

AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO EM FORMULAÇÕES DE CERÂMICAS ARGILOSAS

Ferreira, A. J. R¹; Fagury Neto, E¹; Costa, D. S¹; Rabelo, A. A¹.

1- Universidade Federal do Pará - Campus Universitário de Marabá, Faculdade de Engenharia de Materiais, CEP: 68505-080 - Marabá – Pará – Brasil. (94) 2101-5900

abelferreira@ufpa.br

RESUMO

Este Trabalho visou utilizar o planejamento estatístico de experimentos para o estudo de formulações cerâmicas a partir de misturas de argila, caulim e escória de siderurgia da região de Marabá-Pará. Neste cenário experimental, foi aplicada a metodologia de planejamento fatorial completo, para avaliar as potencialidades do uso da argila da região com percentuais em massa de 10% a 30% de caulim e escória para a produção de cerâmicas argilosas. Corpos-de-prova foram confeccionados por prensagem uniaxial, calcinados e sinterizados a 1100 °C e 1200 °C. Após a sinterização, foi utilizado o estudo do sistema ternário (argila, caulim e escória), combinadas as variáveis de resposta do processo de avaliação experimental. Esses resultados mostram que o uso controlado de escória em massas argilosas, para fabricação de produtos cerâmicos, é tecnicamente viável, demonstrando também uma alternativa sustentável e ambiental, com a possibilidade de utilização dos rejeitos gerados pelas indústrias, para uso como matérias-primas alternativas.

Palavras-chave: Planejamento fatorial, cerâmica, argila, caulim, escória.

INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais e siderúrgicos têm despertado grande interesse e importância no cenário ambiental, na indústria, na siderurgia e na comunidade acadêmica, uma vez que são gerados por vários tipos de processos produtivos,

resultando em enormes quantidades no Brasil e no mundo¹. Isto tem motivado a busca de soluções que sejam tecnologicamente viáveis e capazes de, ao mesmo tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente e minimizar os custos decorrentes desta atividade. Estima-se que na região de Marabá-Pará sejam gerados como subproduto, aproximadamente 450 mil toneladas anuais de escória de alto forno, que resulta da combinação de minerais da ganga do minério de ferro, cinzas do coque (carvão) e do calcário dolomítico, utilizado como fundente (250 kg de escória/t de ferro gusa). Segundo a NBR 10.004/2004 (Resíduos Sólidos – Classificação), a escória é um resíduo que varia entre classe II (resíduo não inerte), por apresentar concentrações de alumínio superiores aos limites máximos pela legislação à classe III (resíduo inerte)², sendo que grande parte desta escória é armazenada inadequadamente em bota foras, pátios e canteiros a céu aberto. As indústrias de cerâmica representam grande potencial para incorporação de desses resíduos. Algumas razões para isto são: enorme volume de produção, envolvendo grande volume de matérias primas; longa vida útil destes produtos; capacidade de encapsulamento dos resíduos incorporados, inertizando resíduos não poluentes; tolerância que possuem os produtos de cerâmica, e seu processamento, a variações de composição de suas matérias-primas. Isto viabiliza a incorporação de quantidades razoáveis de escória à composição das massas empregadas na fabricação de produtos cerâmicos. O outro componente que enriquece este trabalho é o caulim in natura, que é formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita (diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita e tuesita) e haloisita. Além disso, esse caulim contém outras substâncias sob a forma de impurezas, do tipo óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo, que influenciam diretamente nas suas propriedades de alvura e abrasão³. Neste trabalho foi feito um planejamento estatístico de experimentos que tem como base na avaliação de algumas propriedades tecnológicas de corpos de provas de cerâmica argilosa, dando ênfase a possibilidade de reciclagem deste abundante resíduo provenientes da indústria siderúrgica como uma matéria-prima alternativa para fabricação de produtos de cerâmica. É importante destacar que a absorção de água e resistência mecânica são propriedades de grande interesse práticas usadas para classificar os produtos de cerâmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados foram argila caulínica da região de Marabá-PA, caulim in natura (fornecido pela empresa Imerys S.A.) e escória (fornecida pela empresa Maragusa S.A.). Foram fabricados 120 corpos de provas, de acordo com os procedimentos descritos. A argila selecionada para o trabalho foi processada por moagem e peneiramento de forma a apresentar a granulometria adequada à peneira de 100 mesh Tyler (140 μm). A escória foi moída em moinho de bolas e em seguida foi seca a 110 $^{\circ}\text{C}$ e peneirada em malha de abertura 140 μm . Logo após, a argila, o caulim e a escória foram pesadas e separadas em quantidades pré-estabelecidas para as formulações I e II, (Tabela 1).

