

SUBSTITUIÇÃO TOTAL E PARCIAL DO QUARTZO POR HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO PROVENIENTE DO PROCESSO METALÚRGICO BAYER EM FORMULAÇÕES DE PORCELANAS ELÉTRICAS TRIAXIAIS.

G. Gralik¹; A.S.A.Chinelatto²; A.L.Chinelatto²

¹Universidade Federal de S. Catarina, ²Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Campus Universitário Reitor João Davi Ferreira Lima Departamento de Engenharia Mecânica Bloco B VitrocerLab CEP 88040-900 Trindade/Florianópolis
guilherme_gralik@yahoo.com.br

RESUMO

A alumina já vem sendo estudado como substituto do quartzo em formulações de porcelanas elétricas triaxiais, porém o custo elevado da alumina acaba elevando o custo de produção. A utilização do hidróxido de alumínio proveniente do processo Bayer de obtenção do alumínio, como fonte de alumina é uma alternativa para redução do custo. Neste trabalho foram utilizados dois hidróxidos de alumínio, para a substituição do quartzo na composição de uma porcelana triaxial. As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas por análises de distribuição de tamanho de partícula, microscopia eletrônica de varredura, difração e fluorescência de raios X. As composições foram sinterizadas e caracterizadas por densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, resistência a flexão, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Tanto na substituição total como parcial do quartzo pelos hidróxidos de alumínio apresentaram bons resultados, com alta resistência mecânica a flexão, baixa absorção de água e baixa porosidade aparente.

Palavras-chave: quartzo, hidróxido de alumínio, porcelana.

INTRODUÇÃO

As porcelanas são materiais multifásicos produzidos com matérias-primas naturais, com menos de 0,5% de porosidade residual e possuindo mais que 10% em volume de uma fase vítrea. Este material é utilizado na fabricação de uma grande variedade de produtos cerâmicos. As principais porcelanas utilizadas são as compostas por caulim - feldspato – quartzo ou alumina, as quais recebem o nome de porcelanas triaxiais ⁽¹⁾.

A microestrutura das porcelanas é caracterizada pela presença de fases cristalinas, onde é possível distinguir os contornos de partículas cristalinas, as

quais são envolvidas por uma matriz vítrea. As fases cristalinas, seus tamanhos, forma e distribuição, incluindo-se a porosidade, são parâmetros importantes da microestrutura do material que afetam as suas propriedades. Na microestrutura típica de uma porcelana aluminosa, se observa as seguintes fases: quartzo, mulita, fase vítrea e alumina. A mulita formada a partir dos componentes plásticos é denominada mulita primária enquanto que a formada a partir do feldspato é denominada mulita secundária ou acicular ⁽²⁾. A elevada resistência mecânica das porcelanas pode ser explicada por hipóteses que relacionam a quantidade e proporção entre as fases citadas.

A utilização da alumina como substituto do quartzo nas formulações de porcelanas vem sendo desenvolvida já há algum tempo, os trabalhos alcançaram resultados promissores em relação às características mecânicas, mas não tão boas em relação à retração linear ⁽³⁾ e ao custo elevado da alumina. Uma das alternativas economicamente viáveis para ser utilizada como fonte de alumina é o hidróxido de alumínio.

O hidróxido de alumínio sintético é obtido industrialmente por meio da dissolução em soda cáustica e recristalização da gibsita, contida na bauxita pelo processo Bayer. Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais primários que se formam durante a etapa de recristalização ⁽⁴⁾.

No processo Bayer a bauxita é digerida em soda caustica sob temperatura e pressão elevadas, para solubilizar o hidróxido de alumínio e precipitar complexos insolúveis com sílica. A seguir a solução de aluminato de sódio é resfriada, separada dos constituintes insolúveis e enviada para tanques para cristalizar e precipitar o hidróxido de alumínio, que é em seguida calcinada ⁽⁵⁾. Na precipitação, os hidróxidos de alumínio dissolvidos pela digestão são recuperados do licor verde, livre de sólidos não solúveis, através da cristalização e nucleação com agentes nucleantes ⁽⁵⁾.

