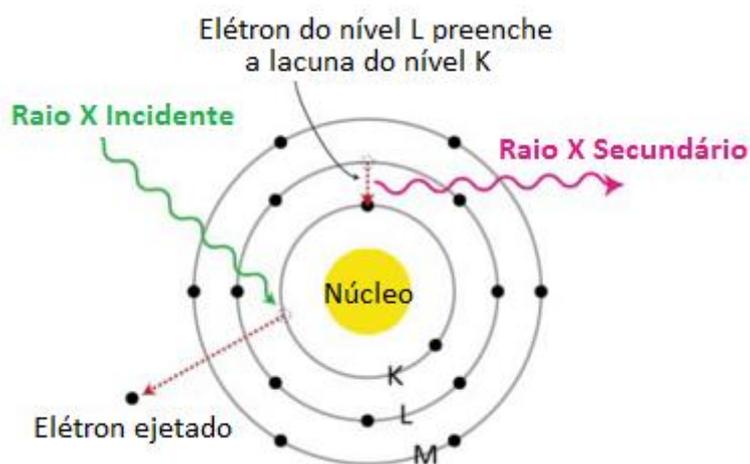


Figura 19 - Representação da emissão de Raio X característico devido a remoção de um elétron da camada K e transição eletrônica da camada L para K [55].

A técnica de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva. Elementos mais pesados, que possuem mais subníveis de energia, são mais fáceis de serem detectados por este método. Portanto, a técnica não é capaz de identificar elementos que possuem massa molecular muito pequena como é o caso do Boro e outros elementos mais leves da tabela periódica. Os raios X produzidos são coletados por um detector, e interpretados por conversão da energia radiativa em sinais elétricos.

Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Bruker modelo S2 Ranger equipado com um tubo de paládio aplicando-se uma potência máxima de 50W. A figura 20 ilustra o equipamento utilizado do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.



Figura 20 - Espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado para análise das amostras vítreas.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) se baseia na detecção das radiações resultantes das interações do feixe eletrônico primário incidente com uma amostra. Cada análise depende do tipo de radiação detectada. Utiliza-se elétrons secundários para análises topográficas; retroespalhados para análises de composição elementar e raios X para microanálise e mapeamento de elementos.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa ddp permite a variação da aceleração dos elétrons.

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

As análises de MEV foram feitas no equipamento JEOL (figura 21), modelo JCM-6000 do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP. As

amostras foram analisadas em uma fita de carbono para realizar o contato elétrico dos pós analisados.



Figura 21 - MEV utilizado para obter as micrografias da CCA.

3.5.4 Medidas de Transmitância no UV-VIS

Quando a luz passa de um meio para outro (por exemplo do ar para um sólido) alguns processos podem ocorrer e uma parte da radiação pode ser refletida (I_R), absorvida (I_A) e transmitida (I_T), como mostra a figura 22.

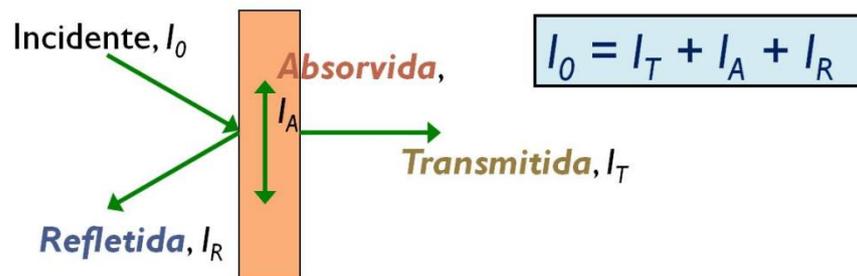


Figura 22 - A intensidade I_0 do feixe incidente sobre a superfície do meio sólido deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletido.

A transmissão óptica através de um material é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida (I_t) e incidente (I_0), ou seja:

$$T = I_t / I_0$$

Um espectrofotômetro de luz ultravioleta e visível foi utilizado para obter o espectro de transmitância das amostras, sendo a transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento de onda

conhecido incide ortogonalmente sobre o material transparente. Assim, faz-se a tomada da transmitância das amostras para cada comprimento de onda. Como resultado tem-se um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda.

Um feixe de luz que passa por uma fibra óptica é incidido na amostra. Esta luz atravessa a mesma, segue por outra fibra óptica que a direciona até uma grade de difração (para separação da luz em intervalos de comprimentos de onda) e uma câmera CCD - Dispositivo de Carga Acoplada (dispositivo que mede a intensidade de luz, transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica). A CCD converte o espectro para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados. Um diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro está representado na figura 23.

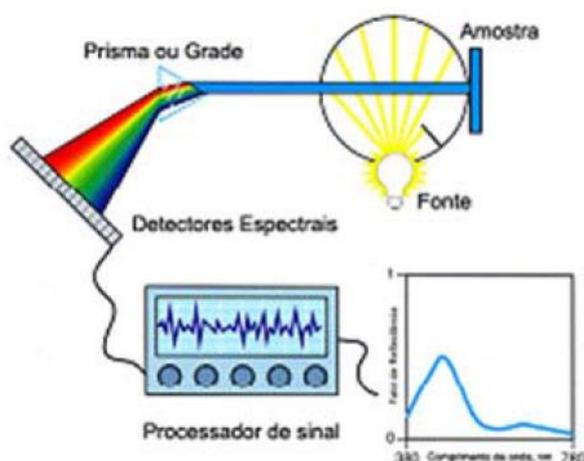


Figura 23 - Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro.

A transmitância foi medida no espectrofotômetro Ocean Optics, mostrado na figura 24. A varredura foi efetuada com comprimento da luz variando de 350 a 1000 nm. Para esta medida, foi utilizado o espectrômetro do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO)

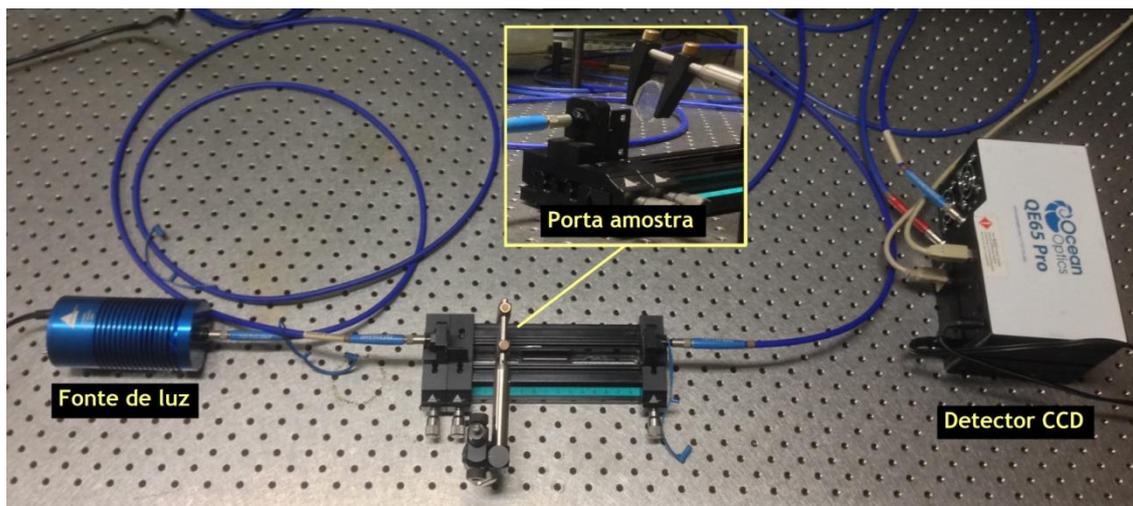


Figura 24 - Espectrofotômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.

3.5.5 Medidas de cor

A alteração da cor pode ser observada e avaliada visualmente, ou através de instrumentos, como os espectrofotômetros, colorímetros ou pela avaliação de imagens digitais, que potencialmente eliminam erros na avaliação subjetiva da cor.

O sistema mais comumente usado para classificação de cor em pesquisas foi desenvolvido pela CIE (Comissão Internacional de Iluminação). A CIE é uma comissão técnica, científica e cultural, aceita como a melhor representante mundial sobre iluminação e cor. Ela padronizou matematicamente as cores, apresentando em coordenadas e utilizando gráficos.

3.5.5.1 Modelo XYZ

O sistema XYZ de cores primárias da CIE descreve as cores através de 3 cores primárias virtuais: X, Y e Z. Esse sistema foi criado devido à inexistência de um conjunto finito de cores primárias que produza todas as cores visíveis possíveis. Nesse sistema, X, Y e Z especificam as quantidades das primárias padrões necessárias para descrever uma cor espectral. A normalização dessa quantidade em relação à luminância ($X + Y + Z$) possibilita a caracterização de qualquer cor. Assim, qualquer cor pode ser definida apenas pelas quantidades de x e y que, por dependerem apenas do matiz e da saturação, são chamadas de coordenadas de cromaticidade.

O sistema XYZ é formado por cores que são definidas matematicamente. Nesse sistema, as combinações de valores negativos e outros problemas relacionados à seleção de um conjunto de cores primárias reais são eliminados. As coordenadas de cromaticidade x e y permitem representar todas as cores num gráfico bidimensional. O traçado dos valores normalizados de x e y para as cores no espectro visível resulta na curva ilustrada na Figura 25 conhecida como Diagrama de Cromaticidade.

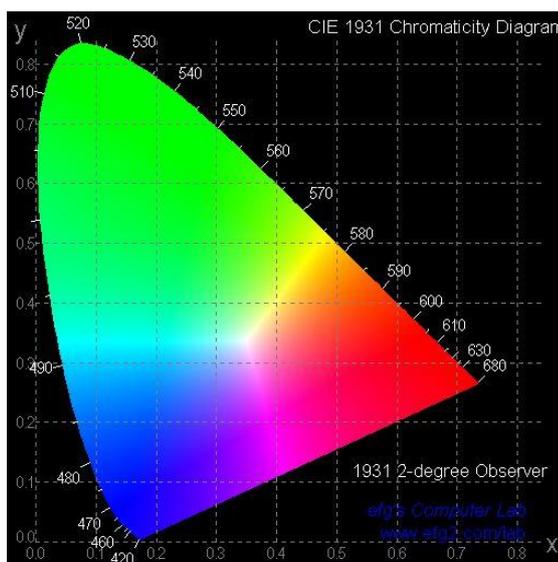


Figura 25 - Diagrama de cromaticidade do CIE [58].

Os pontos internos correspondem a todas as combinações possíveis de cores visíveis, e o ponto central corresponde à posição da luz branca. Através desse diagrama, é possível determinar e comparar os espaços de cores dos diferentes conjuntos de cores primárias, identificar as cores complementares, determinar o comprimento de onda dominante e a saturação de uma cor. A CIE padronizou também o iluminante e o observador padrão, sendo o iluminante a distribuição da energia espectral da fonte de luz e o observador padrão a representação da média da população com visão de cor normal.

Devido à normalização, o diagrama de cromaticidade não representa os valores de luminância. Por isso, as cores com luminâncias diferentes e cromaticidades iguais são mapeadas no mesmo ponto. Para superar este problema foi criado o sistema CIE Lab, descrito a seguir.

