

SUBSTITUIÇÃO TOTAL E PARCIAL DO QUARTZO POR BAUXITA REFRAATÁRIA EM FORMULAÇÕES DE PORCELANAS TRIAXIAIS¹

Adriana Scotton¹ Antonio Chinelatto²
Guilherme Gralik³

Resumo

A utilização da bauxita refratária como fonte de alumina é uma alternativa para redução do custo de porcelanas triaxiais, assim, neste trabalho, foi utilizada uma bauxita refratária para a substituição total e parcial do quartzo na composição de dessas porcelanas. As matérias-primas utilizadas foram: quartzo, bauxita refratária, caulim, feldspato e argila, estas foram caracterizadas por fluorescência de raios X. As composições foram misturadas o úmido em moinho de bolas e após secagem e desaglomeração foi determinada a distribuição de tamanho de partícula em seguida foram prensadas e sinterizadas, as amostras foram caracterizadas por densidade e porosidade aparente, absorção de água, resistência à flexão, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A substituição parcial apresentou resultados de resistência mecânica à flexão superiores em relação à substituição total do quartzo pela bauxita refratária, as demais propriedades apresentaram resultados promissores tanto na substituição total como parcial do quartzo pela bauxita refratária.

Palavras-chave: Quartzo; Bauxita refratária; Porcelana.

TOTAL AND PARTIAL REPLACEMENT OF QUARTZ BY REFRACTORY BAUXITE IN FORMULATIONS OF PORCELAIN TRIAXIAIS

Abstract

The use of refractory bauxite as a source of alumina is an alternative to reduce the cost of triaxial porcelains, therefore, in this work, it was used a refractory bauxite for total and partial replacement of quartz in these compositions.. The raw materials were used: quartz, refractory bauxite, kaolin, feldspar and clay, they were characterized by X-ray fluorescence. The compositions were mixed in a wet ball mill, and drying and disintegration was determined particle size distribution were then pressed and sintered samples were characterized by apparent density and porosity, water absorption, flexural strength, diffraction X-ray and scanning electron microscopy. The results showed partial replacement of flexural strength higher than for total replacement of quartz by refractory bauxite, other properties showed promising results both in total and partial replacement of quartz by refractory bauxite.

Keywords: Quartz; Refractory bauxite; Porcelain.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira de Materiais. Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais. Professora. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, PR Brasil.

³ Engenheiro de Materiais Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Estudante de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.

1 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 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 a bauxita. O Brasil possui a terceira maior reserva de bauxita do mundo (2,5 bilhões de toneladas), sendo encontrado na região amazônica ao norte, e no sudeste, na região de Poços de Caldas (MG) e Cataguases (MG).⁽⁴⁾

A bauxita é a principal mineral fonte de alumínio e é um hidróxido de alumínio, preferencialmente a gibsita (no caso brasileiro) e, mais raramente, boemita e/ou diásporo. Menores constituintes compreendem predominantemente argilominerais, principalmente caulinitas, além de óxidos e hidróxidos de ferro (hematita Fe_2O_3 e goethita $\text{FeO}(\text{OH})$), óxidos de titânio (TiO_2) e sílica sob a forma de quartzo (SiO_2).^(5,6) A utilização das bauxitas vem aumentando no setor de refratários em função do seu custo inferior, somada à alta refratariedade e boa resistência ao choque térmico, porém a heterogeneidade é um fator que impede sua maior aplicação. Esta característica típica de matérias-primas naturais causa um decréscimo acentuado nas propriedades dos materiais.⁽⁷⁾

No Brasil a bauxita crua é calcinada em fornos rotativos a temperaturas acima de 1650°C e as concentrações de TiO_2 e AlTiO_5 obtidas nos produtos são baixas, e a alta quantidade de sílica com baixa quantidade de álcalis, contribuem para uma maior quantidade de mulita.⁽⁷⁾

Este trabalho teve como objetivo estudar a influência da substituição parcial e total do quartzo por bauxita refratária, 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.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas foram: quartzo (Marc), bauxita refratária (Possehl do Brasil Comércio Importação e Exportação), feldspato potássico (Marc), caulim (Hori), argila (Gnata). As matérias-primas foram moídas à úmido, em moinho de bolas utilizando uma relação de bolas material de 2:1, 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 das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X, utilizando um equipamento Shimadzu EDX-700.