Ao final da cristalização, restam em solução aluminato não-hidrolisado e hidróxido de sódio, que são recirculados aos moinhos. Os cristais de hidróxidos de alumínio obtidos são classificados em duas frações: a fina será utilizada para nuclear novas soluções de aluminato de sódio, e a grossa, segue no processo ⁽⁵⁾.

Este trabalho teve como objetivo estudar a influência da substituição parcial e total do quartzo por hidróxido de alumínio primário e reprecipitado, matéria-prima fonte de alumina, na formulação de porcelanas triaxiais, com o intuito de

correlacionar a composição química e características físicas da matéria-prima com as propriedades das porcelanas e sua microestrutura.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram quartzo (Marc), hidróxido de alumínio primário (Alcoa C30), hidróxido de alumínio reprecipitação, comercializada pela Possehl do Brasil Comércio Importação e Exportação, feldspato potássico (Marc), caulim (Hori) e argila (Gnata). Estas foram moídas em moinho de bolas na proporção de bolas material de 2:1, à úmido por um período de seis horas. Posteriormente foram secas em estufa com circulação de ar a 100°C por 24 horas, desaglomeradas em almofariz e peneiradas em malha Tyler 80.

A composição química dos óxidos presentes nas matérias primas foi analisada por fluorescência de raios X, utilizando um equipamento Shimadzu EDX-700 A distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas foi determinada utilizando um granulômetro Granulometer Cilas 920.

Foram estudadas cinco composições, nas quais o quartzo foi substituído pelos hidróxidos de alumínio, sendo que as quantidades de argila, caulim e feldspato foram mantidas constantes. A tabela I apresenta as composições estudadas. A composição base da porcelana estudada foi denominada 1.

Tabela I - Composições estudadas.

Composição	Quartzo	Hidróxido de Alumínio *	Hidróxido de Alumínio **	Feldspato	Caulim	Argila
1 (%)	30	0	0	35	25	10
2 (%)	0	30	0	35	25	10
3 (%)	15	15	0	35	25	10
4 (%)	0	0	30	35	25	10
5 (%)	15	0	15	35	25	10

*Hidróxido de alumínio reprecipitação/**Hidróxido de alumínio Bayer.

Para obtenção das composições, as matérias-primas foram misturadas em moinho de bolas via úmido por um tempo de 6 horas na proporção de bola: material de 2:1, com 1% em peso de defloculante (silicato de sódio). Após a

mistura, as composições foram secas em estufa com circulação de ar a 100°C durante 24 horas, desaglomeradas em almofariz e peneiradas em malha Tyler 80. Para auxiliar o processo de compactação, foi adicionado 6% de água nas misturas. As misturas foram prensadas uniaxialmente em molde metálico com 60 mm de comprimento e 13 mm de largura com pressão de compactação de 250 MPa.

Os corpos de prova foram sinterizados entre 1150°C e 1400°C, num forno elétrico JUNG, com rampa de aquecimento de 300°C/h até 1000°C e 200°C/h até a temperatura final mantendo esta temperatura por 2 horas.

Após a sinterização, os corpos de prova foram caracterizados por medidas de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) feitas pelo método de Arquimedes e por medidas de módulo de ruptura a flexão em três pontos, utilizando uma máquina universal de ensaios SHIMADZU AUTOGRAPH AGS/10 KN.

As fases formadas durante o processo de sinterização foram determinadas por difração de raios X em um equipamento SHIMADZU XDR 6000, com condições da difração de 2θ variando de 5 a 90° com velocidade de varredura de 2°/min. Os espectros foram identificados utilizando-se a base do programa Match Phase Identification from Powder Diffraction versão 1.11.

