

Utilização de Resíduos da Indústria de Revestimentos Cerâmicos na Fabricação de Refratários Triaxiais

Marcelo Dal Bó^{a,b,*}, Pedro Alberto Barbeta^{b,c}, Dachamir Hotza^{b,d}

^aCecrisa Revestimentos Cerâmicos S/A, Av. Manoel D. de Freitas, 1001, 88813-900 Criciúma - SC

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT

^cDepartamento de Informática e Estatística – INE

^dDepartamento de Engenharia Química – EQA

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 88040-900 Florianópolis - SC

*e-mail: marcelodalbo@hotmail.com

Resumo: Neste trabalho foi desenvolvida uma formulação de refratários triaxiais, através da metodologia de delineamento de mistura. Essa abordagem visa à diminuição de ensaios no laboratório e a obtenção de uma região ótima de trabalho, onde todas as características necessárias para o produto final sejam obtidas. Além disso, pode-se melhorar a relação custo/benefício na etapa de formulação, e contribuir significativamente para um maior entendimento da interação processamento-microestrutura-propriedades de um produto refratário. Foram utilizados como resíduos da fabricação de placas refratárias: cinza do carvão, areia da fornalha, raspa de esmalte, refratário moído e rolo de alta alumina. Com base nos resultados obtidos, foi determinada a região do diagrama triaxial na qual as características do produto atendem as especificações exigidas para o uso do refratário, como retração linear e módulo de ruptura por flexão pós-queima. A composição otimizada resultou num custo 97% menor que o refratário atualmente utilizado.

Palavras-chave: *resíduos, refratários, delineamento de misturas.*

1. Introdução e Objetivos

A crescente competitividade nos setores cerâmicos e refratários brasileiros tem impulsionado não só a melhoria dos revestimentos refratários existentes, como também o desenvolvimento de materiais que sejam adequados às mais diversas aplicações.

A maioria dos materiais refratários tem um elevado custo devido às suas condições de queima, as quais utilizam elevadas temperaturas. O intuito deste trabalho é analisar a possibilidade de fabricação de placas refratárias a partir de resíduos da indústria cerâmica convencional, reduzindo os custos com material refratário na empresa.

Inúmeros trabalhos na área de cerâmica têm relatado experiências de reutilização de resíduos, enfatizando ganhos econômicos e ambientais¹⁻⁵. De acordo com um estudo preliminar realizado na empresa, foram selecionados resíduos que possuíam as características propícias para a aplicação em um material refratário:

- cinza do carvão;
- areia da fornalha;
- raspa de esmalte;
- refratário moído; e
- rolo de alta alumina.

Os resíduos foram classificados segundo suas características físicas e químicas (refratariedade, fundência e plasticidade) e representados nos vértices de um diagrama triaxial.

O planejamento e a análise dos experimentos foram efetuados com o uso da metodologia de delineamento de misturas, abordagem que tem recebido uma grande atenção na área de cerâmica nos últimos anos⁶⁻¹¹. Tal método permite a avaliação quantitativa da influência de parâmetros em propriedades específicas, através de análises de variância, bem como a representação gráfica deste efeito em curvas de nível sob a forma de diagrama triaxial.

O objetivo deste trabalho, portanto, foi escolher uma formulação ideal para a fabricação de placas refratárias na empresa, com base na retração linear e módulo de resistência à flexão das peças queimadas, usando a técnica de delineamento de misturas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Considerações gerais sobre refratários

Uma classe importante dos materiais cerâmicos utilizados em larga escala é a cerâmica refratária. As propriedades típicas desses materiais incluem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir ou decompor, e a capacidade de permanecer inertes quando expostos a ambientes severos. A habilidade para proporcionar isolamento térmico é com frequência uma consideração importante. Os materiais refratários são comercializados em uma grande variedade de formas, mas os tijolos são a forma mais comum. Dentre as aplicações típicas, podem ser citados revestimentos de fornos para refino de metais, fabricação de vidro, tratamento térmico metalúrgico e geração de energia.

