

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS**

GUILHERME GRALIK

**SUBSTITUIÇÃO TOTAL E PARCIAL DO QUARTZO POR FONTES
ALTERNATIVAS DE ALUMINA NA FORMULAÇÃO DE
PORCELANAS**

**PONTA GROSSA
2012**

GUILHERME GRALIK

**SUBSTITUIÇÃO TOTAL E PARCIAL DO QUARTZO POR FONTES
ALTERNATIVAS DE ALUMINA NA FORMULAÇÃO DE
PORCELANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências de Materiais.

Orientadora: Dr.^a Adriana Scoton Antonio Chinelatto

PONTA GROSSA

2012

Catálogo na Fonte
Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

- G744 Gralik, Guilherme
 Substituição total e parcial do quartzo por pontes alternativas de alumina na formulação de porcelanas / Guilherme Gralik. Ponta Grossa, 2012.
 104 f.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientadoa: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.
1. Porcelanas. 2. Alumina. 3. Resistência mecânica. 4. Quartzo. 5.
 Microestrutura. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Universidade
 Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III.
 T.

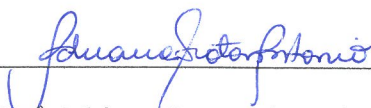
CDD: 666.58

GUILHERME GRALIK

SUBSTITUIÇÃO TOTAL E PARCIAL DO QUARTZO POR FONTES ALTERNATIVAS
DE ALUMINA NA FORMULAÇÃO DE PORCELANAS

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos
Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências Agrárias e de
Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, área de concentração:
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

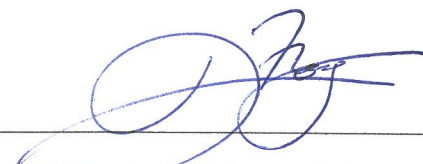
Ponta Grossa, 08 de agosto de 2012



Prof.ª Dr.ª Adriana Scoton Antonio Chinelatto

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais

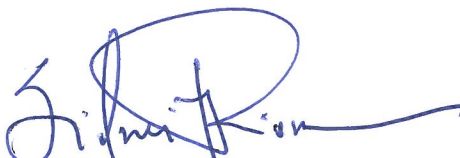
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG



Prof. Dr. Daniel Thomazini

Doutor em Engenharia Elétrica

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI



Prof. Sidnei Antonio Pianaro

Doutor em Química

Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

DEDICATÓRIA

A todos que tornam do estudo uma ferramenta para o crescimento social e pessoal, e especialmente aos meus pais, Celso e Vilma, e as minhas sobrinhas Júlia e Giovana.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida.

À professora e amiga Dr^a Adriana Scoton Antonio Chinelatto, que me auxiliou e orientou de maneira clara e objetiva, o que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do mestrado, pelos momentos de descontração e apoio.

A todos os amigos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, que se mostraram sempre prestativos quando solicitados.

“O sono da razão produz monstros”.
FRANCISCO JOSÉ GOYA (pintor espanhol)

RESUMO

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. As principais porcelanas são as compostas por caulim-feldspato-quartzo as quais recebem o nome de porcelanas triaxiais. A utilização da alumina como substituto do quartzo nas formulações dessas porcelanas vem sendo desenvolvida já há algum tempo. Os resultados mostram uma grande melhoria nas suas propriedades mecânicas, mas a alumina ainda tem um custo bastante elevado comparado com outras matérias-primas. O estudo da possibilidade do uso de matérias-primas alternativas, que também sejam fontes de alumina é bastante importante. Assim, neste trabalho o quartzo foi substituído, na formulação de uma porcelana triaxial, por alumina oriunda do processo metalúrgico do alumínio em suas diversas etapas, começando com a bauxita, seguido do hidróxido de alumínio obtido por dois processos distintos (Reprecipitação e Bayer) e finalmente pela alumina. A substituição foi total e parcial para melhor avaliar a influência do quartzo e das matérias-primas na formação das fases e nas propriedades mecânicas das porcelanas triaxiais. As composições estudadas foram conformadas por prensagem e sinterizadas em diferentes temperaturas. A caracterização das porcelanas foi feita por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, resistência mecânica à flexão em três pontos e medidas de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Os resultados mostraram que a utilização das matérias-primas bauxita, hidróxidos de alumínio Bayer e hidróxido de alumínio reprecipitado, como fonte alternativa de Al_2O_3 é viável e ocorre um aumento considerável da resistência mecânica, tanto na substituição parcial como na substituição total do quartzo.

Palavras chave: porcelana, alumina, microestrutura, resistência mecânica, quartzo.

ABSTRACT

The porcelains are multiphase materials produced with natural raw materials, containing less than 0.5% of residual porosity and having more than 10% volume of a glassy phase. The main porcelains are composed of kaolin-quartz-feldspar which are called triaxial porcelains. The use of alumina as a substitute for quartz in the porcelain in of these formulations has been developed for some time. The results show a significant improvement in their mechanical properties, but alumina has a high cost compared with other raw materials. The study of the possibility of using alternative materials, that is also a source of alumina and with lower cost is quite important. In this work, quartz was substituted , in the formulation of triaxial porcelain, for alumina originating from the metallurgical process of aluminum in its various stages, beginning with the bauxite, followed by aluminum hydroxide obtained by two distinct processes (Reprecipitation and Bayer) and finally the alumina. The total and partial replacement was to evaluate the influence of quartz and raw materials in the formation of phases and mechanical properties of triaxial porcelain. The compositions studied were formed by pressing and sintered at different temperatures. The characterization of the porcelain was made by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, mechanical strength by three point bending and measures of density, porosity and water absorption. The results showed that the use of raw bauxite, aluminum hydroxide and aluminum hydroxide Bayer reprecipitated as an alternative source of Al_2O_3 is viable and there is a considerable increase of mechanical strength both in partial replacement as in the substitution of quartz.

Keywords: porcelain, alumina, microstructure, mechanical strength. quartz.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Reações de transformação do quartzo.....	21
Figura 2.2 Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica branca.....	24
Figura 2.3 Micrografia de uma microestrutura de uma porcelana típica.....	25
Figura 2.4 Fluxograma simplificado do processo Bayer.....	29
Figura 4.1 Distribuições granulométricas das matérias-primas: (a) argila, caulim e feldspato e (b) quartzo, bauxita, hidróxido de alumínio reprecipitação, hidróxido de alumínio obtido pelo processo Bayer e alumina.....	39
Figura 4.2 Difratogramas de raios X das matérias-primas que não foram substituídas nas composições analisadas.	41
Figura 4.3 Difratograma de raios X das matérias-primas que foram substituídas nas formulações das porcelanas.....	42
Figura 4.4 Microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas.....	43
Figura 4.5 Distribuição granulométrica das composições 1 (quartzo 100%), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).....	46
Figura 4.6 Distribuição granulométrica das composições 1 (quartzo 100%), 4 (100% Hid. reprecipitação) e 5 (50% Hid. reprecipitação).....	46
Figura 4.7 Distribuição granulométrica das composições 1 (100% quartzo) , 6 (100% hidróxido Bayer) e 7 (50% hidróxido Bayer).....	47
Figura 4.8 Distribuição granulométrica das composições 1 (100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina).....	47
Figura 4.9 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização das composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).....	49
Figura 4.10 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).....	49
Figura 4.11 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).....	50
Figura 4.12 Micrografias das composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita), sinterizadas a 1350°C.....	52

Figura 4.13 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100%quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50%bauxita).....	53
Figura 4.14 Difratoograma de raios X da composição 1 (100% quartzo).....	54
Figura 4.15 Difratoograma de raios X da composição 2 (100% bauxita refratária).....	54
Figura 4.16 Difratoograma de raios X da composição 3 (50% bauxita refratária).....	55
Figura 4.17 Difratoograma de raios X das composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita), e as temperaturas onde foram alcançadas as maiores resistências mecânicas.....	56
Figura 4.18 Difratoograma de raios X das composições 1 (100%quartzo), 2 (100%bauxita) e 3 (50%bauxita) que apresentaram melhores resistências mecânicas com variação de 2θ de 20° a 30°	56
Figura 4.19 Microestrutura da composição 1 (100% quartzo) sinterizada a 1300 e 1350°C, lixadas, polidas e atacadas com HF 5% por 10 s.....	57
Figura 4.20 Microestrutura da composição 1 (100% quartzo) sinterizada a 1350°C, lixada, polida e atacada com HF 5% por 10 s.....	58
Figura 4.21 Micrografia (MEV) da: (a) composição 2 (100%bauxita) e (b) composição 3 (50% bauxita) sinterizadas a 1300°C e 1350°C. As micrografias possuem barra de escala de 10 μm	59
Figura 4.22 Micrografia (MEV) da microestrutura da composição 2 (100% bauxita), sinterizada a 1350°C A micrografia possui barra de escala de 2 μm	60
Figura 4.23 Micrografia (MEV) da composição 3 (50%bauxita), sinterizada a 1350°C. A micrografia possui barra de escala de 5 μm	61
Figura 4.24 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação).....	62
Figura 4.25 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação).....	62
Figura 4.26 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação).....	63
Figura 4.27 Micrografia (MEV) da microestrutura da composição 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5(100% hidróxido reprecipitação), sinterizada a 1350°C. As micrografias possuem barra de escala de 10 μm	64
Figura 4.28 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação).....	65
Figura 4.29 Difratoogramas de raios X da composição 4 (100% hidróxido reprecipitação).....	66

Figura 4.30 Difratoograma de raios X da composição 5 (50% hidróxido reprecipitação).....	66
Figura 4.31 Difratoogramas de raios X da composição 4 (100% Hidróxido de alumínio reprecipitação) sinterizadas a 1150°C e 1350°C.....	68
Figura 4.32 Difratoograma de raios X das composições 1 (100%quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação) e as temperaturas onde foram alcançadas as maiores resistências mecânicas.....	69
Figura 4.33 Micrografia (MEV) da: (a) composição 4 (100% hidróxido de alumínio) sinterizada a 1250°C, 1300°C e (b) composição 5 (50% hidróxido de alumínio) sinterizada a 1250°C e 1300°C. As micrografias possuem barra de escala de 10µm.....	69
Figura 4.34 Micrografia (MEV) da microestrutura da composição 4 (100% hidróxido de alumínio) (a) e composição 5 (50% hidróxido de alumínio) (b) , sinterizada a 1300°C por 2 horas. A micrografia possui barra de escala de 5µm.....	71
Figura 4.35 Micrografia (MEV) das composições: (a) 4 (100% hidróxido de alumínio reprecipitação) e (b) 5 (50% hidróxido de alumínio reprecipitação) sinterizada a 1400°C e 1350°C. A micrografia possui barra de escala de 2µm.....	72
Figura 4.36 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e 7(50% hidróxido de alumínio Bayer).....	73
Figura 4.37 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer).....	74
Figura 4.38 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 6(100% Hidróxido de alumínio Bayer) e 7(50% hidróxido de alumínio Bayer).....	74
Figura 4.39 Micrografia (MEV) da composição: (a) 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) (b) 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer) sinterizadas a 1300°C. As micrografias possuem barra de escala de 100µm.....	75
Figura 4.40 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 6 (100% hidróxido de Alumínio Bayer) e 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer).....	76
Figura 4.41 Difratoogramas de raios X da composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer).....	77
Figura 4.42 Difratoogramas de raios X da composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer).....	77
Figura 4.43 Difratoogramas de raios X das composições 1 (100% quartzo), 6 (100% Hidróxido de alumínio Bayer) e 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer), com as maiores resistências mecânicas.....	78
Figura 4.44 Difratoograma das composições (100% quartzo), 6 (100% hidróxido de aluminio Bayer) e 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer), que apresentaram melhores resistências mecânicas com variação de 20 de 20° a 30° e 20 de 30° a 40°.....	79

Figura 4.45 Micrografia (MEV) da microestrutura das composições 6 (a) e 7 (b), sinterizada a 1300°C e 1350°C	80
Figura 4.46 Microestrutura de maior aumento obtida por elétrons retroespalhados da composição 6, sinterizada a 1300°C.....	81
Figura 4.47 (a) Micrografia (MEV) das amostras do hidróxido de alumínio Bayer; (b) micrografia da composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer); (c) micrografia da região mais clara presente na microestrutura e (d) microanálise (EDS) desta região mais clara (d).....	82
Figura 4.48 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9(50% alumina).....	83
Figura 4.49 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina).....	84
Figura 4.50 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina).....	84
Figura 4.51 Micrografia da microestrutura da composição 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina) sinterizada a 1300°C e 1350°C respectivamente, lixada, polida e atacada com ácido HF 5% por 10 s. A micrografia possui barra de escala de 20µm.....	85
Figura 4.52 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina).....	85
Figura 4.53 Difratoograma de raios X da composição 8 (100% alumina).....	86
Figura 4.54 Difratoograma de raios X da composição 9 (50% alumina).....	87
Figura 4.55 Difratoograma de raios X das composições 1(100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina) que apresentaram melhores resistências mecânicas com variação de 2θ de 30° a 40°	88
Figura 4.56 Micrografia da microestrutura da composição 8 (100% alumina).....	88
Figura 4.57 Micrografias das composições: 8 (a) sinterizada a 1250°C 9 (b) sinterizada a 1350°C.....	89
Figura 5.1 Correlações entre os resultados da densidade aparente das composições formulações e suas respectivas temperaturas de sinterização.....	91
Figura 5.2 Correlações entre os resultados da resistência a flexão das composições estudadas e suas respectivas temperaturas de sinterização.....	93
Figura 5.3 Difratoograma de raios X, das composições com maiores resistências mecânicas.....	94
Figura 5.4 Difratoogramas de raios X das composições que apresentaram as maiores resistências mecânicas.....	95

Figura 5.5 Micrografia das porcelanas: (a) 1 (100% quartzo); (b) 2 (100% bauxita); (c) 3 (50% bauxita), (d) 4 (100% hidróxido reprecipitado); (e) 5 (50% hidróxido reprecipitado); (f) 6 (100% hidróxido Bayer); (g) 7 (50% hidróxido Bayer); (h) 8 (100% de alumina) e (i) 9 (50% de alumina).....95

LISTAS DE TABELAS

Tabela 3.1 Composições estudadas.....	35
Tabela 4.1 Tamanhos médio de partículas das matérias-primas utilizadas	40
Tabela 4.2 Principais elementos químicos presentes nas matérias-primas.	44
Tabela 4.3 Tamanho médio das partículas das formulações estudadas.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO LITERATURA.....	18
2.1 Considerações Gerais.....	18
2.2 Matérias-primas.....	19
2.2.1 Argila.....	19
2.2.2 Caulim.....	20
2.2.3 Feldspato.....	20
2.2.4 Quartzo.....	20
2.2.5 Bauxita.....	22
2.2.6 Hidróxido de Alumínio.....	22
2.2.7 Alumina.....	23
2.3 Transformações de fases e desenvolvimento microestrutural de porcelanas.....	24
2.3.1 Microestrutura das porcelanas.....	25
2.3.2 Transformações ocorridas durante a sinterização de porcelanas triaxiais e influência da mulita nas propriedades.....	26
2.3.3 Outros fatores que influenciam na microestrutura das porcelanas.....	27
2.4 Metalurgia Extrativa do alumínio.....	28
2.4.1 Extração da Bauxita.....	28
2.4.2 Processo Bayer.....	28
2.4.2.1 Moagem.....	30
2.4.2.2 Digestão.....	30
2.4.2.3 Clarificação filtração.....	30

2.4.2.4 Trocadores de calor evaporação.....	31
2.4.2.5 Precipitação.....	31
2.4.2.6 Calcinação.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Seleção e preparação das matérias-primas.....	33
3.2 Caracterizações das matérias-primas.....	33
3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas das matérias- primas.....	34
3.2.2 Difração de raios X das matérias-primas.....	34
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas.....	34
3.2.4 Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) das matérias primas.....	34
3.3 Formulação.....	34
3.4 Conformação dos corpos de prova.....	35
3.5 Sinterização dos corpos-de-prova.....	35
3.6 Caracterizações dos corpos-de-prova sinterizados.....	36
3.6.1 Densidade aparente.....	36
3.6.2 Porosidade Aparente.....	36
3.6.3 Absorção de água.....	37
3.6.4 Módulo de ruptura a flexão em três pontos.....	37
3.6.5 Difração de raios X.....	38
3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura e EDS (por energia dispersiva).....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1 Caracterizações das matérias-primas.....	39
4.1.1 Distribuição granulométrica.....	39

4.1.2 Difração de raios X.....	40
4.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das matérias-primas.....	42
4.1.4 Caracterização química por fluorescência de raios X.....	44
4.1.5 Caracterização granulométrica das composições.....	45
4.2 Caracterizações dos corpos de prova sinterizados.....	47
4.2.1 Substituição 1: substituição total e parcial do quartzo por bauxita refratária: composição 1 (100% quartzo), composição 2 (100% bauxita refratária) e composição 3 (50% bauxita refratária).....	48
4.2.2 Substituição 2 : substituição total e parcial do quartzo por hidróxido de alumínio reprecipitado: composição 1 (100% quartzo), composição 4 (100% hidróxido de alumínio reprecipitado) e composição 5 (50% hidróxido alumínio reprecipitado).....	60
4.2.3 Substituição 3: substituição total e parcial do quartzo por hidróxido de alumínio Bayer: composição 1 (100% quartzo) e composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer).....	71
4.2.4 Substituição 4 : substituição total e parcial do quartzo por alumina: composição 1 (100% quartzo) e composição 8 (100% alumina) e composição 9 (50% alumina).....	82
5. CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS.....	91
6. CONCLUSÕES.....	98
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
8. REFERÊNCIAS	100

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 utilização da alumina como substituto do quartzo nas formulações de isoladores elétricos vem sendo desenvolvida já há algum tempo (1945) (2). Os trabalhos alcançaram resultados promissores em relação às características mecânicas, mas não tão boas em relação à retração linear (2) 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) (3). Outra possibilidade é o uso de hidróxidos de alumínio, obtidos a partir do processo Bayer.

As propriedades das porcelanas, principalmente as propriedades mecânicas, são fortemente dependentes da sua microestrutura, a qual é desenvolvida durante a sinterização do material. Na sinterização das porcelanas triaxiais ocorrem diversas reações químicas, as quais são afetadas pela temperatura, tempo, atmosfera do forno, composição e presença de impurezas, levando ao desenvolvimento de uma microestrutura de textura fina composta basicamente por uma fase vítrea, cristais de mulita e cristais de quartzo e/ou alumina (4).

O feldspato é responsável pela formação da fase líquida ao se atingir a temperatura eutética (1050 °C para o feldspato sódico e 990 °C para o feldspato potássico), a qual promove a densificação das porcelanas (5). Devido ao grande número de matérias-primas disponíveis, cada porcelana possui microestrutura e propriedades características distintas, as quais são dependentes das composições e impurezas presentes nas matérias-primas.

Assim este trabalho teve como objetivo estudar a influência da substituição parcial e total do quartzo por diferentes matérias-primas fontes de alumina na formulação de porcelanas triaxiais, com o intuito de correlacionar a composição química e características físicas das matérias-primas com as propriedades das porcelanas e sua microestrutura. As matérias-primas selecionadas para a substituição foram bauxita refratária, hidróxido de alumínio reprecipitado, hidróxido de alumínio Bayer e alumina.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Considerações Gerais

As porcelanas triaxiais são basicamente constituídas de três matérias-primas naturais: argilas cauliníticas, feldspatos e quartzo, sendo que o quartzo pode ser substituído por alumina para aumentar a resistência mecânica (4). A composição da porcelana depende de sua aplicação final, ou seja, se esta será usada como um isolador elétrico, um prato ou uma prótese dentária. Diferentes composições levam a variações na formação de fases, o que causará a variação das suas propriedades.

As propriedades das porcelanas são fortemente dependentes da sua microestrutura sendo que a propriedade mais afetada é a mecânica. A microestrutura é desenvolvida durante o processamento cerâmico e os principais fatores que podem afetar a resistência mecânica da porcelana são: coeficiente de expansão térmica e propriedades mecânicas das fases, homogeneidade de distribuição das partículas na fase vítrea, tamanho das partículas das fases cristalinas, fração volumétrica das fases presentes e as transformações de fases (6).

Existem três principais hipóteses que explicam a resistência mecânica das porcelanas triaxiais:

- Hipótese da mulita: a resistência mecânica é resultado do entrelaçamento de finos cristais de mulita em forma de agulhas e é diretamente proporcional a quantidade e ao tamanho destes cristais, ou seja, quanto maior a quantidade de cristais de mulita, maior será a resistência mecânica. Quanto ao tamanho dos cristais, existe um tamanho limite em que a resistência mecânica é maximizada (7,8).

- Hipótese do reforço da matriz: a resistência mecânica ocorre devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz (fase vítrea) e os grãos dispersos (quartzo, alumina) e outras fases cristalinas (mulita e cristobalita) que produzem uma forte tensão compressiva na fase vítrea (7,8).

- Hipótese de Reforço por Dispersão de Partículas: esta hipótese propõe que partículas dispersas na matriz vítrea, com tamanho próximo ao tamanho das falhas de Griffith que diz que a fratura de um material acontece através da propagação de uma trinca, levam a um aumento da resistência mecânica (7,8).

A essas hipóteses podem ser consideradas também a relação entre a presença de quartzo e cristobalita, o efeito da porosidade e a influência do tipo de fundente (6).

Uma resistência mecânica elevada, baixa absorção de água e pequena contração após a sinterização são as principais propriedades desejadas de uma porcelana elétrica de qualidade.

2.2 Matérias-primas

A seleção de matérias-primas componentes da massa cerâmicas deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação. Estas propriedades físicas são dependentes da composição química das matérias-primas empregadas. As matérias-primas assumem configurações mineralógicas distintas e cada uma exerce uma função própria e específica (5). As principais matérias-primas usadas na produção de porcelanas são: argila, caulim, feldspato e quartzo.

2.2.1 Argila

Trata-se de um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, que adquire certa plasticidade quando umedecido com água e elevada resistência mecânica a cru. São compostas geralmente de argilas cauliníticas, ricas em matéria orgânica e ácidos húmicos e outros argilominerais, com variável quantidade de quartzo, feldspato e micas, e é basicamente um silicato de alumínio hidratado (9,10).

As argilas têm a função de fornecer as características plásticas a verde, conduzindo a melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após a secagem (9,10).

Em termos de composição química (9,10), tem-se:

SiO_2 – quanto menor a porcentagem de SiO_2 , menor será a quantidade de quartzo livre e conseqüentemente terá uma maior plasticidade, na massa cerâmica (9,10).

Al_2O_3 – quanto maior a quantidade deste significará uma maior plasticidade da argila associada ao aumento da caulinita como constituinte do mineral argiloso (9,10).

TiO_2 e Fe_2O_3 – ambos os elementos são considerados como impurezas que influenciam na cor, uma vez que possuem a característica de mudar de cor da massa de tons mais brancos para marrons e amarelados (9,10).

$\text{MgO}.\text{CaO}$ – estes elementos atuam como modificadores de fusão, prejudicam a tonalidade da massa (9,10).

$\text{Na}_2\text{O}.$ K_2O - ambos componentes atuam como fundentes e são desejáveis porque permitem que seja reduzida a porcentagem final do feldspato na composição (9,10). Perda ao fogo caracterizado pela perda de água estrutural e da desidroxilação do mineral argiloso,

assim como pela perda de matéria orgânica presente e carbonatos durante a sinterização (9,10).

2.2.2 Caulim

Trata-se de um produto resultante da ação do intemperismo sobre rochas feldspáticas. São constituídos quase que exclusivamente de caulinita (apresenta fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuja composição percentual é 46,54% em massa de SiO_2 , 39,50% em massa de Al_2O_3 e 13,96% em massa de H_2O) (9,10). O caulim tem grande importância no desenvolvimento da microestrutura das porcelanas, pois a proporção de mulita primária cristalizada depende do teor de caulim na massa (12). O caulim também apresenta propriedades fundamentais que condicionam seu uso na indústria cerâmica, sendo a primeira a brancura (alvura) depois de queimado, por isso o grande interesse na produção da cerâmica branca e, a segunda, sua refratariedade. É também utilizado para diminuir o coeficiente de dilatação da massa (5).

