

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO CERÂMICO COMO FONTE ALTERNATIVA MINERAL NA PRODUÇÃO DE FILTROS PARA FUNDIÇÃO DE METAIS

A.C. Carvalho ⁽¹⁾; H. Dal Bó Filho ⁽²⁾; F. Raupp-Pereira ⁽²⁾;
A.P. Novaes de Oliveira ⁽²⁾

⁽¹⁾ Mestrado em Engenharia de Processos (MEP)

Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE)

Campus Universitário - Zona Industrial, 89219-710 Joinville, SC, Brasil

anelisecristiana@yahoo.com.br

⁽²⁾ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

RESUMO

Este artigo reporta os resultados de um trabalho de pesquisa relacionado à valorização de resíduo sólido industrial (casca cerâmica) gerado no processo de fundição de precisão por cera perdida para a produção de filtros obtidos pelo método da réplica polimérica. Os resultados mostraram que o resíduo analisado tem um forte caráter refratário já que contém, majoritariamente, mulita e silicato de zircônio. As suspensões cerâmicas obtidas (otimizadas), contendo 87,5 % em massa (~26% em vol.) de resíduo, 12,5% de caulim e 1,5% de dispersante, apresentaram comportamento reológico adequado para a impregnação de esponjas poliméricas para a produção de filtros para fundição de metais. As esponjas poliméricas (9,8 ppi) impregnadas com a suspensão otimizada foram queimadas com sucesso a 1550°C/2h, tal que filtros bem reproduzidos e dimensionalmente estáveis e com paredes relativamente densas (92%), com 9,5 ppi, foram obtidos.

Palavras-chave: Casca cerâmica, valorização de resíduos, método da réplica polimérica, filtros cerâmicos.

INTRODUÇÃO

A valorização de resíduos industriais para a produção de novos materiais tem atraído grande interesse da sociedade e de cientistas em particular, ⁽¹⁾ já que os resíduos representam, em sua grande maioria, perda de matérias-primas caracterizadas por uma ineficiência produtiva. Muitos destes apresentam potencial de utilização e merecem investigação e estudo, ⁽²⁾ como é o caso da casca cerâmica proveniente do processo de microfusão por cera perdida (fundição de precisão) usado na produção de peças metálicas. Esta atividade industrial gera toneladas deste nobre material refratário, constituído mineralogicamente por mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e silicato de zircônio (ZrSiO_4). A função deste material como fonte alternativa mineral para um determinado processo térmico foi investigada com base no sistema ternário ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 (Z-S-A).

Em termos de composição química, o óxido dominante é a alumina (Al_2O_3) seguido pela sílica, óxido de zircônio (SiO_2 , ZrO_2) e, finalmente, por óxidos minoritários (álcalis e ferro). Apesar de, em condições normais de funcionamento industrial, o equilíbrio termodinâmico geralmente não ser alcançado, o diagrama de equilíbrio do sistema (Z-S-A) pode ser utilizado para prever a tendência das reações com adequação de composições e parâmetros de processamento. Dentre as aplicações que se pode vislumbrar para o desenvolvimento de produtos a partir deste resíduo, pode-se considerar as cerâmicas porosas ou celulares, em particular para a fabricação de filtros para metais fundidos. ⁽³⁾ Neste caso, estes filtros têm como função a retenção de eventuais inclusões de escória e/ou areia e também o controle do fluxo (vazão) de metal líquido na cavidade do molde. ⁽⁴⁾ Estes filtros são normalmente produzidos por meio do método da réplica que consiste na impregnação de espumas poliméricas de poliuretano com suspensões cerâmicas, seguido por um tratamento térmico no qual ocorre a eliminação do polímero e a sinterização da espuma cerâmica. ⁽⁵⁾ Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um filtro cerâmico refratário produzido por meio da valorização de um resíduo cerâmico industrial, como fonte mineral alternativa.

MATERIAIS E MÉTODOS

A periculosidade do resíduo foi avaliada conforme metodologia indicada na ABNT NBR 10004/04 – Classificação de Resíduos Sólidos. A composição química e

mineralógica da casca cerâmica, caulim e composições formuladas e preparadas foi determinada por fluorescência de raios X, FRX (Philips PW 2400) e por difratometria de raios X, DRX (Philips X'Pert), respectivamente. Detalhes sobre a caracterização e processamento destes materiais podem ser obtidos em Carvalho, *et al.*, 2012⁽⁶⁾.