O desempenho de uma cerâmica refratária depende em grande parte da sua composição. Com base nisso, existem vários tipos como argila refratária, sílica, refratários básicos e refratários especiais. Para muitos materiais comerciais, os ingredientes brutos consistem tanto em partículas grandes como em partículas finas, as quais podem possuir composições diferentes. Através da queima, as partículas finas são normalmente envolvidas na formação de uma fase de ligação, que é responsável pela maior resistência do produto refratário; e que pode ser predominantemente vítrea ou cristalina. A temperatura de serviço é normalmente inferior àquela na qual a peça refratária foi queimada¹².

Por definição, refratário é um produto ou material, em geral não-metálico, tendo como propriedade fundamental a capacidade de resistir a altas temperaturas. Essa capacidade é normalmente referenciada como refratariedade. Um material cerâmico pode ser classificado como refratário, desde que, a uma temperatura de 1500 °C, não ocorra a sua deformação ou fusão¹².

Geralmente, produtos cerâmicos são constituídos de fases cristalinas, vítreas e poros. A formação da microestrutura das fases é influenciada pelo tipo de matéria-prima, processo de fabricação, condições de queima e resfriamento, como também de condições de

processo industrial no qual o produto será usado. A microestrutura de um produto refratário determina amplamente suas propriedades e comportamento, especialmente em relação à sua temperatura de uso. Também é estreitamente relacionada com a resistência ao ataque da escória, choque térmico e propriedades mecânicas. Durante o processo de fabricação de refratários, os silicatos desenvolvem-se ligando fases em contornos de grãos que freqüentemente dominam o seu processo de fratura a temperaturas elevadas.

O trabalho realizado se restringe aos materiais refratários sílico-aluminosos que têm como componentes principais os óxidos SiO_2 e Al_2O_3 . A relação recíproca dos mesmos determina o caráter químico do produto, com a predominância de SiO_2 , são de caráter ácido; quando Al_2O_3 é majoritário, são chamados de básicos. Todos os óxidos além dos citados são considerados impurezas nas matérias-primas, em especial o Fe_2O_3 que é um componente indesejável. A refratariedade dos sílico-aluminosos é influenciada principalmente pelo teor de Al_2O_3 , como também pela porcentagem total de fundentes nos componentes.

Com o aumento do teor de Al_2O_3 nos produtos refratários sílico-aluminosos, aumenta a refratariedade e a temperatura de amolecimento dos mesmos. No entanto, estas propriedades não dependem apenas do teor de Al_2O_3 , mas também do teor total dos fundentes e parcialmente do caráter químico. Para fabricação de produtos sílico-aluminosos usam-se argilas refratárias no estado natural e de teor de Al_2O_3 mínimo de 30% relativos ao material queimado. Geralmente o teor de Al_2O_3 nestes produtos se situa entre 30 e 45%¹².

2.2. Planejamento experimental por delineamento de misturas

O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem que resultar sempre em 100%. Para uma mistura de q componentes têm-se¹³:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (1)$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito.

Para sistemas com três fatores independentes é possível investigar todos os pontos contidos no cubo. Um estudo da variação do rendimento de uma reação com x_1 = tempo, x_2 = temperatura e x_3 = pressão, por exemplo, seria um caso típico.

No caso de misturas de três componentes, a Equação 1 torna-se:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2)$$

Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, que é mostrado na Figura 1a. As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como se ilustra na Figura 1b. Representando essa superfície por suas curvas de nível, obtém-se o diagrama triangular da Figura 1c.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento do presente projeto de pesquisa foram utilizados materiais gerados ou utilizados pela empresa Cecria Re-

vestimentos Cerâmicos S/A. Dentre os componentes relacionados a seguir, apenas a argila PR-X e o calcário dolomítico não são resíduos gerados pela fábrica. A incorporação destes componentes é necessária, pois o processo de conformação das placas refratárias foi feito por prensagem, o que justifica o uso da argila PR-X. A raspa de esmalte foi utilizada para promover uma sinterização a temperatura mais baixa, aumentando sua resistência depois de queimado.