3.5.5.2 Modelo CIELab

O modelo de cor CIELab permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. O espaço CIELab é composto, portanto por 3 eixos, sendo a componente vertical **L** que representa a luminosidade variando de 0 (preto) a 100 (branco). O eixo de coordenada **a** varia de +100 (vermelho) até o -100 (verde), e o eixo **b** varia de +100 (amarelo) ao -100 (azul), conforme a Figura 26 [56]. O eixo a e b possuem ângulo reto. O terceiro eixo L é perpendicular ao eixo a b. Com este sistema, qualquer cor pode ser especificada com coordenadas L, a, b.

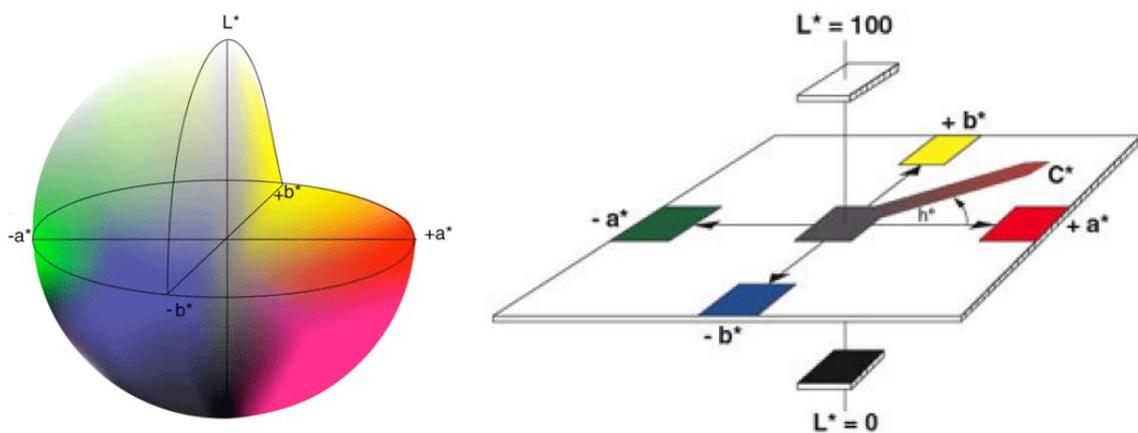


Figura 26 - Sistemas de coordenadas de cores do CIELAB [57].

Para a avaliação de cor das amostras vítreas foi utilizado o espectrofotômetro Ocean Optics do LTMFO da Fatec-SP. O princípio do espectrofotômetro de luz visível está em posicionar a cor no espaço, ou seja, fornecer as coordenadas colorimétricas, onde um ponto está associado a uma única cor. Então, o software do espectrofotômetro fornece tanto as coordenadas de cromaticidade x, y e z, quanto o espaço de cores CIELab. Porém, são suficientes apenas duas coordenadas de cromaticidade x e y para representar a cor medida em um gráfico bidimensional.

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Perda ao fogo

Com a análise de perda ao fogo, realizada para estimar a quantidade de matéria orgânica contida na CCA, constatou-se uma perda de aproximadamente 3,99% para CCA calcinada a 1200°C por 12h; para 1200°C por 24h a perda foi de 4,00% em massa. Para a CCA calcinada a 1400°C por 12h e por 24h a perda em massa foi de 4,23%, e 4,27%, respectivamente. Para melhor visualização os resultados serão apresentados na tabela 6.

Tabela 6- Resultados obtidos pela análise de perda ao fogo.

Condições de Calcinação	Perda ao Fogo (% em peso)
1200°C – 12h	3,99
1200°C – 24h	4,00
1400°C – 12h	4,23
1400°C – 24h	4,27

No processo de queima da casca do arroz, a cinza obtida contém elementos orgânicos passíveis de volatilização via tratamento térmico. Estas perdas correspondem ao teor de água adsorvida e produtos voláteis presentes na cinza (carbono residual). Os valores de perda ao fogo são baixos porque se referem à cinza da casca do arroz, que já foi previamente queimada (em condições não informadas), ou seja, passou por uma primeira calcinação antes de ser fornecida pela empresa TECSOL.

A figura 27 abaixo apresenta o resíduo antes da calcinação, e após a queima de 12 e 24 horas a 1200°C e 1400°C, figuras 28 e 29, respectivamente.



Figura 27 - Imagem da CCA antes da calcinação na forma bruta.



Figura 28 - Imagens da CCA calcinada a 1200°C por 12h (esquerda) e 24h (direita).



Figura 29 - Imagens da CCA calcinada a 1400°C por 12h (esquerda) e 24h (direita).

Após a perda ao fogo, foi realizado um processo de moagem do pó resultante da CCA. No processo de moagem, qualitativamente, todas as amostras tiveram sua granulometria reduzidas, apresentando pós mais finos da CCA como será confirmado nas micrografias de MEV que serão posteriormente apresentadas.

4.1.2 Difração de Raios X

A figura 30 apresenta o difratograma da cinza da casca de arroz (CCA) calcinada a 1200°C por 12 horas. Não foram apresentados o difratograma da CCA bruta, pois este resíduo foi concedido após uma queima inicial (com parâmetros não informados pela empresa).

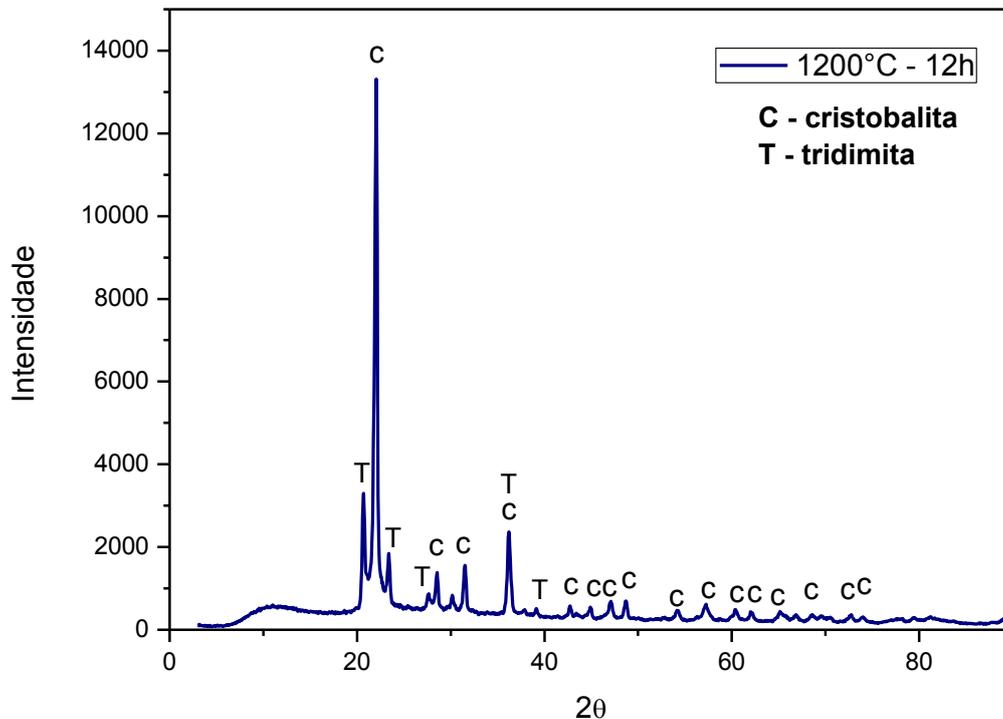


Figura 30 - Difratograma da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.

A figura 31 apresenta o difratograma da cinza da casca de arroz (CCA) calcinada a 1200°C por 24 horas.

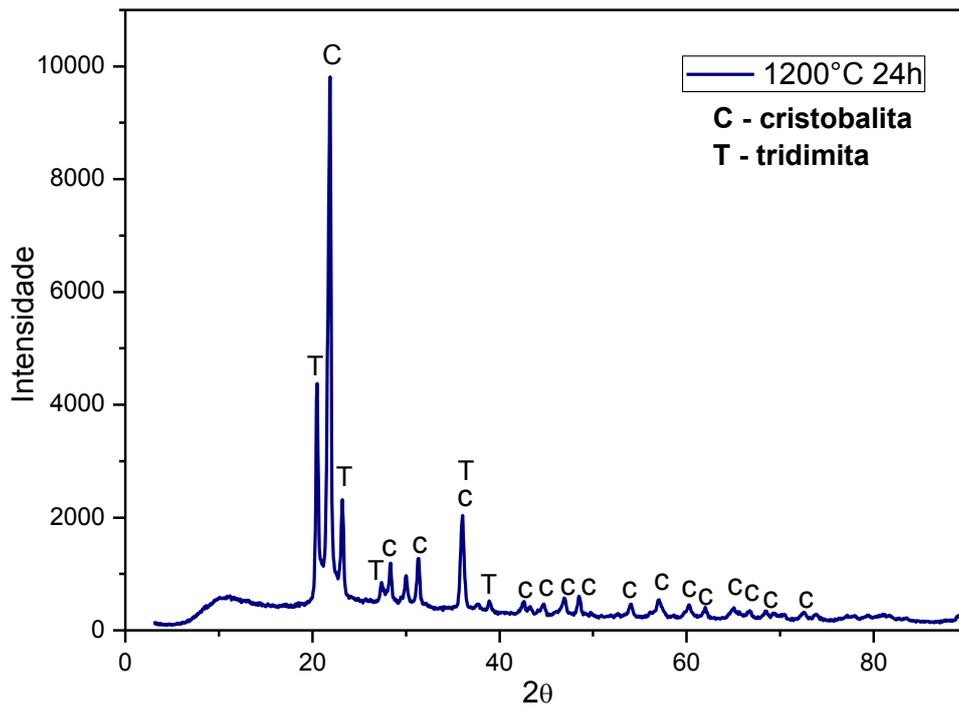


Figura 31 - Difratoograma da CCA calcinada a 1200°C por 24 horas.

A figura 32 apresenta o difratograma da cinza da casca de arroz (CCA) calcinada a 1400°C por 12 horas.