Tabela 1. Formulações propostas.

FORMULAÇÕES	ARGILA (%)	ESCÓRIA(%)	CAULIM(%)
FI	60	10	30
FII	60	30	10

Os corpos-de-prova foram prensados em uma matriz de aço de dimensões 6 cm x 2cm. A sinterização ocorreu nas temperaturas de 1100 $^{\circ}$ e 1200 $^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. As matérias-primas foram caracterizadas quimicamente por fluorescência de raios-X. Os produtos foram caracterizados tecnologicamente e avaliados por planejamento fatorial completo 2² gerando 12 experimentos (2 réplicas). Considerando os parâmetros, verificou-se que as principais variáveis de entrada (fatores) que podem apresentar alguma influência nas propriedades do material cerâmico acabado são: proporção de escória e temperatura de sinterização.

As variáveis de resposta analisadas foram a tensão de ruptura à flexão (TRF) e a absorção de água (AA), sobre as quais foram avaliadas as influências isoladas e/ou combinadas dos fatores que mostraram significância estatística para estas respostas. Para verificar estas influências foi utilizado um Projeto Fatorial Completo em dois níveis. O nível de significância (α) utilizado foi de 0,05. Na Tabela 2 estão apresentadas as variáveis de entrada codificadas, e seus respectivos níveis utilizados no Projeto Fatorial Completo.

Tabela 2. Variáveis de entrada e seus respectivos níveis.

Variáveis	Níveis	
	- 1	+ 1
X ₁ – Proporção de escória (%)	10	30
X ₂ – Temperatura de sinterização (°C)	1100	1200

Os experimentos foram sorteados (aleatorizados) com o objetivo de minimizar os erros experimentais. O efeito de interação de três fatores não foram analisados neste trabalho, pois raramente a interação de mais de dois fatores é estatisticamente significativa para a resposta³. Analisou-se os resultados obtidos a partir da matriz de experimentos, com o auxílio do aplicativo Minitab 16.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química das matérias-primas está mostrada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química das matérias-primas

Conc. (%)	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₂	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	P.F.*
Argila	20,17	5,96	1,62	-	0,53	-	0,34	0,13	61,64	0,84	0,04	8,73
Caulim	34,92	0,54	0,06	-	-	-	-	-	51,54	0,37	-	12,6
Escória	16,55	1,97	0,47	32,45	1,08	1,08	0,97	0,11	36,18	1,00	-	9,04

*P.F.- perda ao fogo

A argila apresenta maior teor de sílica que o caulim devido ao alto teor de quartzo livre, além de ferro e alumínio em suas formas de óxidos. O caulim apresentou um alto teor de sílica e alumina, característicos do mineral caulinita, que é encontrado em maior quantidade; o restante da sílica está relacionada ao quartzo, e os demais elementos são impurezas. A escória apresentou uma predominância de óxido de cálcio, sílica e alumina, característicos deste material.

Os resultados obtidos para o projeto fatorial completo estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados envolvendo as variáveis de resposta nas corridas.