A seguir estão relacionadas as matérias-primas utilizadas, reunidas de acordo com sua função em uma composição triaxial:

- Refratários;
 - Cinza leve de carvão mineral: resíduo da queima do carvão mineral na fornalha que é retirado pelos ciclones via úmida. Geração de 210 t/mês;
 - Areia da fornalha: resíduo da queima do carvão mineral na fornalha que não fica em leito fluidizado, escoando por baixo da fornalha. Geração de 15 t/mês;
 - Rolo de silimanita: quebra dos rolos de alumina dos fornos de vidro. Geração de 0,66 t/mês;
 - Refratário moído: quebra das peças refratárias usadas nos carros de queima de biscoito que são compradas de fornecedores externos. Geração de 4,5 t/mês; e
 - Calcário dolomítico: matéria-prima da formulação da massa de biqueima, a base de carbonatos.
- Fundente;
 - Resíduo do esmalte (Raspa): perda de esmalte nas linhas de esmaltação e no setor de esmalte. Geração de 12 t/mês.
- Plástico;
 - Argila PR-X: matéria-prima da formulação da massa de biqueima.

3.2. Planejamento experimental

O delineamento de misturas utilizado no desenvolvimento deste projeto foi baseado em um arranjo simplex aumentado de centróide, três pontos axiais e mais três pontos escolhidos na região que se mostrou melhor em testes preliminares.

O diagrama triaxial, Figura 2, apresenta 13 composições em função das frações mássicas de materiais refratários (50 a 100%), argila plástica (0 a 50%) e fundente de raspa (0 a 50%). Cada composição é representada por um ponto no diagrama.

Como pode ser observado, o vértice superior do diagrama corresponde aos materiais refratários cinza do carvão, refratário moído, areia

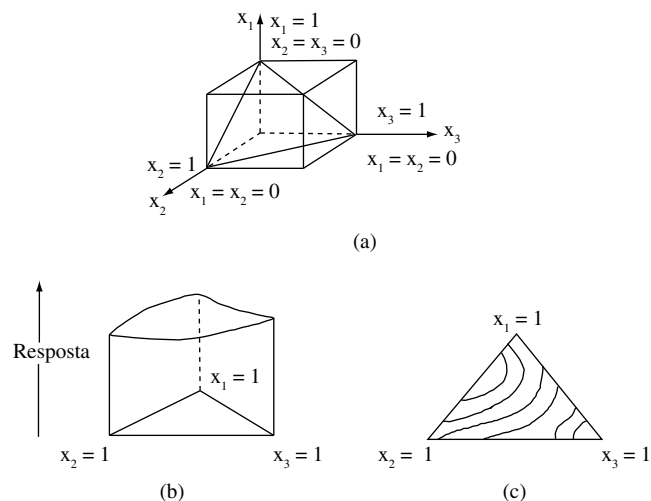


Figura 1. a) Espaço experimental para processos com misturas de três componentes; b) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3; e c) Curvas de nível dessa superfície de resposta¹³.

da fornalha, rolo de silimanita e calcário dolomítico. O percentual de cada componente foi escolhido proporcionalmente à quantidade gerada de cada um deles. O calcário dolomítico foi incorporado adicionalmente (10%), para se conseguir uma menor retração linear. Assim, a composição refratária foi:

- Areia da fornalha: 5,86%;
- Cinza do carvão: 82,12%;
- Refratário moído: 1,76%;
- Rolo de alumina: 0,26%; e
- Calcário dolomítico: 10,00%.

O delineamento de experimentos para os corpos de prova foi obtido como consta na Tabela 1.

Para cada uma das 13 formulações experimentais foram confeccionados corpos-de-prova e após queima em forno industrial, foram medidos a retração linear e o módulo de ruptura por flexão, segundo procedimentos usuais⁶⁻⁸.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização das matérias-primas

As composições químicas das matérias-primas estudadas (rolo de silimanita, areia da fornalha, argila PR-X, cinza do carvão, raspa de esmalte e refratário moído) encontram-se na Tabela 2.