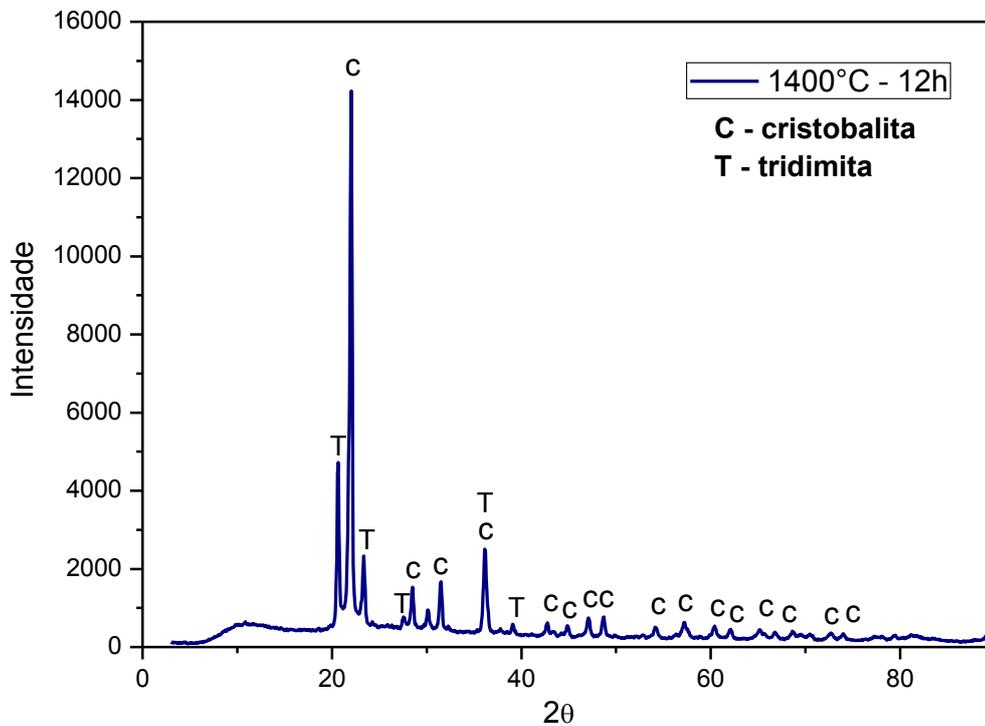


Figura 32 - Difratoograma da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas.

A figura 33 apresenta o difratograma da cinza da casca de arroz (CCA) calcinada a 1400°C por 24 horas.

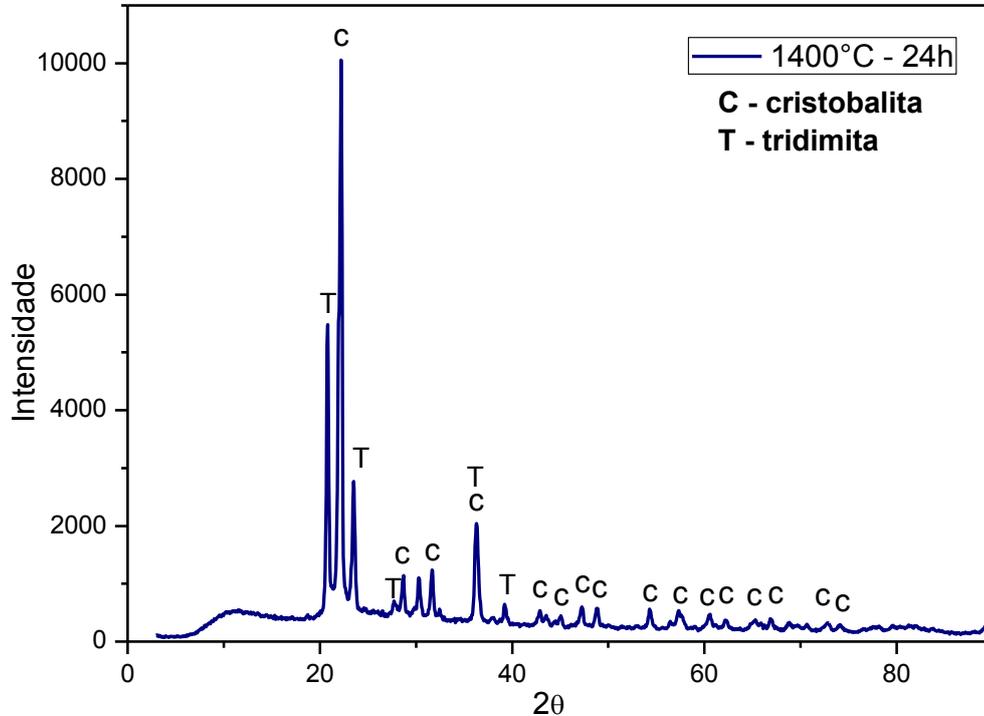


Figura 33- Difratograma da CCA calcinada a 1400°C por 24 horas.

Analisando os difratogramas da CCA das figuras 30 a 33, observa-se duas fases cristalinas polimórficas da sílica, a cristobalita e tridimita, e a fase predominante foi a cristobalita. As fases encontradas são resultantes da calcinação em temperaturas acima de 900°C. Para a CCA calcinada a 1400°C por 24 horas, ocorreu um aumento da intensidade dos picos em aproximadamente 21, 23 e 39°, correspondente a fase tridimita.

Estes resultados demonstram que o processo de calcinação pode produzir de forma eficiente, uma transformação da fase cristobalita para tridimita, com temperaturas mais elevadas e maiores tempos de queima, conforme previsto na literatura [59]. As fases presentes foram identificadas com o auxílio das fichas cristalográficas contidas no programa X'Pert HighScore Plus.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A seguir são apresentadas as micrografias da CCA antes e após o processo de calcinação de 12 e 24 horas a 1200°C e 1400°C.

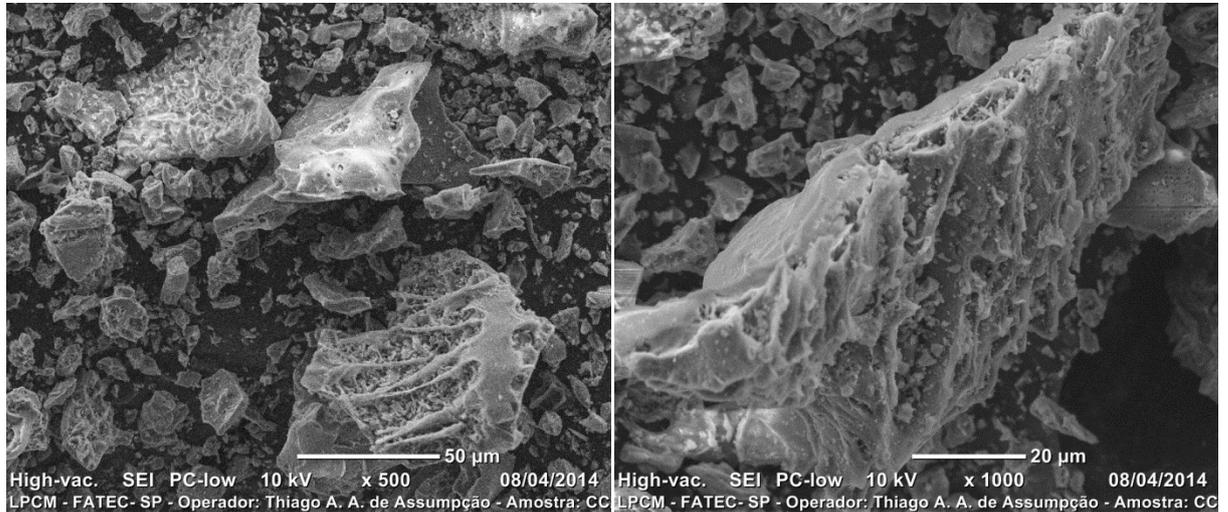


Figura 34 - Micrografias da CCA sem tratamento térmico representando sua morfologia.

De acordo com as micrografias apresentadas na figura 34 a morfologia das partículas mostrou-se irregular e porosa, sendo que, é nítida a presença de extremidades pontiagudas, angulosas e com rugosidade. Detalhes da morfologia da superfície das partículas são destacados na micrografia da figura 34 (à direita).

As micrografias da CCA após o processo de calcinação de 12 e 24 horas a 1200°C e 1400°C são apresentadas nas figuras 35 a 38.

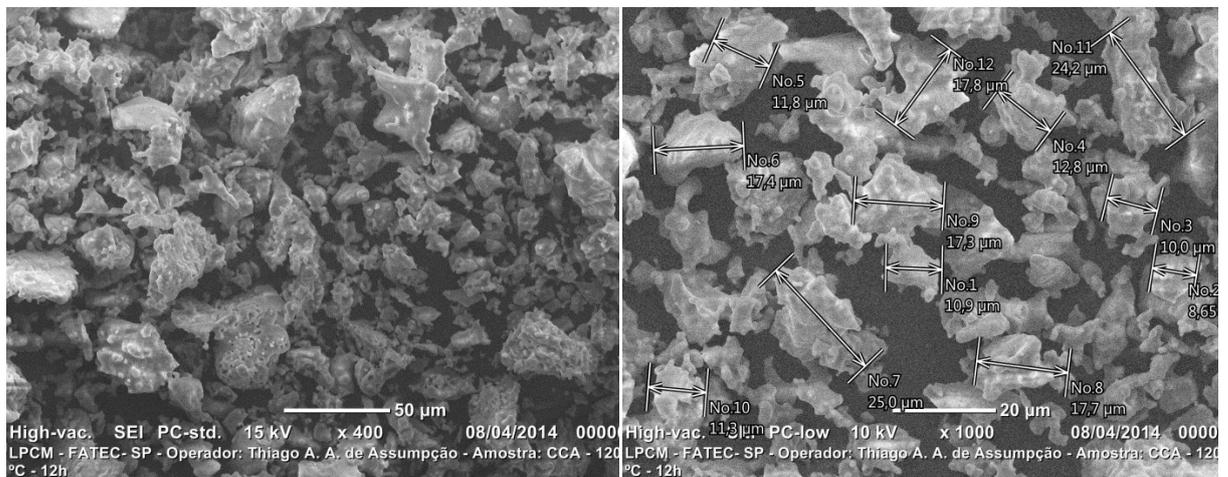


Figura 35- Micrografias da CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas.

Na micrografia da figura 35 observa-se partículas com formatos complexos e dimensões variadas, com tamanho médio de aproximadamente 15 μm para a CCA calcinada a 1200°C por 12 h.

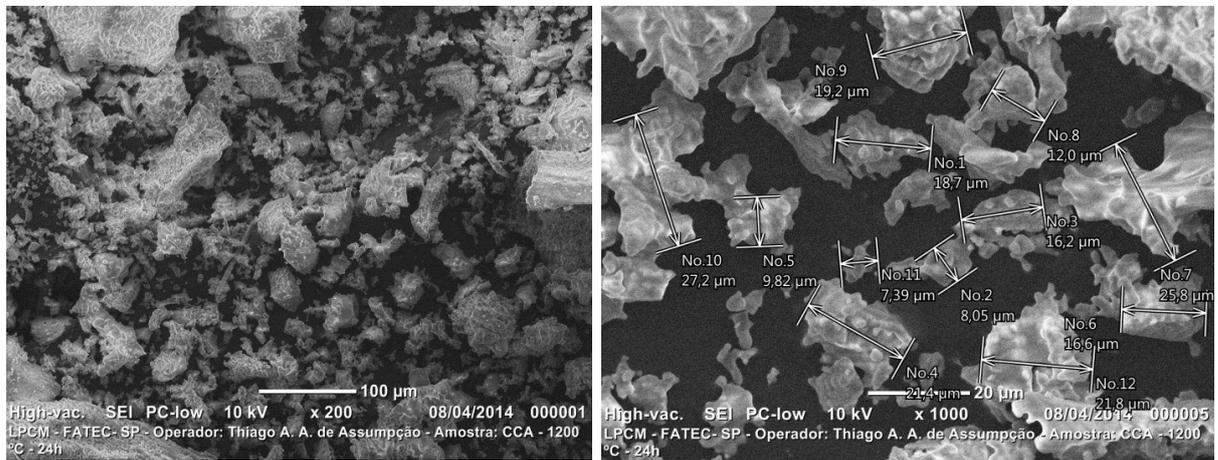


Figura 36 - Micrografias da CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e análise dos tamanhos de partículas.