Foram preparadas três composições, nas quais o quartzo foi substituído por bauxita refratária, sendo que as quantidades de argila, caulim e feldspato foram mantidas constantes. A composição base da porcelana estudada foi: 10% de argila; 25% de caulim, 35% de feldspato e 30% de quartzo, a qual foi denominada de composição 1. A Tabela 1 apresenta as composições estudadas.

Tabela 1 Composições estudadas

Composição	Quartzo	Bauxita Refratária	Feldspato	Caulim	Argila
Composição 1(%)	30	0	35	25	10
Composição 2 (%)	0	30	35	25	10
Composição 3 (%)	15	15	35	25	10

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. Foi adicionado 6% de água para auxiliar o processo de compactação. A distribuição de tamanho de partículas das composições foi feita utilizando um granulômetro Granulometer Cilas 920.

As misturas foram prensadas uniaxialmente em prensa hidráulica manual, com pressão de compactação de 250 MPa em molde metálico com 60 mm de comprimento e 13 mm de largura. . Após a compactação, os corpos de prova foram identificados, pesados e medidos individualmente para se obter os dados necessários para a caracterização física, foram feitos 20 corpos de prova para cada temperatura de sinterização.

Os corpos de prova foram sinterizados entre 1150°C e 1400°C, num forno elétrico, 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), módulo de ruptura a flexão em três pontos, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para realizar o ensaio de resistência a flexão em três pontos foi utilizada 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 2 θ 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). Para isso as composições foram lixadas, polidas e atacadas com uma solução de 5% de HF por 10 segundos, lavadas em ultrassom e secas em estufas a 100°C por 2 horas. Foi depositada uma fina camada de ouro sobre a superfície da mesma para possibilitar a observação no microscópio eletrônico de varredura.

3 RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta a análise química por fluorescência de raios X das matérias-primas utilizadas.

Tabela 2. Principais elementos químicos presentes nas matérias-primas

Elemento químico	Bauxita refratária	Quartzo	Feldspato	Argila	Caulim
Al ₂ O ₃	82,00	11,492	22,90	25,90	49,621
SiO ₂	10,860	85,192	74,912	66,02	45,416
TiO ₂	3,440	0,268	-	3,414	0,125
Fe ₂ O ₃	1,216	0,278	0,987	3,125	1,348
SO ₃	0,873	1,892	-	-	1,111
K ₂ O	0,635	0,838	0,963	1,111	2,379
CaO	0,689	-	-	0,308	-
ZrO ₂	0,137	0,027	0,238	0,091	-
CuO	-	0,012	-	0,020	-

A Figura 1 apresenta as distribuições granulométricas das composições estudadas, com 100% de quartzo, e as curvas contendo 100% bauxita refratária e 50% bauxita refratária substituindo o quartzo. Todas as formulações apresentaram distribuição de tamanho de partícula com baixa variação, tanto para a substituição parcial como para a substituição total do quartzo pela bauxita refratária.

