



10th INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

Utilização de planejamento experimental no estudo de absorção de água de cerâmica incorporada com lama vermelha

BABISK, M. P. ^{a*}, BUROCK, I. P. ^b, RIBEIRO, L. S. ^a, PRADO, U. S. ^c, MONTEIRO, S. N. ^d,
VIEIRA, C. M. F. ^a

a. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro

b. Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo

c. Lining – Repr. Consult. & Projetos Ltda, São Paulo

d. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro

**michellebabisk@hotmail.com*

Resumo

Durante os processos de beneficiamento de alumina, no processo Bayer, é gerado um resíduo insolúvel denominado lama vermelha. A incorporação de resíduos industriais em cerâmica vem sendo utilizada atualmente na busca de matérias-primas alternativas, e também buscando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos que poluem. O objetivo deste trabalho foi utilizar planejamento experimental para estudar a absorção de água em cerâmica incorporada com lama vermelha. Foram tomados pontos experimentais, cujos teores dos materiais utilizados variaram de 0 a 100%, e as formulações queimadas a 950°C, foi investigado ainda a densidade relativa a seco das matérias-primas e retração linear de queima das composições. A argila verde e as misturas contendo maiores percentuais da mesma apresentaram menores valores de absorção de água e retração linear de queima. O modelo matemático que mais se ajustou foi o cúbico especial. Os resultados obtidos no planejamento de misturas mostram que para as três regiões experimentais propostas, o modelo cúbico especial foi o que mais se ajustou aos resultados reais, e que este é estatisticamente o melhor modelo matemático e deve ser usado para avaliar a absorção de água.

Palavras-chave: Lama vermelha, cerâmica vermelha, resíduo, planejamento experimental

1. Introdução

O Brasil é atualmente o sétimo maior produtor mundial de alumínio, e conta com grandes empresas na produção de alumina. A alumina é obtida por meio do processamento químico da bauxita, conhecido como processo Bayer. Durante o processo é gerado um resíduo insolúvel denominado de lama vermelha.

Não existe uma definição da proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e quantidade de lama vermelha gerada, a qualidade da bauxita influencia diretamente na quantidade da lama

“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

São Paulo – Brazil – May 24th to 26th - 2017

gerada, porém são mais comuns nas referências citações de que uma fábrica típica de alumina produza de 1 a 2 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida. Esta questão acaba se refletindo na falta de consenso na literatura sobre a quantidade de lama vermelha gerada anualmente no mundo, porém estima-se que a geração mundial atinge mais de 117 milhões de toneladas por ano. A disposição final é feita convencionalmente em lagos de decantação constituídos de tecnologia apropriada e monitoramento constante (Ribeiro *et al.*, 2012; Brunori *et al.*, 2005; Prado *et al.*, 2006).

A literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. Pesquisas relatam que ela não é particularmente tóxica, entretanto segundo a norma NBR 10.004/2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas é classificada como resíduo Classe I - perigoso (alta corrosividade e reatividade). O fato é que a quantidade gerada anualmente é gigantesca e que um resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas representa um sério problema ambiental.

A indústria cerâmica tem-se apresentado como uma excelente alternativa para o aproveitamento de resíduos de diferentes segmentos industriais. Além da sílica, a lama vermelha apresenta elevados teores de ferro, além de sódio, cálcio e outros elementos fundentes, que podem agregar características importantes aos produtos cerâmicos.

Um conceito muito utilizado atualmente é o de “sustentabilidade ambiental”, que representa o ideal em relação à exploração dos recursos naturais do nosso planeta, já que seu objetivo é obter o equilíbrio entre a retirada de matéria-prima do meio ambiente e a preservação do mesmo. O aproveitamento da lama vermelha pode reduzir custos tanto na extração de argilas, como na disposição final de lama vermelha, bem como reduzir a utilização de um recurso natural, as argilas, e minimizar o impacto ambiental causado pela lama vermelha.