Formulações e Réplicas	Escória (%)	Temperatura (°C)	Absorção de água (%)	Tensão de ruptura à flexão (MPa)
1 FI	10	1100	13,63	39,09
2 FII	30	1100	13,33	71,78
3 FI	10	1200	9,23	50,34
4 FII	30	1200	1,49	99,84
5 FI	10	1100	13,74	48,65
6 FII	30	1100	12,68	78,15
7 FI	10	1200	6,76	34,31
8 FII	30	1200	2,05	84,65
9 FI	10	1100	13,53	27,84
10 FII	30	1100	14,07	85,21
11 FI	10	1200	12,4	43,31
12 FII	30	1200	0,73	113,62

Os efeitos estimados e seus respectivos erros podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5. Estimativa dos efeitos para a variável de resposta AA.

Efeitos	Valores Estimados	Erro
Efeitos principais:		
Proporção de escória (X_1)	-4,16	$\pm 0,86$
Temperatura de sinterização (X_2)	-8,05	$\pm 0,86$
Interações de 2 fatores:		
X_1X_2	-3,88	$\pm 0,86$
Grande Média	9,47	$\pm 0,43$

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, observa-se que, a priori, todas as variáveis de entrada possuem significância estatística para a resposta AA, uma vez que os valores numéricos dos efeitos são maiores do que o erro.

Analisando-se ainda a Tabela 05, percebe-se que a variável de entrada temperatura de sinterização (X_2) foi a mais influente na resposta AA, seguido da variável proporção de escória (X_1). Sendo que, uma mudança na variável X_2 do nível mais baixo (-1) para o mais alto (+1), resulta num decaimento de, aproximadamente, 8,0% na absorção de água (AA) desta peça cerâmica. E ainda, uma mudança na variável X_1 do nível mais baixo para o mais alto, ocasiona uma diminuição média de 4,0% (aproximadamente) na absorção de água. Observa-se também que houve efeito de interações binárias entre as variáveis de entrada.

A análise de variância (ANOVA) mostrada na Tabela 6 é uma avaliação mais precisa da significância dos efeitos das variáveis de entrada na resposta AA. Nesta Tabela, as estatísticas F (Fisher) e P (Probabilidade) são as ferramentas utilizadas na análise dos efeitos.

Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta AA.

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste (F)	Probabilidade (P)
X_1	51,83	1	51,83	23,22	0,0013
X_2	194,57	1	194,57	87,18	0,0000
X_1X_2	45,24	1	45,24	20,27	0,0019
Erro total	17,85	8	2,23	-	-

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6, pode-se confirmar que as duas variáveis de entrada (X_1 e X_2) e a interação apresentam baixas probabilidades de estarem dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta). Isto é evidenciado pela ordem de grandeza dos valores numéricos da coluna de probabilidade (P).

A Figura 1 relaciona a absorção de água em função do teor de escória na formulação argilosa sob a temperatura de 1100 a 1200°C.

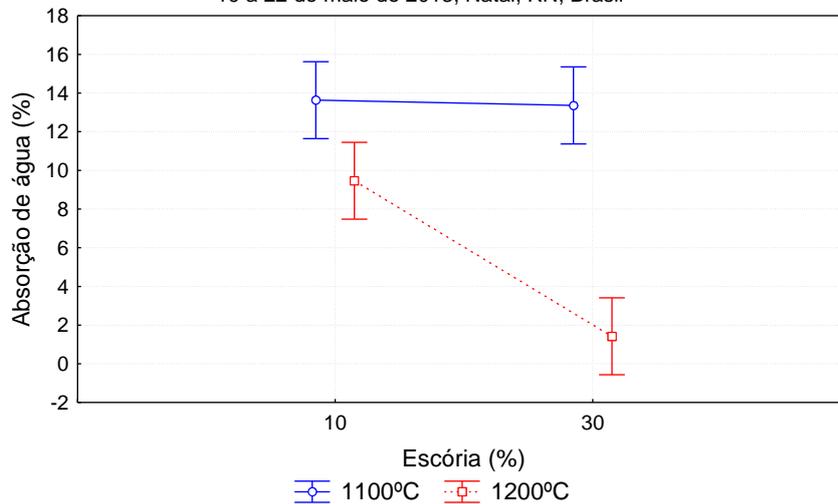


Figura 1. Relação da AA com o teor de escória e temperatura de sinterização.