2.2.3 Feldspato

Feldspatos são fundentes bastantes utilizados na indústria cerâmica. É um mineral ígneo dos mais comuns nas rochas primárias e aparece geralmente misturado com quartzo. As fases principais e as fases secundárias (contaminantes), assim como as impurezas e a granulometria, são importantes fatores na sua escolha para aplicações na indústria cerâmica (5). O ortoclásio ($\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) é o feldspato de potássio, a albita ($\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) é o feldspato de sódio e a anortita ($\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) é o feldspato de cálcio, sendo que o ortoclásio e a albita são os feldspatos mais comumente empregados. O feldspato se define como um silico-aluminato de metal alcalino e/ou alcalino terroso. O mineral feldspato se caracteriza por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4^{4-} com uma estrutura aberta na qual se situam átomos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os feldspatos são as matérias primas que vão permitir a diminuição da temperatura de queima de peças cerâmicas. (9,10).

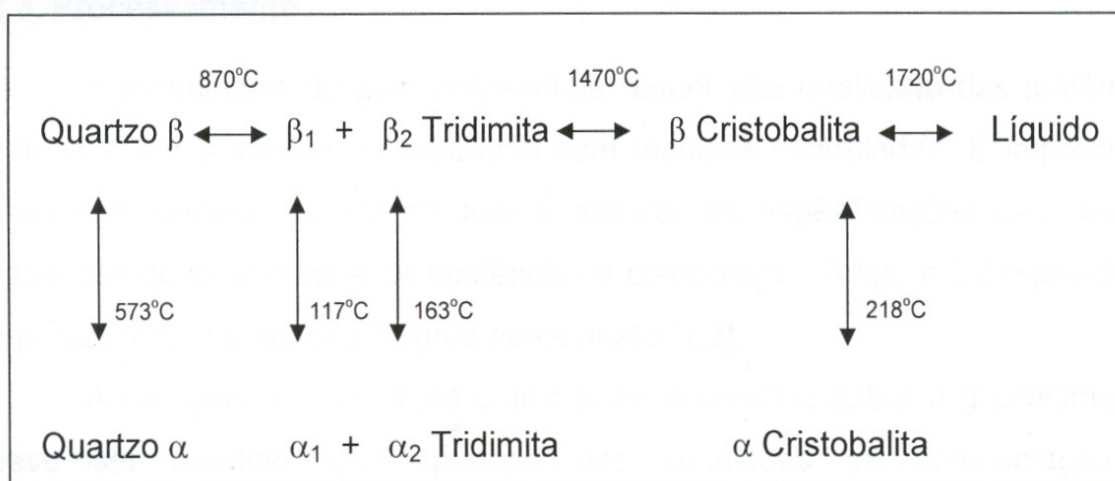
Os feldspatos apresentam elevados teores de quartzo livre o que acentua o efeito da diferença entre o coeficiente da expansão térmica da fase vítrea e da matriz (9).

2.2.4 Quartzo

O Quartzo apresenta a fórmula química SiO_2 , cuja composição é 46,74% em peso de Si e 53,26% em peso de O. É um mineral encontrado com frequência na crosta terrestre, sendo uma fonte abundante de SiO_2 . Sua composição química contém unicamente silício

como cátion, o qual apresenta um número de coordenação igual a quatro. Apresenta geometria tetraédrica originando estruturas tridimensionais, nas quais cada cátion Si^{4+} se encontra unido a quatro íons de oxigênio (O^{2-}), formando redes de (SiO_4) . A sílica pode apresentar três formas cristalinas (quartzo, tridimita e cristobalita). A tridimita é a forma mais rara e a cristobalita apresenta-se na forma de partículas muito pequenas, resultante da ruptura da rede da caulinita ou da transformação do quartzo (9,10). A densidade real de cada uma das formas cristalinas é diferenciada, sendo os valores: quartzo $2,65 \text{ g/cm}^3$, cristobalita $2,33 \text{ g/cm}^3$ e tridimita $2,24 \text{ g/cm}^3$ (10). As transformações de fase do quartzo estão demonstradas na figura abaixo:

Figura 2.1 Reações de transformação do quartzo (10).



Fonte: SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1992. 2 ed., v.I.

O quartzo se dilata uniformemente até 573°C . As transformações de quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são denominadas de reações de conversão. Implicam em reordenação estrutural com ruptura de ligações entre silício e oxigênio e reorganização dos tetraedros de (SiO_4) . Todas essas reações são reversíveis e ocorrem com uma velocidade extremamente lenta, como consequência as três fases encontram-se na natureza, apesar de somente o quartzo ser uma fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente (10,11).

As transformações entre as variedades cristalinas α e β são denominadas de reações de inversão, as quais correspondem à formação de fases estáveis de alta e baixa temperatura. Essas reações implicam em variações estruturais, sem que haja ruptura ou formação de novas ligações, esses tipos de reações ocorrem com velocidades extremamente rápidas e assim como as reações de conversão, também são reversíveis (10,11).

A temperatura de inversão de fase alfa para fase beta (573 °C) é marcado por uma alta expansão. Esta é uma temperatura crítica na queima de materiais cerâmicos e deve ser bem controlada para evitar danos ao produto (10,11). A presença de sílica livre pode provocar o rompimento do produto se for aquecido ou resfriado rapidamente e diminuição da resistência a verde (11).

Quando participa da fusão com os feldspatos, o quartzo equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo, porém, quando não participa das reações, constitui a matriz base das fases cristalinas presentes no material e no produto acabado, junto a uma quantidade de mulita, resultante da decomposição das caulinitas (13).

O quartzo é utilizado quando se busca (14):

- Diminuir a plasticidade da massa;
- Aumentar a permeabilidade de água da peça crua;
- Aumentar o coeficiente de expansão térmica da massa queimada;
- Diminuir a retração de secagem e/ou queima;
- Diminuir a deformação pirolástica.

2.2.5 Bauxita

É o principal mineral de fonte de alumínio é um hidróxido de alumínio, preferencialmente a gibsitita (no caso brasileiro) e, mais raramente, boemitita 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) (15,16). A bauxita é uma rocha residual (10).

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 (17).

2.2.6 Hidróxido de Alumínio

Os hidróxidos de alumínio cristalinos costumam ser chamados industrialmente de alumina hidratada, o que sugere que esses compostos sejam de óxidos hidratados de alumínio.

É uma nomenclatura errada porque são hidróxidos verdadeiros, não possuindo em sua estrutura química água de hidratação e sim grupos hidroxilas – (OH) e/ou oxi-hidróxidos - O-(OH) ligados ao Al^{3+} detectáveis na estrutura cristalina por espectroscopia no infravermelho. Os cristais dos hidróxidos de alumínio sintéticos possuem dimensões coloidais ou nanométricas e são insolúveis em água (18).

Há cinco hidróxidos de alumínio cristalinos, sendo três trihidróxidos (gibbsite, baierita e nordstrandita) e dois monohidróxidos (diásporo e boemita). Os hidróxidos sintéticos costumam ser chamados pelos nomes dos minerais de que têm mesma estrutura cristalina (19).

A gibbsite cristaliza no sistema monoclinico apresenta uma densidade de $2,42 \text{ g/cm}^3$. Seu hábito é geralmente pseudo-hexagonal tubular, enquanto que o da gibbsite sintética é determinado pelas condições de cristalização (20). Usualmente, a gibbsite, seja natural (microcristais de gibbsite são componentes normalmente presentes em bauxitas brasileiras e em argilas altamente aluminosas (21)), ou seja, sintética, apresenta-se comumente na forma de partículas tabulares ou prismáticas de base hexagonal (22,23). A cinética de desidroxilação da gibbsite em aluminas depende do tamanho do microcristal desse precursor (24).

O hidróxido de alumínio sintético é obtido industrialmente por meio da dissolução em soda cáustica e recristalização da gibbsite, contida na bauxita pelo processo Bayer. Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais primários que se formam durante a etapa de recristalização (25).

Por se tratar de um material sintético, o hidróxido de alumínio apresenta elevada pureza, estabilidade química e granulométrica, particularmente quando comparado com outras matérias-primas de origem natural (25).

2.2.7 Alumina

Alumina ocorre na natureza na forma do mineral conhecido como coríndon, cuja estrutura cristalina recebe o mesmo nome do mineral (26).

O coríndon cristaliza no sistema hexagonal e é a forma do óxido de alumínio termodinamicamente estável; essa estrutura cristalina é formada na decomposição térmica dos precursores naturais ou sintéticos, usualmente acima de 1000°C . Os precursores naturais são geralmente bauxitas e argilas aluminosas, que são constituídos essencialmente por um ou vários hidróxidos de alumínio, tais como o diásporo, a gibbsite e a boemita (26).

As aluminas formadas a partir de hidróxido de alumínio cristalino a temperaturas abaixo de 1000°C são chamadas de aluminas de transição e designadas com letras gregas:

gama (γ), delta (δ), teta (θ), capa (κ), qui (χ) e eta (η) (26). A α -alumina não é uma alumina de transição, é uma estrutura termodinamicamente estável formada pelo aquecimento das aluminas κ e θ a partir de 1000 °C (27,28).

A alumina é produzida industrialmente por meio da calcinação do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita. Por se tratar de um material sintético, o óxido de alumínio apresenta elevada estabilidade química e granulométrica, particularmente quando comparado com outras fontes naturais de óxido de alumínio (29).

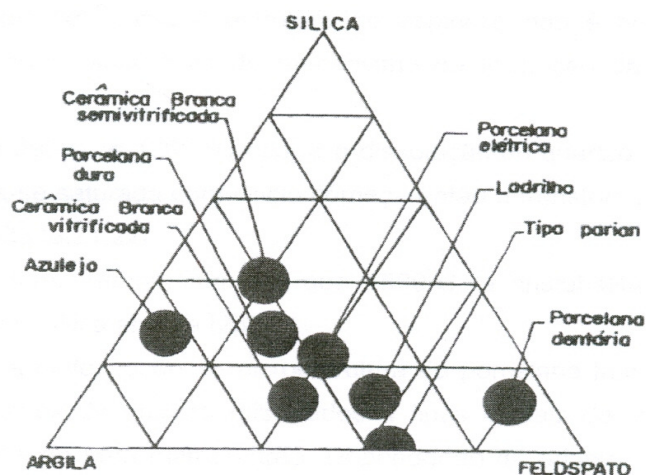
A alumina é empregada em alguns tipos de massas de porcelana, substituindo parcial ou totalmente o quartzo, visando a melhoria da resistência mecânica (30,31).

Em porcelanas contendo alumina, a resistência mecânica é dependente do tamanho das partículas de alumina dispersas na microestrutura e, portanto, torna-se importante avaliar a dissolução dessas partículas no processo de sinterização (4).

2.3 Transformações de fases e desenvolvimento microestrutural de porcelanas.

O diagrama ternário apresentado na figura 2.2 ilustra as composições a partir das matérias-primas para fabricação de porcelanas chamadas de triaxiais, as quais são: argilas caulínicas, quartzo e feldspato. As áreas representando os vários corpos triaxiais são mostradas nos seus lugares adequados. A composição do corpo cerâmico pode ser projetada ou escolhida para fornecer as melhores propriedades em relação à plasticidade, secagem, queima e propriedades do produto (32).

Figura 2.2 Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica branca



Fonte: NORTON, F.H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1973.

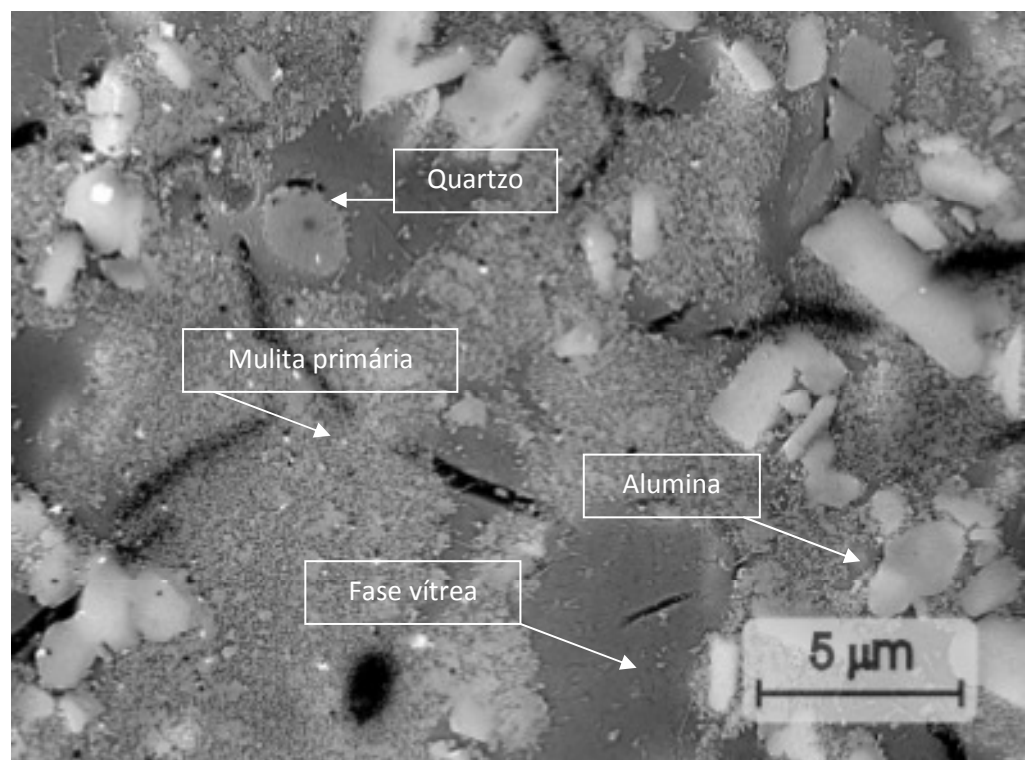
2.3.1 Microestrutura das porcelanas

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 (4).

As fases cristalinas, seus tamanhos, forma e distribuição, incluindo-se a porosidade, são parâmetros importantes da microestrutura do material que afetam as suas propriedades (4).

A micrografia da figura 2.3 mostra uma microestrutura típica de uma porcelana aluminosa, onde se observa as fases presentes: 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 (4).

Figura 2.3 Micrografia de uma microestrutura de uma porcelana típica (4).



Fonte: 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.

Outro aspecto importante, característico da microestrutura de porcelanas, é a presença de trincas geradas por efeitos de tensões causadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do quartzo ($23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) e da fase vítrea ($3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) no intervalo de temperatura entre 20 e 700°C. Essas trincas podem ser evitadas com a substituição do quartzo

pela alumina, cujo coeficiente de expansão térmica é de $8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, no mesmo intervalo de temperatura (33).

2.3.2 Transformações ocorridas durante a sinterização de porcelanas triaxiais e influência da mulita nas propriedades.

A aproximadamente 550°C ocorre uma reação endotérmica referente à transformação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A 573°C ocorre a transformação do quartzo $\alpha \rightarrow$ quartzo β (34,35).

A 980°C ocorre a transformação da metacaulinita em estrutura tipo espinélio e uma fase amorfa de sílica livre (34,35). A fase líquida começa a se formar ao se atingir a temperatura eutética, aproximadamente 1050°C para o feldspato sódico e 990°C para o feldspato potássico (34,35).

A formação da fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) tem início aos 1075°C a partir da fase espinélio (34,35).

Entre 990°C e 1200°C ocorre a dissolução do quartzo. Quando a fase líquida torna-se saturada com silício começa então a transformação do quartzo em cristobalita (34,35). Após a sinterização, a microestrutura da porcelana triaxial consiste em grãos grosseiros de quartzo misturados a finos cristais de mulita, mantidos juntos através de uma matriz vítrea. Dependendo da origem são diversos os tipos de mulita formados, se a mulita é formada a partir de argila caulínica é chamada mulita primária. Aparece na forma de pequenos cristais aglomerados com tamanho aproximado de $0,01 \mu\text{m}$.

A mulita primária se forma a temperaturas mais baixas que a mulita secundária, formada a partir da nucleação e crescimento de cristais da região do líquido feldspáticos. Sua forma é de longos cristais de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. A 1400°C toda mulita primária se transforma em mulita secundária (34,35).

Iqbal e Lee (34,35) identificaram outro tipo de mulita secundária, mais alongada. Sugeriram então a seguinte nomenclatura:

- Tipo I: relativo a mulita primária, começa a desenvolver-se a partir de 950°C e continua até cerca de 1100°C manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares ($0,05$ - $0,2 \mu\text{m}$) que são agrupados devido a sua não homogeneidade química, com composição próxima de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, isto é, mulita 3:2 (34,35).

- Tipo II: relativo a mulita secundária de menor tamanho, desenvolve-se a partir de cerca de 1200 °C apresentando-se sob a forma de cristais prismáticos relativamente bem desenvolvidos, quimicamente mais homogêneos, com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, isto é, mulita 2:1. A velocidade de desenvolvimento da mulita II é mais rápida nas caulinitas desordenadas do que nas caulinitas ordenadas.

A caulinita desordenada para temperaturas equivalentes, por exemplo, 1400 °C desenvolve maiores cristais de mulita do que a caulinita ordenada. A região de vitrificação é mais ampla na caulinita desordenada. Nesta, a segregação de Al_2O_3 e SiO_2 é maior para temperaturas mais baixas e em relação tais que a mulita I ou não se forma ou forma-se deficientemente. Desse modo, a mulita II, por assim dizer, não se forma à custa da mulita I como acontece na caulinita ordenada (34,35).

- Tipo III: relativo a mulita secundária mais alongada, aparece ao redor dos grãos de alumina, devido a dissolução no líquido feldspático, chamada de mulita terciária.

O tamanho e a forma dos cristais de mulita dependem da viscosidade do líquido feldspático formado, que por sua vez é controlada por sua composição e temperatura (34,35).

A fase mulita é de grande importância para aplicações em cerâmicas, devido à sua baixa expansão térmica, boa estabilidade química e térmica, além disso, apresenta alta resistência a abrasão, resistência mecânica, resistência ao ataque químico, dureza superficial, baixos valores de absorção de água e isolamento a descargas elétricas estáticas (36).

Cristais de caulinita, com pequenas dimensões e má cristalização, perdem seus contornos abaixo da temperatura a partir da qual a mulita pode ser detectada (1200 °C), nos cristais de caulinita bem cristalizada, há orientação preferencial no crescimento da mulita, relacionada ao cristal original. Portanto, a cristalinidade da caulinita tem influência significativa na formação e orientação da mulita (37).

A formação da cristobalita começa a desenvolver-se entre 1100 e 1200 °C e a velocidade de desenvolvimento é nitidamente mais rápida nas caulinitas desordenadas do que nas caulinitas ordenadas. A cristobalita resulta da organização cristalina da SiO_2 remanescente durante o desenvolvimento da mulita (38).

2.3.3 Outros fatores que influenciam na microestrutura das porcelanas.

Um fator que influencia a resistência à fratura das porcelanas é o tamanho das partículas de quartzo (39). A taxa de dissolução do quartzo depende do tamanho das partículas. Grãos mais finos ($< 20 \mu\text{m}$) dissolvem mais rapidamente. Com o aumento da

temperatura, quartzo e mulita primária se dissolvem parcialmente na fase vítrea, enquanto agregados de mulita secundária permanecem estáveis a altas temperaturas. Ao redor dos grãos de quartzo dissolvidos forma-se fase vítrea rica em sílica (39). A fase vítrea formada possui uma saturação limite para dissolução do quartzo que quando excedida, resulta na dissolução incompleta deste quartzo. A quantidade de quartzo que se dissolve dentro da fase vítrea não é controlada pelo tamanho das partículas de quartzo, mas pela composição da fase vítrea (40). Pequenos grãos de quartzo podem dissolver mais rapidamente do que grandes partículas, mas para ciclos de queima suficientemente longos, a saturação limite da fase vítrea é alcançada, sem levar em conta a taxa de dissolução (41).

2.4 Metalurgia Extrativa do alumínio.

O processo metalúrgico da obtenção do alumínio a partir do minério chamado bauxita foi desenvolvido e entre as etapas de obtenção materiais intermediários são obtidos, seguindo a seguinte sequência: bauxita → hidróxido de alumínio → alumina → alumínio, a seguir será abordado as principais etapas do processo com suas características gerais.

2.4.1 Extração da Bauxita

O principal procedimento de lavra para minérios de bauxita relaciona-se ao método por tiras, a céu aberto, onde faixas regulares de minério são escavadas de forma mecanizada, sem uso de explosivos (14). O material estéril de capeamento é também escavado pelo método por tiras e posteriormente depositado na faixa adjacente, na qual o minério foi lavrado. O beneficiamento mineral: para fins metalúrgicos tem por objetivo a obtenção de um produto concentrado com razão mássica $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ superior a 10, ideal para utilização no processo Bayer (42).

O processo do minério engloba basicamente as seguintes etapas: britagem, lavagem e secagem (43).

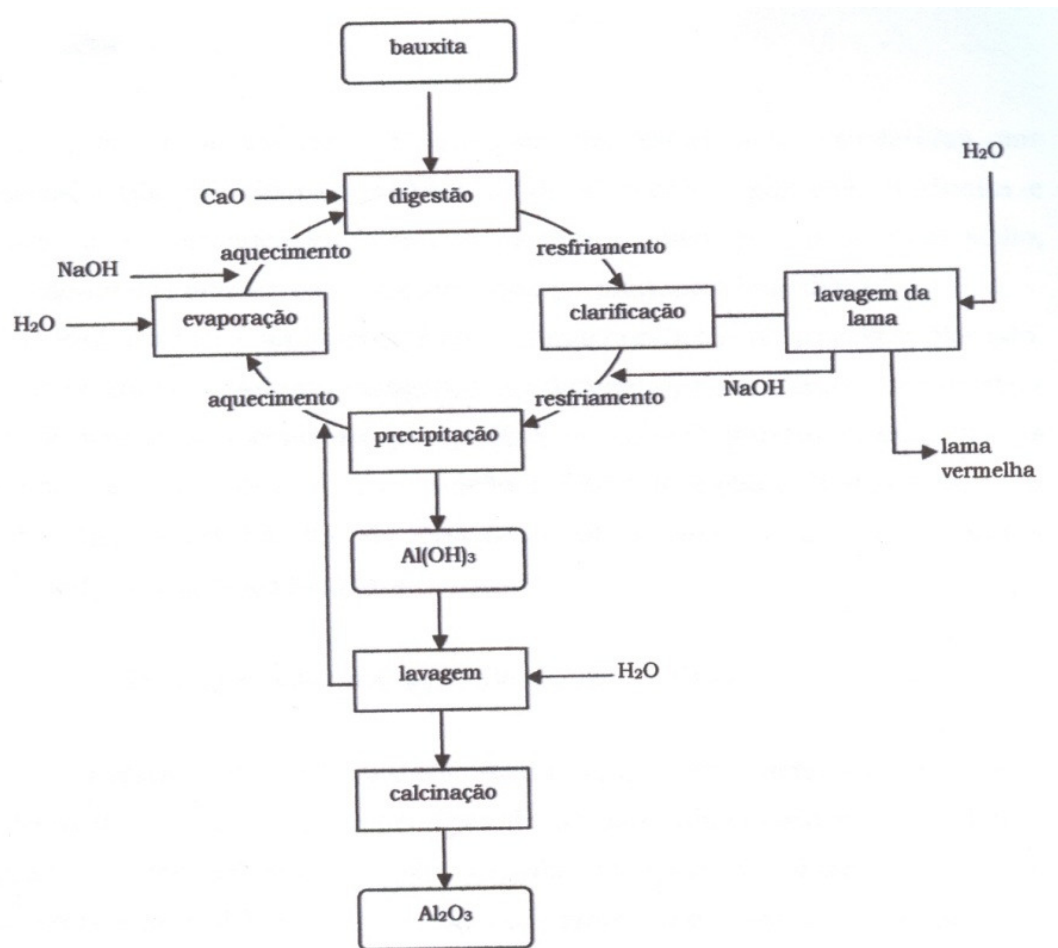
2.4.2. Processo Bayer

O processo para preparação de alumina pura foi desenvolvido pelo químico austríaco Karl Joseph 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 (44).

Embora a composição mineralógica presente na bauxita seja grande, e haja grande variabilidade de um depósito para outro, as condições de processo são influenciadas primordialmente pela proporção relativa entre minerais de alumínio, ferro e sílica. Os demais minerais adquirem importância quando presentes em quantidades elevadas, podendo afetar a qualidade da alumina produzida e o processo torna-se então mais complexo devido a interação entre a quantidade de matéria-prima necessária e o acúmulo de compostos no licor reciclado.