Uma composição refratária, denominada FC (filtro cerâmico), foi preparada (massa de sólido seco) combinando resíduo de casca cerâmica (87,5%) e caulim (12,5%). A composição refratária foi formulada com base no diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Z-S-A) da Figura 1, que mostra a localização da composição FC, da casca cerâmica e do caulim. O caulim, um argilomineral natural (d_{50} : 7,4 μm), foi introduzido na composição como estabilizante (tratamento reológico) e mineralizador (tratamento térmico). Com base no diagrama ternário do sistema Z-S-A, foi definida uma faixa de temperatura (1500-1650°C) para estudar o comportamento durante sinterização da formulação preparada, já que as fases formadas nesta faixa de temperatura possuem propriedades tipicamente refratárias. A composição FC pertence ao triângulo ZS-S- A_3S_2 , no qual o amolecimento começa por volta de 1550°C, no campo preliminar da fase A_3S_2 (mulita, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).

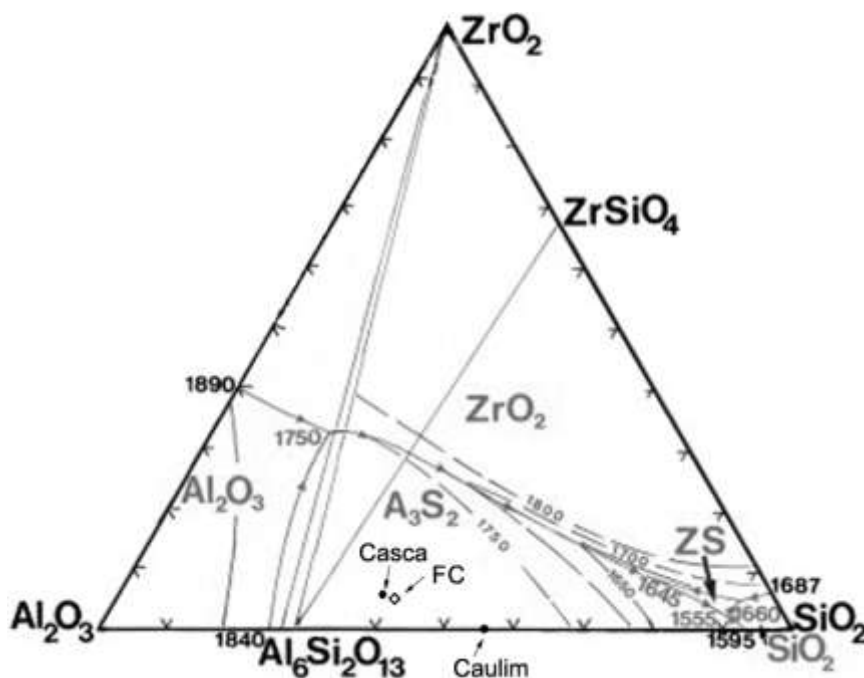


Figura 1: Localização (composição) da casca cerâmica, caulim e composição (FC) formulada no diagrama ternário do sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Z-S-A).