A Figura 1 confirma a influência da temperatura de sinterização e, em menor intensidade, do teor de escória na propriedade de AA. Teores da ordem de 30% de escória incorporada na cerâmica diminuem significativamente a absorção de água devido ao preenchimento da porosidade aberta do corpo cerâmico. Este fato é intensificado na temperatura de 1200°C.

A Figura 2 mostra a superfície de resposta para AA em função da temperatura e do teor de escória.

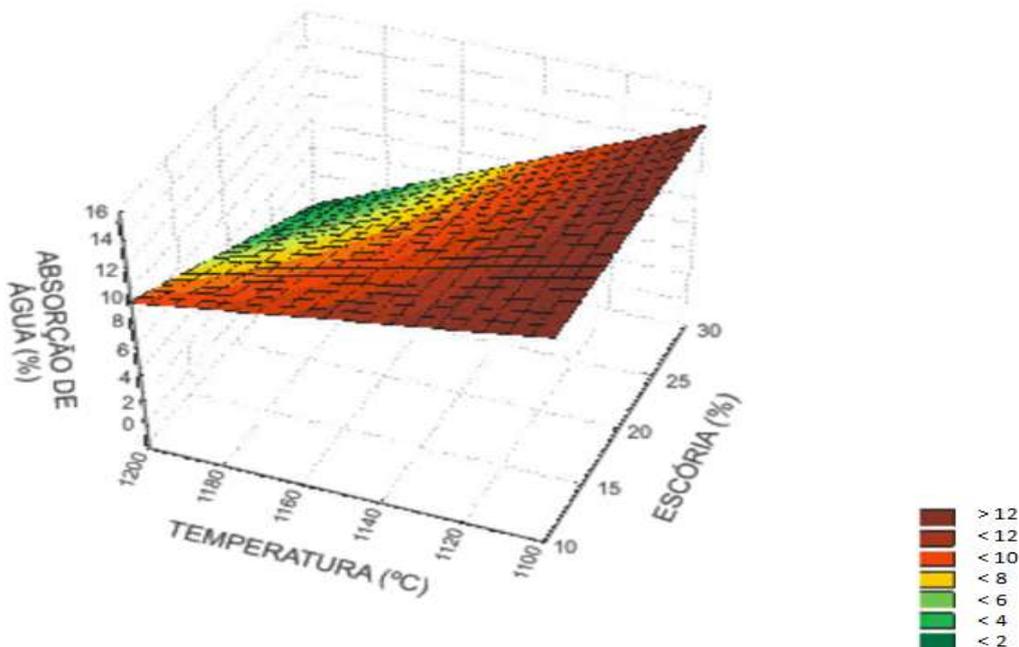


Figura 2. Superfície de resposta para AA em função do teor de escória e temperatura de sinterização.

Analisando-se o gráfico da Figura 2 confirma-se a diminuição expressiva da absorção de água em função da temperatura de sinterização quando há um aumento na proporção de escória. Isto ocorre porque a absorção de água está diretamente ligada à densidade e porosidade aparente. Tal resultado evidencia a adição da escória em formulações de cerâmicas argilosas, uma vez que este componente age como fundente na massa, fechando os poros responsáveis pela absorção de água da peça.

Os efeitos estimados e seus respectivos erros para a variável TRF podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7. Estimativa dos efeitos para a variável de resposta TRF.

Efeitos	Valores Estimados	Erro
Efeitos principais:		
Proporção de escória (X_1)	48,28	$\pm 5,97$
Temperatura de sinterização (X_2)	12,55	$\pm 5,97$
Interações de 2 fatores:		
X_1X_2	8,43	$\pm 5,97$
Grande Média	64,73	$\pm 2,98$

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, observa-se que, a priori, todas as variáveis de entrada possuem significância estatística para a resposta AA, uma vez que os valores numéricos dos efeitos são maiores do que o erro.