A incorporação de resíduos industriais em cerâmica vem sendo muito utilizada atualmente na busca de matérias-primas alternativas, e também buscando uma destinação ambientalmente correta aos resíduos que poluem. No Brasil, no Estado do Rio de Janeiro, estão localizados dois polos cerâmicos, nos municípios de Campos dos Goytacazes e Itaboraí, que possuem mais de 170 indústrias cerâmicas. Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da incorporação da lama vermelha em cerâmica vermelha utilizando argilas desses dois polos, utilizando como ferramenta o planejamento experimental em rede simplex.

O planejamento de experimentos pode ser feito não só visando melhoria nas propriedades, como também uma utilização racional do ponto de vista de um melhor aproveitamento das matérias-primas, bem como a incorporação de resíduos em misturas. O uso do delineamento de misturas cresce continuamente, pois muitos materiais são formados pela mistura de componentes e as propriedades do produto final dependem das proporções dos componentes nas misturas. As proporções dos materiais utilizados nesse trabalho foram calculadas matematicamente, e após o modelo numérico estabelecido para a resposta de interesse, seguiu-se uma comprovação experimental da eficiência dos modelos gerados por meio da análise de variância (Alexandre, 2000; Cornell, 1990).

2. Materiais e métodos

As matérias primas utilizadas foram a lama vermelha, cedida pela Companhia Brasileira de Alumínio, argila amarela de Campos dos Goytacazes e argila verde de Itaboraí, cedidas pela Cerâmica Sardinha. Após coleta, as matérias-primas foram secas em estufa a 110°C até peso constante para retirada da água residual, e posteriormente foram desagregadas em almofariz de porcelana até passagem completa em peneira de 20mesh (0,84mm).

Para a determinação da superfície de respostas da propriedade de absorção de água, foram adotados três modelos numéricos, compreendendo a quantidade mínima de pontos para a geração dos modelos: Linear (3 pontos), Quadrático (6 pontos) e Cúbico especial (7 pontos). Tomou-se como base 16 pontos experimentais no planejamento em rede simplex. Considerando que nem todos os pontos distribuídos pela região experimental foram usados para a montagem dos modelos, os excedentes serviram de comprovação experimental para os modelos gerados numericamente. A Fig. 1 ilustra geometricamente

os pontos para a obtenção dos modelos citados e os demais pontos utilizados, destacados em preto (Babisk, 2015).

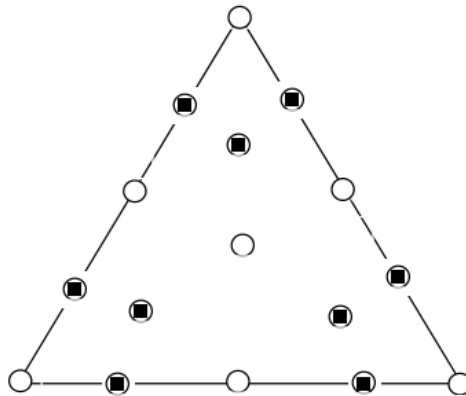


Fig. 1: Pontos analisados [3].

O sistema de misturas e respostas é representado matricialmente na forma da Eq. 1:

$$\hat{y} = Xb \quad (1)$$

onde \hat{y} e b são as matrizes contendo respectivamente, os valores previstos pelo modelo e as estimativas dos parâmetros. X representa a matriz de composição das misturas.

Foi utilizado o software Statistica para a geração de gráficos estatísticos e superfícies de respostas dos modelos matemáticos, o módulo do software utilizado foi "experimental design", com a opção "mixture design triangular surfaces", adequado para misturas ternárias e geração de superfícies de respostas.

Para testar a eficiência dos modelos alguns testes estatísticos foram empregados, na filosofia de planejamento e otimização de experimentos de Barros Neto (1995) (Barros Neto *et al.*, 2003).

Para confecção dos corpos de prova, as massas das misturas preparadas foram umedecidas com 8% de água e conformadas por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, em uma pressão de compactação de 20MPa em matriz retangular de aço (120 x 30 x 12mm), posteriormente secos em estufa a 110°C por 24 horas e queimados à 950°C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min, até atingir a temperatura de patamar, mantida por 120min. O resfriamento foi realizado por convecção natural, desligando-se o forno.