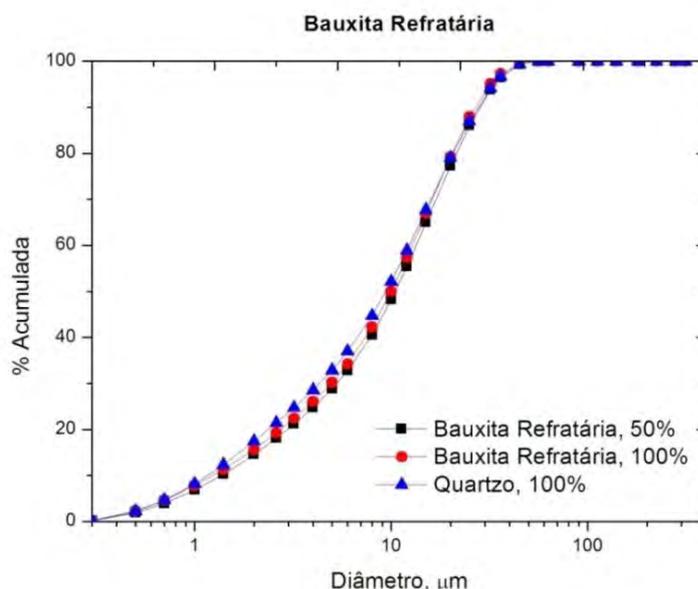


Figura 1. Distribuição granulométrica das composições 1 (quartzo 100%), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados da variação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água com a temperatura de

sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita). 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.

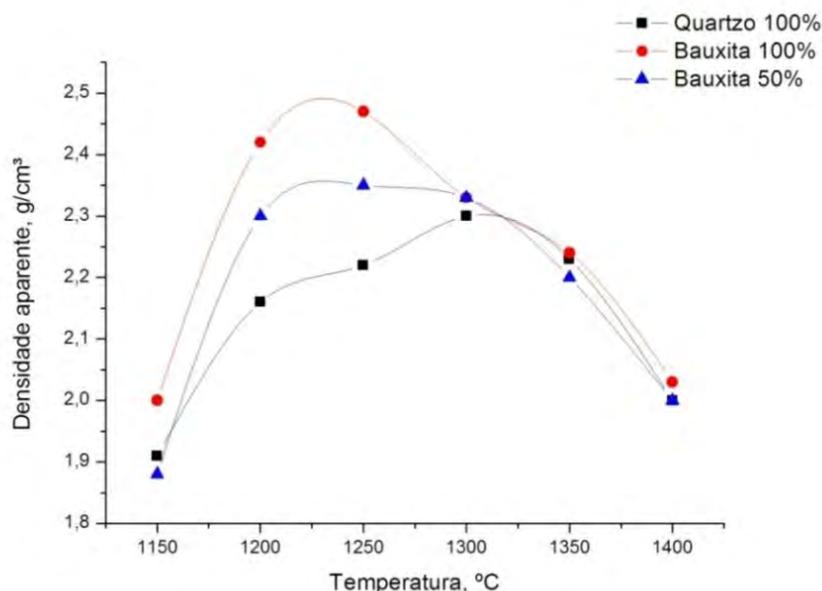


Figura 2. Densidade aparente em função da temperatura de sinterização das composições 1 (100%quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).

Para as três composições, com o aumento da temperatura há um aumento na densidade aparente (Figura 2), sendo que a máxima densidade alcançada para a composição 2 (100% de bauxita) foi na faixa de temperatura de 1200 a 1300°C, na composição 3 (50% de bauxita) foi na temperatura de 1250°C, enquanto que para a composição 1 (100% de quartzo), a máxima densidade foi alcançada a 1300°C. Observa-se que a substituição do quartzo por bauxita causou um abaixamento na temperatura da máxima densidade, provavelmente devido à alteração da fase fundente.

Com o aumento da temperatura de sinterização, observa-se que a porosidade e a absorção de água diminuem para as composições 1, 2 e 3, ficando próximas a zero na temperatura de sinterização de 1400°C. Tal característica se deve a sequência de reações que ocorrem na sinterização dos corpos de prova, como a formação de fase líquida proveniente do feldspato, a decomposição do caulim e a diminuição da viscosidade da fase líquida.^(8,9)

Nas composições 1,2 e 3, a menor porosidade aparente encontrada foi a uma temperatura de 1300°C. Os menores valores de porosidade aparente foram observados na composição 2. Para a temperatura de 1400°C, ocorreu a deformação pirolástica dos corpos de prova, que é o arqueamento da peça.

