

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DO PROCESSO DE FUNDIÇÃO POR CERA PERDIDA COMO ISOLANTE TÉRMICO

Dal Bó Filho, H. ⁽¹⁾; Fontana, A. ⁽²⁾; Carvalho A.C. ⁽³⁾; Cesconeto, F.R. ⁽¹⁾;
Raupp-Pereira, F. ⁽¹⁾; Novaes de Oliveira, A.P. ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC);

⁽²⁾ Universidade de Modena e Reggio Emilia (UNIMORE) – Itália;

⁽³⁾ Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE)

rauppereira@yahoo.com.br

RESUMO

Este artigo reporta resultados de trabalho de pesquisa sobre o desenvolvimento de isolante térmico produzido a partir da caracterização e processamento de dois diferentes resíduos os quais constituem interessantes fontes alternativas minerais às matérias-primas naturais empregadas na indústria cerâmica. O primeiro resíduo, gerado pelo processo de fundição por cera perdida (casca cerâmica), apresenta característica refratária já que contém ZrO_2 , Al_2O_3 e SiO_2 como principais óxidos constituintes. O segundo resíduo, proveniente do processo de corte e polimento da indústria de cerâmica de revestimento, tem característica fundente. Além dos resíduos selecionados, caulim foi adicionado nas diferentes formulações preparadas como adjuvante de conformação e agente mineralizador. A partir de ensaios de dilatométrica ótica (microscopia de aquecimento) foram definidas composições adequadas à adição de serragem de madeira, como elemento formador de poros. Assim, composições contendo 5, 10 e 15% de serragem foram preparadas com objetivo de se obter um material com porosidade fechada, adequada a revestimentos cerâmicos isolantes para aplicações a temperaturas de até 1000°C. Resultados de porosidade, de densidade e de desempenho térmico são apresentados de modo a explorar a aplicabilidade do produto desenvolvido.

Palavras-chave: Casca cerâmica, valorização de resíduos, isolante térmico.

INTRODUÇÃO

A produção de resíduos sólidos é uma consequência inevitável da atividade humana, e sua gestão impacta diretamente na saúde das pessoas e do ambiente que as rodeiam. ⁽¹⁾ Usualmente, o resíduo é tratado como um aspecto irrelevante para a atividade em produção, sendo administrado apenas quando a pressão de lidar com o problema torna-se maior do que a conveniência da disposição. ⁽²⁾ Vale considerar que os resíduos industriais representam, em sua grande maioria, perdas de matérias-primas caracterizadas por uma ineficiência produtiva. Assim, a valorização de resíduos industriais para a produção de novos materiais tem atraído

grande interesse da sociedade e de cientistas em particular, ⁽³⁾ sendo que muitos destes apresentam potencial de utilização e merecem investigação e estudo. ⁽⁴⁻⁶⁾ Entre estes, a casca cerâmica proveniente do processo de microfusão por cera perdida (fundição de precisão) usado na produção de peças metálicas e o resíduo de polimento de porcelanato, resultante de uma das etapas de acabamento superficial pós-queima de porcelanatos. Estas atividades industriais geram toneladas destes nobres materiais. ⁽⁹⁾ A casca cerâmica é constituída por mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e silicato de zircônio (ZrSiO_4), minerais de característica fortemente refratária. Já o resíduo de polimento é constituído basicamente por sílica, alumina e pequenas quantidades de óxidos de cálcio e potássio, que lhe confere uma característica fundente. ⁽¹⁰⁾ Considerando tais características, entre as aplicações para estes materiais, pode-se vislumbrar a produção de cerâmicas porosas, como a fabricação de isolantes térmicos. No presente trabalho, os isolantes térmicos produzidos, a partir da valorização de resíduos sólidos industriais e de serragem de madeira, foram caracterizados, do ponto de vista de desempenho térmico, por meio de experimentos laboratoriais em condições de regime transiente de condução térmica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Com base em estudos metodológicos de qualificação de resíduos sólidos como materiais alternativos de engenharia ⁽⁷⁾, nas características dos processos de microfusão por cera perdida e do polimento de porcelanatos, os respectivos resíduos originários - casca cerâmica e resíduo de polimento, foram amostrados segundo a NBR 10007/04 - Amostragem de resíduos sólidos, de forma a garantir a representatividade necessária para a proposta de valorização. A casca cerâmica no estado de fornecimento (após etapa do processo de fundição - quebra da casca) apresenta tamanho médio de 5 cm (Figura 1 (a)), cor acinzentada e baixíssimo teor de umidade. Este material foi triturado em um almofariz de aço (fragmentos <1 cm, Figura 1 (b)) e, posteriormente, submetido à moagem em moinho de bolas (Servitech CT 242) durante 90 minutos a úmido (Figura 1 (c)). A distribuição de tamanho de partículas (DTP) do material resultante (casca), do caulim utilizado como agente plastificante, assim como detalhes do processamento das composições, pode ser obtida em CARVALHO et. al.⁽⁸⁾. Valores de densidade relativa e porosidade foram determinados relacionando-se as densidades aparentes, obtidas pelo método de Arquimedes em balança analítica (Shimadzu AX200,