Em relação aos componentes refratários, o rolo de silimanita apresenta o maior percentual de Al_2O_3 ; já a areia da fornalha, a cinza do carvão e o refratário moído são compostos majoritariamente por SiO_2 . Esta última matéria-prima apresenta um teor significativo de

MgO, responsável pela alta resistência ao choque térmico. A raspa do esmalte destaca-se por seus teores de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, tipicamente fundentes. O componente plástico, argila PR-X, apresentou uma alta perda ao fogo, correspondente principalmente à fração de matéria orgânica presente.

4.2. Retração linear pós-queima

De acordo com a Tabela 3, pode-se comparar os modelos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo. Com os valores encontrados para “p” pode-se concluir que todos os modelos são significativos, porém o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o modelo cúbico completo. Assim, escolheu-se este modelo para analisar a retração linear pós-queima.

Na Figura 3 estão representadas as curvas de nível para a variável Retração Linear (%), segundo o modelo cúbico completo. Pode-se notar uma maior retração quando se aumenta o percentual de raspa na fórmula e uma baixa retração quando os valores das frações refratárias e argilosas são maiores.

4.3. Módulo de resistência a flexão pós-queima

Neste caso, Tabela 4, a partir dos valores encontrados de p, conclui-se que o modelo quadrático não é confiável para a avaliação desta variável. Dentre os modelos confiáveis, o modelo cúbico completo se adequou melhor. Portanto, este modelo foi escolhido para analisar a variável módulo de resistência a flexão (MRF) pós-queima.

As curvas de nível para a variável MRF estão representadas na Figura 4, segundo o modelo cúbico completo. Para um percentual alto de raspa, os valores de MRF são elevados, devido a maior densificação das peças refratárias.

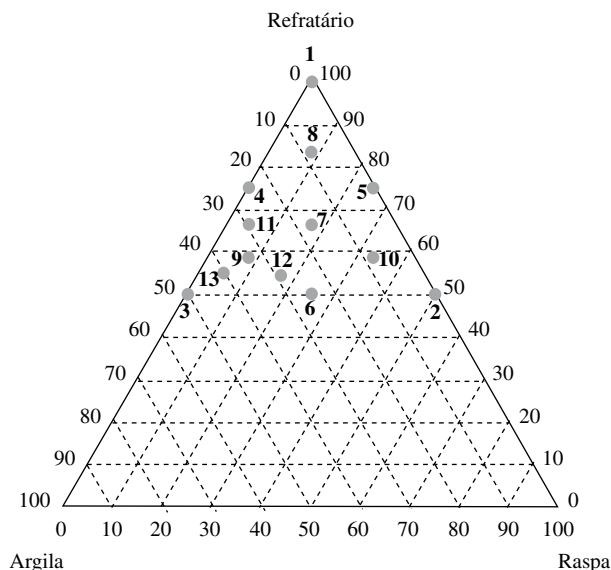


Figura 2. Delineamento simplex aumentado mostrando a região de composições analisadas dentro do diagrama triaxial.

Tabela 1. Formulações obtidas por delineamento de experimentos de misturas, em percentagens mássicas.

Fórmula	Raspa	Argila	Refratário
1	0,00	0,00	100,00
2	50,00	0,00	50,00
3	0,00	50,00	50,00
4	0,00	25,00	75,00
5	25,00	0,00	75,00
6	25,00	25,00	50,00
7	16,67	16,67	66,67
8	8,33	8,33	83,34
9	8,33	33,33	58,34
10	33,33	8,33	58,34
11	4,16	29,17	66,67
12	16,66	29,17	54,17
13	4,16	41,67	54,17

Tabela 2. Composição química das matérias-primas.