Em estudo reológico previamente realizado, ⁽⁶⁾ a composição FC, na forma de suspensão com 80% de sólidos, foi preparada e analisada com diferentes concentrações de dispersante, 0,25-1,5% (Darvan 821A, R.T. Vanderbilt Company, Inc). A preparação das suspensões foi realizada em moinho de bolas, CT 242 (SERVITECH), por 5 minutos e as medidas reológicas em viscosímetro rotacional com geometria de cilindros concêntricos (modelo VT 550, TermoHaake, Alemanha), a uma taxa de cisalhamento variando entre 1 e 400 s⁻¹. A suspensão preparada foi seca em estufa (SP Labor) a 110°C por 24 h e desagregada em moinho rápido de laboratório (Servitech, CT-242) por 15 min. Os pós obtidos foram compactados uniaxialmente a 100 MPa em matriz de aço por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau, P10 ST) tal que compactos cilíndricos, com 10 mm de diâmetro e 6 mm de espessura foram obtidos e utilizados para estudos do comportamento durante sinterização. Os compactos (corpos-de-prova), em uma etapa posterior, foram queimados (forno Jung CPM 45) com taxa de aquecimento de 10°C/min em diferentes temperaturas (1500-1650°C) por 1 ou 2 h. Para calcular a retração térmica linear, foram realizadas medidas dos diâmetros dos corpos-de-prova antes e depois do processo de queima, utilizando-se um paquímetro (Mitotoyo, precisão de ± 0,01 mm). As densidades relativas foram determinadas, relacionando-se as densidades aparentes, obtidas pelo método de Arquimedes em balança analítica (Shimadzu AX200, precisão de ± 0,001 g) e as densidades teóricas, medidas por picnometria ao gás hélio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000 (LIMAC)).

A impregnação das esponjas de poliuretano (INOAC Corporation – Japão, 10 ppi), para produção dos filtros cerâmicos, foi realizada por imersão na suspensão cerâmica preparada. Este processo de imersão foi repetido por 3 vezes para cada esponja polimérica, com intervalo de 10 minutos. Após cada impregnação, jatos de ar comprimido foram aplicados na esponja com intuito de provocar a abertura dos poros. Em seguida, as amostras das esponjas impregnadas foram secas a temperatura ambiente (25°C) por 24 h e então queimadas (fornos Jung J200 e CPM 45) em três etapas para a degradação térmica da esponja polimérica e dos componentes orgânicos, com taxa de 0,5°C/min até 500°C (patamar de 1 h), pré-sinterização com taxa de 5°C/min até 1200°C (patamar de 1 h) e, finalmente, sinterização (1500-1650°C por 1 e 2 h) com taxa de 5°C/min para consolidação das espumas cerâmicas (filtros). Amostras dos filtros obtidos foram preparadas e

analisadas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (JEOL, JSM-6390LV) tal que, a partir de fotografias obtidas, foi possível observar o aspecto da sua estrutura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo sólido industrial, casca cerâmica, foi classificado como não perigoso (Classe II), conforme ensaios de lixiviação realizados segundo a NBR 10005/04, que evidenciaram a ausência de princípios corrosivos, reativos e tóxicos.

A composição química do resíduo e do caulim utilizado é apresentada na Tabela 1. A partir da análise da mesma, é possível observar que o resíduo, casca cerâmica, é constituído, majoritariamente, de Al_2O_3 , SiO_2 e ZrO_2 e pequenas quantidades de outros óxidos presentes nas matérias-primas constituintes da casca cerâmica e/ou dos metais fundidos.

Tabela 1: Composição química (FRX) das matérias-primas utilizadas.

Matérias Primas	Composição química (% em massa)								
	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	Outros	P.F.
Resíduo	53,3	36,2	5,4	1,4	1,7	0,9	0,4	<0,7	0,1
Caulim	39,9	50,1	-	-	0,5	0,9	-	<0,3	8,3

A Figura 2 mostra gráficos de tensão de cisalhamento (τ_{cis}) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). A partir da análise da mesma é possível perceber que a viscosidade da suspensão é mínima para 0,5% de dispersante adicionado. Para adições de dispersante diferentes de 0,5%, no intervalo de adição estudado, a viscosidade foi maior. As suspensões contendo 80% de sólidos com diferentes quantidades de dispersante apresentaram comportamento dilatante, isto é, a viscosidade da suspensão aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si. Durante impregnação, a suspensão preparada com 1,5% de Darvan foi a que apresentou a melhor capacidade de recobrimento e fixação na esponja polimérica. Foi observado,

também, que as suspensões preparadas com 1,5% de dispersante, mantiveram-se estáveis por tempos mais longos sem sedimentação visível de partículas.