precisão de $\pm 0,001$ g), com as densidades teóricas, medidas por picnometria ao gás hélio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000 - LIMAC). A caracterização química foi realizada por meio de fluorescência de raios X (FRX, Philips PW 2400) e a mineralógica por difratometria de raios X, (DRX, Philips X'Pert). O diagrama ternário $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, associado a técnica de microscopia ótica de aquecimento (MISURA, Expert System), foi utilizado como instrumento para a definição de composições em função da fonte alternativa mineral. Assim, duas composições (C1 e C2) foram preparadas de forma criteriosa combinando o resíduo de casca cerâmica, caulim e resíduo de polimento.

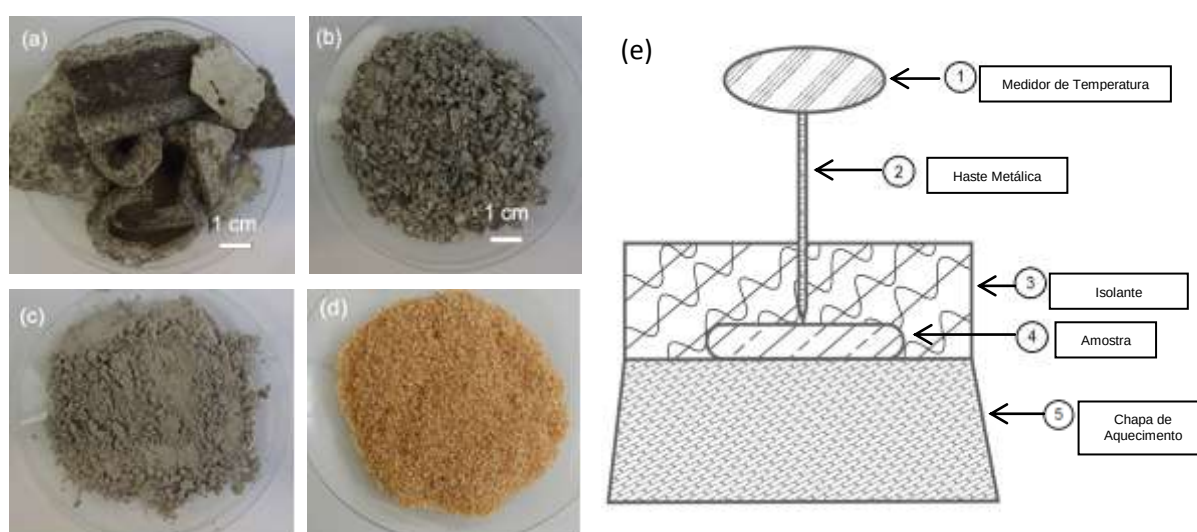


Figura 1: (a) Fotografias da casca cerâmica no estado de fornecimento; (b) da casca cerâmica triturada em um almofariz de aço; (c) da casca cerâmica moída em moinho de bolas; (d) da serragem de pinus; (e) representação do aparato experimental utilizado para avaliar o desempenho térmico dos isolantes cerâmicos produzidos.