A partir da micrografia da figura 36, foi estimado o tamanho médio das partículas de aproximadamente 17 μm , para a CCA calcinada a 1200°C por 24 horas. Não foram observadas diferenças significativas na morfologia e tamanho das partículas quando comparado à CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.

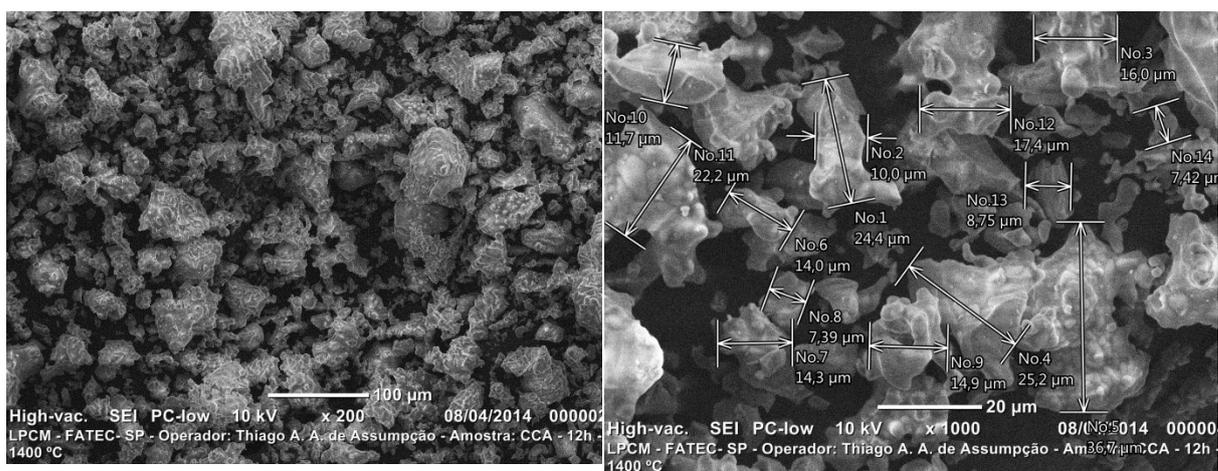


Figura 37 - Micrografias da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e análise dos tamanhos de partículas.

O tamanho médio das partículas da CCA calcinada a 1400°C por 12 horas foi de aproximadamente 16 μm , de acordo com a figura 38.

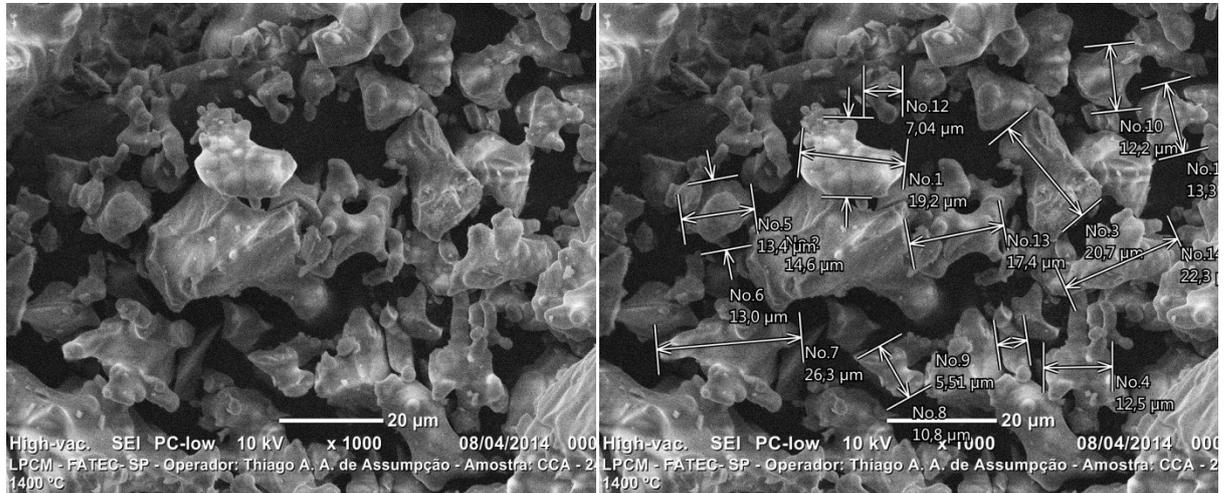


Figura 38 - Micrografias da CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e análise dos tamanhos de partículas.

O tamanho médio das partículas da CCA calcinada a 1400°C por 24 horas estimado a partir da micrografia da figura 38, foi de aproximadamente 15 μm . Na literatura, partículas com estas características microestruturais têm sido identificadas como cristobalita [60].

De acordo com as micrografias das figuras 36 a 39, o tamanho médio das partículas de CCA foi estimado na faixa de 15 a 17 μm , tamanho que possibilita uma rápida reação durante a fusão. Observa-se também que a medida que o tempo de calcinação aumenta, a concentração de partículas com estrutura porosa e disformes diminui e a concentração de partículas com formatos bem definidos aumenta, resultante do processo de calcinação.

Após as calcinações, as partículas apresentaram as extremidades menos pontiagudas e mais arredondadas. A forma esférica das partículas é particularmente vantajosa sob o ponto de vista da elevada superfície específica que indica que o material apresenta uma elevada reatividade com os outros elementos da composição do vidro [50].

4.2 Caracterização das amostras vítreas

4.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)

Utilizamos como base a composição comum de um vidro soda-cal comercial (composição teórica) e a seguir apresentamos a composição do vidro sodo-cálcico produzido neste trabalho com CCA. Os resultados obtidos após a análise por espectrometria de fluorescência de raios X (EDX) são apresentados na tabela 6.

Tabela 7 - Composição química (% peso) por EDX dos vidros sodo-cálcicos produzidos com CCAs beneficiadas em diferentes condições.

(% peso)	CCA Bruta	CCA Calcinada 1200°/12h	CCA Calcinada 1200°/24h	CCA Calcinada 1400°/12h	CCA Calcinada 1400°/24h
<i>SiO₂</i>	59,9	61,6	61,2	68,4	69
<i>CaO</i>	16,8	17,9	14,9	14,1	14,4
<i>Na₂O</i>	12,6	10,7	10,9	12,1	12,9
<i>Al₂O₃</i>	6,64	7,05	10,3	2,21	0,729
<i>K₂O</i>	1,68	1,48	1,42	1,12	1,13
<i>MgO</i>	1,32	-	-	1,11	0,922
<i>P₂O₅</i>	0,333	0,368	0,268	0,193	0,195
<i>MnO</i>	0,269	0,315	0,276	0,208	0,219
<i>Fe₂O₃</i>	0,137	0,177	0,15	0,118	0,119

Com os resultados obtidos na tabela 6, observamos o aumento na concentração de sílica com o aumento na temperatura de tratamento térmico, que já era esperado, pois segundo a literatura, quanto maior os tempos e temperatura durante o tratamento térmico da CCA mais reativa será a sílica [50]. O aumento do teor de sílica com a temperatura de queima da CCA em vidros já foi reportado na literatura [59].

O reaquecimento da CCA para remoção do carbono a temperaturas acima de 800°C, faz com que o potássio e o sódio (as principais impurezas) presentes na CCA acelerem tanto a

fusão das partículas quanto a cristalização da cristobalita, reduzindo o ponto de fusão do material [61,62].

Porém, nota-se que houve um decréscimo na concentração de alumina do vidro com o aumento da temperatura de calcinação e do teor de sílica. As composições com menor teor de sílica apresentaram maior incorporação de alumina proveniente do cadinho. Isto leva a crer que, a redução no percentual do principal formador do vidro, a sílica, foi suprida pela alumina, óxido que na rede da sílica também pode atuar como formador de rede.

O aumento do conteúdo de alumina no vidro obtido em relação às composições teóricas, indica que as misturas vítreas quando em estado líquido interagem com o material do cadinho utilizado, dissolvendo a alumina da qual este é constituído e incorporando-a na massa fundida, caracterizando portanto um processo de corrosão do cadinho [63].

4.2.2 Medidas de Transmitância no UV-VIS

Um espectrômetro de luz visível e infravermelho foi utilizado para obter o espectro de transmitância das amostras vítreas, sendo a transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido. Como resultado, temos os gráficos de transmitância em função do comprimento de onda das amostras produzidas apresentados a seguir, figuras 40 a 44.

Os espectros de transmitância óptica do vidro sodo-cálcico produzido com CCA bruta, sem tratamento térmico, comparado à um vidro plano comercial, estão apresentados na figura 39.

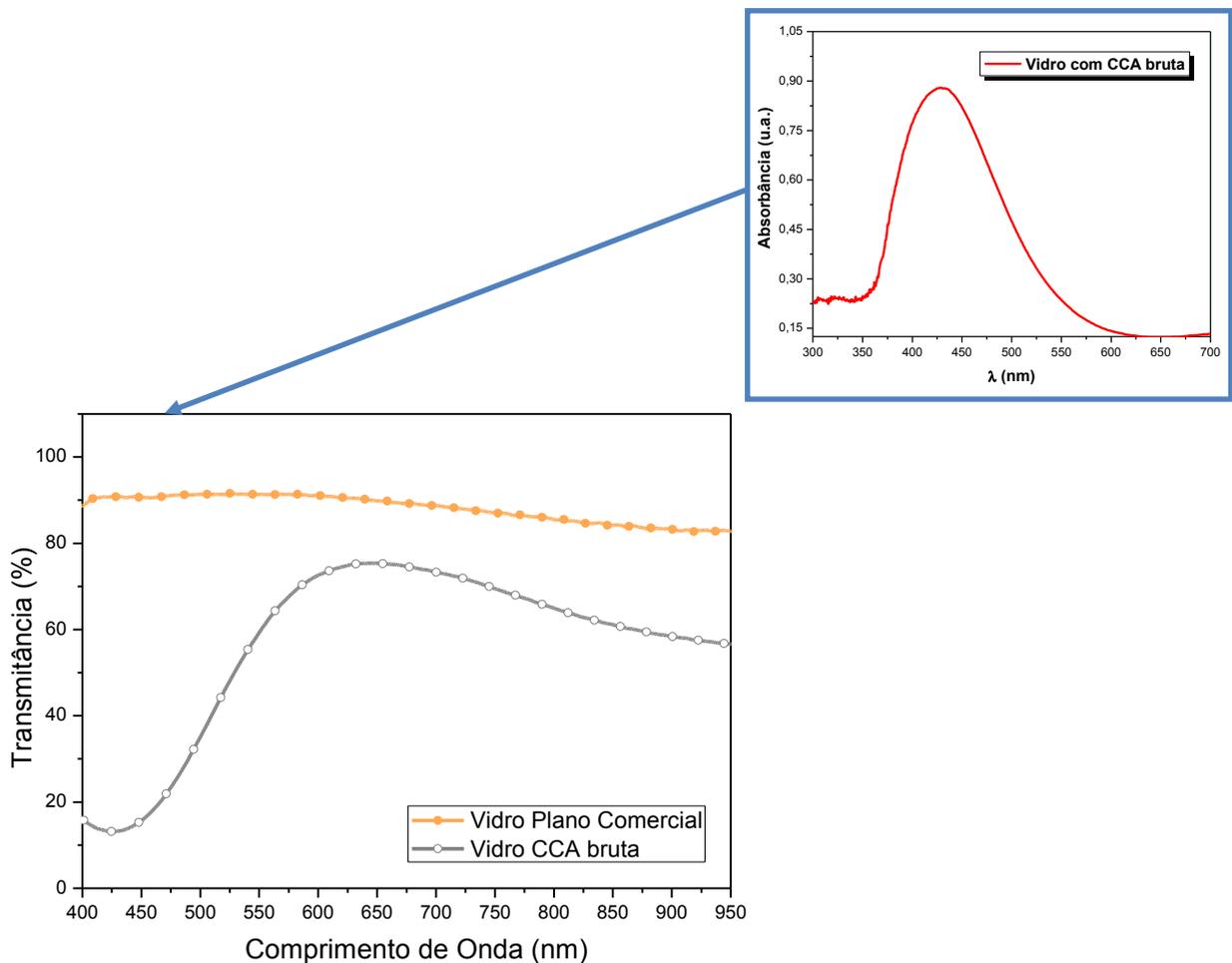


Figura 39- Transmitâncias do vidro sodo-cálcico com CCA bruta e de um vidro comercial de referência (à esquerda). Absorbância do vidro sodo-cálcico com CCA bruta (à direita).