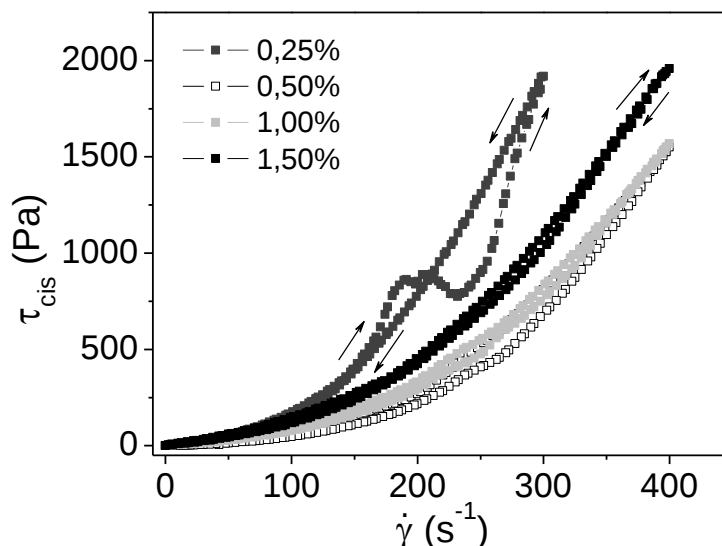


Figura 2: Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento) para suspensões com 80% em massa de sólidos e diferentes percentuais de dispersante.

As Figuras 3 (a) e (b) mostram difratogramas de raios X do resíduo (casca cerâmica) e de amostras da composição formulada (FC) queimadas em diferentes temperaturas por 1 e 2 h. O resíduo, conforme DRX da Figura 3 (a) é constituído, majoritariamente, de mulita (JCPDS 01-079-1454), silicato de zircônio (JCPDS 01-084-1560) e cristobalita (JCPDS 01-082-0512). As amostras da composição formulada (FC), queimadas em diferentes temperaturas por 1 e 2 h, apresentaram, além das fases cristalinas identificadas no resíduo, aluminato de zircônio (JCPDS 01-084-1560) e tridimita (JCPDS 00-003-0227), provavelmente em pequenas quantidades como no caso da cristobalita. A presença da tridimita pode estar associada à transição da cristobalita para tridimita que se forma a temperaturas mais baixas.

Observa-se também, pela análise dos difratogramas, um aumento da intensidade dos picos de mulita indicando um provável aumento da quantidade formada desta fase. Este aumento da quantidade de mulita formada pode estar associado, provavelmente, à transformação da caulinita, composto majoritário do caulim (caulinita $\rightarrow$ meta-caulinita $\rightarrow$ mulita). Da mesma forma, pode-se atribuir o

surgimento do aluminato de zircônio a uma maior disponibilidade de alumina proveniente do caulim.