A localização das composições e das matérias-primas (resíduos e caulim) pode ser observada de forma simplificada no diagrama ternário $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Z-S-A), a qual possibilita estimar a tendência para a formação de fases com propriedades tipicamente refratárias. Com objetivo de se produzir cerâmicos com porosidade fechada, composições contendo casca cerâmica, caulim e resíduo de polimento (C1) com adições de 5, 10 e 15% de serragem (madeira de pinus passante em peneira com abertura de 1,19 mm, Figura 1 (d)), foram preparadas. As composições contendo serragem foram homogeneizadas a seco por 5 minutos em moinho de jarro rápido (Servitech CT 242). Corpos-de-prova com 30 mm de diâmetro e 10 mm de espessura, foram obtidos por compactação uniaxial (7-25 MPa), em matriz de

aço, por meio de uma prensa hidráulica de laboratório (Bovenau, P10 ST). Os compactos obtidos foram secos em estufa (SP Labor) a 110°C/2h e então submetidos a um tratamento térmico em forno mufla (Jung J200) com ciclo térmico de 10°C/min até 1200°C e patamar de 30 minutos. Medidas de densidade aparente e real, de amostras queimadas, foram realizadas aplicando-se o princípio de Arquimedes (Shimadzu Ax200 com precisão de 0,001 g e SMK 401) e a picnometria a hélio (Quantachrome Ultrapycnometer 1000 (LIMAC)). A partir das medidas de densidade aparente e real, as densidades relativas das amostras queimadas foram calculadas. A microestrutura de poros pôde ser visualizada a partir de imagens das superfícies de fraturas das amostras tratadas termicamente, obtidas em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Philips, modelo XL-30). As medidas de desempenho térmico foram estipuladas por meio de medidas de temperatura em regime transiente de condução térmica entre a temperatura ambiente da peça (20°C) e a temperatura da chapa de aquecimento (250°C). A relação entre temperatura e tempo de equilíbrio térmico foi estabelecida com o aparato experimental representado na Figura 1 (e). O registro da variação da temperatura foi realizado durante 25 minutos com o auxílio de um termômetro (Hanna, Hi145 $\pm 0.3^\circ\text{C}$), em intervalos de 2,5 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química média da casca cerâmica, do resíduo de polimento e do caulim, é apresentada na Tabela 1. Para a casca cerâmica, principal componente composicional, a alumina (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2) são os óxidos dominantes, seguido por ZrO_2 . O resíduo de polimento e caulim também apresentam alguns óxidos fora do sistema Z-S-A, como CaO e K_2O .

Tabela 1: FRX da casca cerâmica, do resíduo de polimento e do caulim.

Materiais	Al_2O_3	SiO_2	CaO	ZrO_2	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	Outros
Casca	53,3	36,2	-	5,4	0,9	1,7	1,2	2,3
Resíduo de Polimento	18,4	62,4	4,0	-	2,2	0,5	-	12,5
Caulim	39,9	50,1	-	0,2	0,9	1,9	0,5	6,5

As condições de processamento da casca cerâmica foram definidas a partir da análise de distribuição de tamanhos das partículas das suspensões formadas após 90 minutos de moagem a úmido (d_{50} : 5,2 μm). Por peneiramento, verificou-se que 96,2% do material é passante em malha de 325 mesh (45 μm). Esta granulometria

foi considerada adequada para compactação uniaxial. Na Figura 2, a caracterização mineralógica do resíduo de casca cerâmica, indica a presença de mulita, silicato de zircônio, cristobalita e quartzo, compostos majoritários das matérias-primas que constituem as cascas utilizadas no processo de microfusão por cera perdida. No caso do resíduo de polimento, o DRX indica a presença das fases ilita, albita e caulinita-montmorilonita, as quais são características de revestimentos cerâmicos de baixa porosidade (porcelanatos).

