

UTILIZAÇÃO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NO ESTUDO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DE CERÂMICA INCORPORADA COM LAMA VERMELHA *

Michelle Pereira Babisk¹
Igor Pereira Burock²
Larissa da Silva Ribeiro¹
Ulisses Soares do Prado³
Alexandre Vianna Bahiense¹
Fabio Da Costa Garcia Filho⁴
Sergio Neves Monteiro⁴
Carlos Mauricio Fontes Vieira¹

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. 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: Cerâmicas argilosas; Lama vermelha; Resíduo; Planejamento Experimental.

USE OF EXPERIMENTAL PLANNING IN THE STUDY OF WATER ABSORPTION IN CERAMICS PROCESSED WITH RED MUD

Abstract

During the alumina processing, in the Bayer process, an insoluble residue called red mud is generated. An incorporation of industrial waste into ceramics, and also seeking an environmentally correct destination for the waste that they pollute. This work aimed to use experimental planning to study the water absorption in ceramic incorporated with red mud. Experimental dots were used, whose contents of the materials used ranged from 0 to 100%, and as formulations burned at 950 ° C. Green clay and as mixtures with higher percentages of the same company presented lower values of water absorption and linear retraction of burning . The mathematical model that best fit the special cubic. The results obtained in the planning of mixtures show that for the three experimental regions proposed, the special cubic model was the one that most adjusted to the real results, and this is esthetically the best mathematical model developed to evaluate the water absorption.

Keywords: Clay ceramics; Red mud; waste; Experimental Planning.

¹ Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

² Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória, ES, Brasil.

³ Lining – Repr. Consult. & Projetos Ltda, São Roque, SP, Brasil.

⁴ Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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. Além da sílica, a lama vermelha apresenta elevados teores de ferro, sódio, cálcio e outros elementos que podem agregar características importantes aos produtos cerâmicos. 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, podendo assim minimizar impactos ao meio ambiente. 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 [1, 2].

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 20 mesh (0,84 mm).

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 Figura 1 ilustra geometricamente os pontos para a obtenção dos modelos citados e os demais pontos utilizados, destacados em preto [3].

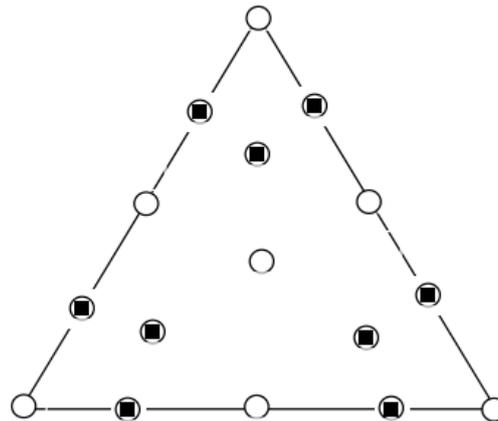


Figura 1. Pontos Analisados [3]

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

$$\hat{y} = Xb \quad \text{Equação 1}$$

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) [4].

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 20 MPa 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.

O ensaio de absorção de foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72. 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 [5].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 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.

Tabela 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 Tabela 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 (x₃) e misturas contendo maiores percentuais da mesma (x₂₃₃₃, x₁₃₃₃ e x₁₂₃₃), apresentam os maiores valores de absorção de água. Foi obtido para argila verde (x₂) o menor valor de absorção, bem como as misturas com maiores percentuais dessa argila (x₁₂, x₁₂₂₂, x₂₂₂₃ e x₁₂₂₃), 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% [6, 7].

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 (x₁₃, x₁₃₃₃, x₁₁₁₃) 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 possuir maior quantidade de quartzo livre, que continuam inertes durante a queima na temperatura analisada [8, 9].

Tabela 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 equação 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

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

Modelo quadrático

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

Modelo cúbico especial

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

Tabela 3. 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: R² = 94,23%			
Máxima de variação explicável: 93,39%			

O coeficiente R² 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.

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:

$$MQR/MQr > 5. F_{6,41} \rightarrow 111,68 > 11,68 \quad \text{Equação 5}$$

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.

Tabela 4. 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

X1113	23,83	25,06	24,56	24,29
X1123	23,29	23,07	28,06	23,64
X1223	20,48	19,13	24,20	19,78
X1233	29,84	27,11	28,53	27,71
X123	23,35	23,11	28,42	24,58
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	11,47	34,43	8,16
Média dos resíduos	\bar{E}	0,88	3,44	0,91

Comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que o modelo cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais. As matérias-primas, argila amarela, argila verde e lama vermelha, representadas nos vértices do triângulo da superfície de resposta da Figura 2 correspondem às proporções máximas de 100%, respectivamente em massa. A análise da superfície de resposta comprova que para um mesmo resultado esperado existem inúmeros traços possíveis com mesmo comportamento, ou seja, as curvas de iso-resposta delimitam faixas onde a absorção de água apresenta o mesmo comportamento. A superfície de resposta gerada pelo modelo cúbico especial e os pontos de ensaios são representados na Figura 2. 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.

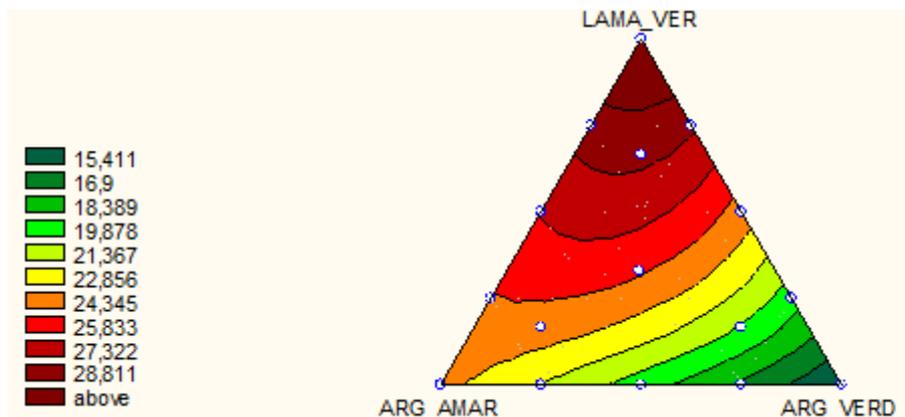


Figura 2. Superfície de resposta em curvas de nível do modelo cúbico especial

4 CONCLUSÃO

- 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.
- A utilização do planejamento experimental em rede simplex mostrou-se uma ferramenta viável para avaliar a absorção de água de ceramic incorporada com resíduo. 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 uma destinação ambientalmente correta para esse resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências brasileiras: CNPq, FAPERJ e CAPES para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 J. Alexandre. 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.
- 2 J. A. Cornell, Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixtures data, 2nd Ed. (1990).
- 3 M.P. Babisk. 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.
- 4 B. Barros Neto, I. S. Spacino, R. E. Bruns, Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na indústria, 2ª Ed., Editora da Unicamp, Campinas, SP (2003).
- 5 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.
- 6 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.
- 7 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15310. Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- 8 M.P. Babisk, A.P. Ribeiro, S.N. Monteiro, C.M.F.Vieira. Development of Ceramics Based on Clays from Different Regions in the State of Rio de Janeiro, Brazil. Mater. Sci. Forum, 805 (2015) 530-535.
- 9 M.P. Babisk, T.P. Altoé, H.J.O. Lopes, U.S. Prado, M.C.B. Gadioli, L. L.P. Almeida, S.N. Monteiro, C.M.F.Vieira. Characterization of a Red Mud and a Clay Body for Ceramic Fabrication. Mater. Sci. Forum, 798-799 (2014) 514-519.