Os ensaios de absorção e de densidade aparente à seco foram realizados de acordo com a norma ASTM C373-72. Para a absorção de água os corpos de prova foram pesados, e em seguida colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida retirou-se a água superficial de cada peça, registrando-se a massa (ASTM, 1977).

Para a determinação da densidade aparente à seco das peças foi utilizado o método dimensional, foram realizadas medições do comprimento, largura e altura dos corpos de prova com auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução de 0,01mm) e as massas foram determinadas por meio de uma balança digital Shimadzu modelo S3000 (resolução de 0,01g).

A retração linear das peças foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução de 0,01mm), medindo o comprimento do corpo de prova após conformação e secagem e após a queima.

3. Resultados e discussão

A Tab. 1 lista as nomenclaturas usadas para misturas de três componentes. Consideram-se ainda os pontos excedentes, que foram confeccionados para o teste dos modelos e, sendo assim, excedem os pontos necessários para a elaboração dos mesmos.

Tab. 1: Nomenclatura utilizada.

Misturas - Pontos experimentais	Matriz de composição das misturas - X			Componentes originais		
	x ₁	x ₂	x ₃	Argila amarela	Argila verde	Lama vermelha
x ₁	1	0	0	100	0	0
x ₂	0	1	0	0	100	0
x ₃	0	0	1	0	0	100
x ₁₂	1/2	1/2	0	50	50	0
x ₂₃	0	1/2	1/2	0	50	50
x ₁₃	1/2	0	1/2	50	0	50
x ₁₁₁₂	3/4	1/4	0	75	25	0
x ₁₂₂₂	1/4	3/4	0	25	75	0
x ₂₂₂₃	0	3/4	1/4	0	75	25
x ₂₃₃₃	0	1/4	3/4	0	25	75
x ₁₃₃₃	1/4	0	3/4	25	0	75
x ₁₁₁₃	3/4	0	1/4	75	0	25
x ₁₁₂₃	2/3	1/6	1/6	66	17	17
x ₁₂₂₃	1/6	2/3	1/6	17	66	17
x ₁₂₃₃	1/6	1/6	2/3	17	17	66
x ₁₂₃	1/3	1/3	1/3	33	33	33

A Fig. 2 apresenta os valores médios e desvios padrão obtidos para a densidade relativa a seco dos corpos de prova produzidos com as matérias-primas. A densidade depende grandemente da distribuição granulométrica e forma dos grãos, portanto, da composição mineral da matéria-prima. Quanto mais denso o corpo de prova, melhor "empacotado" está, pois mais próximos ficam seus grãos e tendencialmente, menos espaços vazios possui. Na produção de cerâmica isso é benéfico já que o aumento da área de contato entre as partículas favorece a sinterização. Pode-se observar que a argila verde, 2, apresenta maior grau de empacotamento, indicado pelo maior valor de densidade apresentado. Isto ocorre devido à granulometria mais grosseira da argila verde em comparação com a argila amarela, 1, e lama vermelha, 3. A quantidade de quartzo presente na argila verde, com seu tamanho de partícula maior que a caulinita, por exemplo, contribuiu para otimizar o empacotamento das partículas (Babisk, 2015).

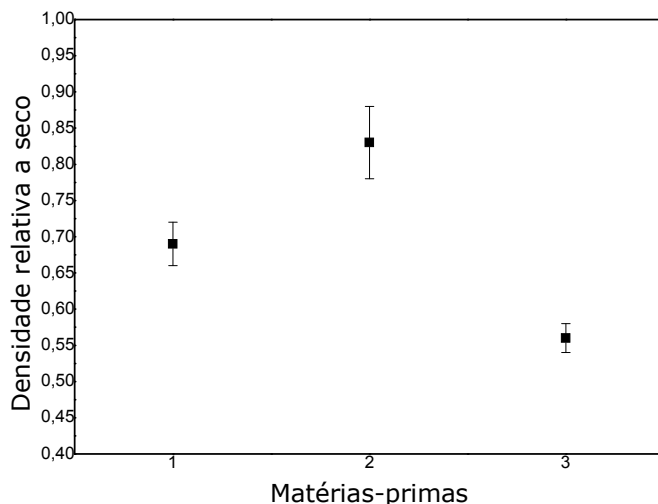


Fig. 2: Densidade relativa a seco dos corpos de prova confeccionados com as matérias-primas.