A alumina possível de ser extraída no processo Bayer é chamada alumina aproveitável. O quartzo constitui sílica insolúvel, e a sílica presente na caulinita é chamada sílica reativa pois reage com a soda formando um composto insolúvel de alumínio. As etapas do processo Bayer são mostradas na figura 2.4 e serão discutidas abaixo:

Figura 2.4 Fluxograma simplificado do processo Bayer.



Fonte: 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).

2.4.2.1 Moagem

Inicialmente, a bauxita é moída com uma solução de soda cáustica e cal em moinho de bolas para aumentar a área específica dos grãos minerais para obter uma polpa que possa ser bombeada e que atenda as especificações da digestão. Com essa medida, pretende-se assegurar que o minério que entrará no processo Bayer apresente, em média, 45% de hidróxido de alumínio disponível e aproximadamente 4% de sílica reativa. Na saída do moinho existe um separador de impurezas que retém raízes, pedaços de madeira e pedras.

2.4.2.2 Digestão

O principal objetivo dessa etapa é dissolver o hidróxido de alumínio na bauxita e reduzir o teor de sílica, para garantir pureza adequada aos produtos finais. A polpa obtida na moagem e a solução pré-aquecida de NaOH são transferidas aos digestores, onde os minerais portadores de alumínio – gibsita, boemita e diásporo – são dissolvidos seletivamente formando o licor de aluminato de sódio, separando-os dos demais componentes, que permanecem insolúveis.

Os parâmetros de processo desta etapa são determinados pelas propriedades físico-químicas específicas da bauxita alimentada na usina, dentre os quais os mais importantes são as concentrações de alumínio e NaOH, temperatura e granulometria, é também determinado o tempo de retenção, as condições de temperatura e pressão da digestão variam de acordo com o minério usado.

Os minerais de ferro e titânio não se dissolvem em meio alcalino nas condições de processo, e constituem o material conhecido como lama vermelha. A lama vermelha é removida por espessamento e filtração e é de manuseio bastante difícil.

2.4.2.3 Clarificação e filtração

Nesta etapa os compostos insolúveis são separados do licor de aluminato de sódio por sedimentação. A solução é resfriada e é adicionado flocculantes para obter razões de espessamento e compactação usuais.

Trata-se de uma etapa crítica do processo, pois o licor está supersaturado em hidróxido de alumínio, então qualquer resíduo de minerais de alumínio entre os sólidos da lama vermelha pode desencadear uma precipitação prematura durante a clarificação, acarretando perda e problemas na filtração da solução. Por isso a quantidade de gibsita e boemita não dissolvidas presentes na lama devem ser mínimas.

A lama insolúvel obtida no primeiro estágio de sedimentação é espessada e lavada para recuperar NaOH, que é recirculado ao processo principal. O licor é purificado tanto quanto possível, por filtragem em filtros-prensa, antes de ser enviado aos precipitadores.

2.4.2.4 Trocadores de calor evaporação

Antes de seguir para etapa de precipitação, o licor verde oriundo da fase de clarificação passa por trocadores de calor. Por meio da troca térmica são feitos, basicamente, o resfriamento do licor verde clarificado e o aquecimento do licor usado na etapa de precipitação, e que será usado na digestão da pasta de bauxita, o objetivo da evaporação é eliminar parte da água do licor usado e elevar a concentração cáustica antes de ser enviada para a digestão.

2.4.2.5 Precipitação.

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, é um processo lento e requer grandes quantidades de sementes (agentes nucleantes), e uma temperatura de aproximadamente 83°C.

A cristalização ocorre em três etapas, que ocorrem ao longo de todo o tempo de reação:

- Nucleação: é formação de pequenos núcleos de cristais. O processo pode ser acelerado pela semeadura de pequenos cristais de alumina ao licor supersaturado.
- Aglomeração: os cristais formados colidem e se juntam em aglomerados maiores, mas que são fracos e se rompem facilmente na superfície de junção das partículas. Os pequenos cristais que “desaglomeram” atuarão como sementes na solução, nucleando novos cristais.
- Crescimento: os aglomerados tornam-se mais resistente devido ao crescimento do cristal, através da contínua deposição de partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre sua superfície.

A precipitação constitui uma das etapas mais importantes do processo porque a qualidade obtida pelo hidrato resultará, posteriormente, nas qualidades finais da alumina, é necessário um alto rendimento de hidrato por unidade de volume de licor e que o número de partículas formadas por nucleação seja igual ao de partículas removidas do sistema por aglomeração e crescimento, ou por dissolução.

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.

2.4.2.6 Calcinação

Essa é a etapa final de obtenção da alumina. Tem como objetivo principal a conversão do hidrato em uma mistura cristalina de formas alotrópicas de Al_2O_3 , ou uma fase específica. A alumina obtida deve atender as especificações de tamanho de partícula, granulometria, área superficial, perda ao fogo e conteúdo de α -alumina desejada para o tipo que está sendo produzida. Além disso, a quantidade de sódio na alumina deve ser baixo e a energia empregada na calcinação próxima a requerida para decomposição do hidrato.

O produto calcinado e ainda parte do material não calcinado percorre uma série de dutos e ciclones, onde há uma constante seleção granulométrica e as partículas consideradas finais são redirecionadas a outros ciclones para reclassificação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Seleção e preparação das matérias-primas:

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram:

- Argila Gnata;
- Caulim Hori;
- Quartzo comercializado pela Marc Indústria e Comércio Ltda;
- Feldspato Potássico comercializado pela Marc Indústria e Comércio Ltda;
- Bauxita comercializada pela Possehl do Brasil Comércio Importação e Exportação;
- Hidróxido alumínio (reprecipitação) Hidral 710, comercializado pela Almatís;
- Hidróxido alumínio (processo Bayer) C30, comercializado pela Raw Material Proceramica;
- Alumina A1000 SG da Alcoa Inc, comercializado pela Almatís.

O hidróxido de alumínio C30 é proveniente do processo Bayer, fabricado no Brasil pela Alcoa na cidade de Poços de Caldas. O hidróxido de alumínio Hidral 710 é importado da Alemanha pela empresa Almatís. Suas diferenças estão no método de obtenção. No produto nacional o hidróxido de alumínio é produto de uma cristalização do licor de aluminato obtido após a dissolução com soda cáustica, e no hidróxido de alumínio importado o material é obtido por sucessivas recristalizações do licor de aluminato.

A bauxita refratária foi moída por um período de 24 horas, enquanto que o quartzo, o feldspato, a argila e o caulim, foram moídos por 6 horas. A moagem foi feita em moinho de bolas, à úmido utilizando uma proporção de bola:material de 2:1. A diferença no tempo de moagem da bauxita foi devido ao seu grande tamanho de partícula inicial.

Após a moagem, as matérias-primas foram secas em estufa com circulação de ar a 100 °C durante 24 horas e posteriormente peneiradas em peneira malha Tyler 80. O hidróxido de alumínio reprecipitação, o hidróxido de alumínio Bayer e a alumina não foram moídos, ou seja, foram utilizados como recebidos.

3.2 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas por: distribuição de tamanho de partícula, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX).

3.2.1 Distribuição do tamanho de partículas das matérias- primas.

Para determinar a distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas e das composições, foi utilizado um granulômetro GRANULOMETER CILAS 920.

3.2.2 Difração de raios X das matérias-primas.

A composição mineralógica das matérias-primas foi determinada 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 do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$. Os espectros foram identificados utilizando-se a base do programa Match Phase Identification from Powder Diffraction versão 1.11. As composições de cada matéria-prima foram moídas e peneiradas em malha Tyler 200, para a análise.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas.

Os pós das matérias-primas foram dispersos sobre um porta-amostra e recobertos com ouro para verificar a morfologia e tamanho das partículas. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU – SS 550, com EDS acoplado.

3.2.4 Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX) das matérias primas.

A análise química das matérias-primas foi feita por espectroscopia por fluorescência de raios X. O equipamento utilizado foi a fluorescência de raios X SHIMADZU EDX-700.

3.3 Formulação

Foram estudadas nove composições, nas quais o quartzo foi substituído por matérias-primas fontes de alumina, 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.

As matérias-primas utilizadas como fonte de alumina foram: bauxita, hidróxido de alumínio proveniente do processo de reprecipitação, hidróxido de alumínio proveniente do processo Bayer e alumina.

A tabela 3.1 apresenta as composições estudadas.

Tabela 3.1 Composições estudadas.

Composição	Composições estudadas (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Matérias-primas	100% Quartzo (1)	100% Bauxita (2)	50 % Bauxita (3)	100% Hid. Al.* (4)	50% Hid. Al.* (5)	100% Hid. Al.** (6)	50% Hid. Al.** (7)	100% Alumina (8)	50% Alumina (9)
Argila	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Caulim	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Feldspato	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Quartzo	30	-	15	-	15	-	15	-	15
Hidr. Al.(1)*	-	-	-	30	15	-	-	-	-
Hidr. Al.(2)**	-	-	-	-	-	30	15	-	-
Alumina	-	-	-	-	-	-	-	30	15
Bauxita	-	30	15	-	-	-	-	-	-

* Hidróxido de Alumínio proveniente do processo de reprecipitação.

**Hidróxido de Alumínio proveniente do processo Bayer.

Para a 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, peneiradas em malha Tyler 80 e colocadas em saco plástico fechado com 6% de água durante 24 horas, para auxiliar o processo de compactação.

3.4 Conformação dos corpos de prova

As misturas foram pesadas com aproximadamente 7 gramas para cada corpo de prova e depositadas em molde metálico com 60 mm de comprimento, 13 mm de largura e espessura variável conforme a pressão de compactação. Posteriormente foram prensadas uniaxialmente em prensa hidráulica manual, com uma pressão de compactação de 250MPa. 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 por ponto.

3.5 Sinterização dos corpos-de-prova

Os corpos de prova foram sinterizados nas seguintes temperaturas: 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C e 1400°C, num forno elétrico, marca JUNG, com rampa de aquecimento de 300°C/h até 1000°C e 200°C/h até a temperatura final, mantendo esta temperatura final por 2 horas.

3.6 Caracterizações dos corpos-de-prova sinterizados.

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 cada temperatura de sinterização foram feitos dez corpos de prova se repetindo para todas as composições, e o experimento foi duplicado, no total foram realizados 1080 corpos de prova.

3.6.1 Densidade aparente

A densidade aparente da composição foi determinada por imersão em água (Princípio de Arquimedes). O método baseia-se em determinar o peso do volume de líquido deslocado pelo corpo de prova, considerando que a densidade da água é 1g/cm³.

A densidade aparente (DA) é calculada pela seguinte fórmula (1):

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \times \rho \quad (\text{g/cm}^3) \quad (1)$$

Sendo:

P_s - peso seco do corpo de prova (g);

P_u - peso do corpo de prova úmido após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas (g);

P_i - peso do corpo de prova imerso em água (g); e

ρ - densidade da água (no caso igual a 1 g/cm³).

3.6.2 Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) foi determinada através da fórmula abaixo (2):

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

P_s - peso seco do corpo de prova (g);

P_u - peso do corpo de prova úmido após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas (g); e

P_i - peso do corpo de prova imerso em água (g).

3.6.3 Absorção de água

Para determinar a absorção de água (AA), inicialmente os corpos de prova foram pesados e posteriormente imersos em água por um período de 24 horas, ao término deste tempo as peças foram retiradas uma a uma, secas superficialmente e pesadas novamente. O valor foi calculado usando a fórmula abaixo (3).

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

P_s - peso seco do corpo de prova (g); e

P_u - peso do corpo de prova úmido após ele ter permanecido imerso em água durante 24 horas (g).

3.6.4 Módulo de ruptura à flexão em três pontos

Para realizar o ensaio de resistência a flexão em três pontos foi utilizada uma Máquina Universal de Ensaio – SHIMADZU AUTOGRAPH AGS – 10 KN. O método se baseia em apoiar o corpo de prova sobre dois pontos e aplicar uma carga no centro do mesmo. A carga é aumentada continuamente até a ruptura e se determina a força necessária para isso. Com o resultado da força e conhecendo-se as dimensões iniciais do corpo de prova, calcula-se a resistência à flexão, de acordo com a fórmula (4):

$$MR = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times d^2} \quad (4)$$

Sendo:

MR - módulo de ruptura (MPa);

- P - carga de ruptura (N);
- L - distância entre os apoios (mm);
- b - largura do corpo de prova (mm); e
- d - espessura do corpo de prova (mm).

3.6.5 Difração de raios X

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 $2^\circ/\text{min}$. Os espectros foram identificados utilizando-se a base do programa Match Phase Identification from Powder Diffraction versão 1.11. As composições de cada formulação, em cada temperatura de sinterização, foram moídas e peneiradas em malha Tyler 200.

3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura e EDS (espectroscopia por energia dispersiva).

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 ultra-som 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. Foram feitas imagens com diversas ampliações e ajustes do equipamento para melhor visualizar as fases presentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das matérias-primas

4.1.1 Distribuição granulométrica

As análises de distribuição granulométrica das matérias-primas são mostradas na figura 4.1 (a) e (b). Os valores de tamanho médio de partículas, medidos a 50% da massa acumulada, são mostrados na tabela 4.1.

Figura 4.1 Distribuições granulométricas das matérias-primas: (a) argila, caulim e feldspato e (b) quartzo, bauxita, hidróxido de alumínio reprecipitação, hidróxido de alumínio obtido pelo processo Bayer e alumina.

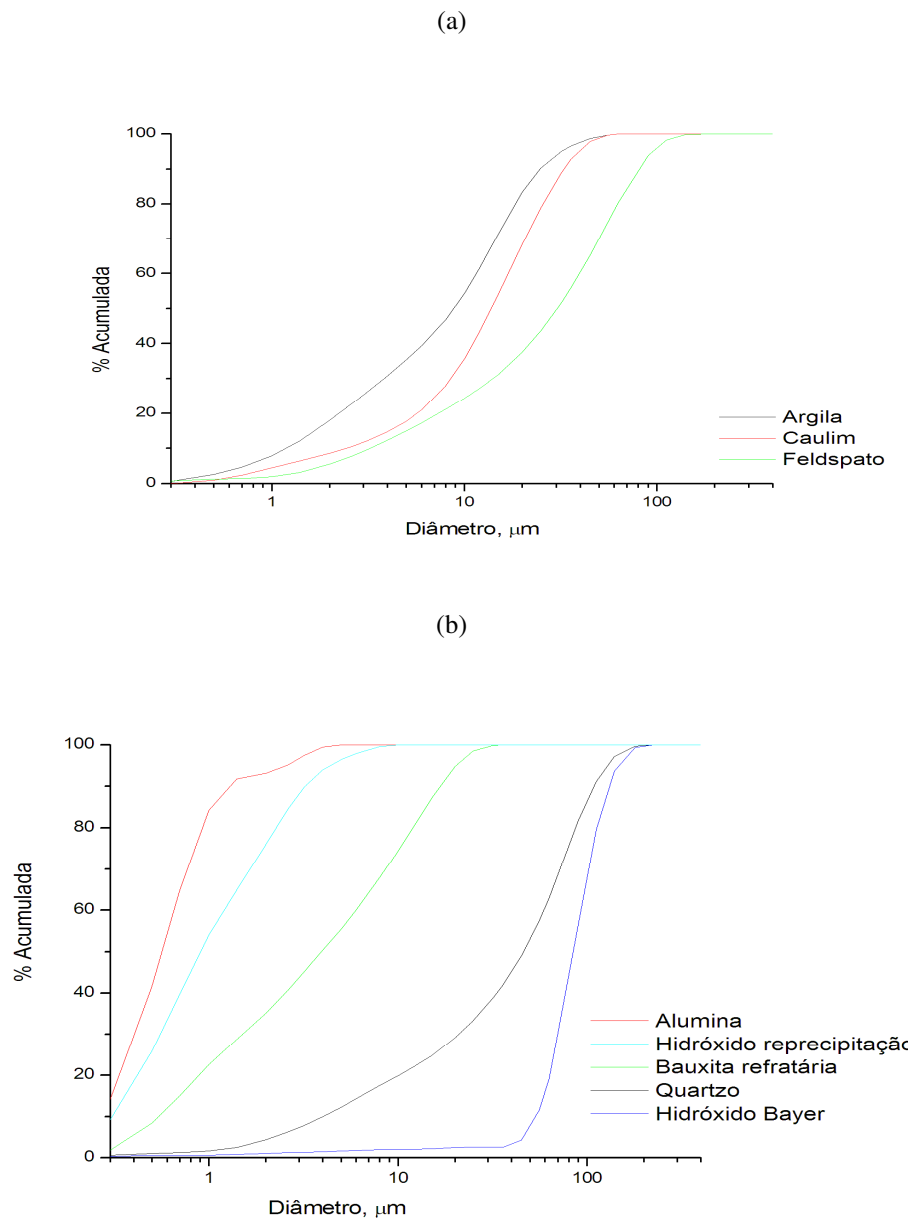


Tabela 4.1 Tamanhos médios de partículas das matérias-primas utilizadas.

Matéria-prima	Tamanho médio de partícula – D50% (μm)
Argila	8,80
Caulim	13,8
Feldspato	30,4
Quartzo	46,2
Bauxita	3,9
Hidróxido Alumínio (reprecipitação)	0,90
Hidróxido Alumínio (Bayer)	84,6
Alumina	0,56

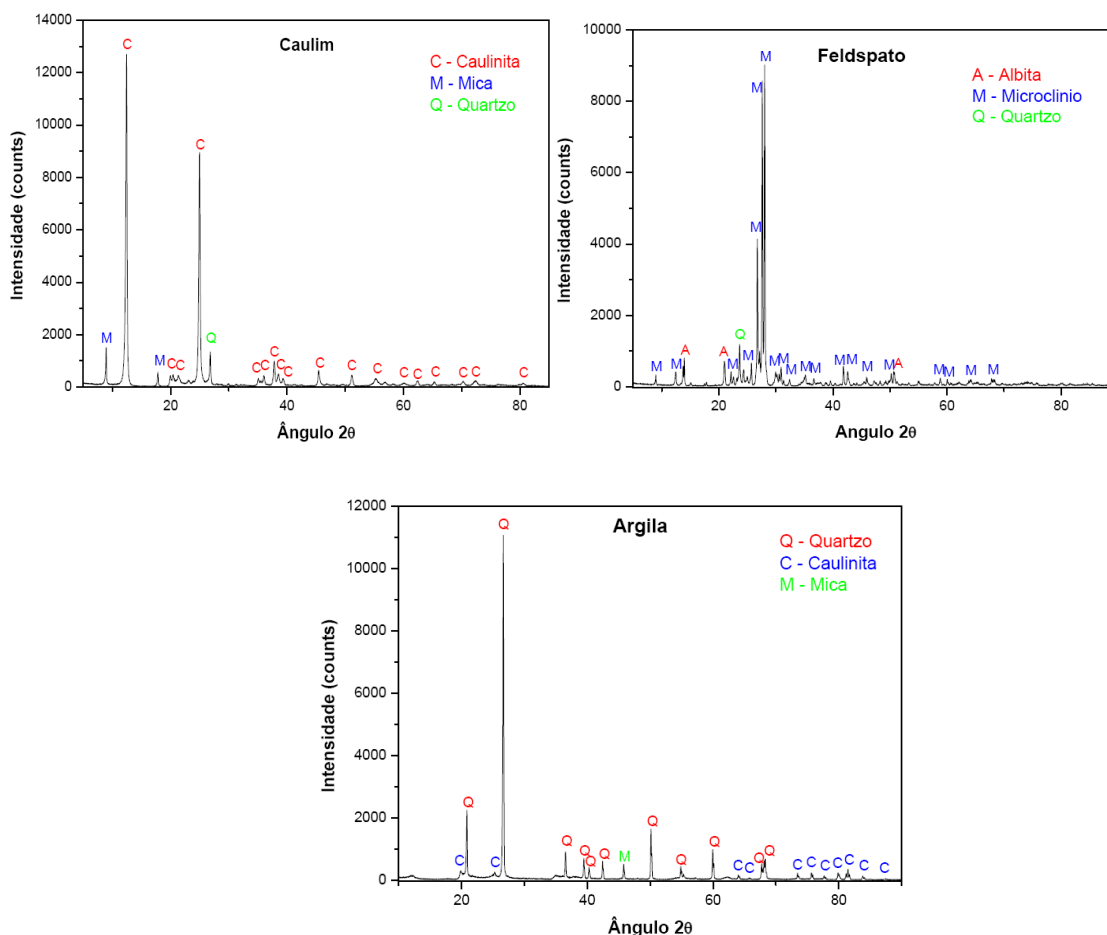
Fonte: O autor

A distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas que foram substituídas (quartzo, bauxita, hidróxido de alumínio Bayer, hidróxido de alumínio reprecipitação e alumina) apresentou variação significativa. O maior tamanho médio de partículas D50% de 84,59 μm foi determinado no hidróxido de alumínio obtido pelo processo Bayer. Este resultado se deve ao fato que, no processo de obtenção do hidróxido de alumínio, o mesmo é obtido na forma de aglomerados de cristais primários. O quartzo apresentou o segundo maior tamanho médio de partículas D50% de 46,2 μm , característica própria de materiais não-plásticos e indica que esta granulometria é grosseira (45). A bauxita apresentou um tamanho de partículas com D50% de 3,94 μm , o hidróxido de alumínio reprecipitado e a alumina apresentaram os menores tamanhos de partículas, com valores inferiores a 1 μm .

4.1.2 Difração de raios X

Na figura 4.2 estão apresentados os difratogramas de raios X das matérias primas que não foram substituídas nas composições (caulim, feldspato e argila). Observa-se no caulim a presença de picos de caulinita, mica e quartzo. No feldspato são encontrados picos de albita, microclínio e quartzo e na argila os picos encontrados são picos de quartzo, caulinita e mica.

Figura 4.2 Difratogramas de raios X das matérias-primas que não foram substituídas nas composições analisadas.



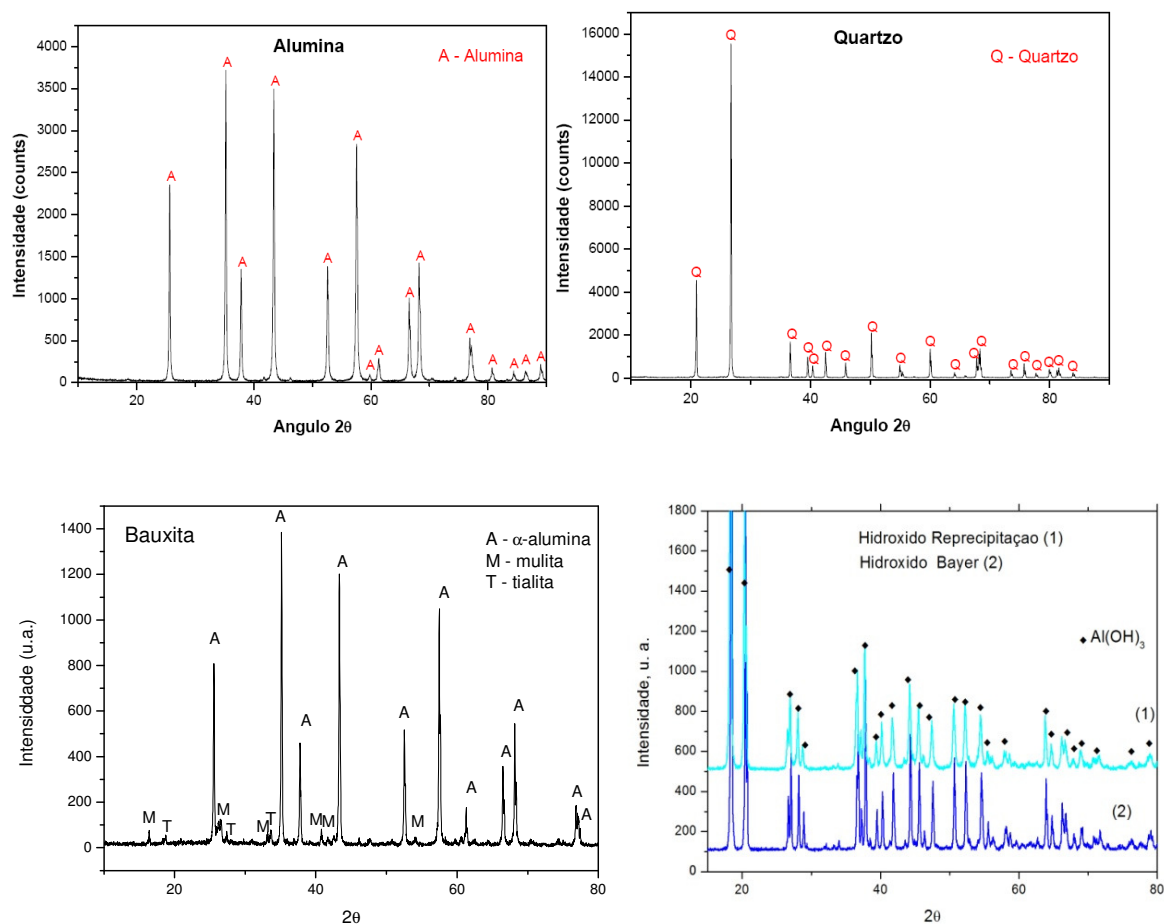
Fonte: O autor

Na figura 4.3 podem-se observar os difratogramas das matérias primas que foram substituídas (quartzo, bauxita, hidróxido de alumínio reprecipitação, hidróxido de alumínio Bayer e alumina).