A microestrutura dos corpos-de-prova sinterizados foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento SHIMADZU - SS 550. Para isso, as composições foram lixadas, polidas e atacadas com uma solução de 5% de HF por 10 segundos, lavadas em ultra-som e secas em estufas a 100°C por 2 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela II apresenta a análise química das matérias-primas utilizadas. O hidróxido de alumínio reprecipitado possui uma quantidade de silício de 2,17%, a quantidade de óxidos de titânio e ferro somam 0,125% um valor maior em comparação ao hidróxido de alumínio obtido pelo processo Bayer que possui somente 0,075% de óxidos de ferro e não possui óxidos de titânio. Os teores de sílica também são menores no hidróxido obtido pelo processo Bayer com um valor de 1,93%. A presença em maiores proporções de óxido de ferro e a

presença de óxido de titânio, no hidróxido de alumínio reprecipitado podem diminuir a temperatura de formação de fase líquida, e a maior proporção de silício também no hidróxido de alumínio reprecipitado pode ser dissolvido na fase vítrea em altas temperaturas e alterar a viscosidade da fase vítrea.

Tabela II Principais elementos químicos presentes nas matérias-primas.

Elemento químico	Hid. Al.*	Hid. Al.**	Quartzo	Feldspato	Argila	Caulim
Al ₂ O ₃	95,927	95,86	11,492	22,90	25,90	49,621
SiO ₂	2,171	1,935	85,192	74,912	66,02	45,416
TiO ₂	0,073		0,268		3,414	0,125
Fe ₂ O ₃	0,052	0,075	0,267	0,987	3,125	1,348
SO ₃	1,717	1,865	1,892			1,111
K ₂ O			0,850	0,963	1,111	2,379
CaO		0,184			0,328	
ZrO ₂			0,027	0,238	0,091	
ZnO	0,012		0,011			
Cr ₂ O ₃	0,052	0,078				

* Hidróxido de Alumínio Reprecipitação. ** Hidróxido de Alumínio Bayer.

A distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas (quartzo, argila, caulim, feldspato, hidróxido de alumínio Bayer, hidróxido de alumínio reprecipitação) é apresentada na figura 1. Observa-se que há uma grande variação entre a distribuição de tamanho e o tamanho médio de partículas dos dois hidróxidos utilizados. O hidróxido de alumínio reprecipitado apresenta um tamanho médio de partícula $D_{50\%} = 0,90 \mu\text{m}$ e o hidróxido de alumínio Bayer apresenta um tamanho médio de partícula $D_{50\%} = 84,6 \mu\text{m}$.

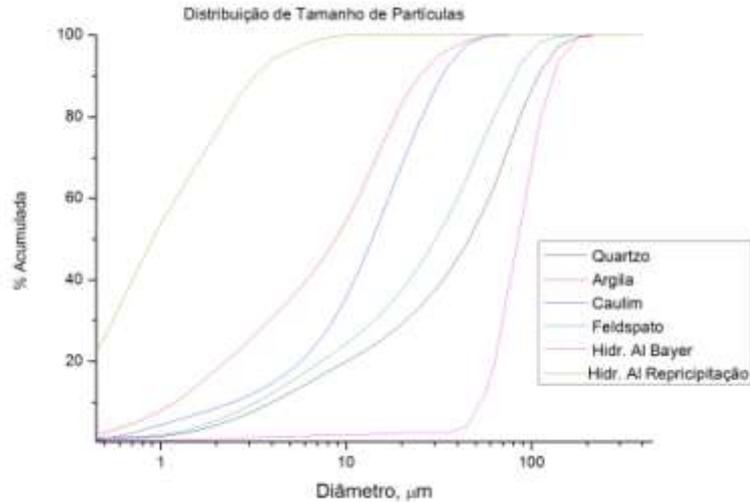


Figura 1. Distribuições granulométricas das matérias-primas utilizadas.

As figuras 2 e 3 apresentam os resultados da variação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água com a temperatura de sinterização para as composições estudadas. As menores densidades e maiores porosidades aparentes e absorção de água são encontradas nas temperaturas de 1150°C onde os corpos de prova ainda não sofreram mudanças significativas devido a sinterização.