Nota-se na figura 39 (à esquerda) que a transmitância do vidro sodo-cálcico produzido com CCA bruta apresenta uma queda, próximo às regiões do violeta-azul no espectro visível. O espectro de absorção também foi apresentado na figura 39 (à direita) para confirmar um

pico máximo de absorção em 430 nm. Este pico de absorção justifica a coloração apresentada pelo vidro com CCA bruta (amarela) que é a cor complementar àquela do comprimento de onda que se absorve (violeta-azul).

A absorção seletiva em determinados comprimentos de onda faz com que os materiais, como os vidros, sejam coloridos. Portanto se um vidro é colorido, a transmissão de luz ocorre de forma desigual nos comprimentos de onda que compõem a luz visível. Neste caso, observa-se no espectro da figura 39, um ponto mínimo de transmitância que corresponde ao ponto máximo de absorção em 430 nm (violeta-azul), o que proporciona a cor amarela, que é a cor transmitida.

Para o vidro comercial a transmitância varia de ≈ 80 a 90 % nas faixas do visível até início do infravermelho próximo.

A figura 40 apresenta uma imagem da amostra produzida de vidro sodo-cálcico com CCA bruta, após corte e o polimento.

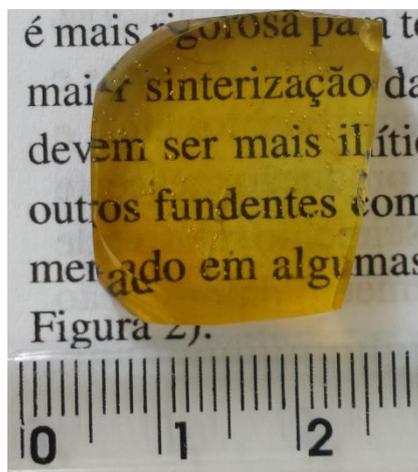


Figura 40– Vidro produzido com CCA sem beneficiamento (bruta).

De acordo com a figura 40, o vidro produzido com a CCA na forma bruta resultou em um vidro com transparência, mas com coloração amarelada, em consequência de elementos químicos incorporados na composição do vidro, que estão presentes na CCA natural. Alguns autores empregaram tratamentos químicos na casca, principalmente ácidos, seguidos de decomposição térmica para reduzir o nível de impurezas da CCA de 5% para 0,15% do peso. Em trabalhos anteriores, foi constatado que a impregnação com a solução de aquosa de 1:1 de HCl, pode reduzir o nível de impurezas da CCA de 5% para 0,15% em peso [50].

Também foi possível observar a presença de bolhas e estrias, que é resultado da alta viscosidade do vidro.

Na figura 41 temos os gráficos de transmitância para um vidro plano comercial e o vidro produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.

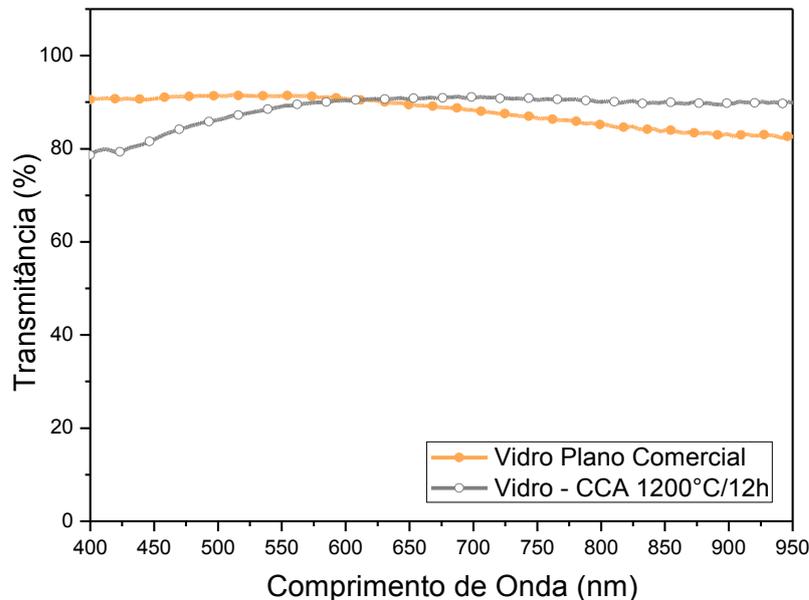


Figura 41 - Transmitâncias do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e um vidro comercial de referência.

Através do espectro da figura 41, nota-se que a transmitância do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e o vidro plano comercial são semelhantes. As transmitâncias do vidro produzido e do vidro comercial variaram de ≈ 80 a 90 % nas mesmas faixas do visível até início do infravermelho próximo. Estes resultados comprovam que o vidro sodo-cálcico fabricado com a CCA possui alta transmissão luminosa, compatível com o vidro soda-cal comercial.

A figura 42 apresenta uma imagem da amostra produzida de vidro sodo-cálcico com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas, após corte e polimento.

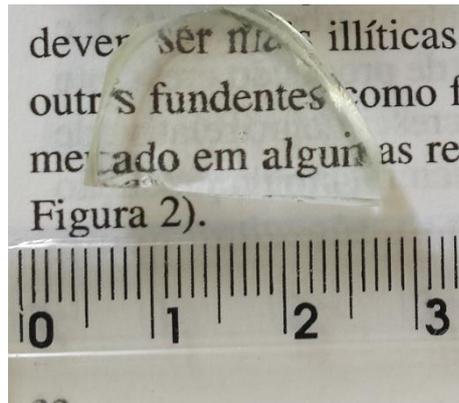


Figura 42 – Vidro produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas.

Nota-se na imagem da figura 42, que a amostra produzida com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas, resultou em um vidro transparente e incolor. A ausência de cor pode ser explicada pelo tratamento térmico que foi realizado na CCA, eliminando elementos voláteis que atuam como impurezas colorantes. O vidro também apresentou bolhas e estrias, resultantes da alta viscosidade do vidro e da baixa velocidade de abertura do forno elevador usado, que gera uma redução brusca na temperatura, comprometendo a fluidez necessária para verter o vidro.

A figura 44 representa os gráficos de transmitância de um vidro plano comercial comparado ao vidro produzido com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas.

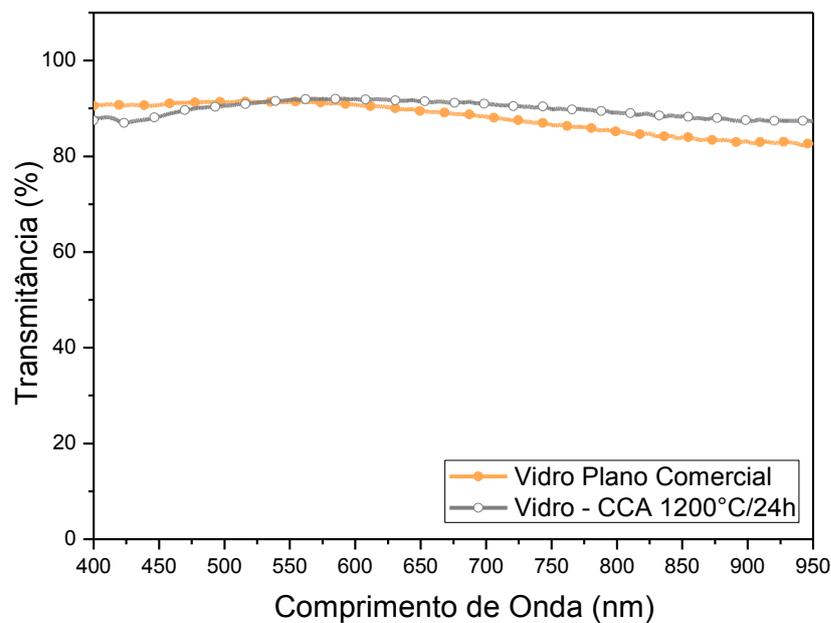


Figura 43 - Transmitâncias do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e um vidro comercial.

Pelos espectros de transmitância da figura 43, nota-se que o vidro produzido com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas, e o vidro plano comercial, possuem transmitâncias semelhantes na faixa do visível. Porém na região do infravermelho próximo, o percentual mínimo de transmitância do vidro com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas foi superior (87%) ao do vidro comercial de referência (82%). A figura 44 apresenta a imagem da amostra produzida com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas.

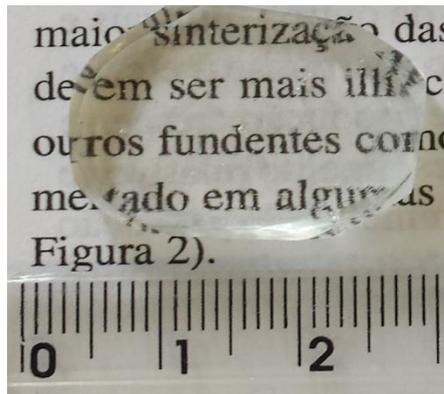


Figura 44 – Vidro produzido com CCA calcinado a 1200°C por 24 horas.

A amostra produzida com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas resultou em um vidro transparente e incolor (figura 44), com presença de bolhas e estrias devido à alta viscosidade conforme explicado anteriormente.

O gráfico da figura 45 apresenta as transmitâncias do vidro plano comercial e o vidro produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas.