O hidróxido de alumínio reprecipitação e o hidróxido de alumínio Bayer apresentam o mesmo padrão de difração, por se tratar do mesmo material obtido de formas diferentes, nas duas situações há presença de picos de hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que refere-se a fase gibbsita.

Na bauxita existem picos referentes a α -alumina e a mulita, indicando que essa bauxita já foi calcinada a altas temperaturas, além de picos de tialita (Al_2TiO_5).

Figura 4.3 Difratomogramas de raios X das matérias primas que foram substituídas nas formulações das porcelanas.

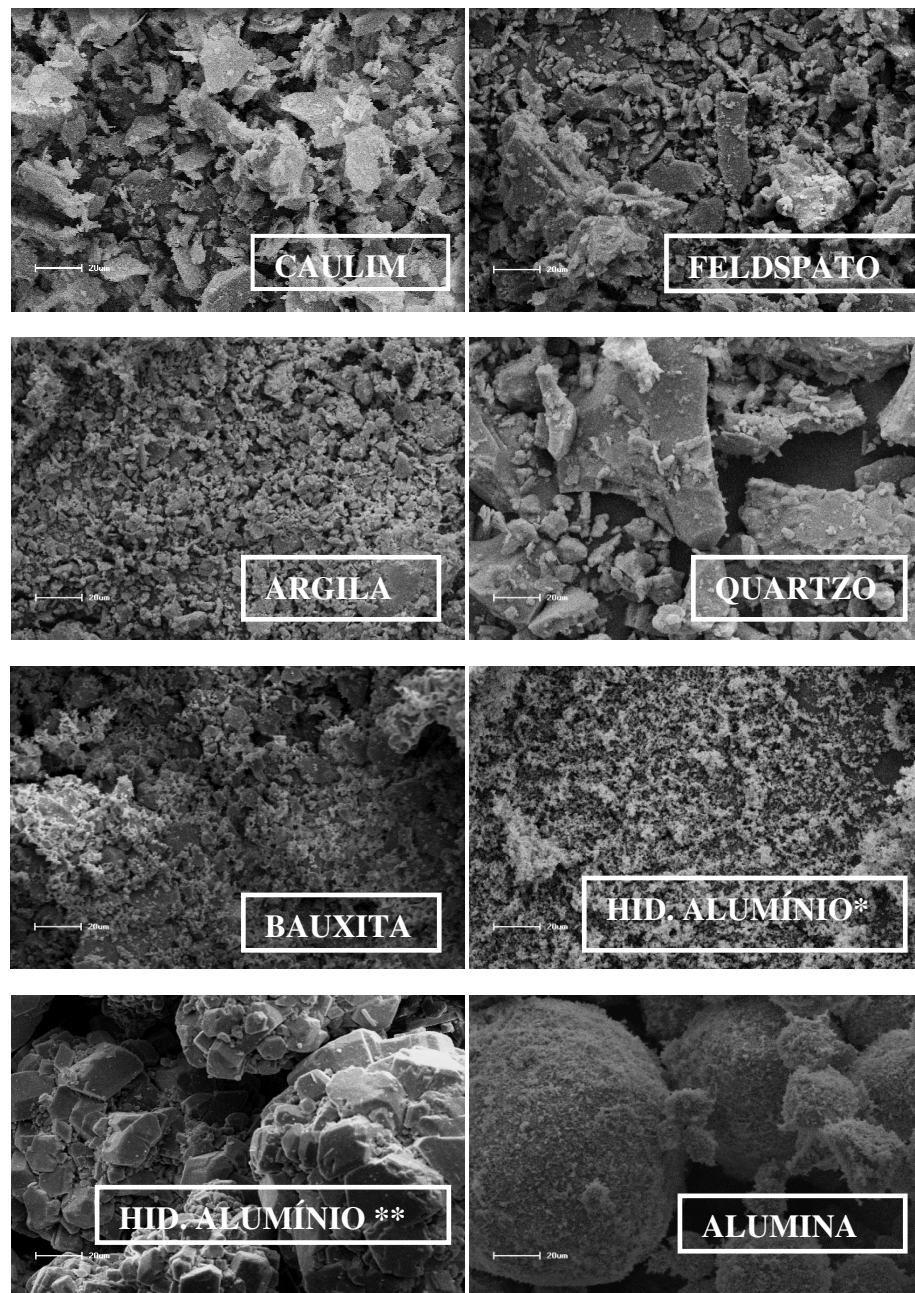


Fonte: O autor

4.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das matérias-primas.

As micrografias das matérias-primas, mostrando a morfologia das partículas, são mostradas na figura 4.4.

Figura 4.4 Microscopia eletrônica de varredura das matérias-primas.



*Hidróxido de Alumínio Reprecipitação.

** Hidróxido de Alumínio Bayer.

Fonte: O autor

Pode-se observar na Figura 4.4 que o hidróxido de alumínio reprecipitado e a alumina se apresentam na forma de aglomerados finos, já o hidróxido de alumínio obtido pelo processo Bayer apresenta-se na forma de aglomerados grosseiros. A argila e a bauxita se apresentam na forma de partículas finas. O caulim se apresenta com formas e tamanhos

regulares, enquanto que o feldspato e o quartzo apresentam partículas com formatos irregulares não aglomerados.

4.1.4 Caracterização química por fluorescência de raios X.

A tabela 4.2 apresenta a análise química das matérias-primas utilizadas.

Tabela 4.2 Principais elementos químicos presentes nas matérias-primas.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS ATRAVÉS DE FRX								
Elemento químico	Bauxita	Hid. Al. *	Hid. Al. **	Alumina A1000	Quartzo	Feldspato	Argila	Caulim
Al ₂ O ₃	82,00	95,927	95,86	99,8	11,492	22,90	25,90	49,621
SiO ₂	10,860	2,171	1,935	0,02	85,192	74,912	66,02	45,416
TiO ₂	3,440	0,073			0,268		3,414	0,125
Fe ₂ O ₃	1,216	0,052	0,075	0,02	0,267	0,987	3,125	1,348
SO ₃	0,873	1,717	1,865		1,892			1,111
K ₂ O	0,635				0,838	0,963	1,111	2,327
CaO	0,536		0,184	0,02			0,308	
SrO						0,182		
ZrO ₂	0,137				0,010	0,056	0,091	
NiO					0,017			
CuO					0,012		0,020	
ZnO		0,012			0,011			
MnO								0,052
Cr ₂ O ₃	0,153	0,052	0,078					
Na ₂ O				0,08				

* Hidróxido de Alumínio Reprecipitação.

** Hidróxido de Alumínio Bayer.

Fonte: O autor

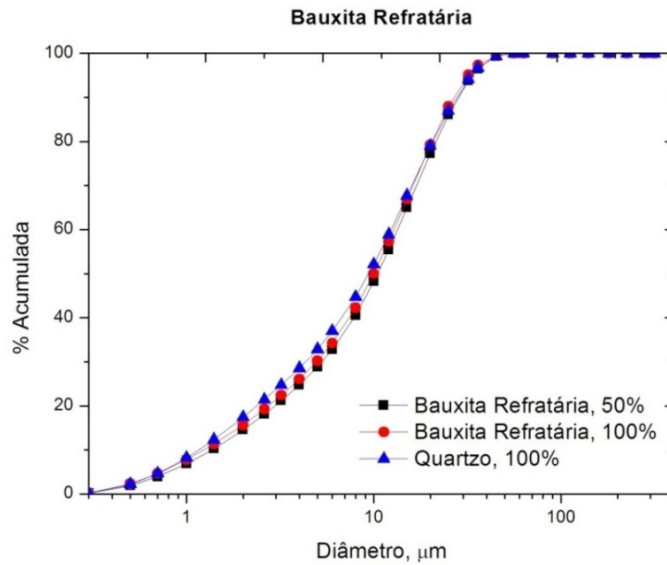
Os íons de ferro na bauxita utilizada correspondem a 1,2% e os óxidos de potássio e cálcio, que somam aproximadamente 1,17%, podem agir como fundentes, diminuindo a temperatura de sinterização e contribuindo com o aumento da fase vítrea. O hidróxido de alumínio reprecipitado possui uma quantidade de 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 alumina é a matéria-prima mais pura, com 99,8% de Al_2O_3 . O quartzo possui 1,373% de óxido de ferro, titânio e potássio, a maior quantidade de sílica 85,192%. A argila utilizada é rica em óxidos de titânio e ferro, potássio e cálcio com 7,95%, um valor alto de óxidos que podem diminuir a temperatura de formação de fase líquida. O caulim possui uma quantidade de óxidos de titânio, ferro e potássio em 3,80%, na sua composição química.

4.1.5 Distribuição granulométrica das composições estudadas.

As figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam as distribuições granulométricas das composições estudadas, apresentadas na tabela 3.1. A tabela 4.2 apresenta o tamanho médio de partículas dessas composições. Em todas as figuras é apresentada a curva de distribuição granulométrica para a formulação base, ou seja, com 100% de quartzo (composição 1). Todas as formulações apresentaram distribuição de tamanho de partícula com variação, tanto para a substituição parcial como para a substituição total do quartzo pelas matérias-primas utilizadas.

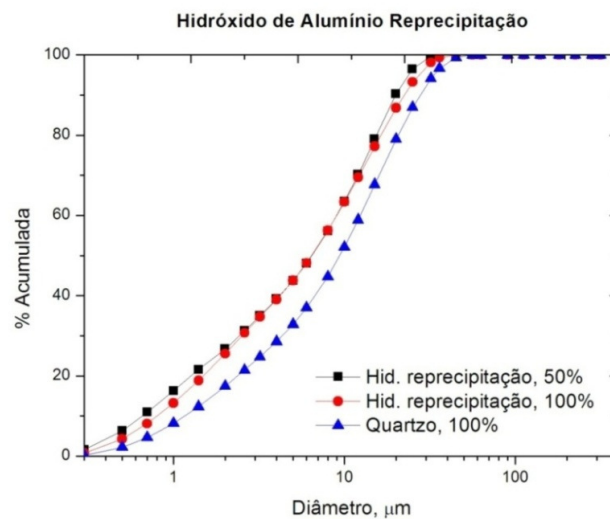
Figura 4.5 Distribuição granulométrica das composições 1(quartzo 100%), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).



Fonte: O autor

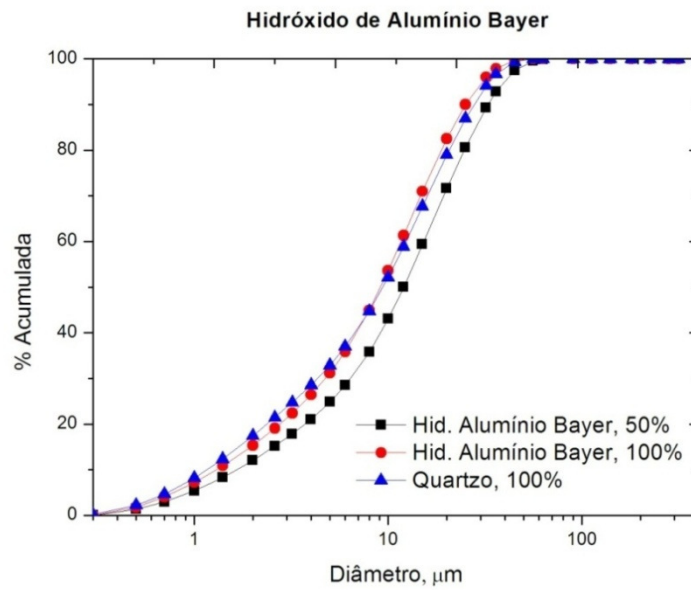
A distribuição de tamanho de partículas influencia na resistência a verde dos corpos de prova. Com exceção da substituição do quartzo pelo hidróxido de alumínio reprecipitação e a alumina as composições apresentaram fácil manuseio e prensagem dos corpos de provas a verde. Os corpos de prova que foram substituídos pelo hidróxido de alumínio reprecipitado e alumina apresentaram dificuldade de compactação e baixa resistência mecânica a verde.

Figura 4.6 Distribuição granulométrica das composições: 1 (quartzo 100%), 4 (100% Hid. reprecipitação) e 5 (50% Hid. reprecipitação).



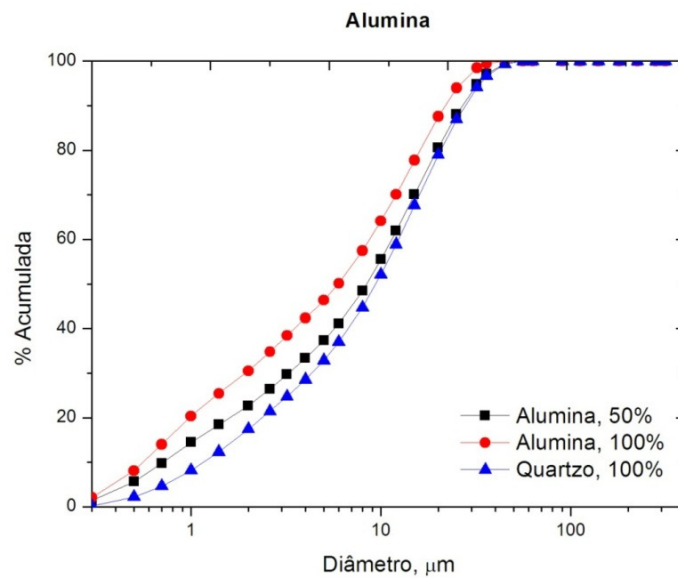
Fonte: O autor

Figura 4.7 Distribuição granulométrica: 1(100% quartzo), 6(100% hidróxido Bayer) e 7(50% hidróxido Bayer).



Fonte: O autor

Figura 4.8 Distribuição granulométrica das composições 1(100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina).



Fonte: O autor

Tabela 4.3 Tamanho médio D50% das partículas das formulações estudadas. (arrume a tabela)

Composição	100% Quartzo (1)	100% Bauxita (2)	50% Bauxita (3)	100% Hid. Al.* (4)	50% Hid. Al.* (5)	100% Hid. Al.** (6)	50% Hid. Al.** (7)	100% Alumina (8)	50% Alumina (9)
Tam. médio D50% (μm).	9,38	9,99	10,46	6,44	6,41	9,11	12,0	5,96	8,40

*Hidróxido de Alumínio Reprecipitação.

** Hidróxido de Alumínio Bayer

Fonte: O autor

4.2 Caracterizações dos corpos de prova sinterizados.

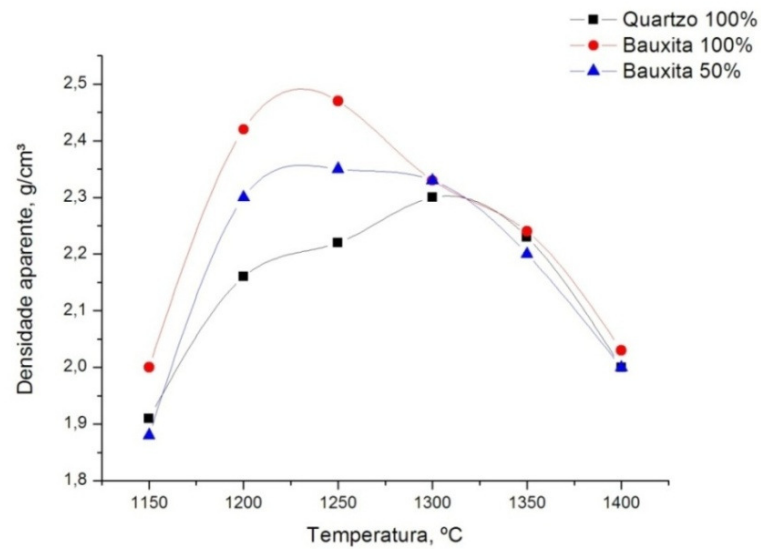
Como já descrito no item procedimento experimental, foram utilizadas quatro diferentes matérias-primas (bauxita, hidróxido de alumínio reprecipitado, hidróxido de alumínio Bayer e alumina) como fonte de alumina para substituição do quartzo. A seguir estão apresentadas as caracterizações das composições estudadas. Inicialmente, os resultados são apresentados para cada matéria-prima utilizada como fonte de alumina e posteriormente é apresentada uma comparação entre todas as composições estudadas. A composição 1 serviu de parâmetro de comparação para todas as substituições.

4.2.1 Substituição 1: substituição total e parcial do quartzo por bauxita refratária: composição 1 (100% quartzo), composição 2 (100% bauxita) e composição 3 (50% bauxita).

O uso da bauxita como fonte de alumina, conforme relatado por LIEBERMANN (31), é promissor devido ao menor custo da bauxita em relação a alumina.

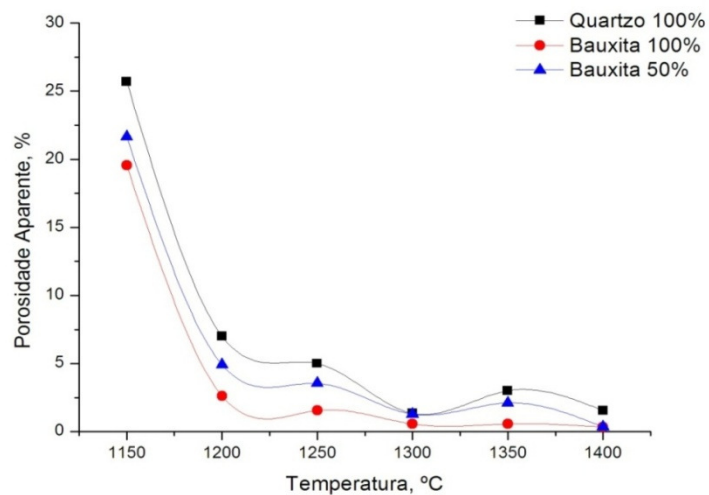
As figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os resultados da variação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água com a temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita). Como pode ser observado nas figuras, as menores densidades e maiores 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 4.9 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização das composições 1(100%quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).



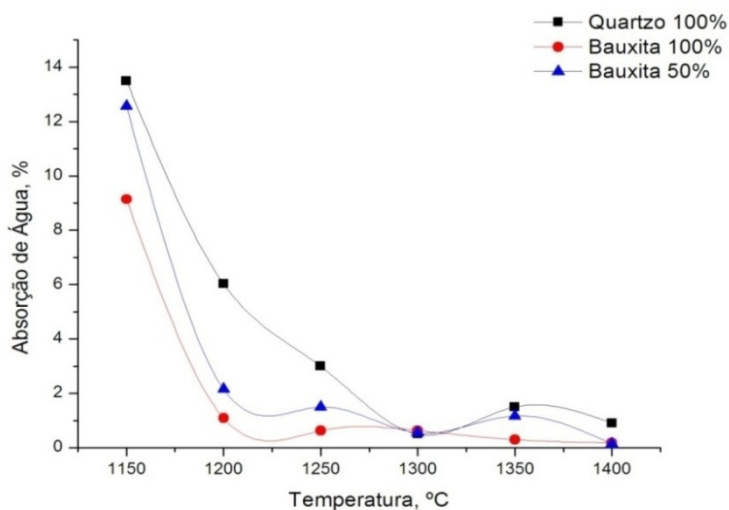
Fonte: O autor

Figura 4.10 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita).



Fonte: O autor

Figura 4.11 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 2(100% bauxita) e 3 (50% bauxita).



Fonte: O autor

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 (45,46).

Na composição 3, a menor porosidade aparente encontrada foi de 1,28% a uma temperatura de 1300°C. Na temperatura de 1400°C, a porosidade aparente e a absorção de água foram mais baixas (0,35% de porosidade aparente e 0,55% de absorção de água), mas nesta temperatura, ocorreu a vitrificação comprometendo os resultados de absorção de água. Já na composição 1, a menor porosidade e absorção de água ocorreu a 1300°C com um valor de 1,33% para a porosidade aparente e 0,5% de absorção de água.

Os menores valores de porosidade aparente foram observados na composição 2, com valores de 0,56% de porosidade aparente para as temperaturas de 1300°C e 1350°C. Para a temperatura de 1400°C, a porosidade aparente foi de 0,34%, mas a esta temperatura ocorreu a deformação pirolástica dos corpos de prova, que é o arqueamento da peça. São diversos os fatores que levam a deformação pirolástica, sendo os principais fatores a quantidade, a viscosidade e a composição do líquido formado (46,47).

Para as três composições, com o aumento da temperatura há um aumento na densidade aparente (figura 4.9), 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.

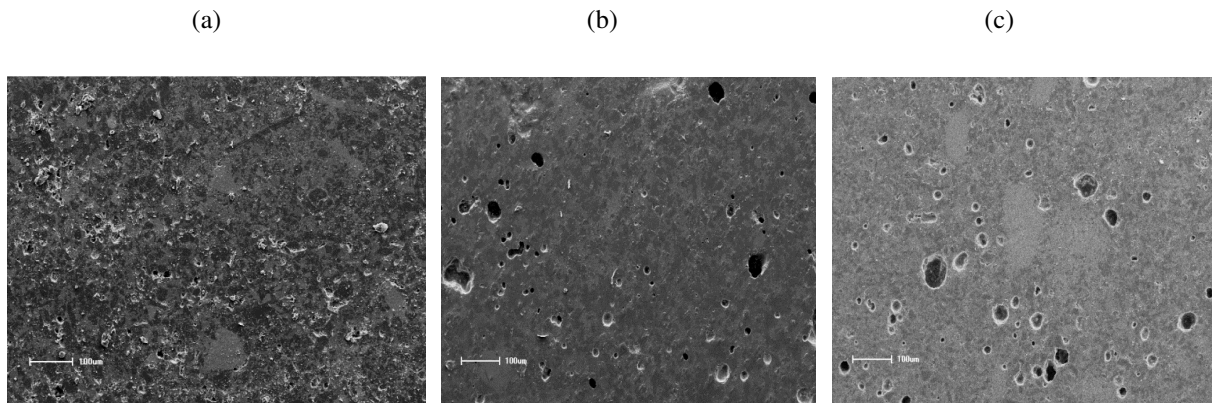
Como observado na tabela 4.2, a bauxita possui uma quantidade relativamente grande de impurezas tais como Fe_2O_3 , K_2O e CaO , que devem ter sido incorporados na fase vítrea e diminuído a temperatura de formação dessa fase. A bauxita também reduziu o intervalo de queima da composição 2, pois, como pode ser observado na figura 4.9, 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 (45).

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) (45). 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.

A figura 4.12 apresenta as micrografias das composições 1 (100% quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50% bauxita), sinterizadas a 1350°C, nas quais é possível observar a presença da porosidade fechada com grandes poros arredondados. O arredondamento dos poros ocorre devido à baixa viscosidade da fase vítrea a altas temperaturas.

Figura 4.12 Micrografias das composições 1 (100% quartzo), 2 (100%bauxita) e 3 (50%bauxita) e sinterizadas a 1350°C.



Fonte: O autor

Na figura 4.12 (a) da micrografia da composição 1, a presença de porosidade fechada é reduzida. Na composição 2 (figura 4.12(b)) é mais evidente a presença de porosidade fechada com formato esférico e tamanhos que podem variar de aproximadamente 1µm a 8µm, assim como na composição 3 (figura 4.12 (c)) que existe porosidade fechada com poros arredondados e não interconectados, sendo que a quantidade de porosidade fechada é praticamente igual nas composições 2 e 3.