A Tab. 2 apresenta os valores médios e os desvios padrão de observações em triplicata obtidas nos ensaios, para a absorção de água e a retração linear de queima das composições estudadas. De um modo geral, os valores de absorção de água das misturas variam diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. A lama vermelha (x_3) e misturas contendo maiores percentuais da mesma (x_{2333} , x_{1333} e x_{1233}), apresentam os maiores valores de absorção de água. Foi obtido para argila verde (x_2) o menor valor de absorção, bem como as misturas com maiores percentuais dessa argila (x_{12} , x_{1222} , x_{2223} e x_{1223}), também apresentaram menores valores em relação às demais, os quais atendem a limites estabelecidos pelas normas NBR 15270-1 (2005), para blocos de vedação, que indica que este índice não deve ser superior a 22%, e NBR 15310 (2009), para telhas cerâmicas, na qual o limite máximo admissível de absorção é de 20% (ASTM, 2005; ASTM, 2009).

De um modo geral os valores da retração linear de queima das misturas variam diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. Foi obtido para argila verde e as misturas com seus maiores percentuais, o menor valor de retração. A argila amarela e a lama vermelha, bem como as misturas que possuem somente as duas matérias-primas em suas composições (x_{13} , x_{1333} , x_{1113}) apresentam maiores valores de retração.

Estes resultados estão associados ao melhor empacotamento das partículas, maior teor de óxidos fundentes (em relação a argila amarela) e menor perda ao fogo da argila verde em relação as outras matérias-primas, e, para o caso da menor retração, a argila verde possui maior quantidade de quartzo livre, que continuam inertes durante a queima na temperatura analisada (Babisk *et al.*, 2014; Babisk *et al.*, 2015).

Tab. 2: Absorção de água e retração linear de queima das composições.

Misturas	Absorção de água (%)	Retração linear de queima (%)
x_1	24,02 ±0,11	2,00 ±0,04
x_2	13,90 ±0,11	0,60 ±0,04
x_3	29,32 ±0,39	2,23 ±0,05
x_{12}	18,84 ±0,56	1,08 ±0,04
x_{23}	22,73 ±0,20	2,14 ±0,07

X ₁₃	25,02 ±0,28	3,41 ±0,09
X ₁₁₁₂	21,14 ±0,43	1,49 ±0,03
X ₁₂₂₂	17,48 ±1,53	0,66 ±0,02
X ₂₂₂₃	18,42 ±0,30	0,94 ±0,11
X ₂₃₃₃	28,70 ±0,32	2,11 ±0,02
X ₁₃₃₃	29,35 ±0,09	2,30 ±0,15
X ₁₁₁₃	23,83 ±0,22	2,88 ±0,12
X ₁₁₂₃	23,29 ±0,44	2,04 ±0,09
X ₁₂₂₃	20,48 ±1,14	0,87 ±0,07
X ₁₂₃₃	29,84 ±0,45	2,19 ±0,09
X ₁₂₃	23,35 ±0,07	2,39 ±0,27

Expandindo-se as matrizes representadas na Eq. 1 têm-se as equações dos modelos com seus respectivos parâmetros b calculados. Seguem-se os três modelos matemáticos gerados por meio do planejamento experimental, assim como um comparativo entre a eficiência dos modelos e análise estatística e teste de Fisher para o modelo que apresentou melhor ajuste.