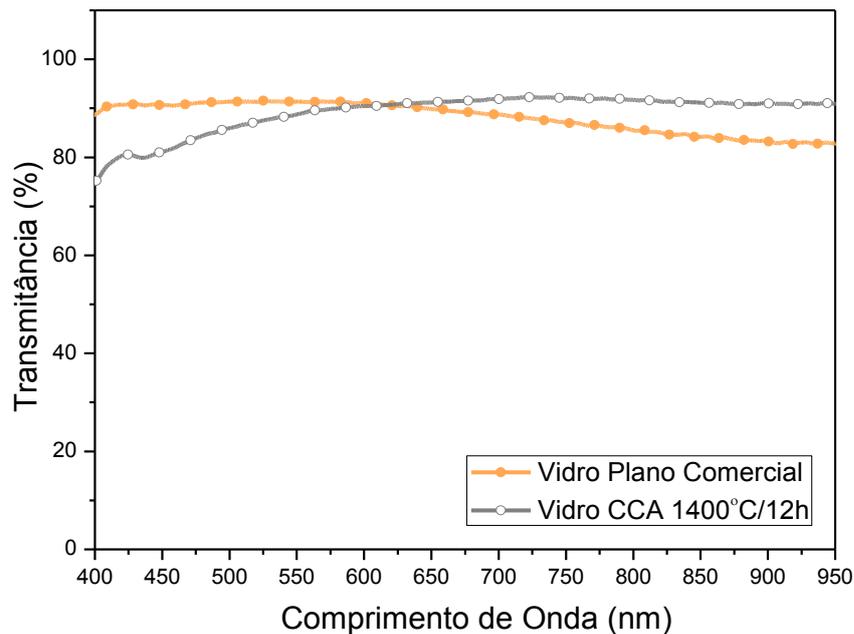


Figura 45 - Transmitâncias do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e um vidro comercial.

Observando os espectros de transmitância da figura 45, observamos que as transmitâncias do vidro produzido com CCA a 1400°C por 12 horas e o vidro plano comercial, variaram dentro da mesma faixa de ≈ 80 a 90 %.

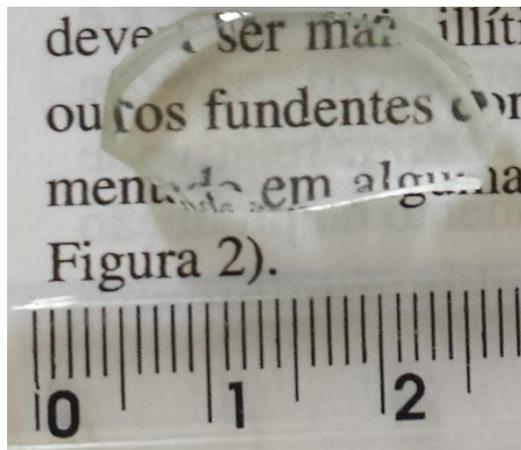


Figura 46 - Vidro produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas.

O vidro produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas, figura 46, resultou em uma amostra transparente e incolor. Durante o processamento, foi possível notar uma redução na viscosidade pois foi mais fácil o escoamento da mistura fundida para o molde. Este vidro apresentou menor percentual de estrias e bolhas quando comparado com as amostras anteriores. A baixa viscosidade indica que maiores temperaturas de tratamento térmico da

CCA levam a uma maior reatividade da sílica (como era esperado) resultando em uma maior facilidade de processamento.

A figura 47 apresenta os espectros de transmitância do vidro plano comercial e do vidro produzido com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas.

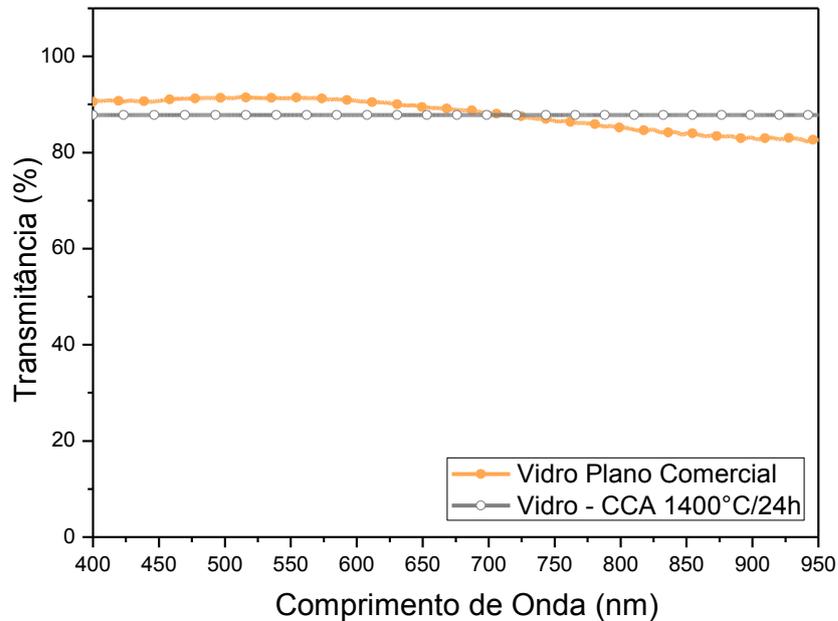


Figura 47 - Transmitâncias dos vidros sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e de um vidro comercial de referência.

Através do espectro de transmitância da figura 47, também observamos que ambos os vidros apresentaram faixas de transmitâncias semelhantes. O vidro produzido se manteve constante em uma faixa mais estreita de ≈ 88 a 90 %. A figura 48 apresenta a imagem da amostra obtida com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas.

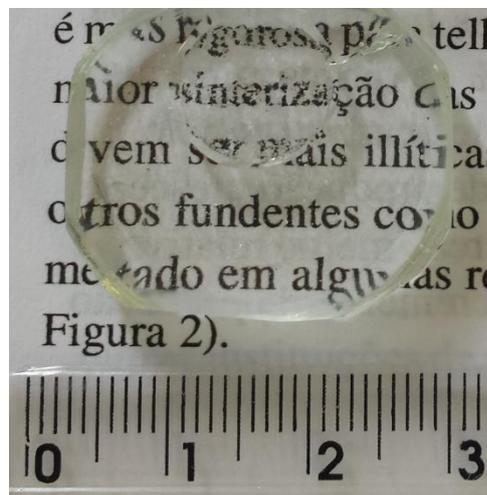


Figura 48 - Vidro produzido com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas.

O vidro produzido com CCA a 1400°C por 24 horas resultou em um vidro transparente e incolor, como pode ser confirmado na figura 48. Durante o processamento também foi observado que a viscosidade deste vidro foi menor no momento de escoar o vidro para o molde. A quantidade de bolhas também foi menor, assim como na amostra produzida na mesma temperatura de tratamento térmico da CCA (1400°C por 12 horas).

É possível observar estrias na amostra mesmo a mistura fundida possuindo baixa viscosidade na hora de verter para o molde. A presença deste defeito pode ser atribuída às diferenças entre a temperatura do forno e do ambiente, o vidro aumenta a viscosidade muito rapidamente, sendo difícil de impedir a formação dessas estrias.

4.2.3 Medidas de cor

A partir das curvas de refletância realizadas no espectrofotômetro, foram obtidas as coordenadas x e y para representar as cores das amostras no diagrama de cromaticidade. Foram obtidas também as coordenadas no sistema CIE Lab. Os valores obtidos para as coordenadas cromáticas em um ponto aleatório da amostra, com iluminante normal D65 e observador normal 10° , estão apresentados nas tabelas de 8 a 12 e seus respectivos diagramas de cromaticidade figuras de 49 a 53.

Tabela 8 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra produzida com CCA bruta e do vidro comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE $L^*a^*b^*$		
	X	Y	L^*	a^*	b^*
Vidro CCA Bruta	0,3829	0,4052	86,1	-0,6	37,5
Vidro Comercial	0,3135	0,3317	96,5	-0,6	0,2

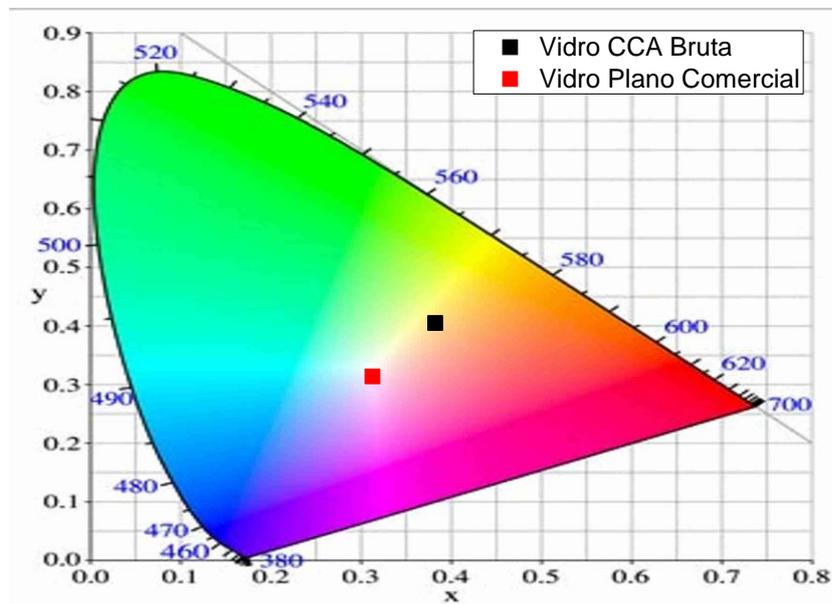


Figura 49 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA na forma bruta e em vermelho, de um vidro plano comercial.

Na tabela 8, pode-se constatar que as coordenadas de cor do vidro produzido com CCA bruta foram superiores às do vidro plano comercial de referência. Este resultado é justificado pela coloração amarela da amostra, que deve ser atribuída provavelmente à maior concentração de impurezas presente na CCA sem calcinação. Esta coloração pode ser causada pela presença de íons de Fe^{3+} que pode conferir uma cor amarela pálida aos vidros sodo-cálcicos [64].

Tabela 9 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e do vidro comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro CCA 1200°C/12h	0,3208	0,3383	80,9	-0,1	3,5
Vidro Comercial	0,3135	0,3317	96,5	-0,6	0,2

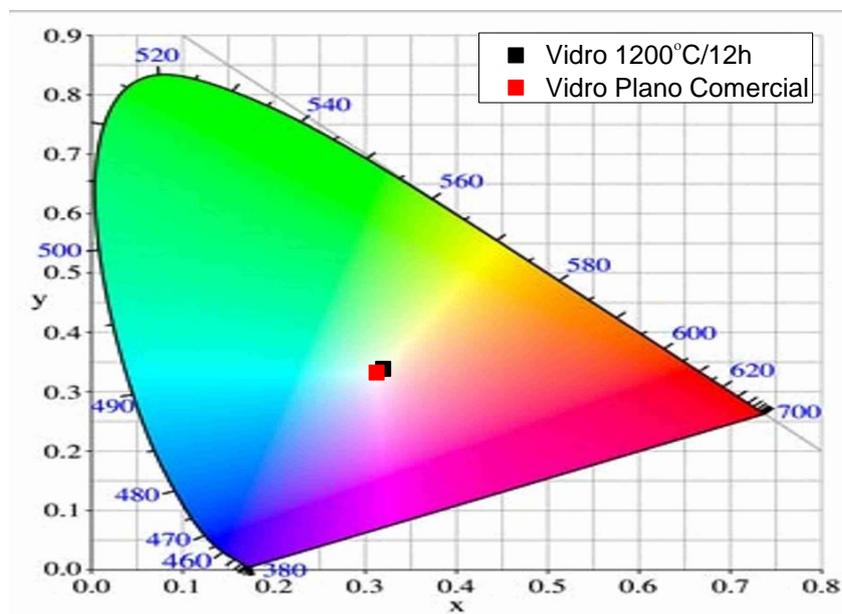


Figura 50- Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 12 horas e em vermelho de um vidro comercial.