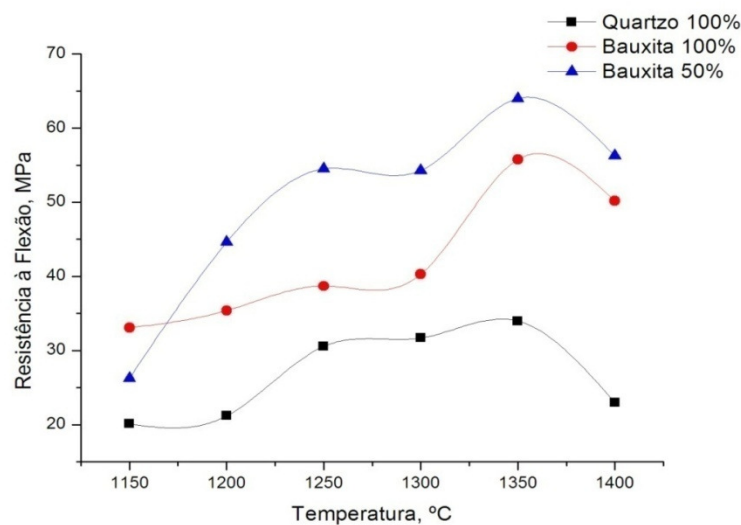
Os resultados da resistência a flexão em função da temperatura de sinterização são mostrados na figura 4.13, para as composições 1, 2 e 3. A maior resistência a flexão foi obtida na composição 3 (50% bauxita), que apresentou um valor de 64 MPa na temperatura de sinterização de 1350°C. Na composição 2 (100% bauxita), a máxima resistência a flexão foi de 56 MPa na temperatura de sinterização de 1350°C. Já na composição 1 (100% quartzo), foi determinada a menor resistência mecânica com um valor de 34 MPa na temperatura de 1350°C.

A porosidade e os tipos de poros presentes na microestrutura afetam fortemente a resistência mecânica das porcelanas. Poros interconectados são mais prejudiciais à resistência mecânica do que poros isolados. Do mesmo modo, a posição do poro e o seu formato também devem ser considerados, pois poros arredondados são menos prejudiciais do que poros que tem formato similar a uma trinca (9). Assim, mesmo que a máxima densidade tenha sido atingida em temperaturas menores para as três composições, a máxima resistência mecânica foi alcançada em temperaturas mais altas, devido aos tipos de poros presentes na microestrutura.

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, aumenta a resistência mecânica, devido ao seu elevado módulo elástico e à sua dispersão na fase vítrea, como da mesma forma que 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).

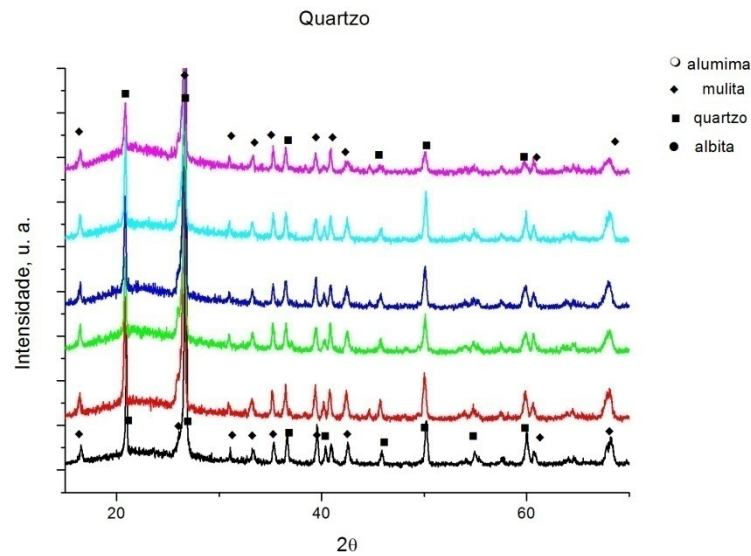
Figura 4.13 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100%quartzo), 2 (100% bauxita) e 3 (50%bauxita).



Fonte: O autor

Para melhor compreender a evolução do processo de sinterização e as fases formadas a partir do aumento da temperatura são mostradas nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 os difratogramas de difração de raios X das composições 1, 2 e 3. As temperaturas de sinterização selecionadas para realização das análises de difração de raios X foram as mesmas em todas as situações, começando a 1150°C com intervalos de 50°C, chegando ao valor máximo de 1400°C. As principais fases encontradas nas três composições foram o quartzo, a mulita e a alumina.

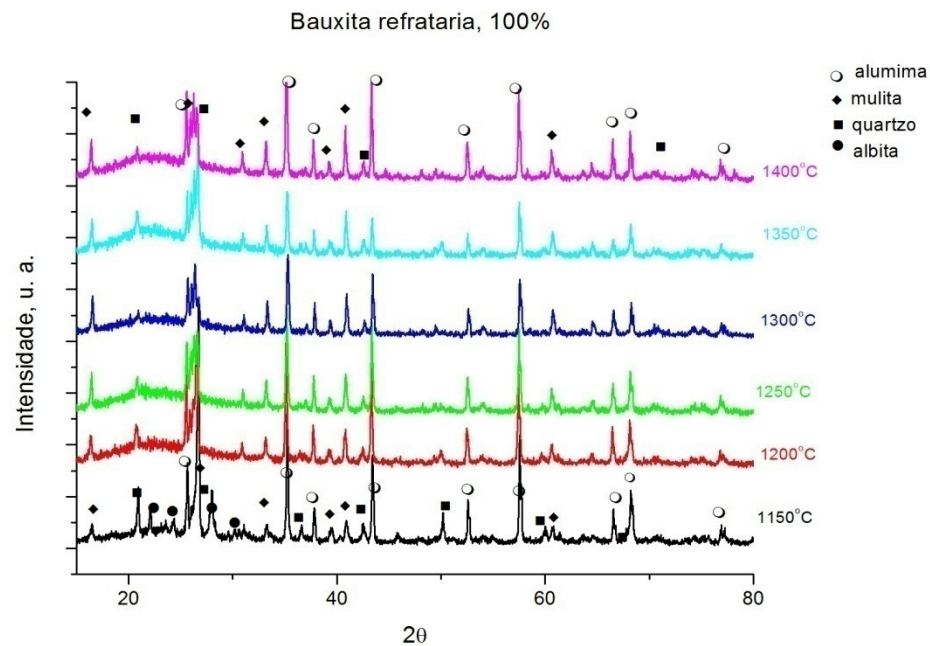
Figura 4.14 Difratograma de raios X da composição 1 (100% quartzo).



Fonte: O autor

Observa-se pelos difratogramas da composição 1 (figura 4.14), que na temperatura de 1150°C , os picos associados ao quartzo são mais intensos e conforme ocorre o aumento da temperatura de sinterização, a intensidade desses picos vão diminuindo, devido a sua dissolução parcial na fase vítrea.

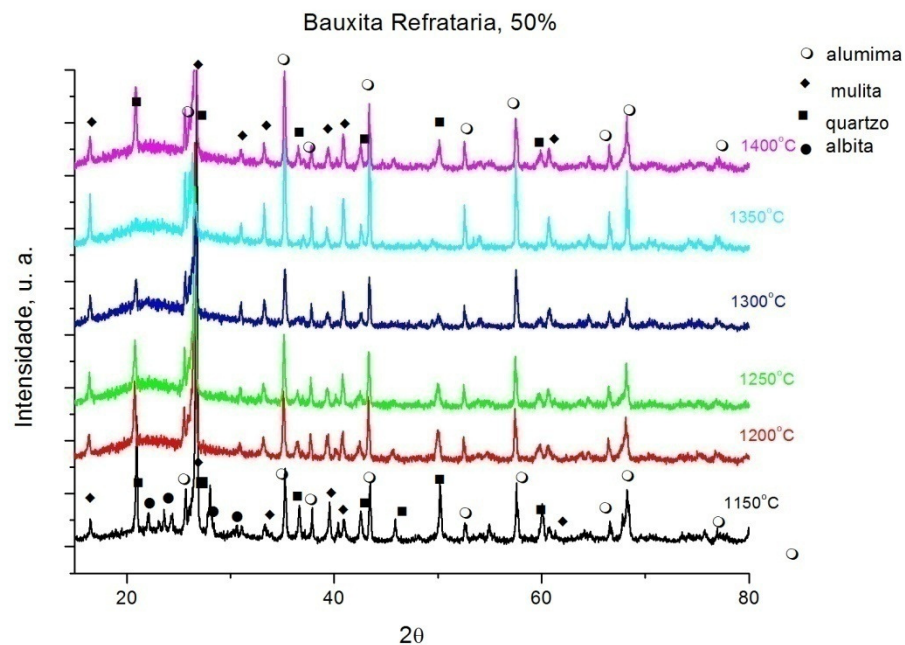
Figura 4.15 Difratograma de raios X da composição 2 (100% bauxita refratária).



Fonte: O autor

Na figura 4.15, na qual há a substituição total do quartzo pela bauxita (composição 2), observam-se os picos de difração da alumina, oriundos da bauxita, os picos de quartzo provenientes do feldspato, argila e caulim e os picos referentes a fases mulita. Também na temperatura de 1150°C pode-se observar a presença de picos de albita originado do feldspato, indicando que ainda não houve a fusão total do feldspato. Conforme há o aumento da temperatura, ocorre uma alteração no pico associado ao quartzo que sofre diminuição de sua intensidade e um aumento na intensidade dos picos de mulita, enquanto que os picos de alumina se mantêm praticamente constantes.

Figura 4.16 Difratograma de raios X da composição 3 (50% bauxita refratária).



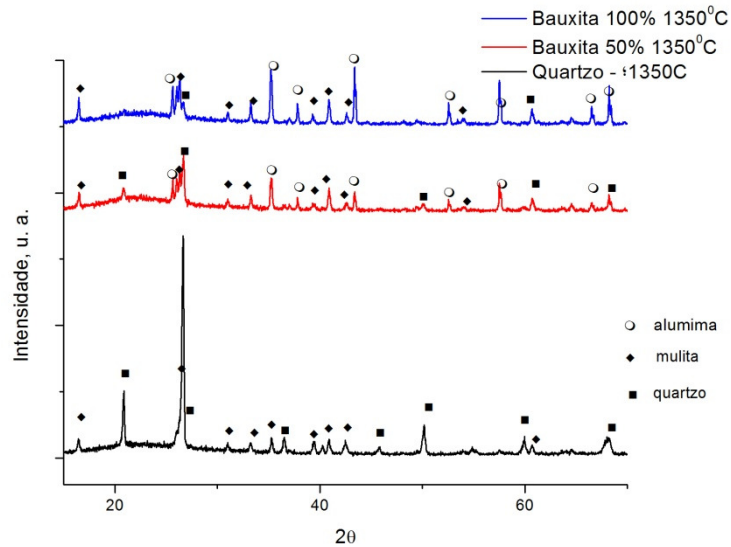
Fonte: O autor

Comparando as Figuras 4.15 e 4.16, observa-se que os picos de quartzo são mais intensos na composição 3 do que na composição 2, devido a maior quantidade de sílica proveniente do quartzo na substituição parcial. Em relação à presença de picos de alumina ocorre o inverso, na composição 2, a intensidade dos picos de alumina são maiores devido a maior quantidade de bauxita refratária na composição 2 em relação a composição 3.

Na figura 4.17 estão representados os difratogramas das composições 1, 2 e 3 nas temperaturas de sinterização que apresentaram as maiores resistências mecânicas e a figura

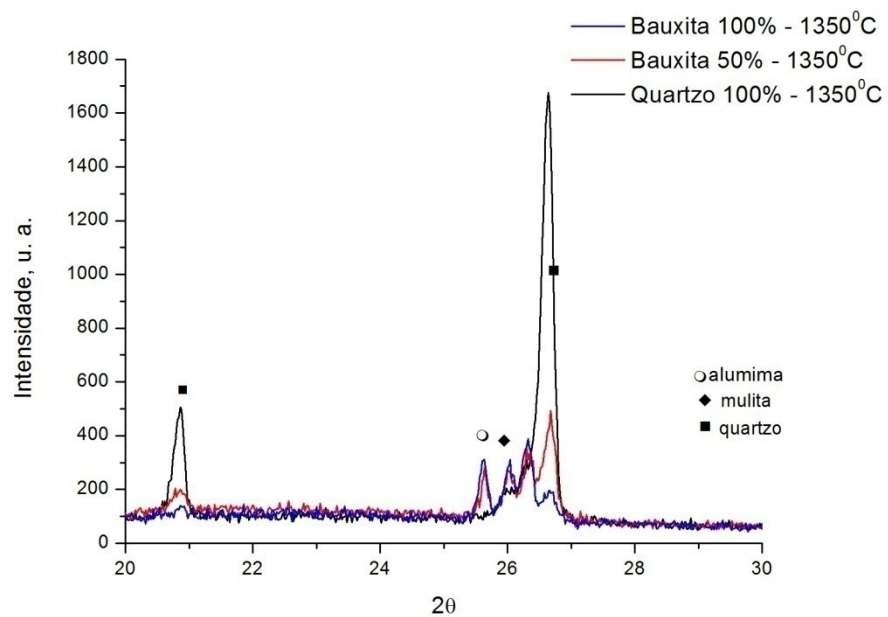
4.18 mostra a diferença da intensidade dos picos de quartzo, mulita e alumina nessas composições.

Figura 4.17 Difratoograma de raios X das composições 1(100% quartzo), 2(100% bauxita) e 3(50% bauxita) nas temperaturas onde foram alcançadas as maiores resistências mecânicas.



Fonte: O autor

Figura 4.18 Difratoograma de raios X das composições 1 (100%quartzo), 2 (100%bauxita) e 3 (50%bauxita) que apresentaram melhores resistências mecânicas com variação de 2θ de 20° a 30° .



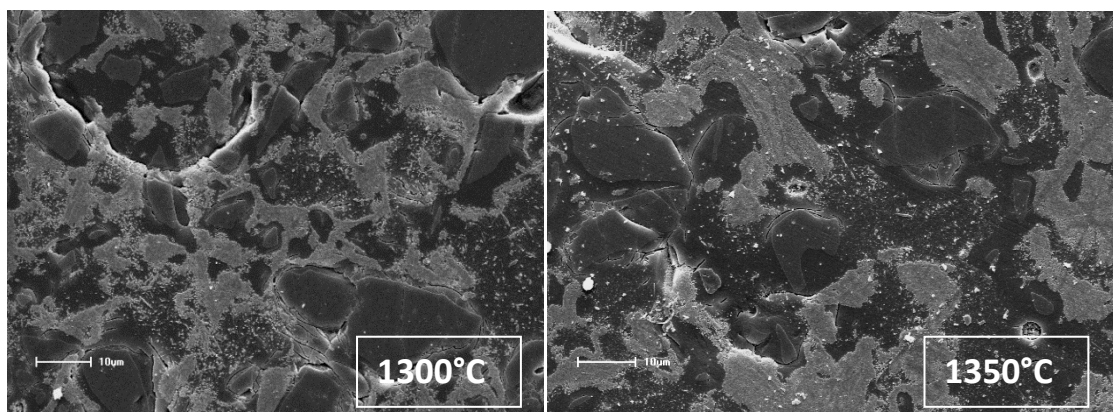
Fonte: O autor

Na figura 4.18 observa-se os picos do quartzo em $20,8^\circ$ e $26,8^\circ$ é mais evidente na composição 1 (100% quartzo), e pouco intensos na composição 2 (100% bauxita refratária). Nas composições 2 e 3, os picos relativos a alumina são os mais intensos devido à presença da bauxita. Os picos associados à formação de mulita possuem pouca diferença de intensidade entre as três composições.

As microestruturas da composição 1 (100% quartzo), sinterizadas a 1300 e 1350°C, apresentadas na figura 4.19 mostram a presença de uma fase vítrea onde estão dispersos os grãos de quartzo com tamanho aproximado de $20\mu\text{m}$ e regiões ricas em mulita. A figura 4.20 apresenta uma micrografia com maior aumento da composição 1 (100% quartzo), sinterizada a 1350°C. Pela micrografia pode-se observar a presença de mulita primária, mulita secundária e um grão de quartzo, dispersos na matriz vítrea. O grão de quartzo possui bordas arredondadas devido a sua dissolução na fase vítrea. Nota-se também o trincamento em volta das partículas de quartzo, decorrentes das diferenças de coeficientes de expansão térmica da matriz e das partículas de quartzo (45). A mulita primária se apresenta na forma de um agregado de cristais de pequena dimensão e é formada a partir da argila caulinítica e a mulita secundária, se apresenta na forma de agulhas prismáticas, formada na região do feldspato.

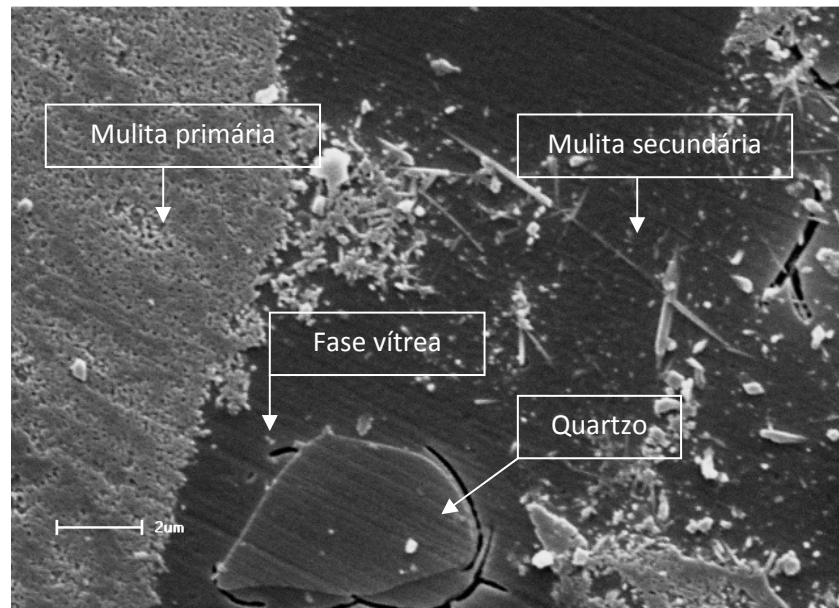
Segundo Iqbal e Lee (48) a mulita secundária se origina a partir da superfície externa da mulita primária e cresce na região de menor viscosidade. Outros autores (45) afirmam que a mulita secundária é formada nos relictos do feldspato, cristalizando-se na matriz vítrea.

Figura 4.19 Microestrutura da composição 1 (100% quartzo) sinterizada a 1300 e 1350°C.



Fonte: O autor

Figura 4.20 Microestrutura da composição 1(100%quartzo) sinterizada a 1350°C.

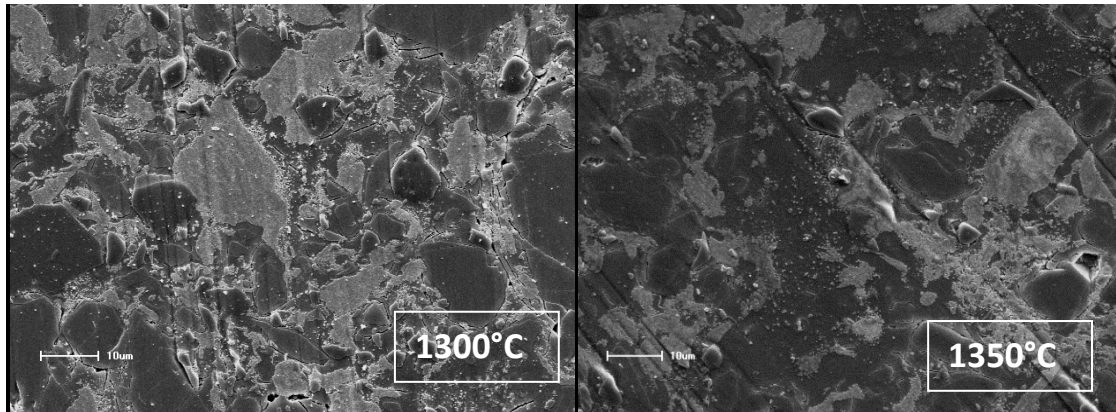


Fonte: O autor

Na figura 4.21 são apresentadas as microestruturas das composições 2 (100% bauxita) e (a), 3 (50% bauxita) (b), sinterizadas nas temperaturas de 1300°C e 1350°C. As microestruturas são bastante similares, e mostram a presença de mulita, grãos de alumina e de quartzo dispersos na matriz vítrea. Os grãos de quartzo podem ser distinguidos dos grãos de alumina, pois, os grãos de quartzo apresentam-se rodeados por uma fase amorfa rica em sílica, enquanto os grãos de alumina apresentam-se com formas mais irregulares.

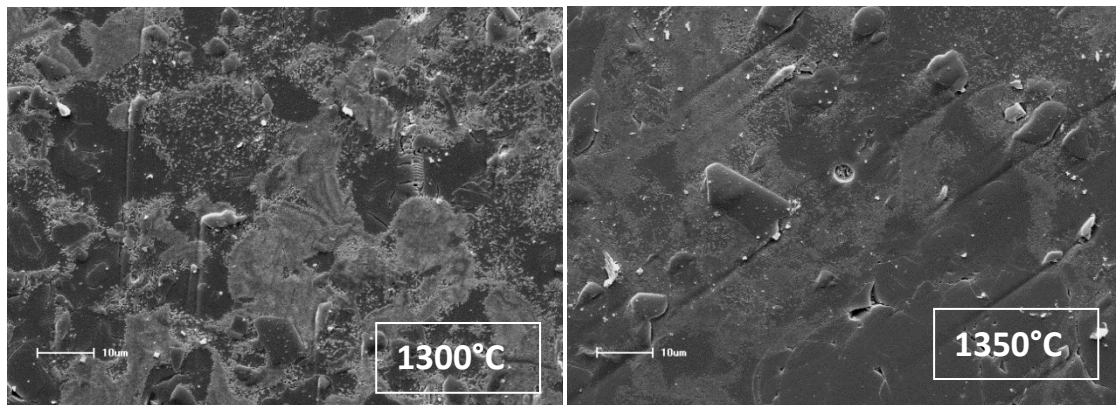
Figura 4.21 Micrografia (MEV) da: (a) composição 2(100%bauxita) e (b) composição 3(50% bauxita) sinterizadas a 1300°C e 1350°C respectivamente. As micrografias possuem barra de escala de 10µm.(arrume essas figuras, deixe todas com tamanho e espaçamento igual)

(a)



Fonte: O autor

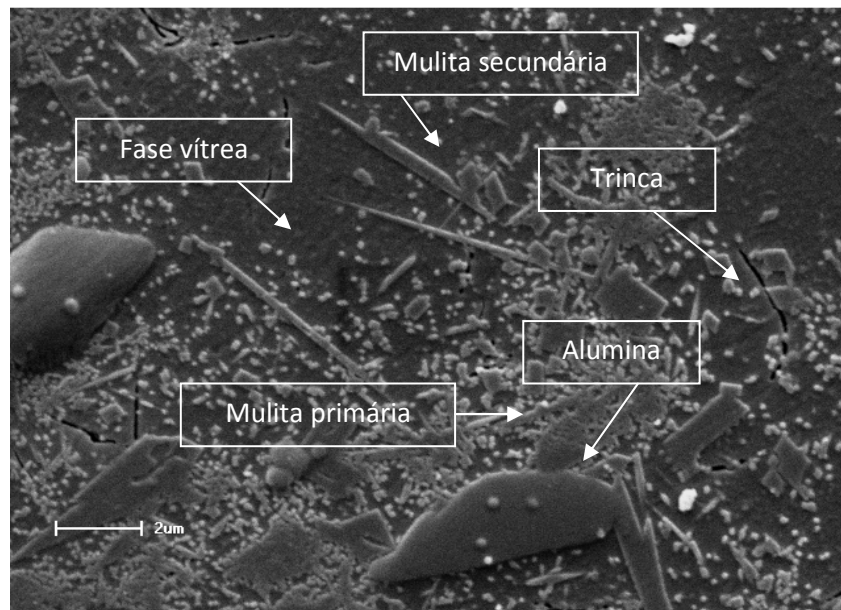
(b)



Fonte: O autor

As figuras 4.22 e 4.23 apresentam as micrografias das composições 2 e 3 com maior aumento. Na micrografia da composição 2 (figura 4.22), sinterizada a 1350°C é possível observar a formação de mulita primária e mulita secundária, grãos de alumina com aproximadamente 15µm de tamanho e forma irregular, e uma fase vítrea onde estão dispostas estas fases.