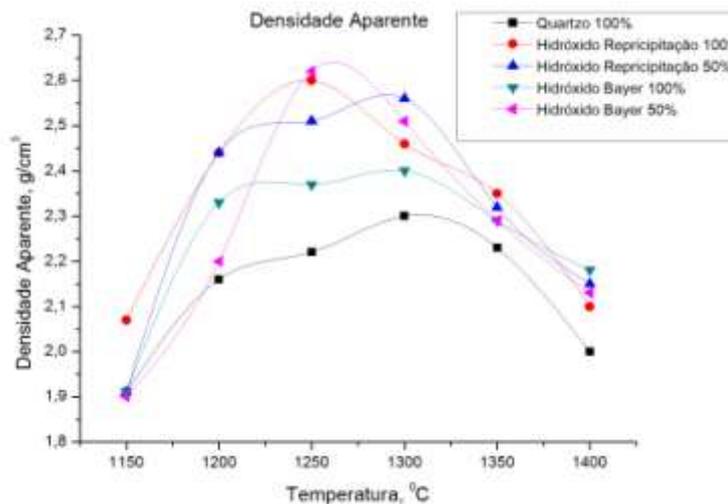


Figura 2. Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1, 2, 3, 4 e 5.

Como observado na figura 2, para todas as composições, a densidade aparente aumenta com a temperatura de sinterização até atingir um valor máximo

e acima dessa temperatura, a densidade diminui. O aumento da densidade ocorre efetivamente a partir da temperatura de 1200°C. Esse aumento da densidade está associado com a formação da fase líquida, a qual preenche os poros e densifica a amostra. A diminuição da densidade em altas temperaturas ocorre devido à evolução dos gases, levando a formação de bolhas na microestrutura. Observa-se também que a porosidade aparente e a absorção de água diminuem com o aumento da temperatura, ficando praticamente constantes após a máxima densidade ter sido atingida.

As temperaturas em que as máximas densidades foram alcançadas são diferentes para as composições que estão sendo comparadas. A substituição do quartzo pelo hidróxido de alumínio reprecipitado, promoveu um aumento da densidade a temperaturas mais baixas. Observa-se ainda que a substituição total pelo hidróxido de alumínio reprecipitado reduziu o intervalo de temperatura de queima dessas porcelanas, pois a 1250°C a densidade é máxima, mas com o aumento da temperatura, a densidade diminui.

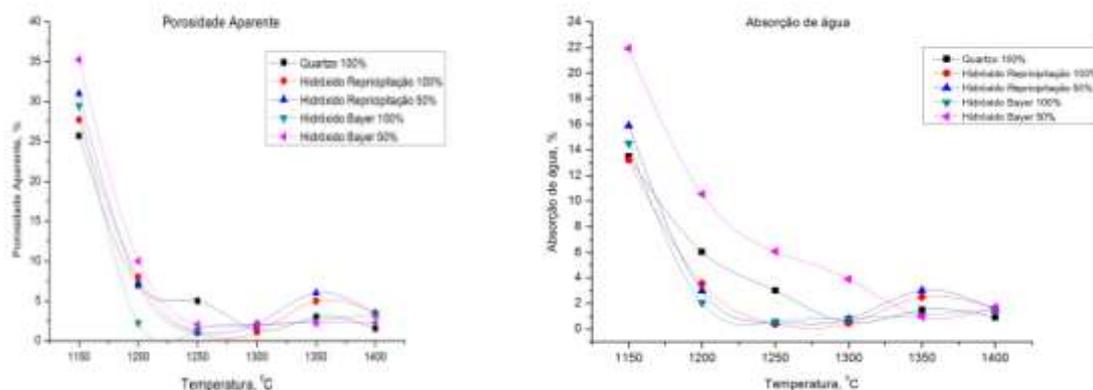


Figura 3. Porosidade aparente e absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1, 2, 3, 4 e 5.

Os resultados da resistência à flexão em função da temperatura de sinterização são mostrados na figura 4. As composições que alcançaram maiores resistências mecânicas em ordem decrescente são: 2, 3, 5, 4 e 1. Todas as composições alcançaram resistência mecânica à flexão superior do que a composição com 100% quartzo e a substituição do quartzo pelo hidróxido reprecipitado, com o menor tamanho de partícula proporcionou maiores valores de resistência mecânica à flexão.