Material	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	BaO	TiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	ZnO	P_2O_5	SO_3	Perda ao Fogo
Alumina	34,98	59,37	0,50	1,28	2,59	0,20	0,00	0,33	0,00	0,69	0,00	0,04	0,00	0,00
Areia da fornalha	65,48	20,73	0,21	2,07	0,46	3,08	0,00	1,03	0,00	3,78	0,00	0,06	1,09	2,00
Cinza do carvão	55,34	27,14	0,35	3,01	1,29	2,33	0,00	1,43	0,46	3,97	0,00	0,08	0,39	4,20
Refratário moído	50,92	30,35	0,93	1,52	5,21	2,44	0,00	1,08	3,19	2,06	0,00	0,06	0,52	1,70
Raspa	54,51	7,93	1,99	3,54	2,41	9,06	1,12	0,09	11,90	0,45	5,29	0,00	0,00	1,70
Argila PR-X	44,23	37,45	0,00	0,24	0,25	0,19	0,00	2,03	0,00	1,05	0,00	0,03	0,00	14,50

Tabela 3. Análise de variância de diversos modelos para ajuste da retração linear.

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	Razão f	Valor de p	r ²	r ² ajustado
Linear	698,4199	2	349,2099	89,55387	0,000000	0,785189	0,776421
Quadrático	116,2114	3	38,7371	23,80285	0,000000	0,915838	0,906690
Cúbico especial	8,4797	1	8,4797	5,74841	0,020715	0,925372	0,915421
Cúbico	34,3587	3	11,4529	15,02124	0,000001	0,963999	0,956284
Total	889,4924	51	17,4410				

Tabela 4. Análise de variância de diversos modelos para ajuste do MRF pós-queima.

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	Razão f	Valor de p	r ²	r ² ajustado
Linear	1097101	2	548550,3	31,36583	0,000000	0,561449	0,543549
Quadrático	64505	3	21501,7	1,24814	0,303260	0,594460	0,550380
Cúbico especial	187056	1	187056,2	13,90432	0,000536	0,690188	0,648879
Cúbico	426343	3	142114,4	33,33675	0,000000	0,908372	0,888737
Total	1954051	51	38314,7				

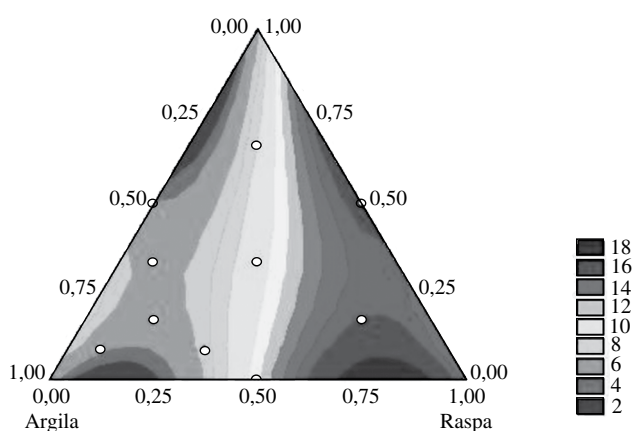


Figura 3. Curvas de nível do modelo cúbico completo correspondente à retração linear (%).

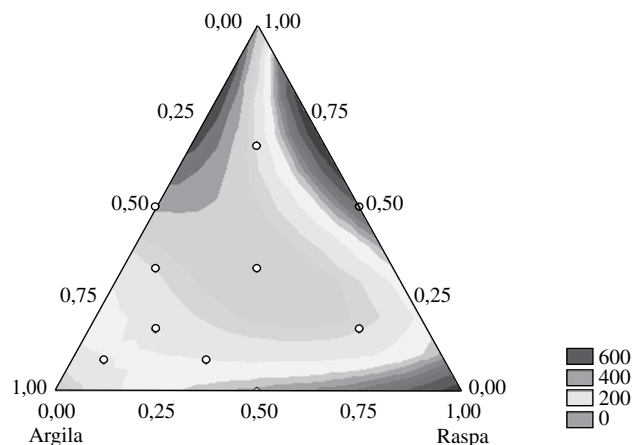


Figura 4. Curvas de nível do modelo cúbico completo correspondente à MRF pós-queima (kgf/cm²).

4.4. Comparação de produtos

Relacionam-se na Tabela 5 as características do refratário atual e o refratário fabricado a partir de resíduos da indústria cerâmica, de acordo com a formulação 12. Nota-se que o produto com composição alternativa apresenta valores de retração menores e de MRF maiores que o refratário atual. Neste último caso, ainda, a dispersão dos resultados foi menor.