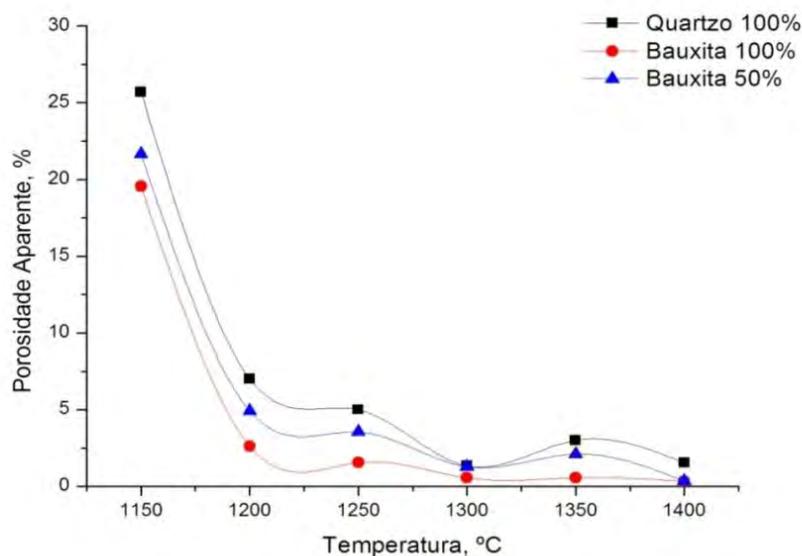


Figura 3. Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização das composições 1(100%quartzo), 2(100% bauxita) e 3 (50% bauxita).

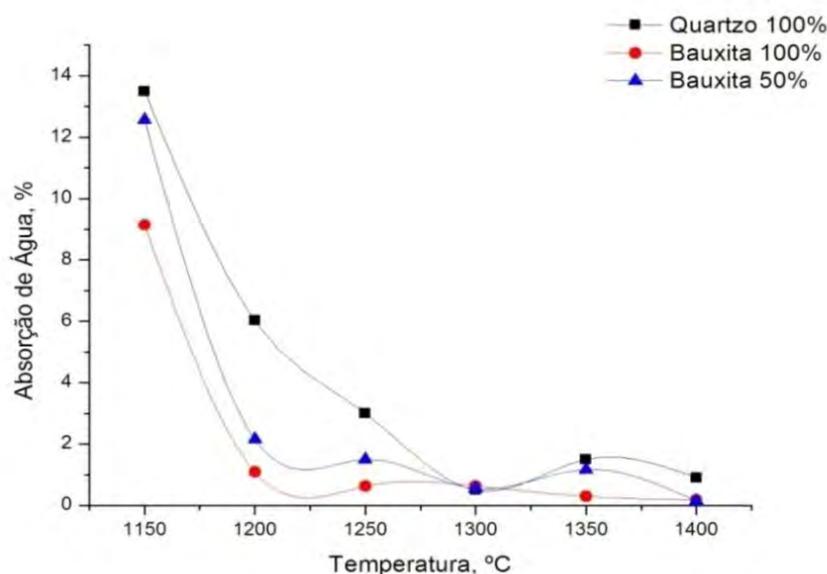


Figura 4. Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 2(100% bauxita) e 3 (50% bauxita).