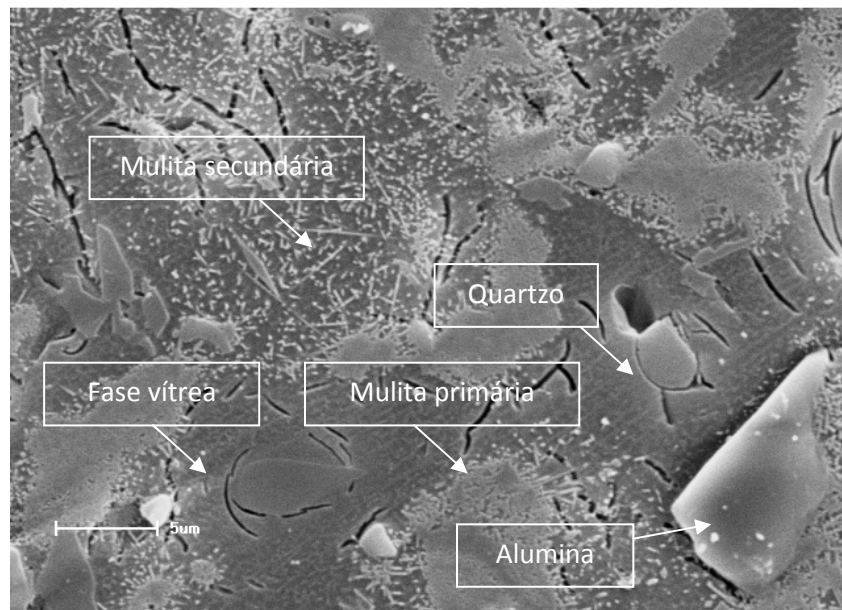
Figura 4.22 Micrografia (MEV) da microestrutura da composição 2 (100% bauxita), sinterizada a 1350°C. A micrografia possui barra de escala de 2µm.



Fonte: O autor

Na figura 4.23, da microestrutura da composição 3 (50% bauxita) sinterizada a 1350°C, pode-se observar a presença de uma região rica em mulita primária, mulita secundária e grãos de alumina e grãos de quartzo dispersos na fase vítrea, com trincas periféricas, devido a maior contração do quartzo em relação a fase vítrea no resfriamento. De modo semelhante, a diferença do coeficiente de expansão térmica entre as fases causam trincas no vidro. Também é observada a dissolução do grão de quartzo com contornos arredondados e observa-se também que ao redor do mesmo não existe a formação de fases cristalinas, provavelmente devido a alta concentração de sílica dissolvida no vidro. Este fenômeno ao redor do grão de quartzo chama-se de anel de dissolução.

Figura 4.23 Micrografia (MEV) da composição 3 (50%bauxita), sinterizada a 1350°C. A micrografia possui barra de escala de 5µm.

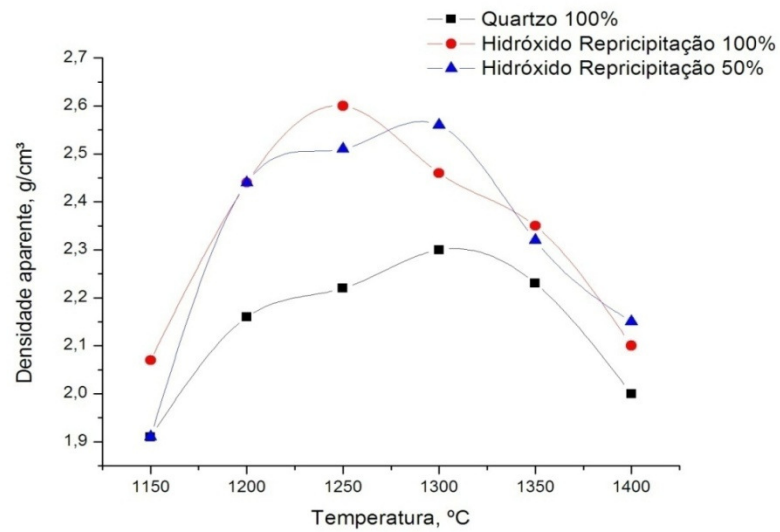


Fonte: O autor

4.2.2 Substituição 2: substituição total e parcial do quartzo por hidróxido de alumínio reprecipitado: composição 1 (100% quartzo), composição 4 (100% hidróxido de alumínio reprecipitado) e composição 5 (50% hidróxido alumínio reprecipitado).

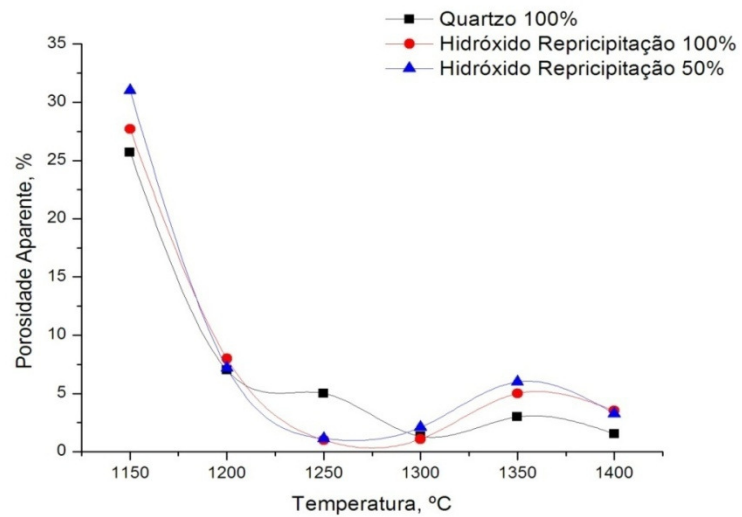
As figuras 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam os resultados da variação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água com a temperatura de sinterização para as composições 1, 4 e 5. A composição 1 (100% de quartzo) é apresentada para que se possa fazer a comparação entre elas.

Figura 4.24 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5(50% hidróxido reprecipitação).



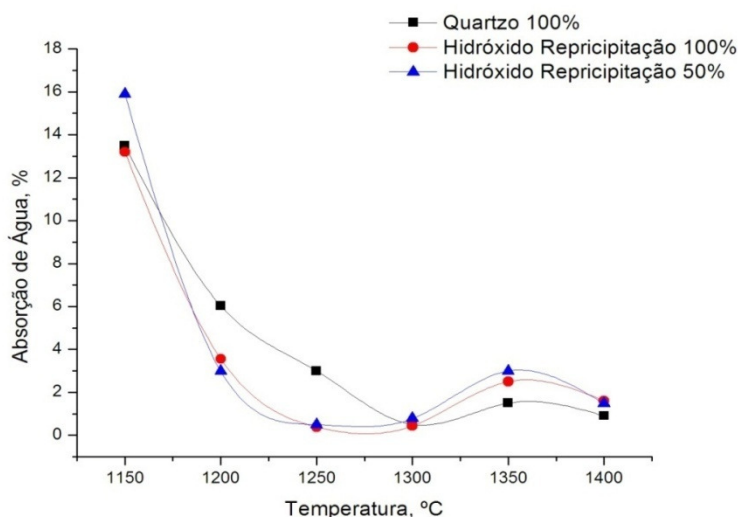
Fonte: O autor

Figura 4.25 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 4(100% hidróxido reprecipitação) e 5(50% hidróxido reprecipitação).



Fonte: O autor

Figura 4.26 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação).



Fonte: O autor

Como já observado para as composições 1, 2 e 3, a densidade aparente das composições 4 e 5 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 pelas figuras 4.25 e 4.26 que a porosidade aparente e a absorção de água das composições 1, 4 e 5 diminuem com o aumento da temperatura, ficando praticamente constantes após a máxima densidade ter sido atingida. Na temperatura de 1400°C ocorreu a deformação pirolástica de todas as amostras e vitrificação na superfície dos corpos de prova impedindo a absorção de água.

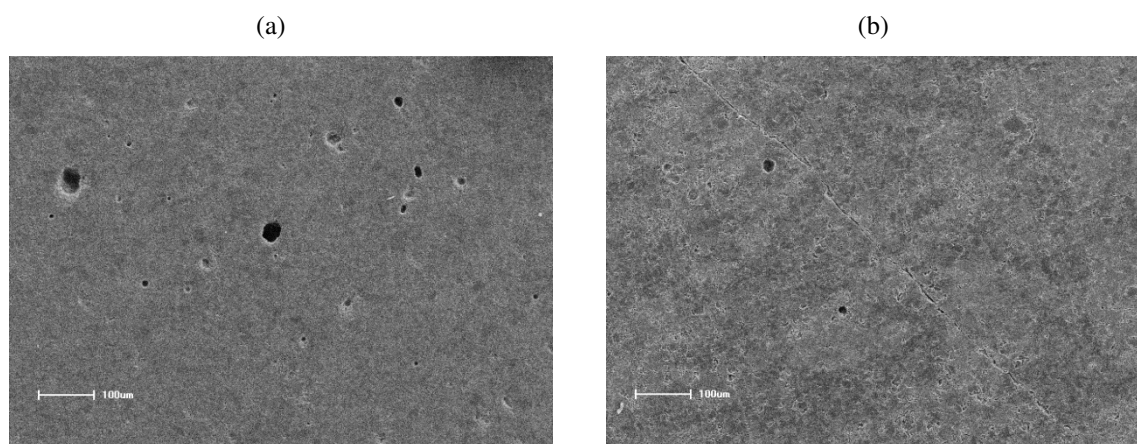
As temperaturas em que as máximas densidades foram alcançadas são diferentes para as composições que estão sendo comparadas. A máxima densidade alcançada para a composição 4 (100% de hidróxido reprecipitado) foi na temperatura de 1250°C, enquanto para composição 3 (50% de hidróxido reprecipitado) e para composição 1 a temperatura de

máxima densidade foi de 1300°C, indicando que a substituição do quartzo pela 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.

Pode-se observar na figura 4.27, a presença da porosidade fechada das composições 4 e 5 sinterizadas a 1350°C. A presença desses poros arredondados explica a diminuição da densidade das composições sinterizadas em temperaturas mais altas. A presença de porosidade fechada é menor em relação as composições 2 e 3.

Figura 4.27 Micrografia (MEV) da: (a) composição 4 (100% hidróxido reprecipitação) e (b) composição 5 (100% hidróxido reprecipitação), sinterizada a 1350°C. As micrografias possuem barra de escala de 100µm.



Fonte: O autor

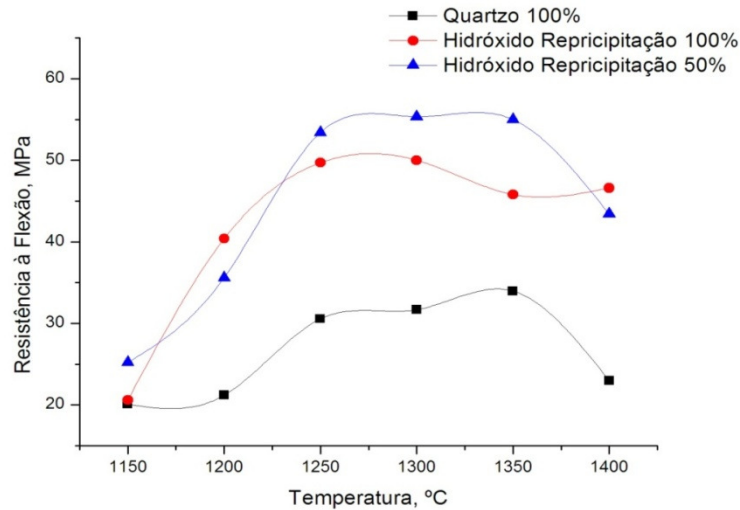
Os resultados da variação da resistência mecânica com a temperatura em que foram sinterizadas são apresentados na figura 4.28. O maior valor alcançado na resistência a flexão foi na composição 5, de 55 MPa, a uma temperatura de 1300°C. A composição 4 apresentou uma resistência mecânica de 50 MPa a uma temperatura de 1250°C e a composição 1 apresentou um valor de 34 MPa na temperatura de 1350°C

Os valores da resistência mecânica foram maiores na substituição parcial do que na substituição total do quartzo pelo hidróxido de alumínio. A mesma situação ocorreu com a bauxita, indicando que a presença de quartzo tem fator relevante no incremento da resistência mecânica.

Da mesma forma que ocorreu com as composições 2 e 3, as composições 4 e 5 também apresentaram maiores resistências mecânicas que a da composição 1, indicando que a

presença da alumina, proveniente do hidróxido de alumínio, dispersas na matriz vítrea, aumentou a resistência mecânica dessas porcelanas.

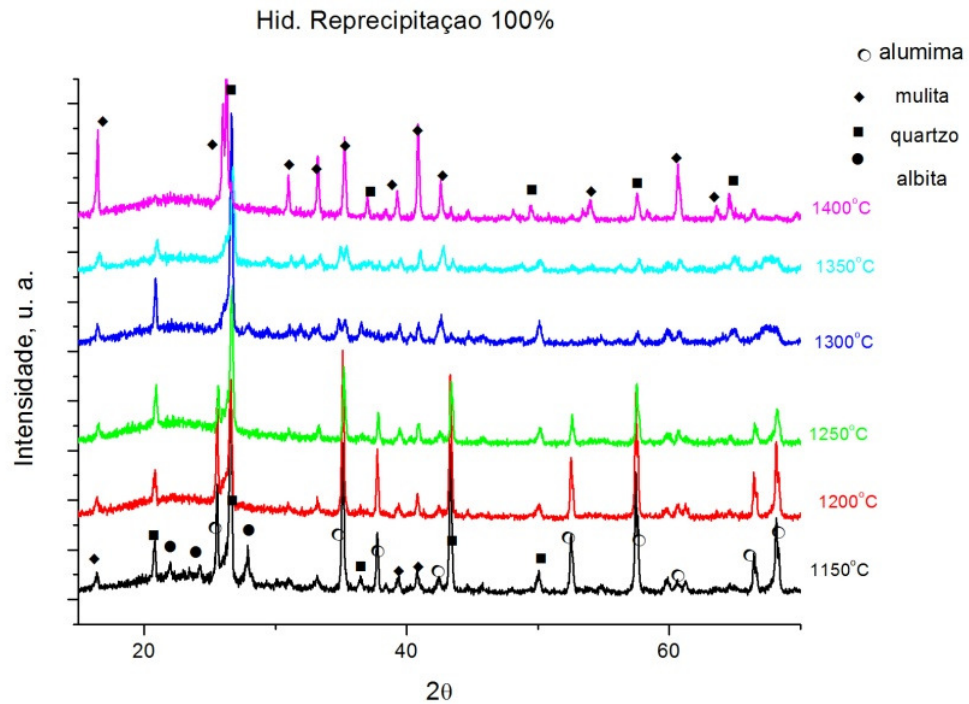
Figura 4.28 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação).



Fonte: O autor

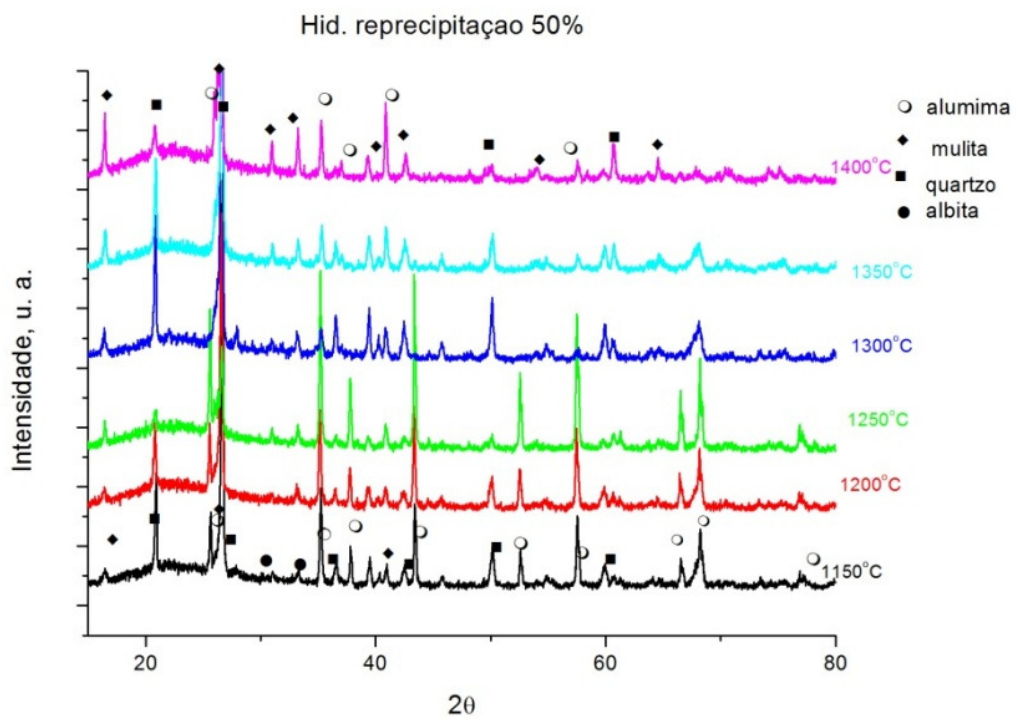
Como discutido anteriormente, a resistência mecânica pode estar associada à formação de fases na sinterização. Os resultados da difração de raios X estão apresentados nas figuras 4.29 e 4.30 para as composições 4 e 5, e mostram a evolução das fases presentes. Observa-se que as fases cristalinas desenvolvidas no processo de sinterização são quartzo, alumina e mulita.

Figura 4.29 Difratomogramas de raios X da composição 4 (100% hidróxido reprecipitação).



Fonte: O autor

Figura 4.30 Difrátograma de raios X da composição 5 (50%hidróxido reprecipitação).



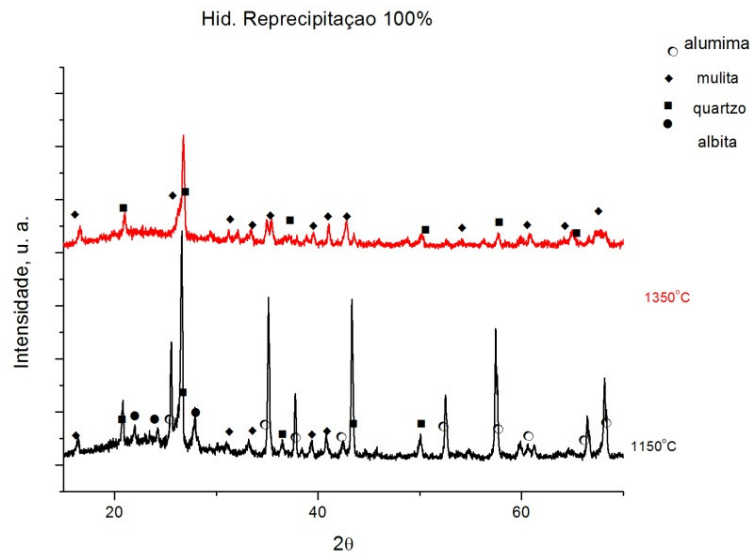
Fonte: O autor

Nas duas composições, observam-se os picos relativos ao quartzo. Na composição 4, na qual houve a substituição total, o quartzo é proveniente da argila, caulim e feldspato utilizados na formulação. Conforme ocorre o aumento da temperatura, a intensidade dos picos de quartzo se mantém e diminuem apenas nas temperaturas acima de 1350°C, devido a dissolução na fase vítrea.

Segundo a literatura (45), a dissolução máxima do quartzo ocorre em duas horas de sinterização, após este tempo a concentração de sílica na fase vítrea é muita elevada o que impede uma maior dissolução, sendo que um excesso de dissolução do quartzo pode acarretar perdas de propriedade mecânica. A mulita já pode ser detectada na temperatura de 1150°C nas duas composições, sendo que nessa temperatura ainda é possível observar picos de albita, referentes ao feldspato que ainda não se fundiu totalmente, na composição 4. Os picos relativos a alumina praticamente desaparecem nas composições 4 e 5, para as temperaturas acima de 1350°C, o que sugere que há a dissolução desta na fase vítrea. A figura 4.31 mostra mais claramente a comparação entre os difratogramas da composição 4 sinterizada a 1150°C e 1350°C, nos quais observa-se que os picos de difração referentes à alumina praticamente desaparecem a 1350°C.

Vários trabalhos mostram que a dissolução da alumina na fase vítrea é muito lenta, mas nesse caso observou-se claramente que ela foi quase totalmente dissolvida em temperaturas mais altas de sinterização. Essa alta dissolução pode estar associada à natureza das partículas de alumina que foram provenientes da transformação do hidróxido de alumínio em alumina, durante a sinterização.

Figura 4.31 Difratomogramas de raios X da composição 4 (100% Hidróxido de alumínio reprecipitação) sinterizadas a 1150°C e 1350°C.

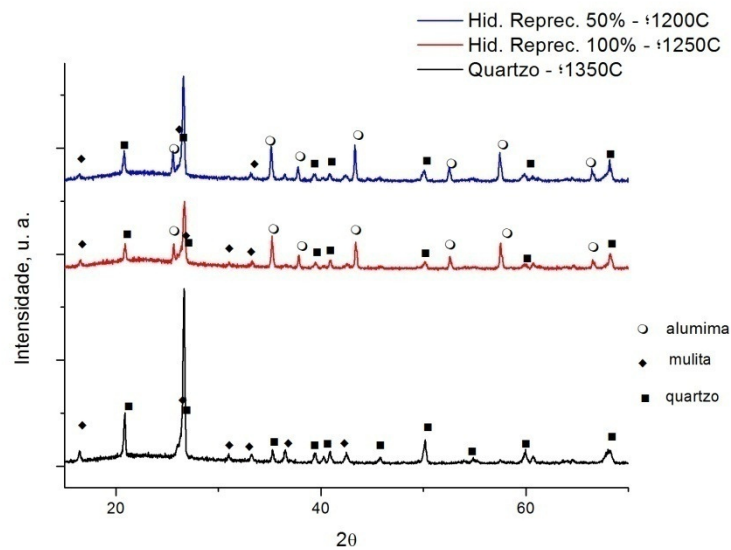


Fonte: O autor

Na figura 4.32 observam-se os difratogramas de raios X das composições onde ocorreram as maiores resistências mecânicas e as respectivas temperaturas de sinterização. Observa-se que, para as composições 4 e 5, que as maiores resistências mecânicas foram alcançadas nas temperaturas em que a alumina ainda não havia sido dissolvida, pois os picos de alumina ainda estão presentes. Isso pode indicar que a resistência mecânica dessas composições está associada à hipótese de reforço por dispersão de partículas de alumina e quartzo na matriz vítrea. O maior valor das resistências mecânicas das composições 4 e 5 em comparação com a composição 1, se deve então, a presença das partículas de alumina.

Para as temperaturas mais altas, a maior resistência mecânica das composições 4 e 5 comparada com a composição 1 (figura 4.28), pode estar associada a diferença de composição da fase vítrea, devido à dissolução da alumina nessa fase.

Figura 4.32 Difratoograma de raios X das composições 1 (100%quartzo), 4 (100% hidróxido reprecipitação) e 5 (50% hidróxido reprecipitação) e as temperaturas onde foram alcançadas as maiores resistências mecânicas.

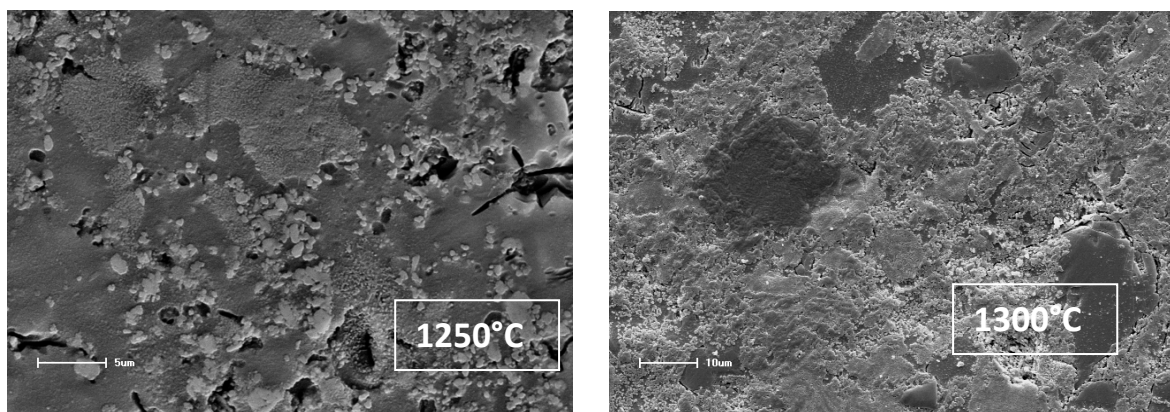


Fonte: O autor

As figuras 4.33 (a) e (b) apresentam as microestruturas a composição 4 e da composição 5 (100% hidróxido de alumínio reprecipitação), sinterizadas 1250°C e 1300°C. Observa-se a presença de fase vítrea, regiões com mulita primária, partículas de alumina e quartzo.