Tabela 10 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e do vidro de referência comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro CCA 1200°C/24h	0,3186	0,3368	77,6	-0,4	2,6
Vidro Comercial	0,3135	0,3317	96,5	-0,6	0,2

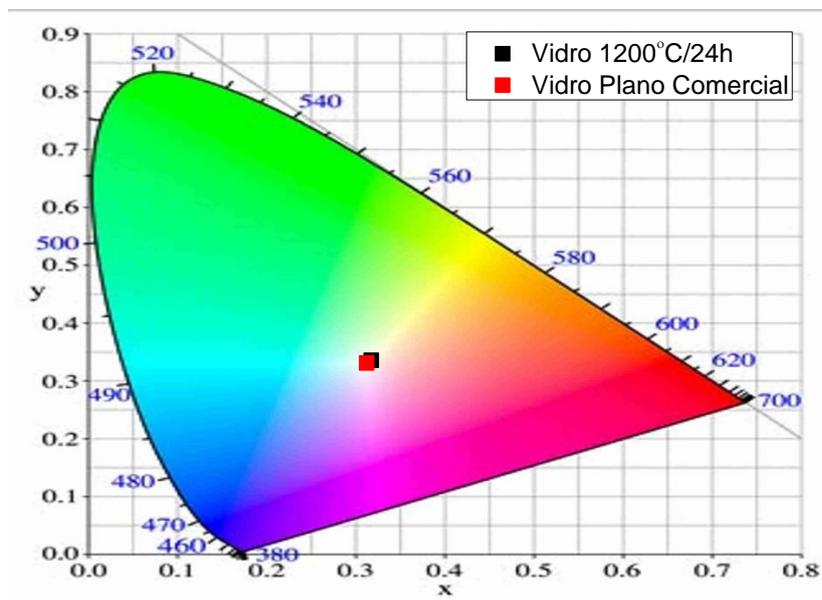


Figura 51 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1200°C por 24 horas e em vermelho de um vidro comercial.

Tabela 11 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e do vidro de referência comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro CCA 1400°C/12h	0,3240	0,3416	101,8	0	6,1
Vidro Comercial	0,3135	0,3317	96,5	-0,6	0,2

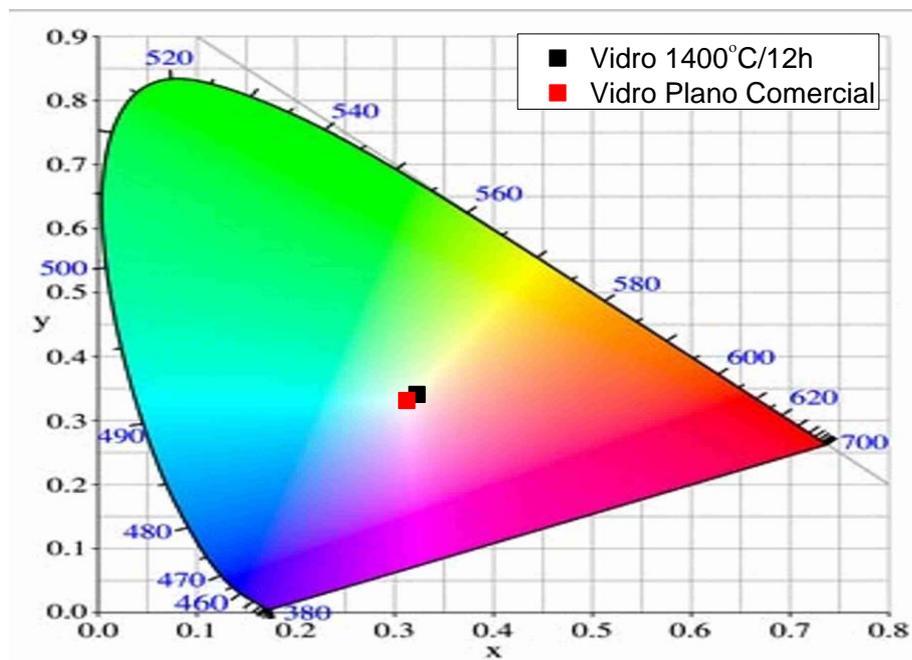


Figura 52 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 12 horas e em vermelho de um vidro comercial.

Tabela 12 - Valores das coordenadas cromáticas da amostra vítrea produzida com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e do vidro de referência comercial.

Amostras	Coordenadas Sistema CIE		Coordenadas Sistema CIE L*a*b*		
	X	Y	L*	a*	b*
Vidro CCA 1400°C/24h	0,3158	0,3341	93,8	-0,6	1,5
Vidro Comercial	0,3135	0,3317	96,5	-0,6	0,2

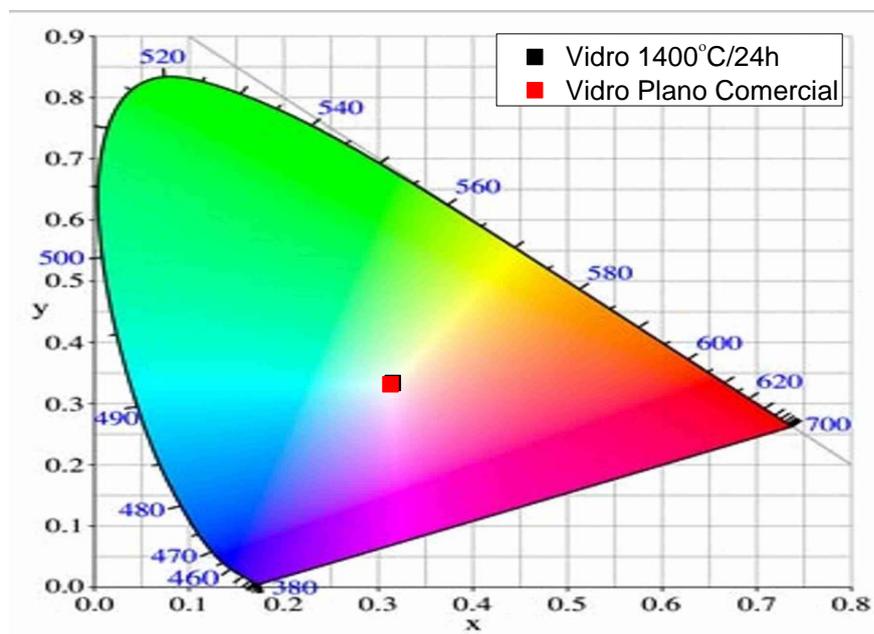


Figura 53 - Diagrama de cromaticidade CIE. O ponto em preto indica a cor do vidro sodo-cálcico produzido com CCA calcinada a 1400°C por 24 horas e em vermelho de um vidro comercial.

Através da análise de cor a partir dos diagramas de cromaticidade que foram apresentados nas figuras 50 a 53, podemos observar que o ponto das coordenadas cromáticas, para as amostras produzidas e a amostra de referência, se situam sobrepostos. Isso indica uma igualdade de cores das amostras comparadas.

Este resultado é bastante satisfatório, pois comprova que a coloração da amostra produzida é equivalente à dos vidros sodo-cálcicos comerciais.

5. Conclusão

Este trabalho apresentou os resultados experimentais do beneficiamento da cinza da casca de arroz (CCA) e dos vidros sodo-cálcicos produzidos através da incorporação da CCA na forma bruta e com os resíduos beneficiados. A CCA é um rejeito da indústria do arroz, que pode ter diversas utilidades na fabricação de materiais, já que este resíduo é produzido em grandes quantidades no país. Ao utilizar este resíduo podemos minimizar problemas ambientais como, por exemplo, reduzir a extração de matérias-primas naturais para fabricação de novos produtos.

Apresentamos a metodologia adotada para o beneficiamento da CCA, com quatro parâmetros utilizados, variando tempo e temperatura (12 e 24 horas a 1200°C e 1400°C) com o intuito de aumentar a reatividade da sílica proveniente do resíduo. Apresentamos também a metodologia utilizada para a fabricação dos cadinhos de alumina e dos moldes de gesso utilizados.

Para a fabricação de vidros soda-cal foi necessário a adição de fundentes e estabilizantes comerciais. A utilização destes foi necessária, pois o alto teor de sílica exige uma temperatura elevada para a fusão do resíduo. Desse modo, utilizamos o carbonato de sódio para diminuir a temperatura de fusão e óxido de cálcio para melhorar a estabilidade química.

A técnica de difração de raios X foi utilizada para caracterizar as CCAs calcinadas, e os difratogramas obtidos indicaram a presença de sílica nas suas formas cristalinas cristobalita e tridimita, conforme esperado. Uma análise granulométrica feita no MEV mostrou um tamanho médio de partículas das CCAs de aproximadamente 15 a 17 μm , satisfatória para o processo de fusão dos vidros. Observou-se também que o aumento do tempo e temperatura de calcinação geram partículas menos porosas e com formatos mais definidos.

Pela análise química de fluorescência de raios X, pode-se constatar que os vidros soda-cal produzidos com maior tempo e temperatura de calcinação da CCA apresentaram composição mais próxima da composição do vidro sodo-cálcico comercial. As amostras produzidas apresentaram boa homogeneidade química, sem fases cristalinas indesejáveis.

Os espectros de transmitância dos vidros sodo-cálcicos produzidos com CCA apresentaram curvas com alta transmissão nas faixas do visível até início do infravermelho próximo, semelhantes as faixas de transmitâncias de um vidro plano comercial de referência.

A amostra vítrea produzida com CCA bruta apresentou cor amarelada, decorrente de impurezas que estão presentes na CCA natural.

Os resultados obtidos pela análise de cor realizadas no espectrofotômetro, foram satisfatórios para as amostras com CCAs beneficiadas, evidenciando sua igualdade de cor e transparência, quando comparados com um vidro comercial de mesma composição. Resultados obtidos a partir dos diagramas de cromaticidade demonstraram que as amostras produzidas com CCAs beneficiadas são compatíveis com os vidros sodo-cálcicos comerciais.

Através dos resultados apresentados neste trabalho, concluímos que é possível produzir vidros sodo-cálcicos com a substituição total da sílica pela sílica proveniente da CCA com resultados equivalentes aos vidros sodo-cálcicos comerciais.

6. Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA e TG), para determinação das temperaturas de fusão e transição vítrea do vidro e da perda de massa durante o processamento;
- Análise dilatométrica para monitorar as variações de comprimento da amostra com o aumento da temperatura, permitindo obter o coeficiente de dilatação térmica linear e o ponto de amolecimento da amostra e;
- Incorporação dos outros resíduos sólidos agroindustriais na substituição dos fundentes e estabilizantes comerciais.