A Figura 5 apresenta os resultados de resistência mecânica em função da temperatura de sinterização das composições estudadas. Quando se compara as três composições, verifica-se que as composições 2 e 3 apresentam maiores resistências mecânicas que a composição 1. O fator que pode ter influenciado a resistência mecânica dessas composições é a presença das partículas dispersas de alumina e quartzo na matriz vítrea das porcelanas. A presença de alumina, oriunda da bauxita refratária, aumenta a resistência mecânica, devido ao seu elevado módulo elástico e à sua dispersão na fase vítrea, e da mesma forma, a presença de partículas dispersas de quartzo na matriz vítrea atuam no sentido de barrar a propagação de trincas de Griffith, o que aumenta a resistência mecânica.⁽⁹⁾ A difração de raios X, mostrada na Figura 3.6, apresenta as fases formadas nas

porcelanas após sinterização. São observados picos relativos a quartzo, mulita e quartzo nas composições 2 e 3, e somente picos relativos a quartzo e mulita na composição 1, já que a composição 1 não possui alumina em sua composição.

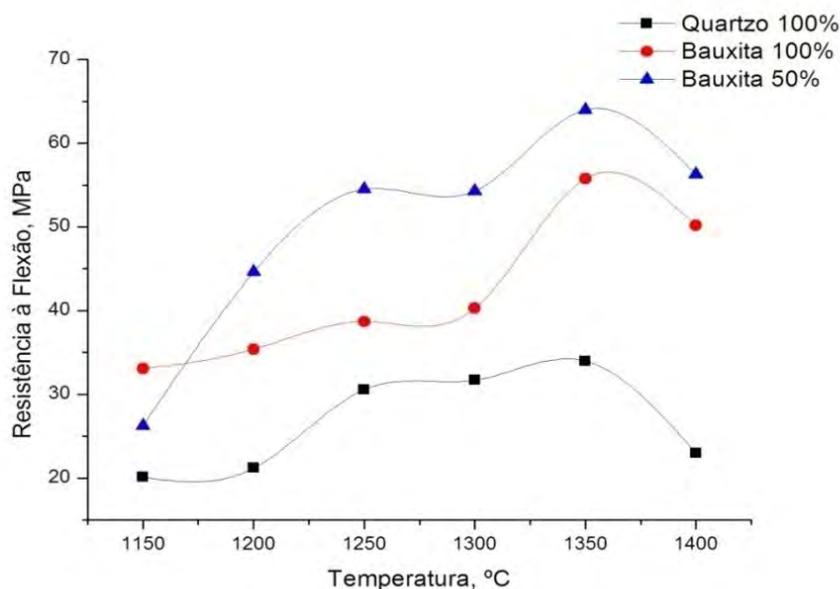


Figura 5. Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100%quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50%bauxita).

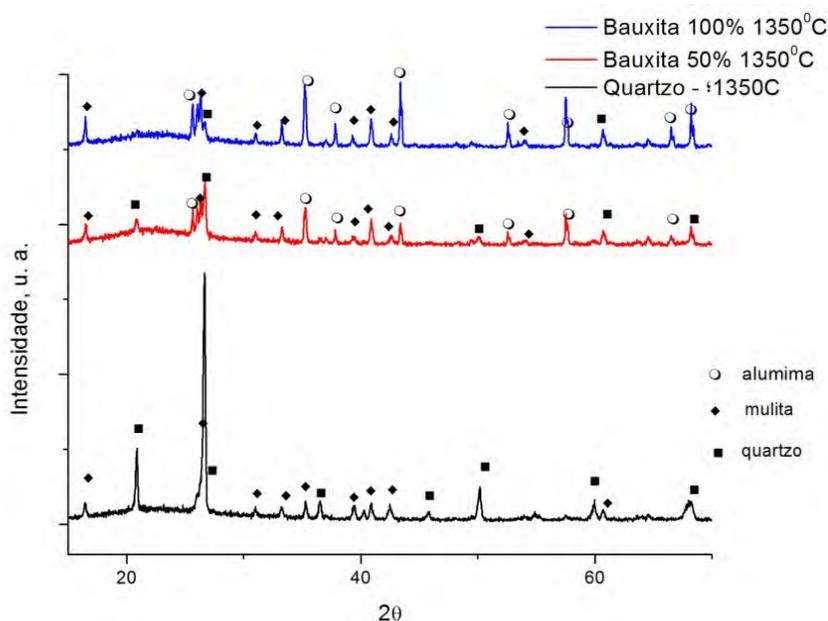


Figura 6. Difratograma de raios X das composições 1(100% quartzo), 2(100% bauxita) e 3(50% bauxita) nas temperaturas onde foram alcançadas as maiores resistências mecânicas.