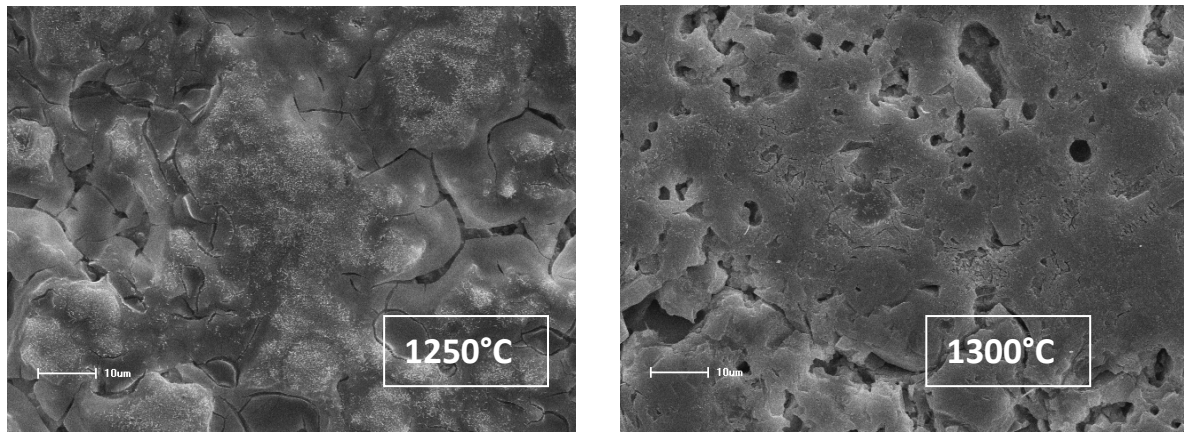
Figura 4.33 Micrografias (MEV) da: (a) composição 4 (100% hidróxido de alumínio) sinterizada a 1250°C, 1300°C e (b) composição 5 (50% hidróxido de alumínio) sinterizada a 1250°C e 1300°C .

(a)



Fonte: O autor

(b)

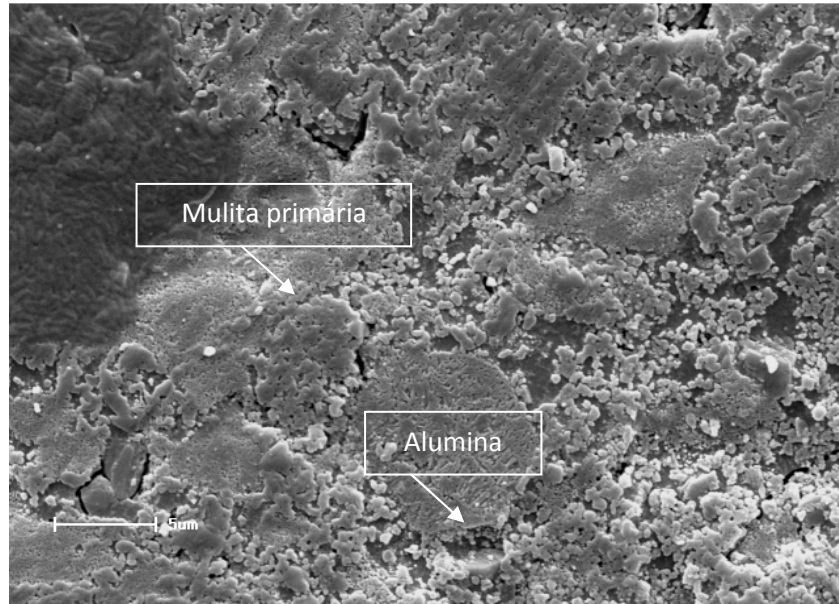


Fonte: O autor

Na figura 4.34 (a) da microestrutura da composição 4 (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 4.34 (b) da microestrutura da composição 5 (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.

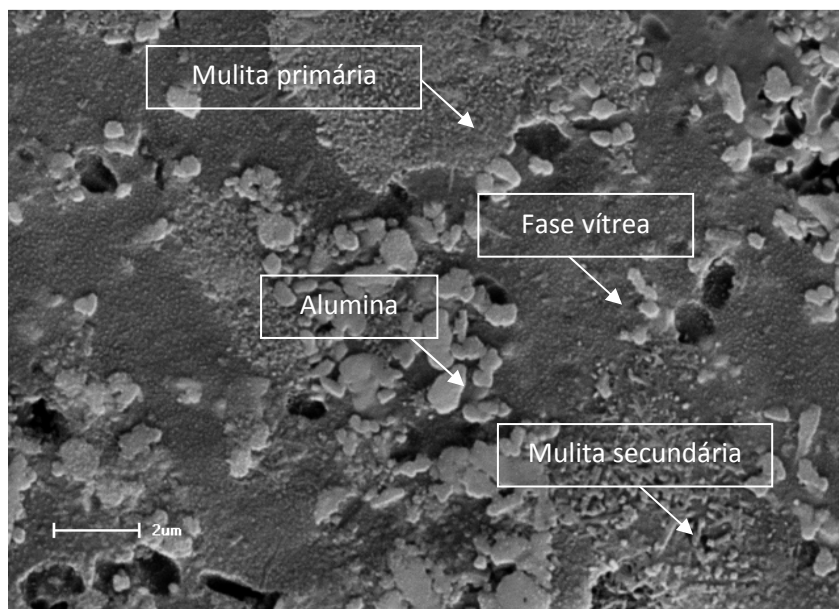
Figura 4.34 Micrografia (MEV) da microestrutura da: (a) composição 4 (100% hidróxido de alumínio) e (b) composição 5 (50% hidróxido de alumínio) (b) , sinterizada a 1300°C.

(a)



Fonte: O autor

(b)

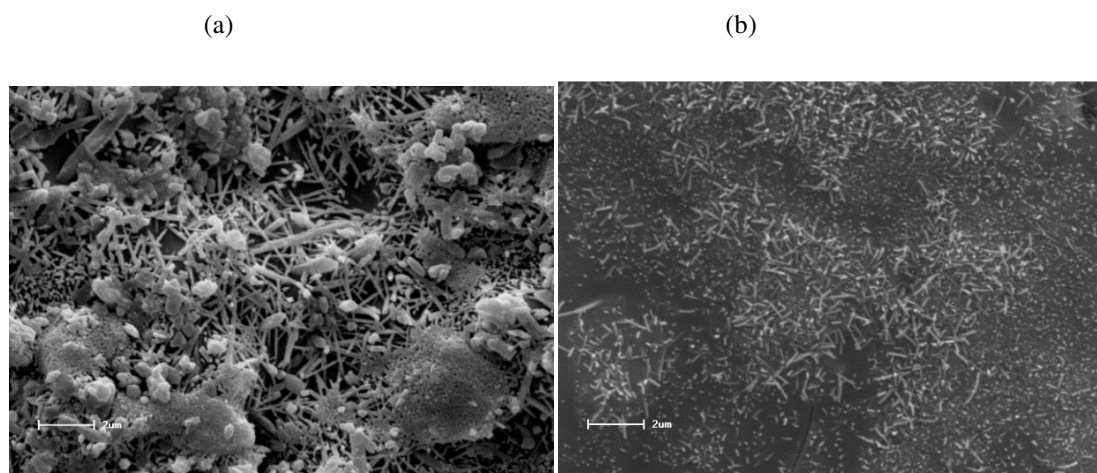


Fonte: O autor

Nas temperaturas mais altas é possível observar a presença de grande quantidade de mulita secundária. Na figura 4.35 (a) e (b) das composições 4 (100% hidróxido de alumínio

reprecipitado) e 5 (50% hidróxido de alumínio reprecipitado), observa-se regiões ricas em mulita secundária.

Figura 4.35 Micrografia (MEV) da composição: (a) 4 (100% hidróxido de alumínio reprecipitação) e (b) 5 (50% hidróxido de alumínio reprecipitação) sinterizada a 1400°C e 1350°C por 2 horas. As micrografias possuem barra de escala de 2µm. (deixe as fotos com o mesmo tamanho).



Fonte: O autor

A variação na morfologia e tamanho dos cristais de mulita está relacionada ao gradiente de viscosidade do vidro, e conseqüentemente ao transporte de massa. O processo de difusão depende da concentração de elementos na fase vítrea como Al_2O_3 (48). Observa-se na figura 4.35 (a) da microestrutura da composição 4 (100% hidróxido de alumínio reprecipitado) que a quantidade de mulita primária é maior em relação a microestrutura da composição 5 (50% hidróxido de alumínio reprecipitado). A maior concentração de Al_2O_3 , proveniente do hidróxido de alumínio reprecipitado proporcionou uma formação abundante de mulita secundária.

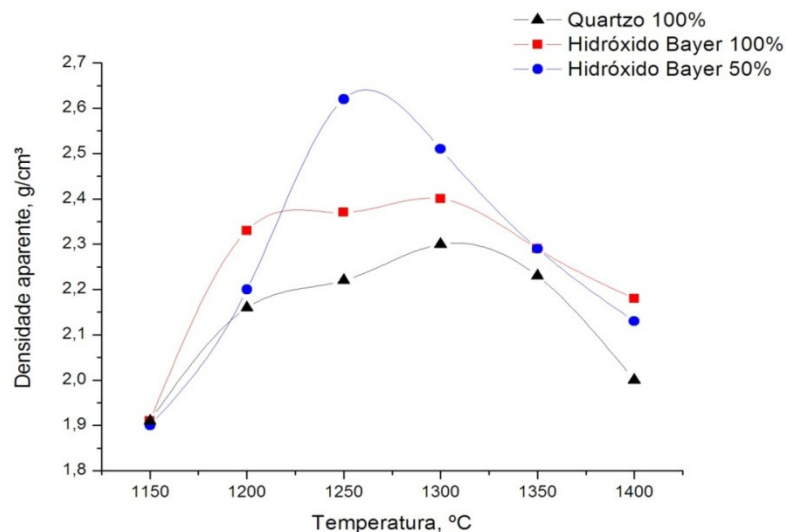
4.2.3 Substituição 3.

Substituição total e parcial do quartzo por hidróxido de alumínio Bayer: composição 1 (100% quartzo), composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer).

A variação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água com a temperatura de sinterização das composições 1, 6 e 7 são apresentadas nas figuras 4.36, 4.37 e 4.38 respectivamente. O comportamento da densidade é similar ao das outras composições já apresentadas, ou seja, a densidade aumenta até um máximo e depois diminui. Para as três composições, a densidade tem um aumento relativamente grande promovido pelo rearranjo

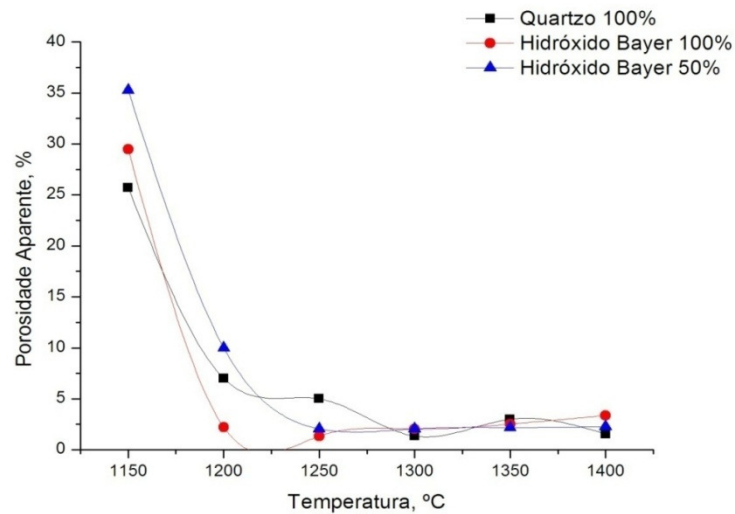
das partículas do compacto, devido ao aparecimento da fase líquida. Para a composição 7, a máxima densidade é alcançada a 1250°C e com o aumento da temperatura de sinterização, a densidade diminui. Para a composição 6, a densidade alcança um máximo na temperatura de 1200°C e praticamente não se altera até a temperatura de 1300°C, a partir da qual a densidade diminui. A diminuição da densidade está associada ao aparecimento de poros formados pelo aprisionamento de gases gerados a esta temperatura. A diferença entre o comportamento das composições 6 e 7, esta associado ao fundente formado, o qual pode influenciar na formação da porosidade. A mudança da composição do fundente pode influenciar na viscosidade da fase líquida, sendo que uma menor viscosidade facilita a formação de poros fechados.

Figura 4.36 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 6(100% hidróxido de alumínio Bayer) e 7(50% hidróxido de alumínio Bayer).



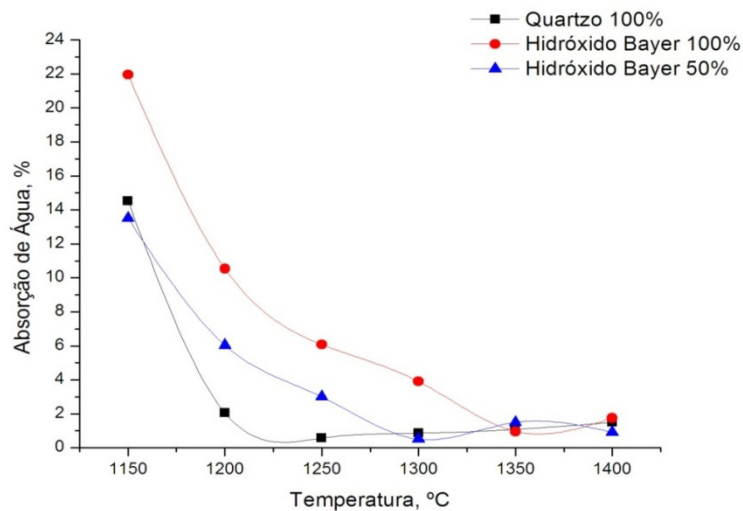
Fonte: O autor

Figura 4.37 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer).



Fonte: O autor

Figura 4.38 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 6(100% Hidróxido de alumínio Bayer) e 7(50% hidróxido de alumínio Bayer).

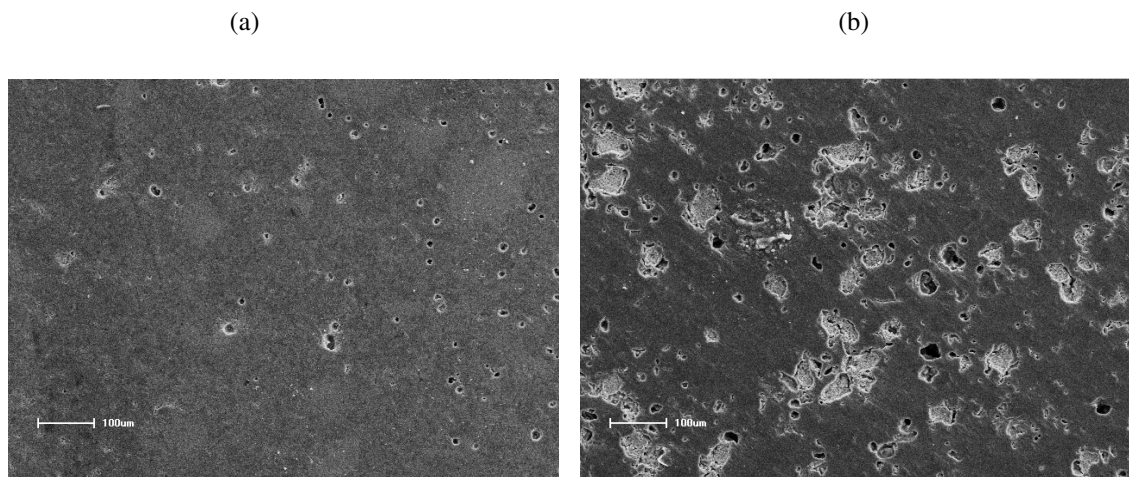


Fonte: O autor

Observa-se pelas figuras 4.37 e 4.38 que a porosidade aparente e a absorção de água diminuem e atingem um valor mínimo quando a densidade é máxima e a partir daí permanecem praticamente constantes com o aumento da temperatura.

Pode-se observar na figura 4.39 as micrografias da composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e da composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer), que mostram que a porosidade fechada da composição 6 apresentou-se em menor proporção do que em relação a composição 7. Esta característica está associada a viscosidade da fase líquida que sofre influência da composição, os poros da composição 7 são maiores e com formatos mais irregulares do que em comparação a composição 6, o que corrobora os resultados da densidade aparente apresentados, no qual a densidade cai mais rapidamente para a composição 7.

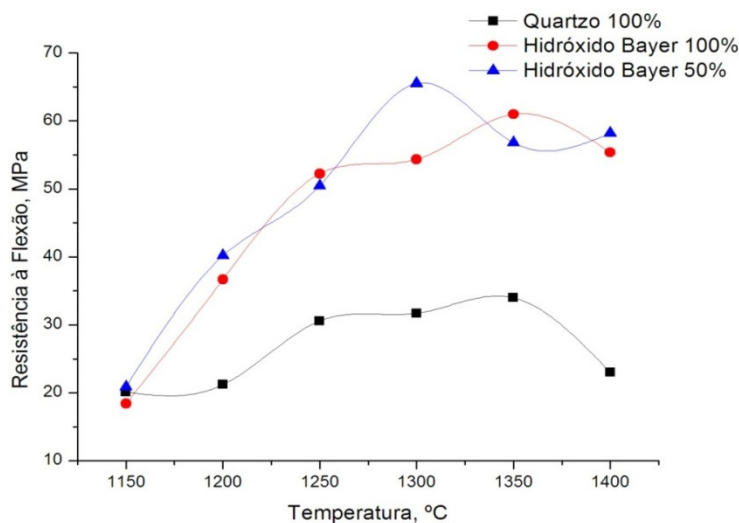
Figura 4.39 Micrografia (MEV) da: (a) composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) (b) composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer) sinterizadas a 1300°C. As micrografias possuem barra de escala de 100µm.



Fonte: O autor

Os resultados da resistência à flexão em função da temperatura de sinterização são mostrados na figura 4.40. O maior valor alcançado na resistência a flexão foi na composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer), com um valor de 65,5 MPa na temperatura de 1300°C de sinterização. A composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) apresentou uma resistência mecânica de 61 MPa na temperatura de sinterização de 1350°C.

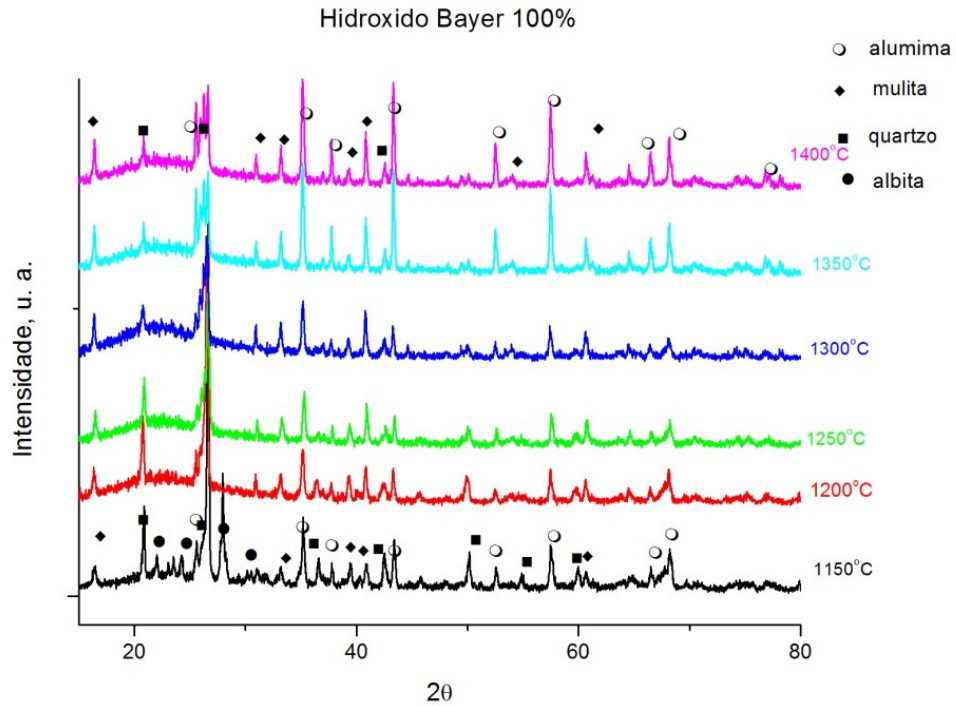
Figura 4.40 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 6 (100% hidróxido de Alumínio Bayer) e 7(50% hidróxido de alumínio Bayer).



Fonte: O autor

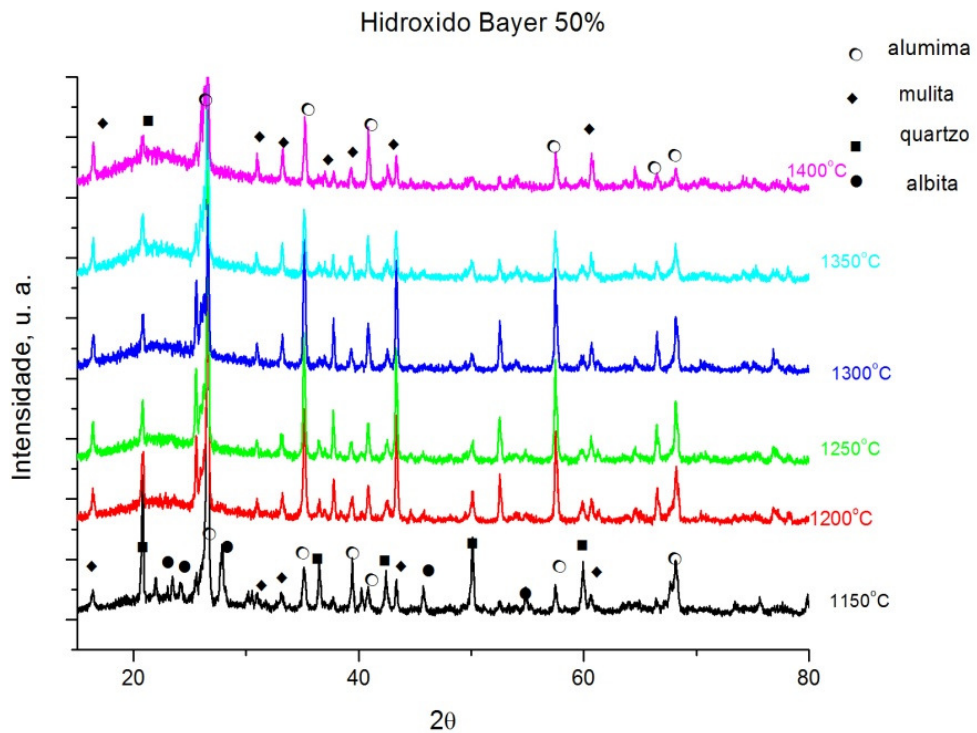
As fases desenvolvidas ao longo da sinterização das composições 6 e 7 são mostradas na figura 4.41 e 4.42. As fases cristalinas presentes são a alumina, a mulita e o quartzo. Os picos associados à formação de alumina a partir do hidróxido de alumínio Bayer são mais intensos na composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) do que em relação a composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer) e suas intensidades praticamente permanecem constantes com o aumento da temperatura. O quartzo está presente nas duas composições, sendo que na composição 6, o quartzo presente é proveniente da argila, do feldspato e caulim utilizados na formulação das composições. O quartzo está presente em todas as temperaturas nas duas composições, embora a intensidade dos picos diminua para temperaturas acima de 1300°C, indicando uma dissolução parcial do quartzo na fase vítrea. A mulita já está presente na temperatura de 1150°C e os picos vão ficando mais intensos com o aumento da temperatura. A 1150°C estão presentes picos referentes ao feldspato que ainda não se fundiu totalmente.

Figura 4.41 Difratoograma de raios X da composição 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer).