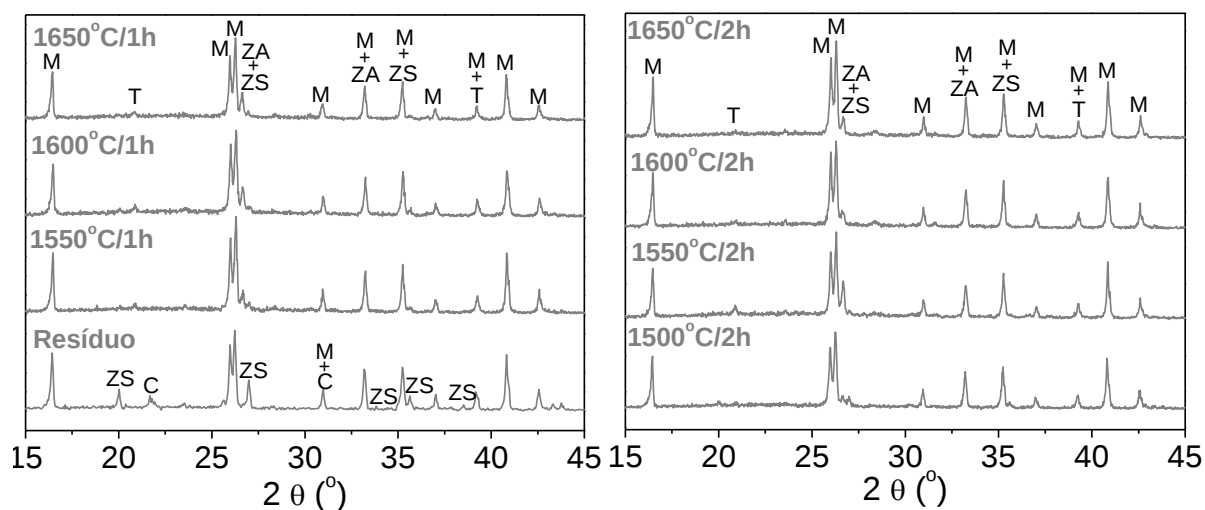


Figura 3: Difrátogramas de raios X do resíduo (casca cerâmica) no estado de fornecimento e de amostras da composição formulada (FC) queimadas em diferentes temperaturas por 1 e 2 h. M: Mullita, ZA: Aluminato de zircônio, C: Cristobalita, ZS: Silicato de zircônio; T: Tridimite.

As Figuras 4 (a) e (b) mostram, respectivamente, curvas de retração linear ($\Delta L/L_0$) e de densidade relativa (ρ_{rel}) em função da temperatura de queima de compactos de pós da composição FC. A partir da observação da Figura 4 (a) é possível perceber que a retração, para amostras tratadas por 1 h, permanece praticamente constante (variação de $\pm 1\%$) no intervalo de temperatura compreendido entre 1550 e 1650°C. No entanto, entre 1500 e 1600°C as amostras tratadas por 2 h, alcançaram valores de retração superiores aos das amostras tratadas por 1 h. Já entre 1600 e 1650°C observa-se uma forte variação na retração para as amostras com patamar de 2 h. Comportamento análogo pode ser observado com relação às curvas de densidade relativa em função da temperatura (Figura 4 (b)). Todavia, existem diferenças significativas de retração e de densidade relativa para amostras tratadas a 1650°C por 1 h e 2 h, as quais podem estar relacionadas a transformações de fases com diferentes volumes específicos resultando em variações de retração dos materiais e na formação de porosidade residual, ainda que não se tenha todas as evidências necessárias para uma conclusão definitiva sobre este comportamento observado. É razoável supor que a quantidade de

tridimita formada tenha aumentado nas amostras tratadas a 1650°C por 2h o que resultou na menor retração observada e na diminuição da densidade relativa (aumento da porosidade) no intervalo de temperatura compreendido entre 1600 e 1650°C após 2 h indicando assim, um forte efeito da cinética de reação.

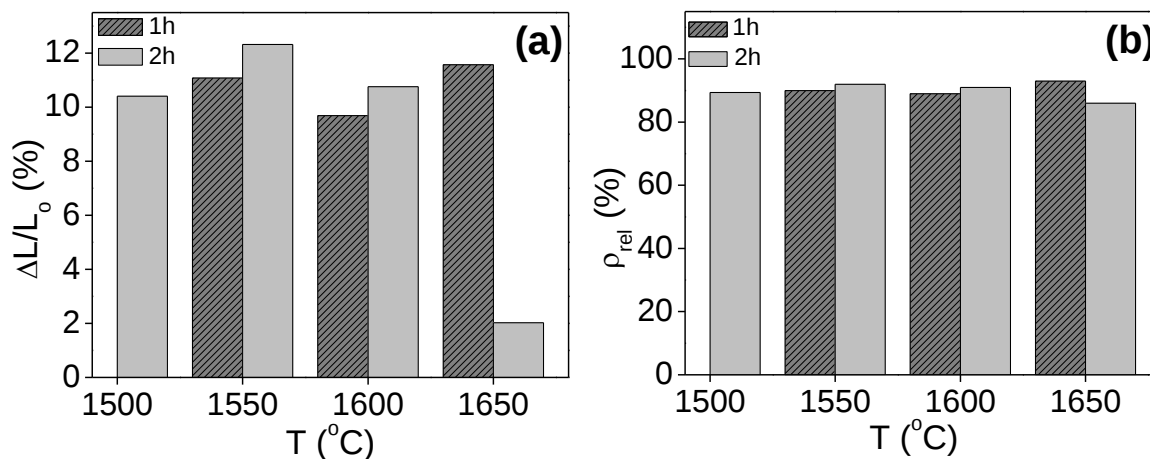


Figura 4: (a) Retração térmica linear e (b) densidade relativa em função da temperatura de amostras da composição formulada (FC) queimadas em diferentes temperaturas por 1 e 2 h.