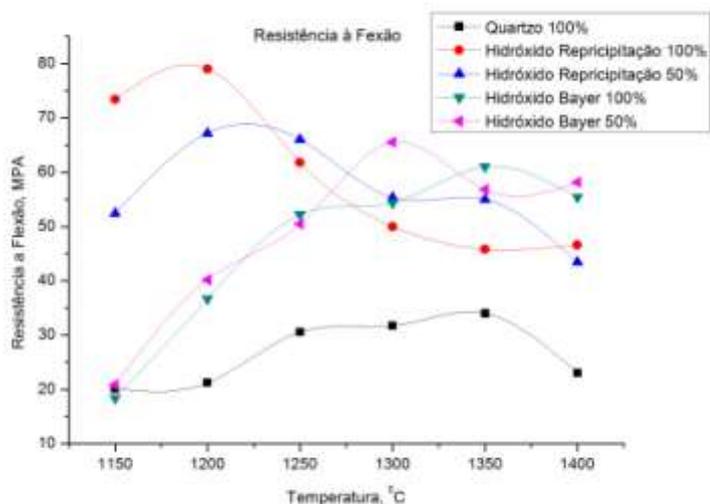


Figura 4. Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1, 2, 3, 4 e 5.

Experimentalmente é observado que a resistência mecânica de uma porcelana é resultado do efeito concomitante de vários fatores como: quantidade e tamanho das agulhas de mulita, tamanho e forma das partículas de quartzo e/ou alumina dispersas, diferença do coeficiente de expansão das fases vítreas e cristalinas e propriedade mecânica característica da fase vítrea⁽⁸⁾. A figura 5 apresenta os difratogramas dos máximos valores de resistência mecânica e as temperaturas de sinterização em que essas resistências foram alcançadas, para as composições estudadas. A presença de picos associados a alumina é comum nas substituições por hidróxidos de alumínio repricipitação e Bayer, sendo mais intensos neste último e, como esperado, não há picos de alumina na composição base, mas picos associados ao quartzo com alta intensidade.

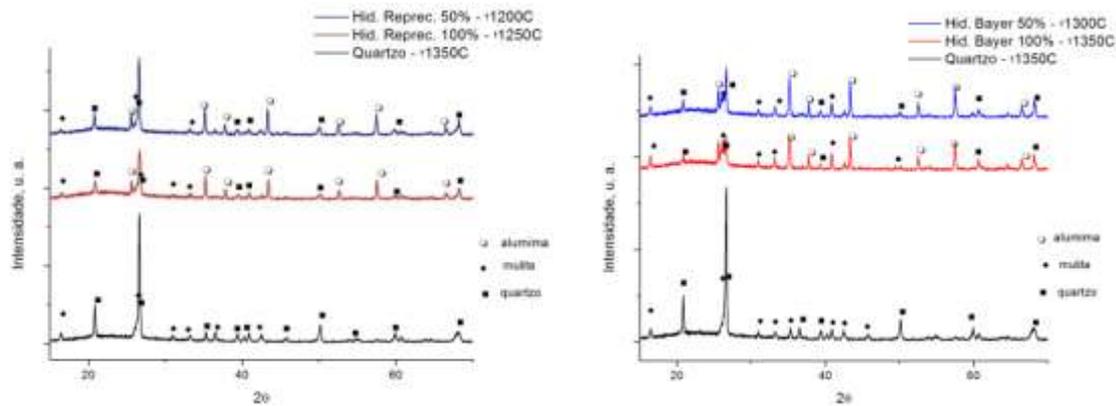


Figura 5. Difratoogramas de raios X das composições 1, 2, 3, 4 e 5 nas temperaturas onde foram alcançadas as maiores resistências mecânicas.