Analisando-se ainda a Tabela 7, percebe-se que a variável de entrada proporção de escória (X_2) foi a mais influente na resposta TRF, seguido da variável temperatura de sinterização (X_1). Entretanto, tais efeitos não podem ser interpretados somente com relação ao erro padrão, já que o mesmo é calculado com apenas 3 graus de liberdade, havendo, portanto, a necessidade de análises posteriores em função de outros parâmetros estatísticos.

A análise de variância (ANOVA) mostrada na Tabela 8 é uma avaliação mais precisa da significância dos efeitos das variáveis de entrada na resposta TRF.

Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta TRF.

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste (F)	Probabilidade (P)
X_1	6994,32	1	6994,32	65,34	0,0000
X_2	473,13	1	473,13	4,42	0,0686
X_1X_2	213,28	1	213,28	1,99	0,1957
Erro total	856,35	8	107,04	-	-

A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se que somente a variável de entrada X_1 é a que apresenta menor probabilidade de estar dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta), quando comparadas às outras variáveis. Isto é evidenciado pela ordem de grandeza dos valores numéricos da coluna de probabilidade (P). Nesta variável, o teste de hipótese nula é rejeitado, pois o valor estimado para o teste (P) é menor que 0,05, ou seja, existe uma probabilidade maior que 95% desta variável estar na região de hipótese alternativa (efeitos estatisticamente significativos).

Já a variável X_2 (temperatura de sinterização) encontra-se abaixo do limite de rejeição do teste de hipótese nula. Portanto, esta variável não pode ser considerada influente na resposta TRF, sendo seu efeito considerado apenas ruído.

A Figura 3 representa o comportamento da resistência mecânica das peças sinterizadas nas duas temperaturas estudadas, em função da proporção de escória adicionada.

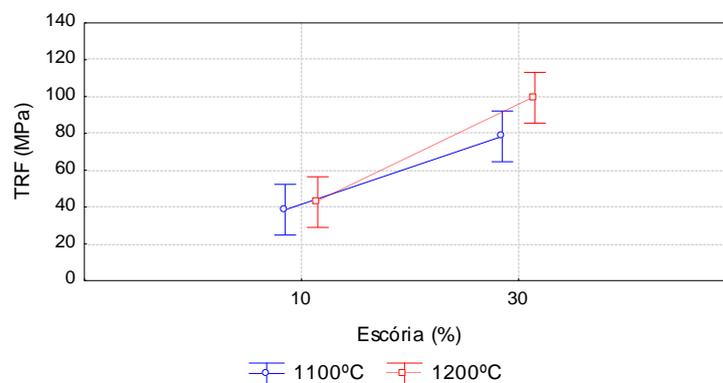


Figura 3. Relação da TRF com o teor de escória e temperatura de sinterização

Pela Figura 3, nota-se um aumento na TRF com o aumento da quantidade de escória. Já a temperatura de sinterização não causou mudança significativa na resistência da peça cerâmica. Este comportamento ratifica os resultados anteriores, que mostraram a relação do parâmetro estudado com essas variáveis.

A Figura 4 mostra a superfície de resposta para TRF em função da temperatura e da proporção de escória.