Nas Figuras 7, 8 e 9, pode-se observar as micrografias das composições 1, 2 e 3. Na composição 1 (Figura 7) pode-se observar a presença de mulita primária em grande proporção, mulita secundária na forma de agulhas, uma fase vítrea, grãos de quartzo com arestas arredondadas devido ao processo de dissolução a altas temperaturas e trincas tanto na fase vítrea como ao redor do grão de quartzo. Estas

trincas se devem a diferença do coeficiente de dilatação entre o grão de quartzo e a fase vítrea.

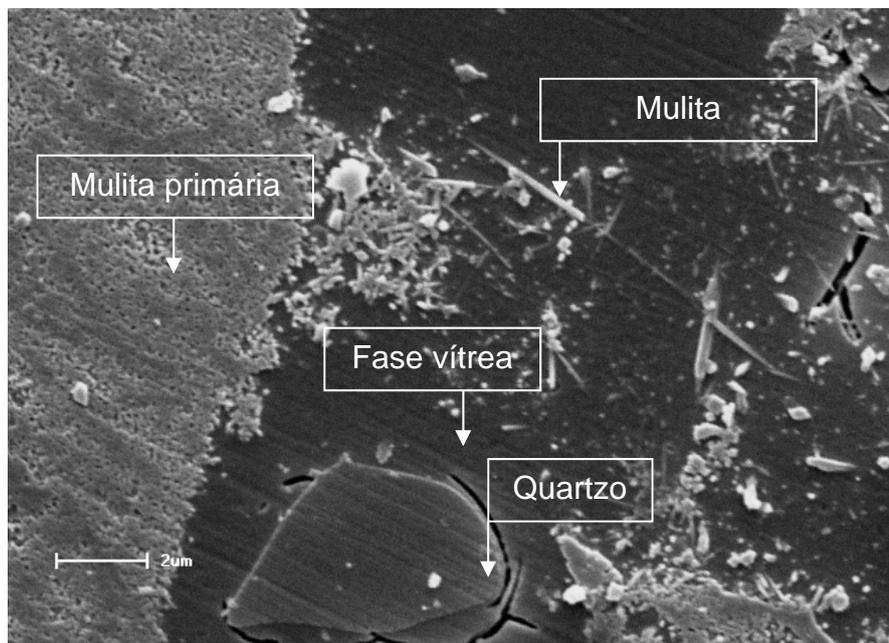


Figura 7. Microestrutura da composição 1(100%quartzo) sinterizada a 1350°C. A micrografia possui barra de escala de 2µm.

Na Figura 8 (composição 2) pode ser observada a presença de mulita primária e secundária, grãos de alumina provenientes da bauxita refratária e trincas de resfriamento, não se observa a presença de grãos de quartzo.