Modelo linear

$$\hat{y} = 23,04x_1 + 15,16x_2 + 31,12x_3 \quad (2)$$

Modelo quadrático

$$\hat{y} = 23,03x_1 + 13,69x_2 + 30,68x_3 + 4,79x_1x_2 + 7,72x_2x_3 - 2,06x_1x_3 \quad (3)$$

Modelo cúbico especial

$$\hat{y} = 23,26x_1 + 13,92x_2 + 30,91x_3 + 2,15x_1x_2 + 5,1x_2x_3 - 4,7x_1x_3 + 43,31x_1x_2x_3 \quad (4)$$

A Tab. 3 mostra o resultado de dezesseis respostas obtidas para os respectivos modelos (\hat{y}) e os dezesseis valores médios de observações em triplicata, obtidas nos ensaios (\bar{y}).

Tab. 3: Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}).

Misturas	\bar{y} Observado	\hat{y} Linear	\hat{y} Quadrático	\hat{y} Cúbico especial
x ₁	24,02	23,04	23,03	23,26
x ₂	13,90	15,16	13,69	13,92
x ₃	29,32	31,12	30,68	30,91
x ₁₂	18,84	19,10	30,34	19,13
x ₂₃	22,73	23,14	24,12	23,69
x ₁₃	25,02	27,08	26,34	25,91

X ₁₁₁₂	21,14	21,07	29,68	21,33
X ₁₂₂₂	17,48	17,13	25,01	16,66
X ₂₂₂₃	18,42	19,15	19,39	19,12
X ₂₃₃₃	28,70	27,13	27,88	27,62
X ₁₃₃₃	29,35	29,10	28,38	27,62
X ₁₁₁₃	23,83	25,06	24,56	24,29
X ₁₁₂₃	23,29	23,07	28,06	23,64
X ₁₂₂₃	20,48	19,13	24,20	19,78
X ₁₂₃₃	29,84	27,11	28,53	27,71
X ₁₂₃	23,35	23,11	28,42	24,58
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	Σe	11,47	34,43	8,16
Média dos resíduos	Ē	0,88	3,44	0,91

Considerando a diferença evidente entre os resultados obtidos pelo modelo linear (\hat{y}) e os resultados obtidos experimentalmente (\bar{y}), foi feita uma análise de variância (ANOVA). A Tab. 4 apresenta os resultados obtidos para o modelo cúbico especial.

Tab. 4: ANOVA do modelo cúbico especial.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	933,89	6	155,65
Resíduos	57,14	41	1,39
Falta de Ajuste	46,98	9	5,22
Erro Puro	10,16	32	0,32
Total	991,03	47	21,09
Variação explicada: $R^2 = 94,23\%$			
Máxima de variação explicável: 93,39%			

O coeficiente R^2 representa o ajuste do modelo aos resultados reais, que é a razão entre as somas quadráticas devido à regressão e a soma quadrática total. A percentagem é de 94,23%, esse valor, entretanto, não é comparado a 100%, por causa da contribuição devido ao erro puro. Desse modo, como a percentagem da máxima variação explicável é igual a 93,39%, pode-se concluir que a % máxima explicada pela regressão é alta.

Comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com as análises de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que o modelo cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais (Babisk, 2015).

Verificando-se que a equação de regressão gerada pelo modelo possui um bom ajuste, aplica-se então o Critério de Fisher (teste F). As médias quadráticas podem ser usadas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que:

$$MQ_R/MQ_T > 5. F_{6,41} \rightarrow 111,68 > 11,68 \quad (5)$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste F , indica uma regressão significativa, quanto maior a razão das médias, maior a evidência estatística da regressão com os resultados obtidos

As matérias-primas, argila amarela, argila verde e lama vermelha, representadas nos vértices do triângulo da superfície de resposta da Fig. 3 correspondem às proporções máximas de 100%, respectivamente em massa.

Na superfície do triângulo estão distribuídas as faixas de absorção de água correspondentes aos valores indicados pelas cores na coluna à esquerda. Dentro dessa região pode-se inferir o valor de absorção de água para quaisquer misturas em pontos que se queira, as curvas de iso-resposta delimitam faixas onde a absorção de água apresenta o mesmo comportamento.