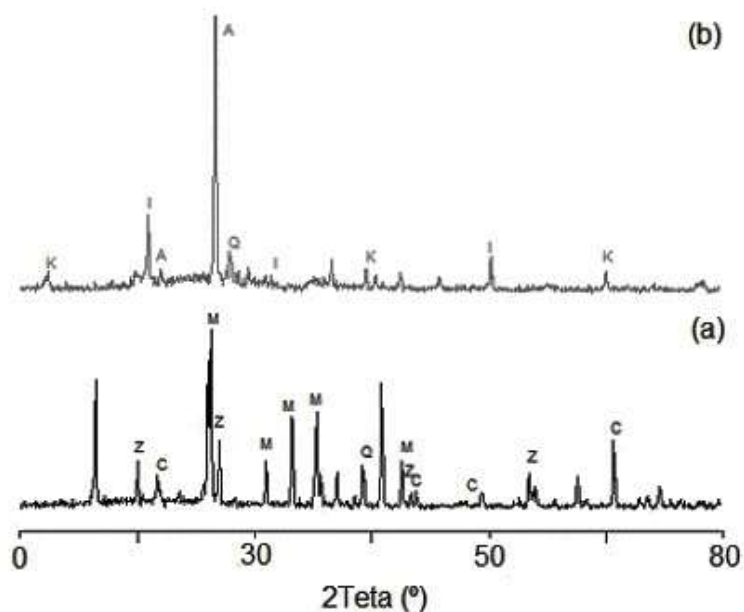


Figura 2: DRX da casca cerâmica e do resíduo de polimento, sendo: M: Mulita (JCPDS: 01-079-1454), C: Cristobalita (JCPDS: 01-082-0512), Z: Silicato de zircônio (JCPDS: 01-081-0588); I: Ilita (JCPDS: 02-0462); A: Albita (JCPDS: 20-0554); K: Caulinita (JCPDS: 29-1488).

Embora em condições práticas industriais o equilíbrio termodinâmico normalmente não seja alcançado, o diagrama de fase de equilíbrio do sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Z-S-A, Figura 3), associado aos resultados de dilatometria ótica (Figura 4), foi utilizado para prever a tendência das reações com a devida adequação das composições e dos parâmetros de processamento. Desta forma, os primeiros ensaios dilatométricos foram realizados para observar o comportamento térmico entre a casca cerâmica e o caulim. Com base na localização dos materiais investigados no diagrama ternário Z-S-A e a compatibilidade destas na formação de fases de interesse prático, foi estabelecida a relação mássica de 70/30 entre casca cerâmica e caulim.

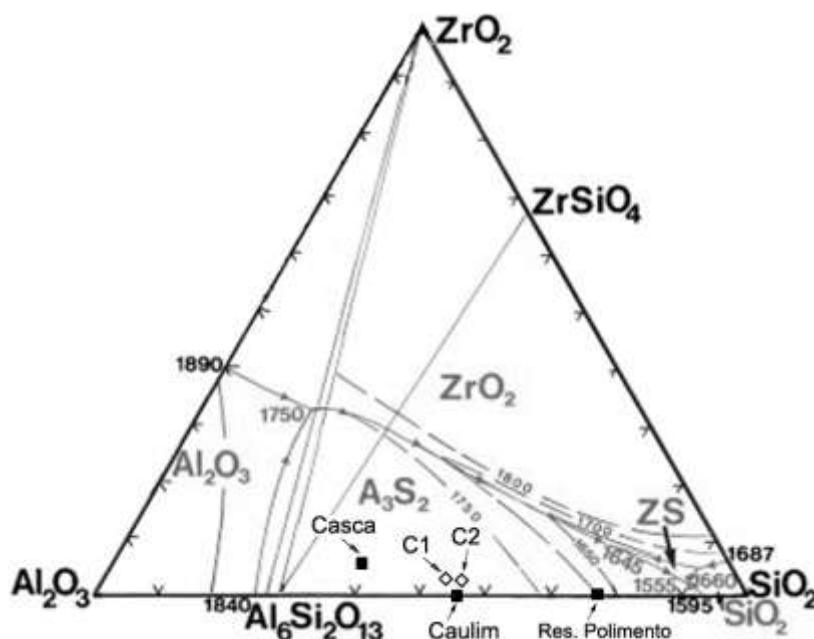


Figura 3: Localização dos materiais investigados: Casca Cerâmica, Caulim e Resíduo de Polimento e das composições formuladas (C1 e C2) no diagrama ternário do sistema ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 (Z-S-A).