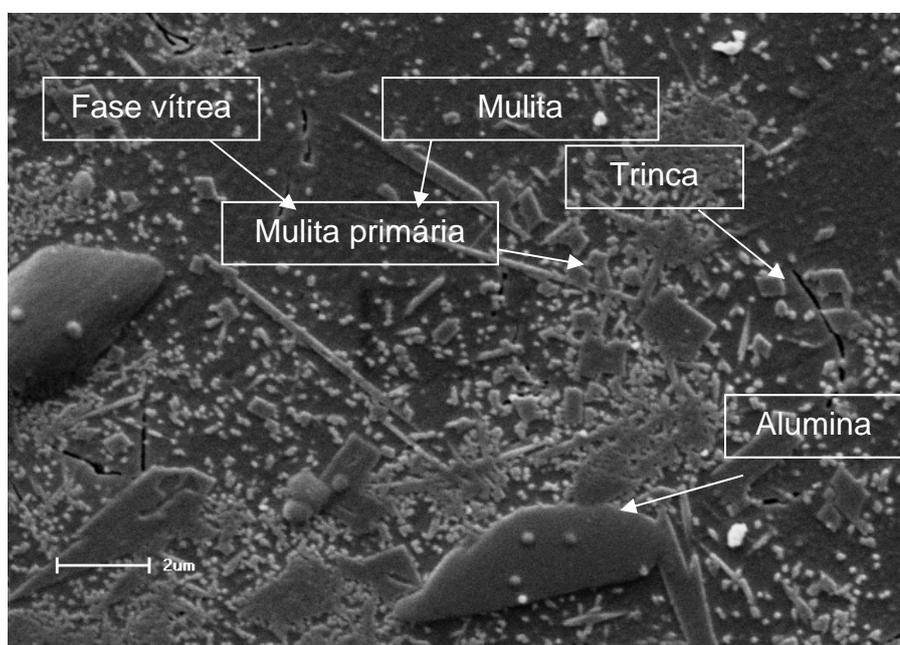


Figura 8. Micrografia (MEV) da microestrutura da composição 2 (100% bauxita), sinterizada a 1350°C. A micrografia possui barra de escala de 2µm.

Na Figura 9 (composição 3), é possível observar a presença de mulita primária e secundária, alumina e quartzo, além de trincas provenientes do processo

de resfriamento, esta microestrutura foi a que alcançou a melhor resistência mecânica.

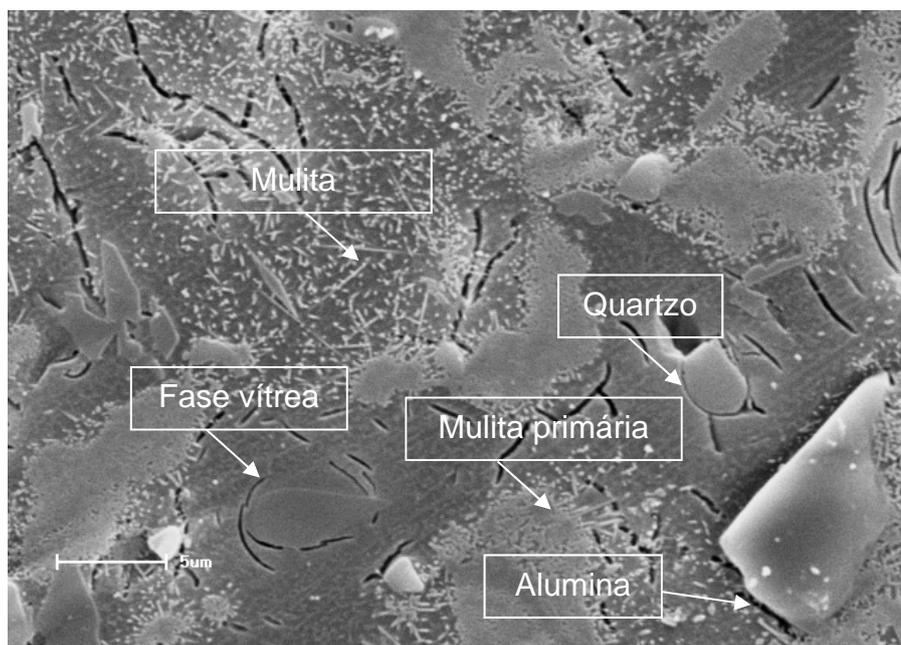


Figura 9. Micrografia (MEV) da composição 3 (50%bauxita), sinterizada a 1350°C. A micrografia possui barra de escala de 5µm.