As Figuras 5 (a) e (b) mostram fotografias digitais referentes à espuma polimérica utilizada para impregnar a suspensão da composição (FC) e da espuma cerâmica sinterizada a 1550°C por 2 h, evidenciando a estrutura de poros.

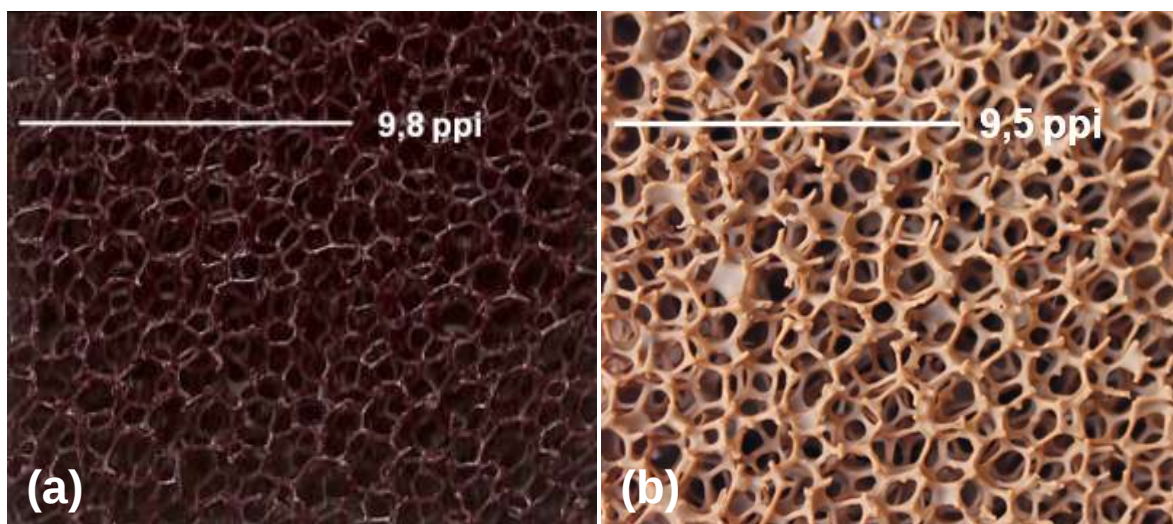


Figura 5: Fotografias referentes a espuma polimérica utilizada para impregnar a suspensão da composição (FC) formulada (a) e da espuma cerâmica, FC (filtro cerâmico) sinterizada a 1550°C por 2 h (b).

Medidas da densidade linear de poros revelaram que a esponja polimérica comercial (Figura 5 (a)) tem, em média, $9,8 \pm 0,9$ ppi e a espuma cerâmica produzida (Figura 5 (b)) tem, em média, $9,5 \pm 1,1$ ppi. É possível observar também que a espuma cerâmica obtida foi muito bem reproduzida. A densidade linear de poros, ligeiramente menor (-3 ppi), está relacionada à retração volumétrica do filtro após processo de queima que normalmente acontece.

Assim, as espumas cerâmicas (filtros) queimadas a 1550°C por 2 h foram as que apresentaram as melhores características técnicas do ponto de vista produtivo e de aplicação já que são as que, em prática, apresentaram arestas (paredes) mais densas, o que resulta em maior resistência mecânica e dimensionalmente são as mais estáveis, considerando eventuais variações de temperatura de processo (100°C), implicando inclusive em menor dispêndio relativo de energia.