Na figura 6 (a) na micrografia da microestrutura da composição 2 (100% hidróxido de alumínio reprecipitação), sinterizada a 1300°C por 2 horas, observa-se uma estrutura rica em alumina, e uma menor quantidade de mulita primária, e uma fase vítrea pouco perceptível. Na figura 6 (b) a micrografia da microestrutura da composição 3 (50% hidróxido de alumínio reprecipitado), sinterizada também a 1300°C, observa-se uma região com mulita primária, alumina e mulita secundária e a presença de porosidade fechada. As aluminas presentes nessas duas micrografias apresentam-se bastante finas, com tamanho inferior a 1 µm.

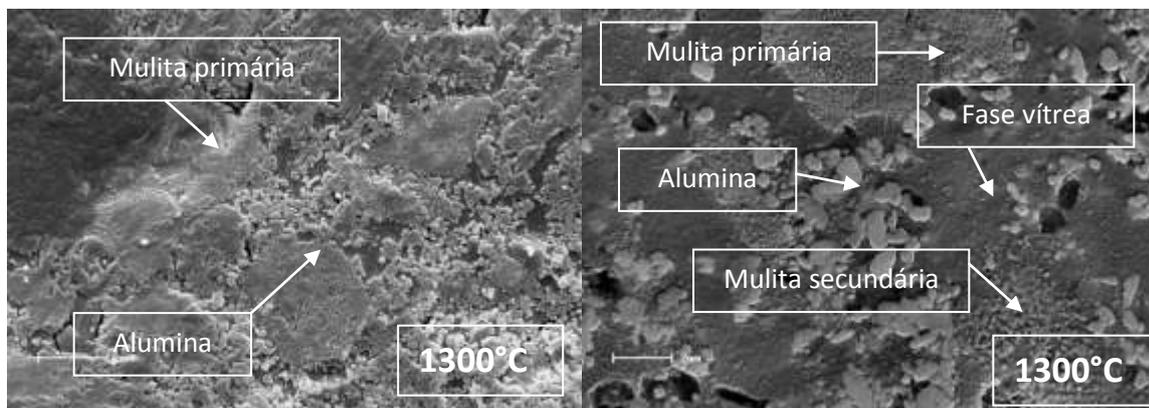


Figura 6. Micrografia (MEV) da microestrutura da: (a) composição 2 e (b) composição 3, sinterizada a 1300°C.

Na figura 7 são apresentadas as micrografias das composições 4 (a) (100% hidróxido de alumínio Bayer) e 5 (b) (50% hidróxido de alumínio Bayer) sinterizadas a 1300°C e 1350°C. Pode-se observar a presença das fases mulita primária, mulita secundária, aglomerados de alumina e grãos de quartzo.

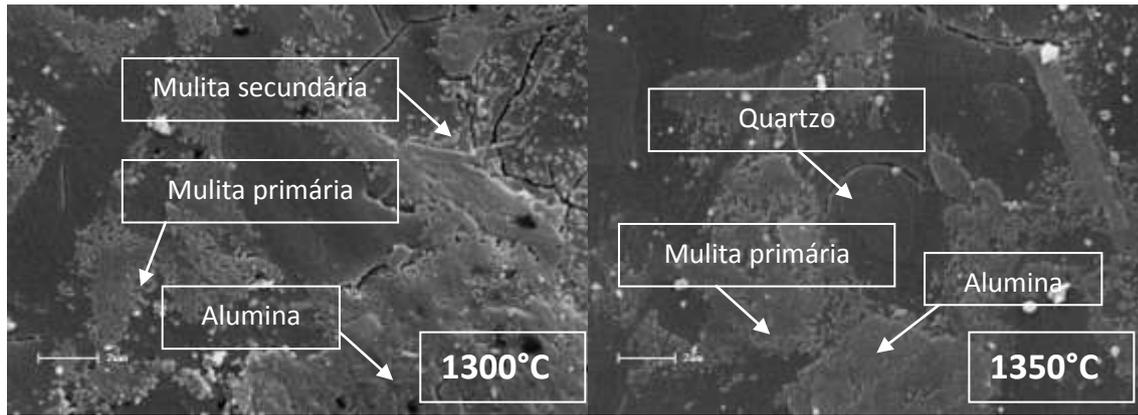


Figura 7. Micrografia (MEV) da microestrutura da composição 4 (a) e composição 5 (b) , sinterizada a 1300°C e 1350°C.