7. Referências Bibliográficas

- [1] BLEDZKI, A. K., MAMUN, A. A., VOLK, J. **Physical, Chemical, and surface properties os wheat husk, rye rusk, and soft wood and their polypropylene composities.** Composities: Part A, 41, 480-88 (2010).
- [2] MATORI, K. A., HASLINAWATI, M. M. **Producing amorphous white silica from rice husk.** J. Basic Appl. Sci., 1 [3] 512 (2009).
- [3] KRISHNARO, R. V., GODKHINDI, M. M. **Distribution of silica in rice husk and its effect on formation of silicon carbide.** Ceram. Int., 18, 243-49 (1992).
- [4] MAEDA, E., KOMATSU, M. **The thermoelectric performance of silicon carbide semiconductor made from rice hull.** Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 410, 77-82 (1996).
- [5] REAL, C., ALCALA, M. D., CRIADO, J. M. **Synthesis of silicon nitride from carbothermal reduction of Rice husks by the Constant-hate-thermal-analysis (CRTA) method.** J. Am. Cera. Soc., 87, 75-78 (2004).
- [6] FLÖRKE, O.W., GRAETSCH, H. A., BRUNK, F., BENDA, L., PASCHEN, S., BERGNA, H. E., ROBERTS, O. W., WELSH, W. A., LIBANATI, C., ETTLINGER, M., KERNER, D., MAIER, M., MEON, W., SCHOMOLL, R., GLES, H., SCHIFFMANN, D. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** Wiley- VCH, Weinheim. DOI:10.002/14356007.A23_583.PUB3. (2008)
- [7] NEHDI, M., DUQUETTE, J., DAMATTY, E., **Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete.** Cem. Concr. Res., 33, 1203-10 (2003).
- [8] GRANADOS, C. D., VENTURINI, R. **Activated carbons obtained from Rice husk: Influence of leaching on textural parameters.** Ind. Eng. Chem. Res., 47, 4754-757 (2008).
- [9] TUCK, C.O., PEREZ, E., HORVATH, I. T., SHELDON, R. A., POLIAKOFF, M. **Valorization of biomass: Deriving more value from waste.** Science, 337, 695- 99 (2012).
- [10] LIN, C. S. K., PFALTZGRAFF, L. A., HERRRO-DAVILA, L., MUBOFU, E.B., ABDERRAHIM, S., CLARK, J. H., KOUTINAS, A. A., KOPSAHELIAS, N., STAMATELATOU, K., DICKSON, F. THANKAPPAN, S., MOHAMED, Z., BROCKLESBY, R., LUQUE, R. **Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials, and fuels. Current situation and global perspective.** Energy Environ. Sci., 6, 426-64 (2013).

- [11] **Report of International Rice Research Institute.** <
<http://www.knowledgebank.irri.org/rkb/rice-milling/byproducts-and-their-utilization/rice-husk.html>> (2009).
- [12] BEAGLE, E. C. **Rice Husk Conversion to Energy.** FAO Agricultural services Bulletin, Rome (I) (1978).
- [13] VELUPILLAI, L. MAHIN, D.B., WARSHAW, D. B., WAILES, E. J. **A study of the market for rice husk-to-energy systems and equipment.** Ed Louisiana State University Agricultural CENTER, USA (1997).
- [14] ZARZYCKI, J. **Glasses and vitreous state.** Cambridge University Press Cambridge (1982).
- [15] VARSHNEYA, A., K. **Fundamentals of Inorganic Glasses.** (1994)
- [16] SHELBY, J. E. **Introduction to glass Science and technology.** RCS Paperbacks (1997).
- [17] GUPTA, P. K. **Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids. Journal of Non-Crystalline Solids**, v.195, p.158-164 (1996).
- [18] MARÇAL, R. L. S. B. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas-ornamentais.** Dissertação (Instituto Militar de Engenharia), Rio de Janeiro 30p (2011).
- [19] GERBER, I. **A química do vidro.** Disponível em: <
<http://ivege.no.comunidades.net/index.php?pagina=1281442867> >. Acessado em setembro de 2014.
- [20] ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass.** J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- [21] CACHO, V. D. D., Notas de aula: **Introdução aos Materiais Vítreos.** Disciplina Tecnologia do Vidro, curso de Tecnologia em Materiais, Julho 2015.
- [22] ARAUJO, E. B. **Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia.** Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 19, no. 3, 325-329p (1997).
- [23] ZARZYCKI, J. **Les verres et l'état vitreux.** Paris: Masson, 391p (1982).
- [24] DOREMUS, R. H. **Glass Science.** Nova Iorque: John Wiley & Sons, 339p (1994).
- [25] NAVARRO, J. M. F. **El vidrio: constitución, fabricación, propiedades. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.** Madrid: Instituto de Cerâmica y Vidrio (1995).

- [26] CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principle for Ceramics Science and Engineering**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 522p (1997).
- [27] AKERMAN, M. **A Elaboração de Vidro**. Disponível em: < <http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro/index.htm>>. Acesso em setembro de 2014.
- [28] ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning (2008).
- [29] FUGITA, L. **Utilização de selênio como colorante/ descolorante em vidros sodo-cálcicos**. São Paulo, EPUSP, 66P (2004).
- [30] STRNAD, Z. **Glass ceramic materials**. In: **Glass science and technology**. Prague: Elsevier (1986).
- [31] CORNEJO, I. A., RAMALINGAM, S., FISH, J. S., REIMANIS, I. E. **Hidden treasures: Turning food waste into glass**. American Ceramic Society Bulletin, Vol 93, No.6
- [32] DELLA, P. V.; KÜHN, I.; HOTZA, D. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica**. Cerâmica Industrial, vol. 10, n.2, 22p (2001).
- [33] **Arroz**. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>>. Acesso em setembro de 2014.
- [34] SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. Tese Doutorado (UFSC), Florianópolis, 267p (2006).
- [35] HOLFFMANN, R.; JAHNS, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C. **Aproveitamento da Cinza Produzida na Combustão de Arroz: Estado e Arte**. Universidade Federal Santa Maria.
- [36] MARTIN, J. L. **Densification of Rice Hulls and a Study of the Products Obtained**. MS Thesis, Louisiana State University, Eunice, LA, May (1938).
- [37] CORDEIRO, G. C., TOLEDO, R. D., FAIRVAIRN, E. D. R. **Use ultrafine Rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete**. Materials and Structures 42, 983-992 (2009).

- [38] NGUN, B. K., MOHAMED, H., SAKAI, E. AHMAD, Z. A. **Effect of rice husk ash and silica fume in ternary system on the properties of blended cement paste and concrete.** Journal of Ceramic Processing Research 11, 311-315 (2010).
- [39] ANDREOLA, F., MARTÍN, M. I., FERRARI, A. M. LANCELLOTTI, I., BONDIOLI, F., RINCÓN, J. Ma., ROMERO, M., BARBIERI, L. **Technological properties of glass-ceramic tiles obtained using rice husk ash as silica precursor.** Ceramic International, 39, 5427-5435 (2013).
- [40] BONDIOLI, F., ANDREOLA, F., BARBIERI, L., MANFREDINI, T., FERRARI, A. M. **Effect of Rice husk ash (RHA) in synthesis of (Pr, Zr) SiO₄ ceramic pigment.** Journal of the European Ceramic Society 27, 3483-3488 (2012).
- [41] ANDREOLA, F., BARBIERI, L., BONDIOLI, F. **Agricultural waste in the synthesis of coral ceramic pigment, Dyes and Pigments.** 94, 207-211 (2012).
- [42] WATTANASIRIWECH, D., POLPUAK, N., DANTHAISONG, P., WATTANASIRIWECH, S. **Use of rice husk ash for quartz substitution in stoneware glazes.** Journal of Scientific and Industrial Research 67(6), 455-460 (2008).
- [43] BONDIOLI, F., BARBIERI, L., FERRARI, M.A., MANFREDINI, T. **Characterization of Rice husk ash and its recycling as quartz substitute for the production of ceramic glazes.** Journal of the American Ceramic Society 93 (1), 121-126 (2010).
- [44] POUHEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico.** Tese (Doutorado). Porto Alegre (2006).
- [45] JAMES, J.; RAO, M. S. **Reactivity of Rice Husk Ash.** Cement and Concrete Research. V.16, 296-302p (1986).
- [46] JAMES, J.; RAO, M. S. **Reaction Product of Lime and Silica from Rice Husk Ash.** Cement and Concrete Research. V.16, 67-73p (1986).
- [47] 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, 795-802p (1990).
- [48] PRUDÊNCIO JÚNIOR, L. R.; SANTOS, S.; DAFICO, D. de A. **Cinza da casca de Arroz.** Coletânea Habitare. V.4 – Utilização de Resíduos na Construção Habitacional”. Porto Alegre, 240- 261p (2003).

- [49] MEHTA, P. K. **A New Proce of Rice Husk Utilization In: Rice By-products Utilization – International Conference.** Valencia, Espanha, P. 46-58 (1974)
- [50] NETTO, R. M. **Materiais Pozolânicos**, Monografia (Escola de Engenharia UFMG. Belo Horizonte) (2006).
- [51] LEITÃO, M. A. S. **GESSO: Conhecimento e uso na engenharia.** Universidade Federal de Pernambuco (2005).
- [52] **Revisão Bibliográfica – Alumina – Aplicações e Estrutura.** Disponível em: <http://www.tede.udesc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=737> Acesso em: Julho 2015.
- [53] MAIA, S. B. **O vidro e a sua Fabricação.** Ed. Interciência, Rio de Janeiro (2003).
- [54] CACHO, V.D. D. **Produção e Caracterização de Guias de Onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica.** Escola Politécnica da USP, São Paulo (2010).
- [55] MARÇAL, R. L. S. B., **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos de corte e polimento da indústria de rochas ornamentais – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro (2011).**
- [56] LEITE, F. N. **Calibração de Dispositivos a Cores Utilizando uma Câmera Digital.** Dissertação de Mestrado, Publicação: 286A/06, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 61p (2006).
- [57] KUEHNI R.G. **Color: An Introduction to Practice and Principles.** Vol 2, Wiley, 216p. (2004).
- [58] **CIE – International Commission on Illumination.** Disponível em: <<http://cie.co.at/>>. Acesso em: julho de 2015.
- [59] BATENI, N. H., HAMIDON, M. N., MATORIE, K. A., **Effect of soda-lime-silica glass addition on the physical properties of ceramic obtained from white rice husk ash.** Journal of the Ceramic Society of Japan 122 [2] 161-165 (2014).
- [60] RAMBO, C. R. **Obtenção de Sílica e Carbetos de Silício a partir da exposição da palha de arroz a microondas e a campos eletromagnéticos na faixa de R.F.,** Dissertação de mestrado, IPEN (1997).

[61] NAKATA, Y.; SUZUKI, M.; OKUTANI, T.; KIKUSHI, M.; AKIYAMA, T.; *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 97, 830 (1989).

[62] CHANDRASEKHAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; GUPTA, T. N. *J. Mater. Sci.*, 38, 3159 (2003).

[63] FREDERICCI, C. MORELLI, M. R. **Corrosion of AZS and AZ crucibles in contact with a blast-furnace slag-based glass.** *Mat. Res. Bulletin*, v. 35, p. 2503-2514 (2000).

[64] CHAMBI, P., MARVI, M. **Uso de um lodo de cromo proveniente da indústria de curtume na fabricação de vidros sodo-cálcicos.** Tese Doutorado (USP), Escola Politécnica, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 101p (2014).