4 DISCUSSÃO

Como observado na Tabela 2, a bauxita possui uma quantidade relativamente grande de impurezas tais como Fe_2O_3 , K_2O e CaO , que devem ter sido incorporados na fase vítrea e diminuído a temperatura de formação dessa fase. A bauxita também reduziu o intervalo de queima da composição 2, pois, como pode ser observado na Figura 2, a densidade atinge um máximo na temperatura de 1250°C e com o aumento da temperatura para 1300°C, ela é diminuída acentuadamente. Nas composições 1 e 3, há uma faixa de temperatura em que a densidade se mantém praticamente constante, sem apresentar uma queda brusca.

O efeito da diminuição da densidade em altas temperaturas está associado à formação de porosidade fechada na microestrutura e à formação de bolhas a partir da fase vítrea. Com o aumento da temperatura ocorre a expansão dos gases “bloating” presentes nos poros, o que leva a formação de poros maiores do que em temperatura inferiores. Isso faz com que a porosidade fechada aumente, porém a porosidade aberta diminui, pois a quantidade de fase vítrea tende a aumentar com o aumento da temperatura, ocupando a porosidade aberta.⁽⁸⁾

A origem dos gases aprisionados na fase vítrea pode estar associada à expansão do ar preso nos poros, à perda de hidroxilas (OH) dos cristais de caulinita e à liberação de oxigênio devido a decomposição do óxido férrico (Fe_2O_3 para Fe_3O_4).⁽⁸⁾ Com a formação de porosidade fechada, os poros ficam impedidos de absorver água, já que estes poros estão com gases originados da sinterização no seu interior, então a densidade do corpo de prova cai com o aumento da temperatura.

Comparando a difração de raios X das composições 1, 2 e 3 nas temperaturas de sinterização que apresentaram melhores resistência mecânica,

observa-se que a distribuição dos picos da composição 2 e 3 são similares, mudando somente a intensidade dos mesmos, com a formação das mesmas fases mas em proporções diferentes. Já a composição 1, sem a presença de bauxita refratária, apresenta picos intensos relacionados ao quartzo. .

Em todas as composições ocorre a formação de mulita primária e secundária, além da formação de trincas na fase vítrea proveniente do processo de resfriamento, mas a presença de grãos de alumina são visíveis somente na composição 2 e 3 proveniente da bauxita refratária, o que confere a essas porcelanas, uma maior resistência mecânica.

5 CONCLUSÕES

A bauxita refratária é viável como substituto do quartzo em formulações de porcelanas, uma vez que há uma melhoria nas suas propriedades mecânicas e propriedades físicas, em temperaturas inferiores do que a composição sem bauxita, o que representa uma economia presença de alumina e grãos de quartzo presentes na microestrutura da composição com substituição parcial (composição 3) permitiram um maior incremento na resistência mecânica, tornando a substituição parcial do quartzo como a melhor opção entre as pesquisadas.

Agradecimentos

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

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.abal.org.br/aluminio/introducao.asp>. Acesso em Jan. 2011.
- 5 MASSOLA, C.P. **Flotação reversa da bauxita de Mirai**, MG. 2008. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 6 TOLEDO, M.C.M. Evolução geoquímica mineralógica, micromorfologia no processo de bauxitização: estudo comparativo dos depósitos de Mogi das Cruzes, Curucutu e Lavrinhas, SP, Associados a diferentes tipos litológicos. 1981. 106 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1981.
- 7 PASCOAL, C.; PANDOLFELLI, V.C. Bauxitas refratárias: Composição química, fases e propriedades – Parte I. *Cerâmica* vol.46, n.298, São Paulo, Abril, Maio e Junho de 2000.
- 8 BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C.P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. **Cerâmica**. v. 50, p.291-299, 2004.
- 9 MÁRQUEZ, M.M.; RINCON, J.M.; ROMERO, M.; Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International** 34 (2008) 1867-1873.
- 10 HOTZA, D.; SILVA, H.C.; SILVA, D.H. Influência do quartzo da deformação Piroplástica de Porcelanas Triaxiais. **Cerâmica Industrial** 9, setembro/dezembro de 2004.