Orlova et.al ⁽⁹⁾ mostraram que o tamanho e forma dos cristais de alumina tem significativo efeito nas propriedades das porcelanas e sugerem que para obter porcelanas com boas propriedades mecânicas, o tamanho das partículas de alumina não deve ultrapassar 3 µm e estas devem estar completamente bem dispersas na matriz, pois partículas pequenas tendem a se aglomerar. Com relação aos hidróxidos de alumínio utilizados, observa-se que o hidróxido de alumínio reprecipitado teve maior resistência mecânica que as composições produzidas com o hidróxido de alumínio Bayer. Para todas as matérias-primas estudadas, verificou-se que a substituição parcial promoveu um maior aumento na resistência mecânica do que a substituição total, indicando que, a presença de grãos de quartzo também auxiliou nos mecanismos de reforço por partículas dispersas na matriz.

CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados sobre a substituição do total e parcial do quartzo por hidróxido de alumínio obtido por dois processos distintos (reprecipitação e Bayer), como fonte de Al_2O_3 , conclui-se que:

- A utilização dos hidróxidos de alumínio, como fonte de Al_2O_3 , é viável e proporcionaram um aumento considerável da resistência mecânica das porcelanas, tanto na substituição parcial como na total. Na substituição parcial do quartzo o aumento na resistência mecânica foi maior para todas as composições

estudadas, sendo o principal mecanismo de reforço observado nessas composições foi a dispersão de partículas, tanto de alumina quanto de quartzo.

- Todas as composições apresentaram as principais fases de uma porcelana triaxial: alumina, mulita primária, grãos de quartzo e fase vítrea.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

REFERÊNCIAS

- 1 CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D., **Physical Ceramics**, J. Wiley p. 343-345, 1997.
- 2 CHINELATTO, A.L.; **Efeito de terras raras no desenvolvimento da microestrutura e nas propriedades de porcelanas aluminosas**. (2002), 206 f (Tese Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 3 <http://www.alcoa.com/brazil>. Acesso em Mar. 2011.
- 4 http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/mercados_alumina.asp site acessado dia 27/04/2011.
- 5 DAMASCENO, E.C.; FLÔRES, J.C.C. A bauxita e a indústria do alumínio. São Paulo: EPUSP, 1998, 26p. (Boletim Técnico da escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, BT/PMI 1077).
- 6 BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C.P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. **Cerâmica**. v. 50 , p.291-299, 2004.

7 LEE, W.E., IQBAL, Y. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain **J. Am. Ceram. Soc.**, 83 [12] 3121–27 (2000).

8 CHINELATTO, A.L.; SOUZA, D.P.F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I – Revisão da literatura. **Cerâmica**. v. 50, n. 313, p.62-68, Janeiro/março, 2004.

9 R.G. Orlova, V.D. Beshentsev, J.K. Moroz, E.P. Bogdanis, **Glass Ceram** 45,11/12 (1988) 466-469.

REPLACEMENT OF PARTIAL AND TOTAL QUARTZ HYDROXIDES FOR ALUMINUM FROM BAYER METALLURGICAL PROCESS IN FORMULATIONS OF ELECTRICAL PORCELAIN TRIAXIAL

ABSTRACT

The alumina has been studied as a substitute for quartz formulations triaxial electrical porcelains, however the cost of alumina production limits its use. The aluminum hydroxide from Bayer process of obtaining aluminum as source of alumina is an alternative for cost reduction. In this work it is used two aluminum hydroxides, to replace the quartz composition of a triaxial porcelain. The raw materials used were characterized by analysis of particle size distribution, scanning electron microscopy, diffraction and X-ray fluorescence. The compositions were sintered and characterized by apparent density, apparent porosity, water absorption, flexural strength, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Both the total and partial replacement of quartz by aluminum hydroxides showed good results with high flexural strength, low water absorption and a low apparent porosity, showing that is possible utilize aluminum hydroxide as source of alumina.

Keywords: quartz, aluminum hydroxide, porcelain.