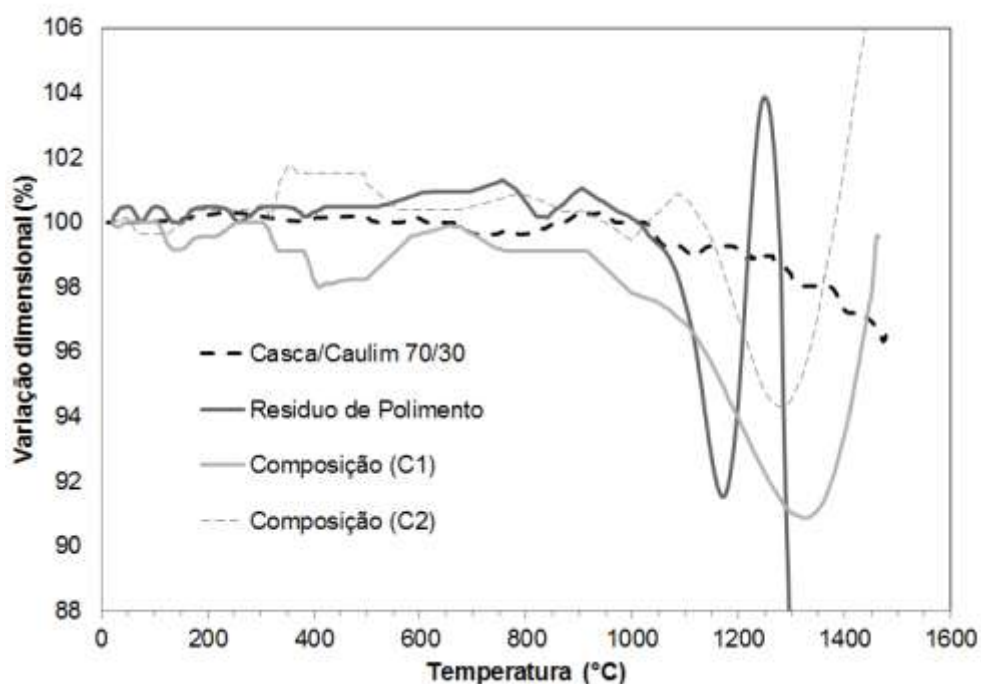


Figura 4: Curvas de expansão térmica de composição 70/30 (casca cerâmica/caulim), do resíduo de polimento e das composições formuladas C1 e C2.

Com base na refratariedade da relação composicional estabelecida entre o resíduo a ser valorizado (casca cerâmica) e o agente plastificante (caulim) cuja

temperatura de amolecimento é de $\sim 1550^{\circ}\text{C}$ como indicado no diagrama Z-S-A, adicionou-se o resíduo de polimento como agente fundente nas proporções indicadas na Tabela 2.

Tabela 2: Composições formuladas com os diferentes materiais investigados.

Materiais	Composições (%)	
	C1	C2
Casca Cerâmica	49	42
Caulim	21	18
Resíduo de Polimento	30	40

Sendo o resíduo de polimento restrito ao sistema S-A ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), foram preparadas duas composições (C1 e C2) com adições respectivas de 30 e 40% deste material. No posicionamento das composições no sistema Z-S-A, observa-se que estas pertencem ao triângulo ZS-S- A_3S_2 , no campo preliminar da fase A_3S_2 (mulita; $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), fase mineralógica constituinte da casca cerâmica (Figura 3).

Pode-se observar por meio das análises dilatométricas (Figura 4), que a composição com 40% resíduo de polimento (C2) expande de forma excessiva acima dos 1200°C . Esta característica potencializa a composição C1, para além do amolecimento a temperaturas menores, por volta de 1000°C .