Para se comparar as vantagens econômicas da formulação alternativa, foram feitos cálculos de custo, incorporando-se custos de matérias-primas, moagem, atomização, prensagem e queima em forno túnel, Tabela 6.

Como evidenciado, obteve-se na unidade industrial pesquisada uma redução média de custo de até 97%, pela fabricação de placas refratárias pela própria indústria incorporando-se de resíduos produzidos nesta unidade.

5. Conclusão

O método de delineamento de misturas ajuda a visualizar as regiões ótimas de trabalho, facilitando a definição e escolha das características desejáveis pela variação dos percentuais dos componentes originais.

Tabela 5. Propriedades tecnológicas comparadas do refratário atual e do refratário da formulação 12.

	Refratário atual		Refratário alternativo	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Retração linear (%)	6,15	0,30	5,30	0,49
MRF (kgf/cm ²)	175,55	24,45	242,93	9,88

Tabela 6. Custos comparados do refratário atual e do refratário da formulação 12.

Refratários	Formato (cm)	R\$/peça	R\$/m ²
Atual	20 x 20	7,51	187,75
	20 x 25	9,62	192,40
Alternativo	20 x 20	0,22	5,50
	20 x 25	0,29	5,80

O intuito deste trabalho foi definir uma composição alternativa de produto refratário que atendesse as características mínimas do refratário atual da empresa; utilizando para sua formulação os resíduos gerados por esta.

Assim, para as variáveis estudadas (retração linear e módulo de resistência a flexão pós-queima), a peça refratária da formulação 12, por exemplo, está dentro dos padrões que atendem as necessidades atuais do processo de biqueima da empresa. Neste caso, reduziu-se o custo da placa refratária utilizada em 97%, além de utilizar resíduos descartados até então.

6. Agradecimentos

Aos colaboradores da Cecrisa: Fernando Heber, Débora Moreira, Paulo de Tarso Philippi, Erich Herbert Schwangart, pela participação na coleta de dados e ensaios desta pesquisa.

Referências

1. Monfort, E.; Enrique, J. E. Economia Energética e Vantagens Meioambientais da Reutilização de Resíduos. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 14-20, 1996.
2. Ferrari, K. R. et al. Ações para a Diminuição da Geração de Resíduos na Indústria de Revestimentos Cerâmicos e a Reciclagem das “Raspas”. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 38-41, 2002.
3. Modesto, C. et al. Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 14-18, 2003.
4. Fernandes, P. F.; Oliveira, A. P. N.; Hotza, D. Reciclagem do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 26-32, 2003.
5. Martins, C. A. et al. Metodologia para Avaliação da Possibilidade de Incorporação de Resíduos Industriais em Massas Cerâmicas Conformadas por Extrusão. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 32-34, 2005.
6. Correia, S. L. et al. Using Statistical Techniques to Model the Flexural Strength of Dried Triaxial Ceramic Bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 9, p. 2813-2818, 2004.
7. Correia, S. L.; Hotza, D.; Segadães, A. M. Effect of Raw Materials on Linear Shrinkage. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 83, n. 8, p. 9101-9108, 2004.
8. Correia, S. L.; Hotza, D.; Segadães, A. M. Simultaneous Optimization of Linear Firing Shrinkage and Water Absorption of Triaxial Ceramic Bodies Using Experiments Design. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 917-922, 2004.
9. Nardi, J. V.; Acchar, W.; Hotza, D. Enhancing the Properties of Ceramic Products Through Mixture Design and Response Surface Analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 2, p. 375-379, 2004.
10. Zauberas, R. T. et al. Planejamento Estatístico de Experimentos Aplicado ao Desenvolvimento de Formulações para Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 33-37, 2004.
11. Zauberas, R. T.; Boschi, A. O. Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 1, p. 15-22, 2005.
12. Bilek, V. **Refratários para Revestimentos de Fornos Industriais**. Joinville: Tupy, 1978.
13. Barros Neto, B.; Scarminio, I. E.; Bruns, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2ª ed. Campinas: Unicamp, 1996.