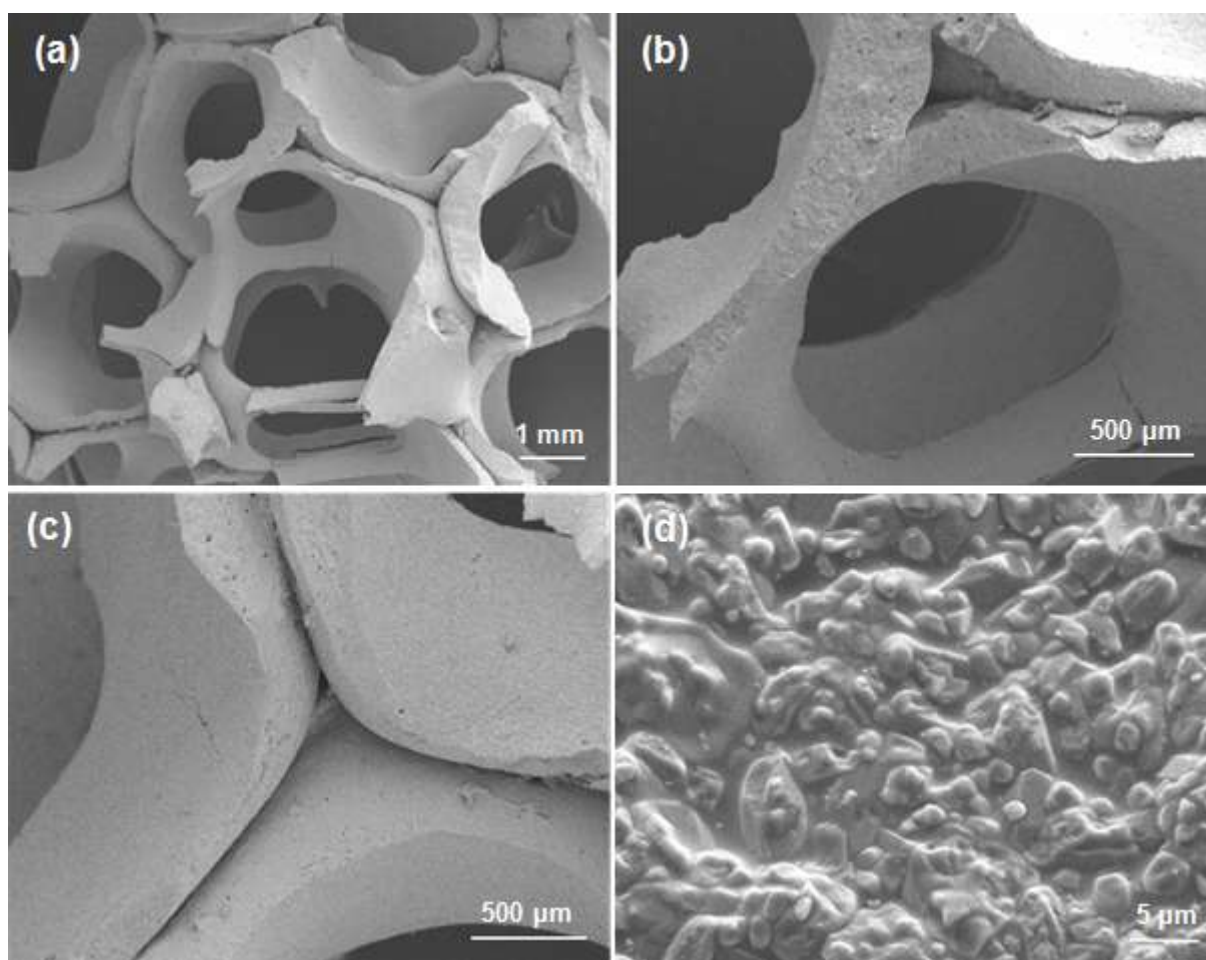


Figura 6: Micrografias (MEV) de espumas cerâmicas sinterizadas a 1550°C/2 h: (a), (b) e (c) mostram detalhes das paredes externas (cavidade) dos poros e (d) o material da parede dos poros.

As Figuras 6 (a-d) mostram micrografias do filtro FC sinterizado a 1550°C/2 h as quais mostram, em detalhes alguns defeitos típicos de espumas cerâmicas obtidas pelo método da réplica polimérica. Os defeitos observados tais como trincas longitudinais e transversais (Figuras 6 (a) e (b)), e vazios nas regiões dos vértices (Figura 6 (c)) são resultantes da etapa de degradação térmica do polímero, e/ou da fase de impregnação, onde a suspensão pode depositar-se em maior ou menor quantidade nas paredes das esponjas poliméricas.^(7,8) A Figura 6 (d) mostra uma região central da parede de um poro (célula) evidenciando um material muito denso já que não são observados poros neste plano microscópico.