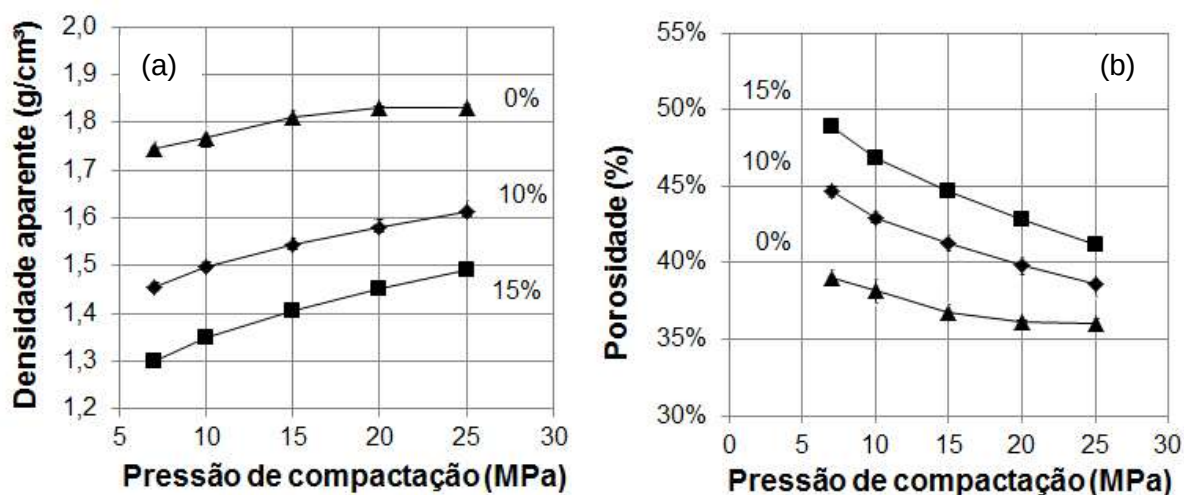


Figura 5: Variação da densidade aparente (a) e porosidade (b) de compactos da composição C1 com 0%, 10% e 15% de serragem em função da pressão de compactação.

A composição C1 torna-se adequada para a produção de materiais cerâmicos isolantes térmicos. Prevendo a ocorrência de expansão após compactação dos corpos, provocada pela elasticidade das fibras de madeira combinada pela falta de

plasticidade do principal componente da mistura, casca cerâmica, optou-se pela avaliação da estabilidade dimensional com a variação da pressão de compactação. A composição C1 foi preparada com adição de 0, 10 e 15% de serragem e compactada com pressões de 7, 10, 15, 20 e 25 MPa. Os resultados de densidade aparente e porosidade dos corpos a verde em função da pressão de compactação são mostrados na Figura 5 (a) e (b).

Mantendo-se a composição sem serragem como referência (0%), podemos observar que a adição de serragem na mistura influencia no processo de conformação. De fato, uma pequena variação de densidade aparente, de aproximadamente de $0,15 \text{ g/cm}^3$, entre C1 e composições contendo 10% e 15% de serragem, corresponde a um aumento prático de 5% na porosidade.