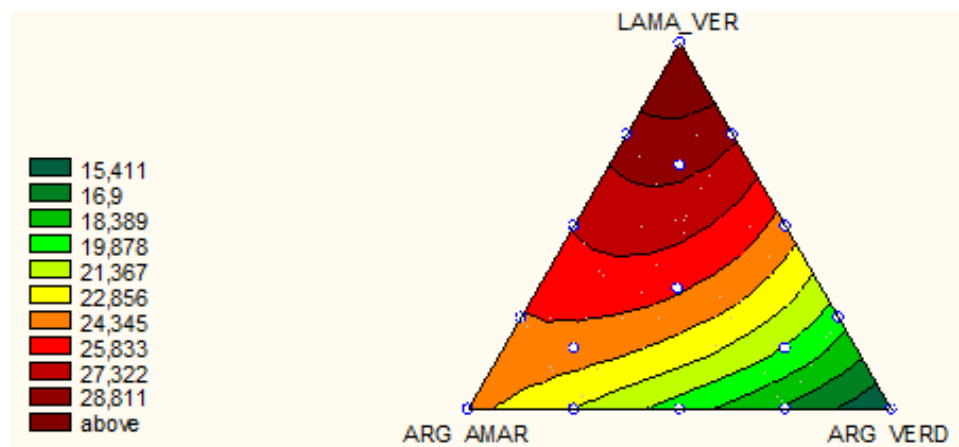


Fig. 3: Superfície de resposta em curvas de nível do modelo cúbico especial.

4. Conclusões

Os valores de absorção de água das misturas variaram diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas, foram obtidos para argila verde e suas misturas os menores valores de absorção de água, bem como menores valores de retração linear de queima e maior densidade relativa a seco.

A utilização do planejamento experimental em rede simplex mostrou-se uma ferramenta viável para avaliar a absorção de água de cerâmica incorporada com lama vermelha. Os resultados obtidos no planejamento de misturas mostram que para as três regiões experimentais propostas, o modelo cúbico especial foi o que mais se ajustou aos resultados reais, e que este é estatisticamente o melhor modelo matemático.

Utilizando a superfície de resposta gerada no planejamento experimental, pode-se determinar faixas de misturas contínuas para um mesmo valor de absorção de água, aumentando assim todas as possíveis faixas de proporção das matérias-primas, reduzindo o custo e a extração de argilas mantendo o mesmo desempenho, principalmente aumentando a adição de lama vermelha, dando assim uma destinação ambientalmente correta para esse resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas.

5. Referências

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15270-1. Componentes cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação - Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15310. Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

Alexandre, J.. Análise de matéria-prima e composições de massa utilizada em cerâmicas vermelhas. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2000.

ASTM - American society for testing and materials. Water Absorptin, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C373-72, USA, 1977.

Babisk, M.P.; Altoé, T.P.; Lopes, H.J.O.; Prado, U.S.; Gadioli, M.C.B.; Almeida, L. L.P.; Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F.. Characterization of a Red Mud and a Clay Body for Ceramic Fabrication. Mater. Sci. Forum, 798-799 (2014) 514-519.

Babisk, M.P.. Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2015.

Babisk, M.P.; Ribeiro, A.P.; Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F.. Development of Ceramics Based on Clays from Different Regions in the State of Rio de Janeiro, Brazil. Mater. Sci. Forum, 805 (2015) 530-535.

Barros Neto, B.; Spacino, I. S.; Bruns, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na indústria, 2^a Ed., Editora da Unicamp, Campinas, SP (2003).

Brunori, C.; Cremisini, C.; Massanisso, P.; Pinto, V.; Torricelli, L.. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, Journal of Hazardous Materials, v. 117, n.1, pp. 55-63, 2005.

Cornell, J. A. Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixtures data, 2nd Ed. (1990).

Prado, U. S.; Martinelli, J. R.; Sene, F. F.; Bressiani, J. C.. Obtenção de vidros e vitrocerâmicas utilizando lama vermelha gerada na produção do alumínio. In: 50^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 2006.

Ribeiro, D.V.; Labrincha, J.A.; Morelli, M.R.. Análise da difusão de cloretos no concreto contendo lama vermelha. IBRACON Structures and Materials Journal . vol. 5, nº 2, p 137-152, 2012.