CONCLUSÕES

O resíduo proveniente do processo de microfusão por cera perdida, objeto deste trabalho e proposta de valorização como fonte alternativa mineral, revelou, através da caracterização química e mineralógica, que pode ser um forte candidato para a produção, pelo método da réplica, de filtros para fundição de metais já que contém, majoritariamente, mulita e silicato de zircônio as quais são fases cristalinas de alta refratariedade. As suspensões cerâmicas obtidas (otimizadas), contendo 87,5% em massa (~26% em vol.) de resíduo, 12,5% de caulim e 1,5% de dispersante, apresentaram comportamento reológico adequado para a impregnação de esponjas poliméricas para a produção de filtros. As esponjas poliméricas (9,8 ppi) impregnadas com a suspensão otimizada foram processadas termicamente com sucesso a 1550°C/2 h, apresentando falhas inerentes ao processo da réplica, tal que filtros bem reproduzidos, dimensionalmente estáveis e com paredes relativamente densas (92%), com 9,5 ppi, foram obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESC e ao CNPq (PRONEX T.O. nº17431/2011-9).

REFERÊNCIAS

1. YANG, T.Y.; JI, H.B.; YOON, S.Y.; KIMB, B.K.; PARK, H.C. Porous mullite composite with controlled pore structure processed using a freeze casting of TBA-based coal fly ash slurries. *Resources, Conservation and Recycling* v.54, p.816-820, 2010.
2. MORAES, G.G. de; RODRIGUES NETO, J.B.; HOTZA, D.; NOVAES DE OLIVEIRA, A.P.; OLIVEIRA, T M N. e OLIVEIRA, B.G. Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas a partir de lodo de anodização de alumínio. *Química Nova*, v.35, n.1, p.143-148, 2012.
3. CHI, W.; JIANG, D.; HUANG, Z. and TAN, S. Sintering behavior of porous SiC ceramics. *Ceramics International*, v.30, p.869–874, 2004.
4. RUDOLPH A. OLSON III AND LUIZ C. B. MARTINS. Liquid Metal Filtration. In: SCHEFFLER, M; COLOMBO, P. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, p. 403-404.
5. GOMEZ, S.Y.; ALVAREZ, O.A.; ESCOBAR, J.A.; NETO, J.B.R.; RAMBO, C.R. e HOTZA, D. Relationship between rheological behaviour and final structure of Al₂O₃ and YSZ foams produced by replica. *Advances in Materials Science and Engineering* v.2012, 9 p., 2012.
6. CARVALHO, A.C.; MORAES, G.G.; CESCONE, F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Desenvolvimento de filtros cerâmicos refratários a partir de fonte alternativa mineral: caracterização reológica. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v.1. p. 2573-2580, 2012.
7. COLOMBO, P. and STANKIEWICZ, E.P. Other Developments and Special Applications. In: SCHEFFLER, M. e COLOMBO, P. *Cellular Ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, p. 596 - 597.
8. D'ANGELO, C.; ORTONA, A. and COLOMBO, P. Finite element analysis of reticulated ceramics under compression. *Acta Materialia*, v. 60, 2012.

VALORISATION OF CERAMIC WASTE AS ALTERNATIVE MINERAL SOURCE FOR THE PRODUCTION OF FILTERS FOR METAL CASTING

ABSTRACT

This article reports the results of a research work related to the valuation of an industrial solid waste (ceramic shell) generated in the process of precision casting by lost wax for the production of filters obtained by the replication method. The results showed that the analyzed residue has a strong refractory character since it contains mostly, mullite and zirconium silicate. The obtained ceramic suspensions (optimized) containing 87.5% residue by mass (~ 26% vol.), 12.5% of kaolin and 1.5% dispersant, showed rheological properties suitable for impregnation of polymeric foams for the production of filters for metal casting. The polymeric foams (9.8 ppi) impregnated with the optimized suspension was successfully fired at 1550°C/2 h so that filters well reproduced and dimensionally stables with relatively dense walls (92%) with 9.5 ppi were obtained.

Key-words: Ceramic shell, recovery of wastes, replication method, ceramic filters.