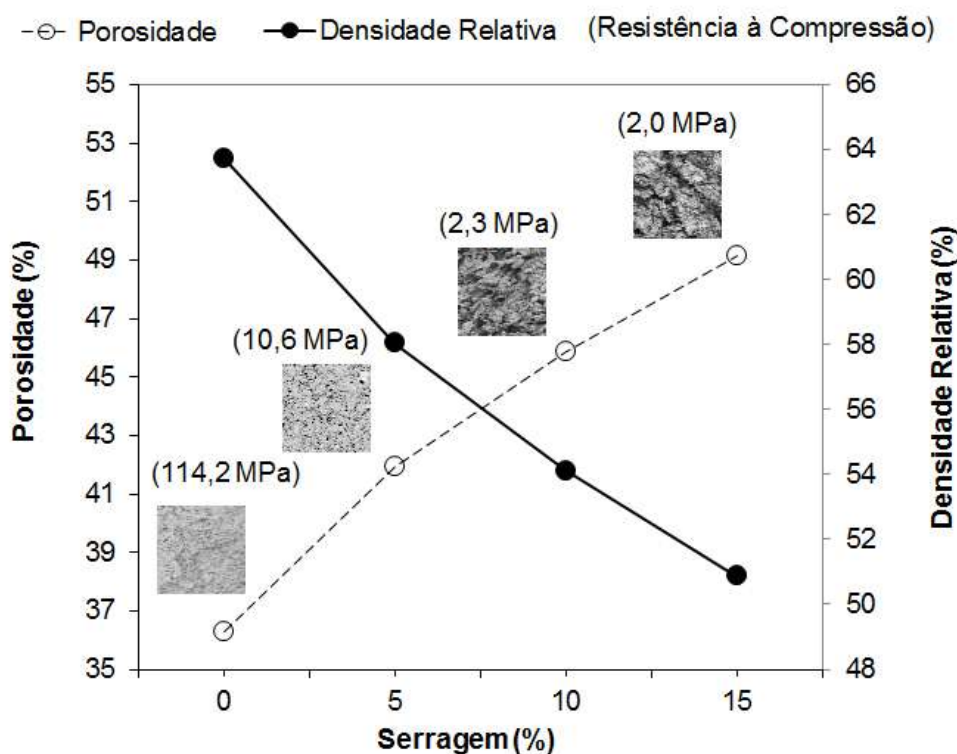


Figura 6: Porosidade e densidade relativa da composição C1 em função da quantidade de serragem adicionada, para amostras compactadas a 7 MPa. Em detalhe foram apresentadas micrografias (MEV) com ampliação de 30x e valores de resistência à compressão associados aos pontos experimentais.

O aumento da quantidade de serragem associada a uma baixa pressão de compactação melhora a estabilidade dimensional dos compactos cerâmicos para

posterior tratamento térmico. A Figura 6 mostra a relação entre a porosidade e a densidade relativa em função da quantidade de serragem adicionada à composição C1 (0, 5, 10 e 15%) para amostras compactadas a 7 MPa e queimadas a 1200°C por 30 minutos. Para cada ponto experimental, foi incluída uma micrografia evidenciando a porosidade produzida e os respectivos valores de resistência à compressão.

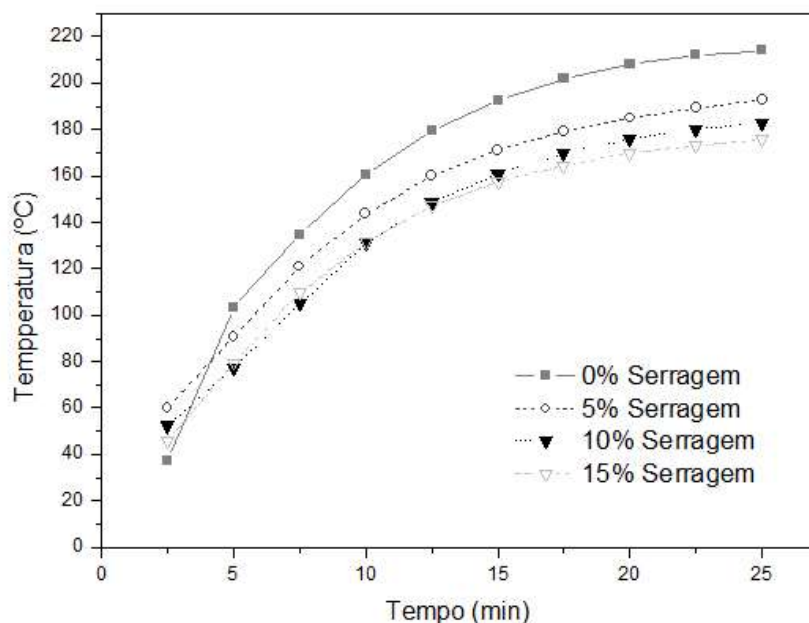


Figura 7: Análise de desempenho realizada com medidas de variações de temperatura em função do tempo (ver Fig.1 (e)) com diferentes adições de serragem.