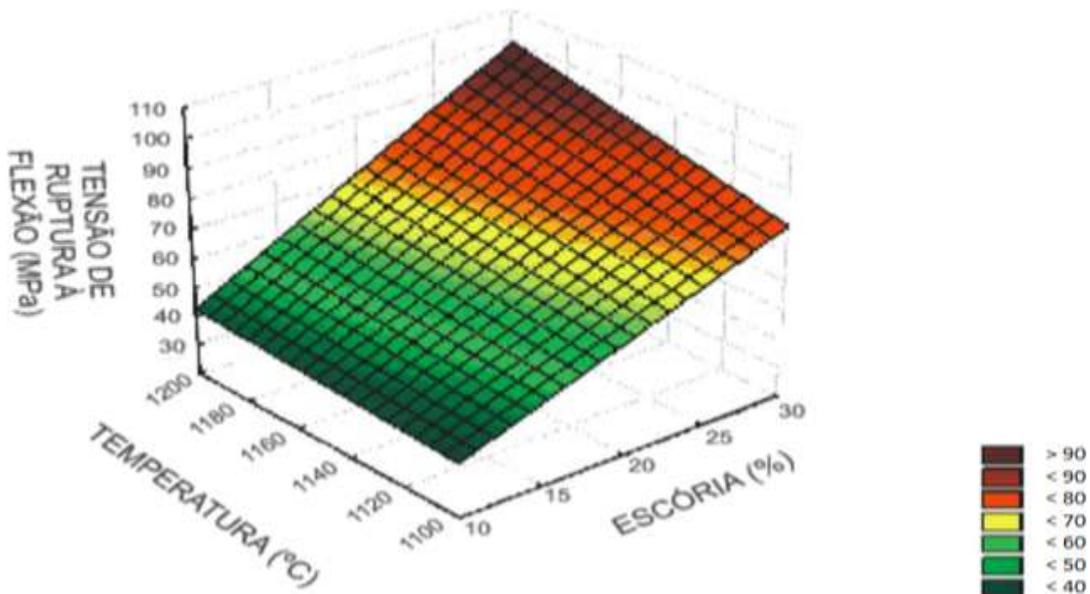


Figura 4. Superfície de resposta para TRF em função do teor de escória e temperatura de sinterização.

A Figura 4 confirma as análises anteriores para a variável TRF. Os valores ficaram acima do valor mínimo de referência de 40 MPa nas temperaturas de queima de 1100 °C, e 100 MPa para a temperatura de queima de 1200 °C.

CONCLUSÃO

O uso de planejamento estatístico de experimentos mostrou ser uma ferramenta importante na análise dos parâmetros de qualidade de produtos cerâmicos fabricados com a adição de escória de siderurgia. Através do estudo das superfícies de resposta foi possível verificar a dependência dos parâmetros avaliados: absorção de água e tensão de ruptura à flexão, das variáveis: temperatura e proporção de escória. Quanto maior o teor de escória e a temperatura de sinterização, menor foi o nível de absorção de água das peças. Já para a resistência das peças, somente a proporção de escória influenciou significativamente.

A resistência mecânica das peças, mesmo na menor temperatura de sinterização, viabiliza a utilização de escória para fabricação de diversos produtos de cerâmica argilosa.

BIBLIOGRAFIA

1. MENEZES, R.R., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., "O Estado da Arte Sobre o uso de Resíduos como matérias-primas Cerâmicas Alternativas", *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 6, n. 2, pp. 303-313, 2002.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 15310:2009. Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio.)
3. LUZ, A. B.; MDDEA, A.(2004). Purificação de caulim por floculação seletiva. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 15-18 de Junho/2004, Florianópolis-SC.
4. BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 2001, 401p.
5. MASON, R. L.; GUNST, R. L.; HESS, J. L. *Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science*. 2 ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003.
6. Albuquerque, F. R.; Santos, I. M. G.; Lima, S. J. G.; Cássia-Santos, M. R.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Martinelli, A. E. Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais. *Cerâmica*, v. 53, p. 300-308, 2007.

STATISTICAL EVALUATION OF THE USE OF BLAST FURNACE SLAG IN FORMULATIONS OF CLAY CERAMICS

ABSTRACT

This work aimed to use the statistical design of experiments for the study of ceramic formulations starting from clay, kaolin and slag. The methodology adopted in this case was the complete factorial design, in order to evaluate the potentialities of the use of

kaolinitic clays along with kaolin and slag (with content of 10% to 30% w/w) to produce clay ceramics. Specimens were made by uniaxial pressing, calcining and sintering between 1100 ° and 1200 °C. After sintering, the study of the ternary system was carried out (clay, kaolin and slag), combining the variables of response of the experimental evaluation process. Those results showed that the controlled incorporation of slag into ceramic formulations for production of ceramic bodies, was technically viable, also demonstrating a sustainable and environmental alternative, with the possibility of use of the tailings generated by the industries, for use as alternative raw materials.

Key Word: Factorial design, ceramics, clay, kaolin, slag.