Os resultados da avaliação de desempenho térmico (Figura 7) demonstram que a composição C1 com adição de 10% de serragem, apresenta, em referência a composição sem serragem, um melhor desempenho como isolante térmico. Pode-se observar que a medida de temperatura, em regime transiente de condução térmica entre a peça e a chapa de aquecimento mantida a 250°C, resulta em uma diferença de temperatura de quase 40°C. O sistema sinaliza um regime estacionário, mantendo as devidas diferenças de temperatura em relação à adição de serragem, após 25 minutos de ensaio. No entanto, por causa das características intrínsecas da madeira de pinus (serragem), amostras com adição de 15% de serragem se mostram frágeis e com pouca estabilidade dimensional. Este fato acaba por indicar 10% de serragem como percentual limite de adição do agente formador de poros.

CONCLUSÕES

Os resíduos provenientes do processo de cera perdida e de polimento de porcelanato, através das análises químicas e mineralógicas (DRX e FRX) e de suas aplicações na fabricação de isolantes térmicos, juntamente com o caulim e a serragem, revelaram um grande potencial de valorização de tais materiais para a fabricação de isolantes térmicos. A composição C1 com 30% de resíduo de porcelanato apresentou ótimas condições de processamento. A serragem de pinus como formador de poros se mostrou bastante interessante, apesar do grande comprometimento do desempenho mecânico a partir dos 5% de adição.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. VERGARA, S.E. e TCHOBANOGLOUS, G. Municipal solid waste and the environment: a global perspective. **Annual Reviews**, v. 37, 2012.
2. SEADON, J.K. 2010. Sustainable waste management systems. **Journal of Cleaner Production**, v.18, p. 1639-1651, 2010.
3. 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.
4. RAUPP-PEREIRA, F., HOTZA, D., SEGADÃES, A.M., LABRINCHA, J.A. Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. **Ceramics International**, v. 32, p. 173–179, 2006.
5. PACHECO-TORGAL, F. e JALALI, S. Reusing ceramic wastes in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 832–838, 2010.
6. CHI, W.; JIANG, D.; HUANG, Z. e TAN, S. Sintering behavior of porous SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 30, p. 869–874, 2004.
7. RAUPP-PERREIRA, F.; SEGADÃES, A.M.; LABRINCHA, J.A.; RIBEIRO, M.J.; PÉREZ-COLL, D. Reciclaje de residuos sólidos industriales para la producción de materiales cementíceos y refractarios. **Residuos**, v. 86, p. 56-62, 2005.
8. CARVALHO, A.C.; MORAES, G.G.; CESCNETO, F.R.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Desenvolvimento de filtros cerâmicos refratários a partir de fonte alternativa mineral: caracterização reológica. **20º CBECIMAT**, v.1. p. 2573-2580, 2012.
9. SERPA, E.C. de S.N. Obtenção de fritas cerâmicas a partir de resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico. **Dissertação de Mestrado** em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis/SC, 2007.

10. SANTOS, S.C dos. Processamento coloidal de componentes cerâmicos para queimadores de gás. **Dissertação de Mestrado** em Ciências - Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo/SP, 2010.

RECOVERY OF WASTE FROM LOST WAX CASTING PROCESS AS THERMAL INSULATING

ABSTRACT

This article reports the results of a research work related to the development of thermal insulating produced from the characterization and processing of two different residues which constitute interesting alternative to natural raw materials (minerals) used in the ceramic industry. The first residue, generated by the lost wax casting (ceramic shell), shows refractory characteristics since it contain ZrO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 as main constituent oxides. The second residue from the process of cutting and polishing of the ceramic tile industry has a melting characteristic. In addition to the selected residues, kaolin was added in the different prepared formulaations as an adjuvant forming agent and mineralizer. From optical dilatometric tests (heating microscopy) adequated compositions were defined for addition of wood sawdust as a pore-forming element. Thus, compositions containing 5, 10 and 15% of wood sawdust were prepared in order to obtain a material with closed porosity, suitable for the ceramic insulating for applications at temperatures up to 1000°C. Results of porosity, density and thermal performance are presented in order to explore the applicability of the developed product.

Keywords: Ceramic shell, recovery of wastes, thermal insulating.