Fonte: O autor

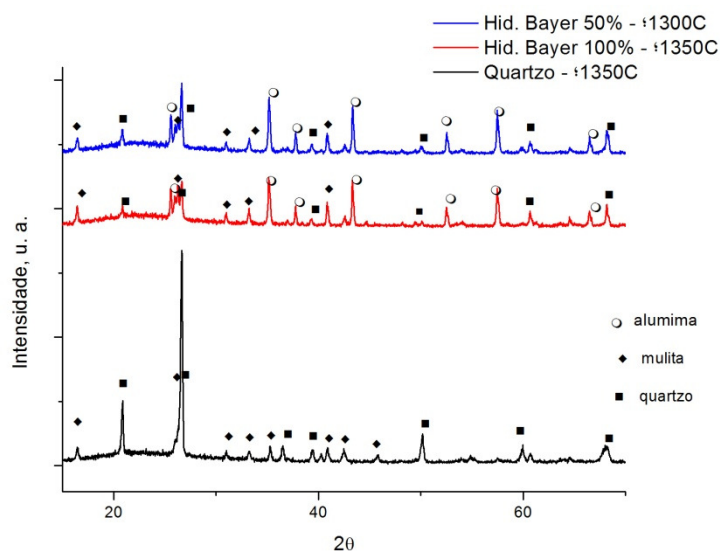
Figura 4.42 Difratoograma de raios X da composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer).



Fonte: O autor

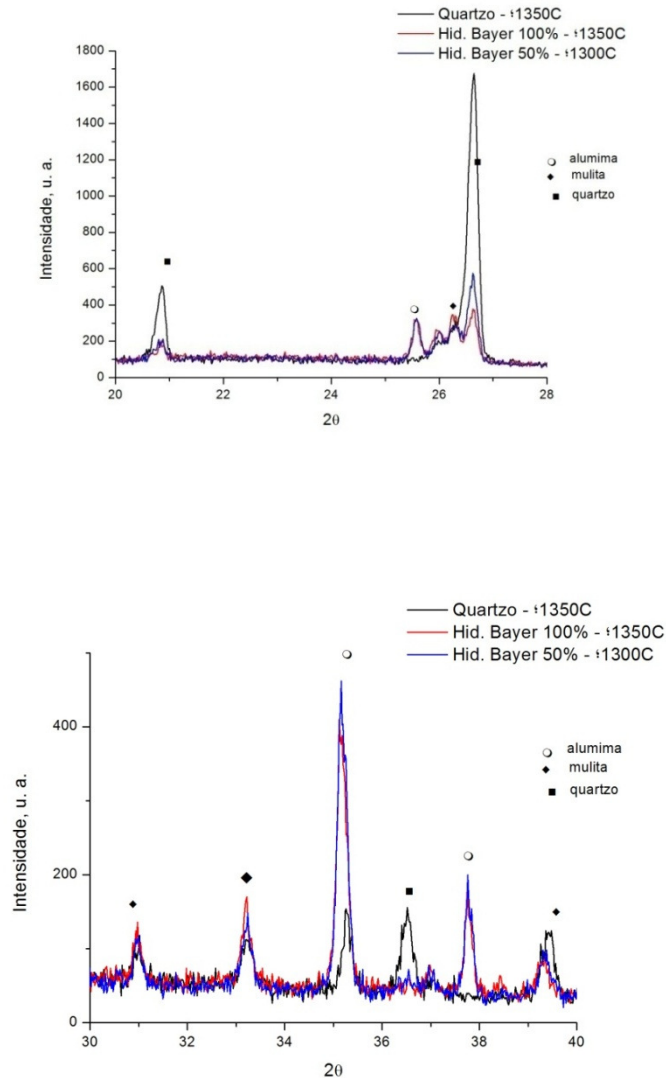
Na figura 4.43 pode-se observar os difratogramas das composições 1, 6 e 7 que apresentaram as maiores resistências mecânicas e na figura 4.44 observa-se a sobreposição dos picos de difração mostrando as diferenças de fases entre as composições. A presença de picos de quartzo são intensos na composição 1 (100% quartzo), enquanto nas composições 6 e 7, os picos de alumina são mais intensos. As intensidades dos picos de mulita não apresentam grande diferença entre as três composições. Isso sugere que a mulita não tem influência direta na resistência mecânica, sendo que o efeito mais provável de aumento de resistência mecânica dessas composições é a presença das partículas de alumina dispersas na matriz vítrea.

Figura 4.43 Difratoograma das composições 1 (100% quartzo), 6 (100% Hidróxido de alumínio Bayer) e 7(50% hidróxido de alumínio Bayer), onde foram alcançadas as maiores resistências mecânicas.



Fonte: O autor

Figura 4.44 Difrátograma das composições (100% quartzo), 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer), que apresentaram melhores resistências mecânicas com variação de 2θ de 20° a 30° e 2θ de 30° a 40° .

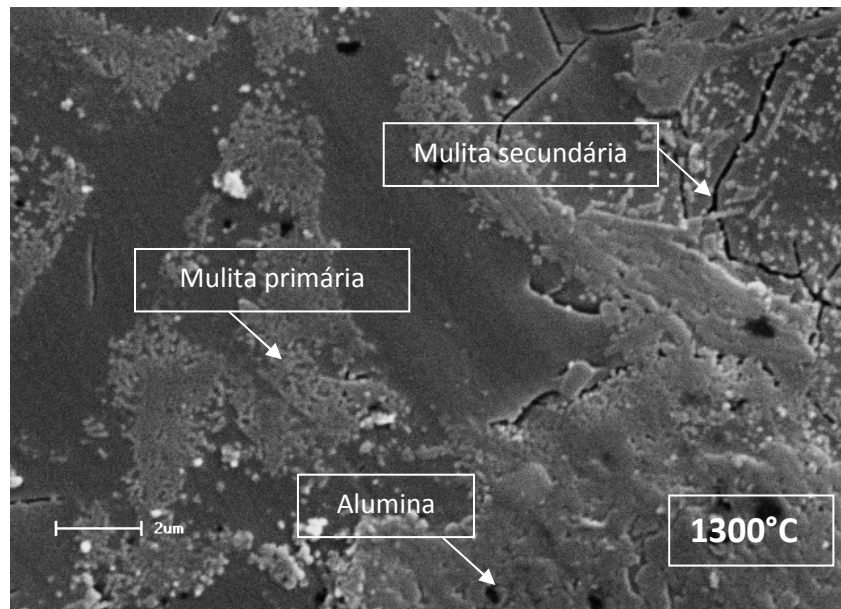


Fonte: O autor

Na figura 4.45 são apresentadas as micrografias das composições 6 (100% hidróxido de alumínio Bayer) e 7 (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.

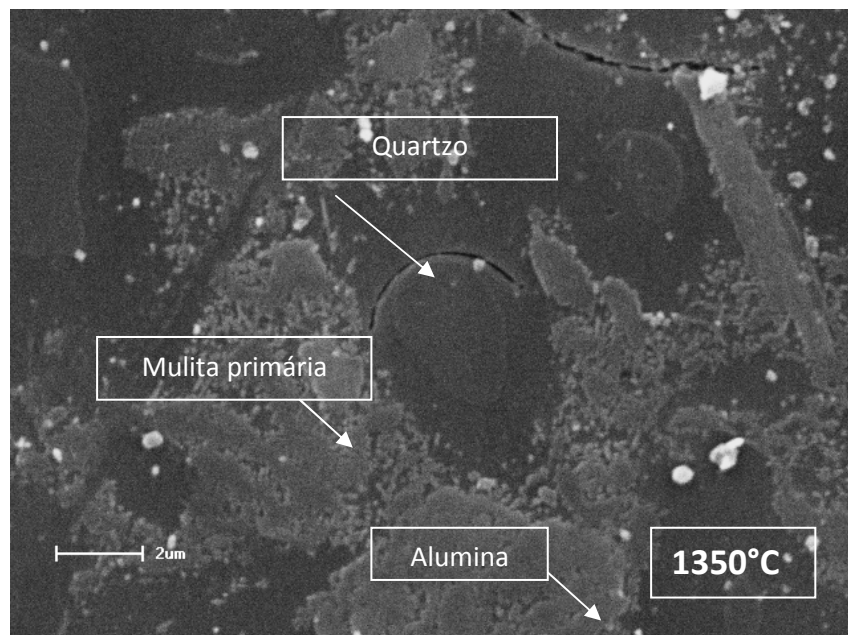
Figura 4.45 Micrografia (MEV) da microestrutura das composições 6(a) e 7(b) , sinterizada a 1300°C e 1350°C .

(a)



Fonte: O autor

(b)

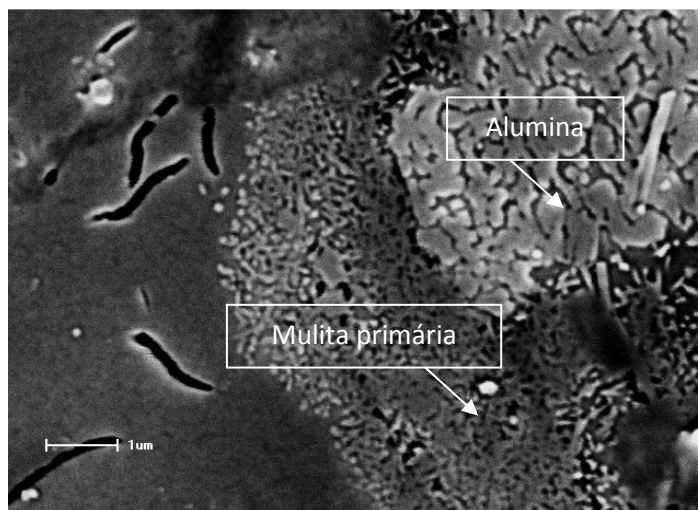


Fonte: O autor

A figura 4.46 apresenta uma micrografia de maior aumento mostrando os aglomerados de alumina. Essa morfologia advém dos aglomerados do hidróxido de alumínio Bayer utilizado como matéria-prima. O hidróxido de alumínio Bayer não foi moído separadamente, sendo que a sua moagem ocorreu quando foram preparadas as misturas em moinho de bolas por 6 horas. Pelos aglomerados formados, pode-se verificar que essa moagem não foi totalmente eficiente para quebrar os aglomerados e distribuir o hidróxido uniformemente pelo material.

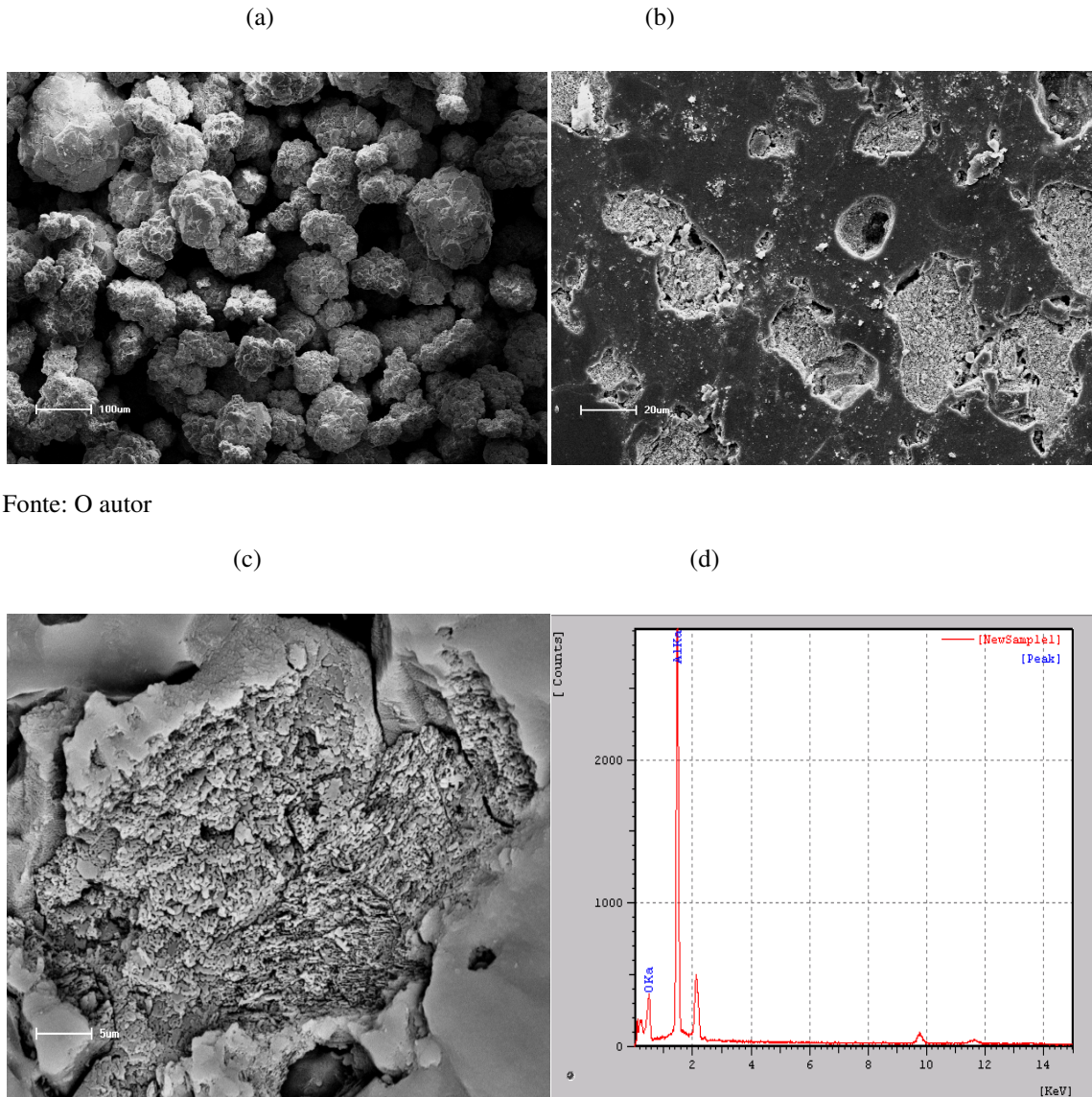
As imagens apresentadas nas figuras 4.47 comprovam essa afirmação. A figura 4.47 (a) apresenta a morfologia do hidróxido de alumínio Bayer, que se apresenta na forma de aglomerados arredondados, com tamanhos aproximados de $100\mu\text{m}$. A figura 4.47 (b) apresenta a microestrutura da composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer) sinterizada a 1250°C , que mostra regiões claras de aglomerados com aproximadamente $5\mu\text{m}$ e a figura 4.47 (c) apresenta uma imagem ampliada desta região mais clara. Para confirmação de que se tratava de aglomerados de alumina, foi feita uma microanálise dessa região, a qual é mostrada na figura 4.47 (d). Pela microanálise, figura 4.47 (d), observa-se que estão presentes apenas alumínio e oxigênio, comprovando que esses aglomerados são de alumina.

Figura 4.46 Microestrutura de maior aumento obtida por elétrons retroespalhados da composição 6, sinterizada a 1300°C .



Fonte: O autor

Figura 4.47 (a) Micrografia (MEV) do hidróxido de alumínio Bayer ; (b) micrografia da composição 7 (50% hidróxido de alumínio Bayer); (c) micrografia da região mais clara presente na microestrutura e (d) microanálise (EDS) desta região mais clara(d).



Fonte: O autor

Fonte: O autor

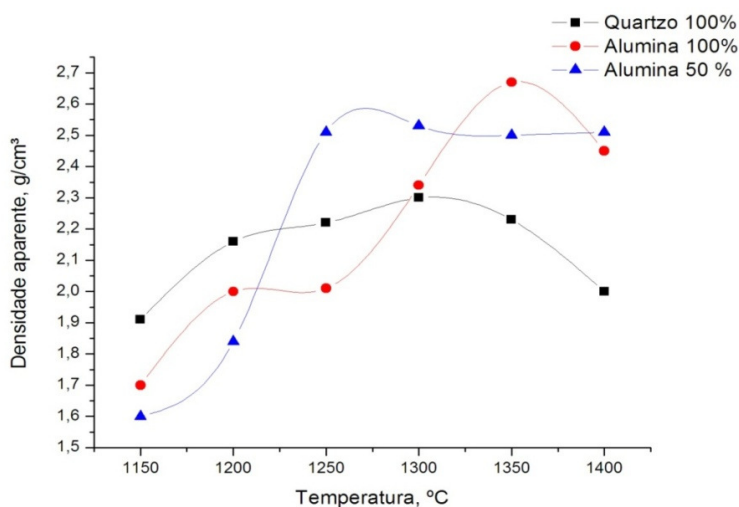
Na substituição do quartzo pelo hidróxido de alumínio proveniente do processo Bayer pode-se verificar que a substituição parcial é mais efetiva em relação a resistência mecânica, com maiores valores do que em relação a substituição total. A calcinação do hidróxido de alumínio Bayer ocorre, se transformando em alumina em altas temperaturas e a porosidade é maior em substituições parciais do que as substituições totais do quartzo pelo hidróxido de alumínio Bayer.

4.2.4 Substituição 4 : substituição total e parcial do quartzo por alumina: composição 1 (100% quartzo), composição 8 (100% alumina) e composição 9 (50% alumina).

Os resultados da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 8 e 9 são mostrados na figura 4.48, 4.49 e 4.50, respectivamente. A composição 1 é apresentada juntamente para comparação. Observa-se que o aumento da quantidade de alumina provoca um aumento da temperatura em que a máxima densidade é alcançada. Para a composição 8, na qual a substituição por alumina foi total, a temperatura de máxima densidade é 1350°C, enquanto que para a composição 9, a máxima densidade é atingida a 1250°C e esta se mantém praticamente constante até a temperatura de 1400°C. Observa-se que a composição 9 (50% alumina) a partir de 1250°C até 1400°C a densidade se mantém praticamente constante sendo esta uma característica muito importante em processos industriais.

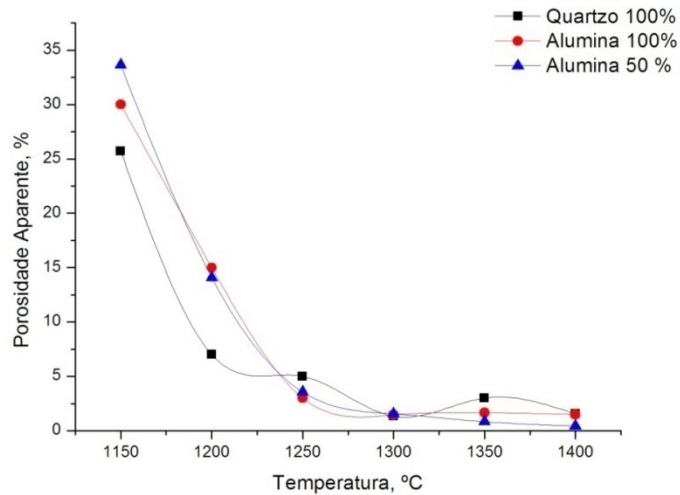
Observa-se também pelas figuras 4.49 e 4.50 que a porosidade aparente e a absorção de água das composições 1, 8 e 9 diminuem com o aumento da temperatura, ficando praticamente constantes após a máxima densidade ter sido atingida. Com já discutido anteriormente, a diminuição da densidade está associada 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 (45).

Figura 4.48 Densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9(50% alumina).



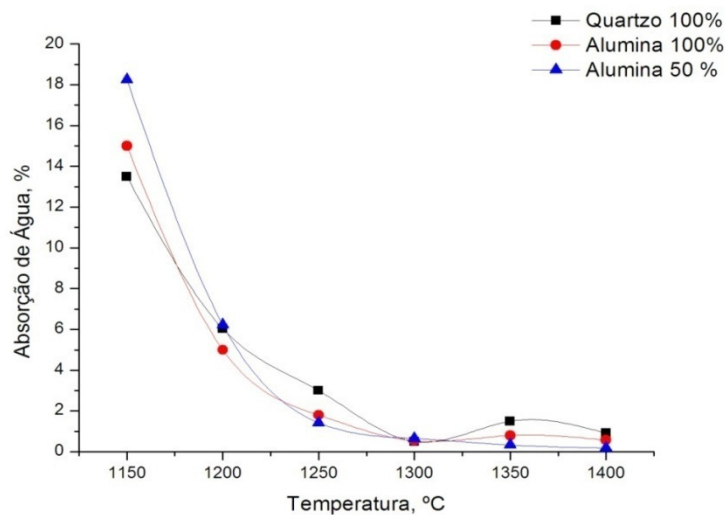
Fonte: O autor

Figura 4.49 Porosidade aparente em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina).



Fonte: O autor

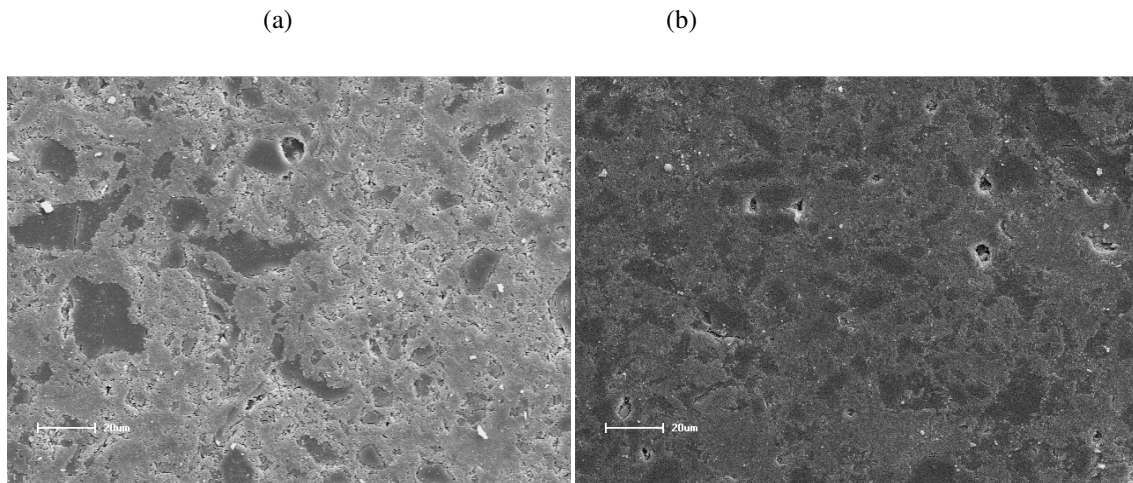
Figura 4.50 Absorção de água em função da temperatura de sinterização para as composições 1(100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina).



Fonte: O autor

Na figura 4.51 pode-se observar a microestrutura das composições 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina) sinterizadas a 1300°C e 1350°C. Observa-se que a presença de porosidade fechada é muito pequena.

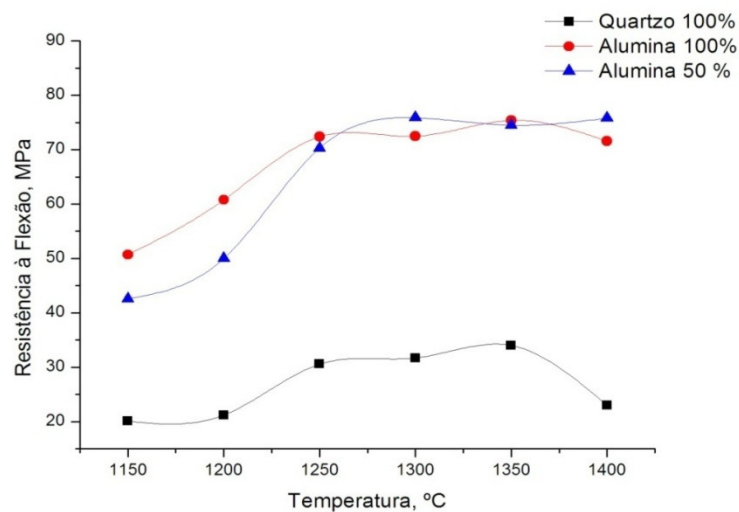
Figura 4.51 Micrografia da microestrutura da composição 8 (100% alumina) (a) e 9 (50% alumina) (b) sinterizada a 1300°C e 1350°C respectivamente. A micrografia possui barra de escala de 20µm.



Fonte: O autor

Os resultados da resistência à flexão em função da temperatura de sinterização são mostrados na figura 4.52. O maior valor encontrado na resistência a flexão foi na composição 9 (50% alumina), com um valor de 76 MPa, a 1350°C. Na composição 8 (50% alumina) o valor da resistência a flexão foi de 75 MPa, na temperatura de 1300°C e na composição 1 (100% quartzo) o valor encontrado foi de 34 MPa, a 1350°C. Como se pode observar, os valores encontrados para as composições 8 e 9 foram praticamente iguais, variando apenas a temperatura em que essa máxima densidade foi alcançada.

Figura 4.52 Resistência a flexão em função da temperatura de sinterização para as composições 1 (100% quartzo), 8(100% alumina) e 9(50% alumina).



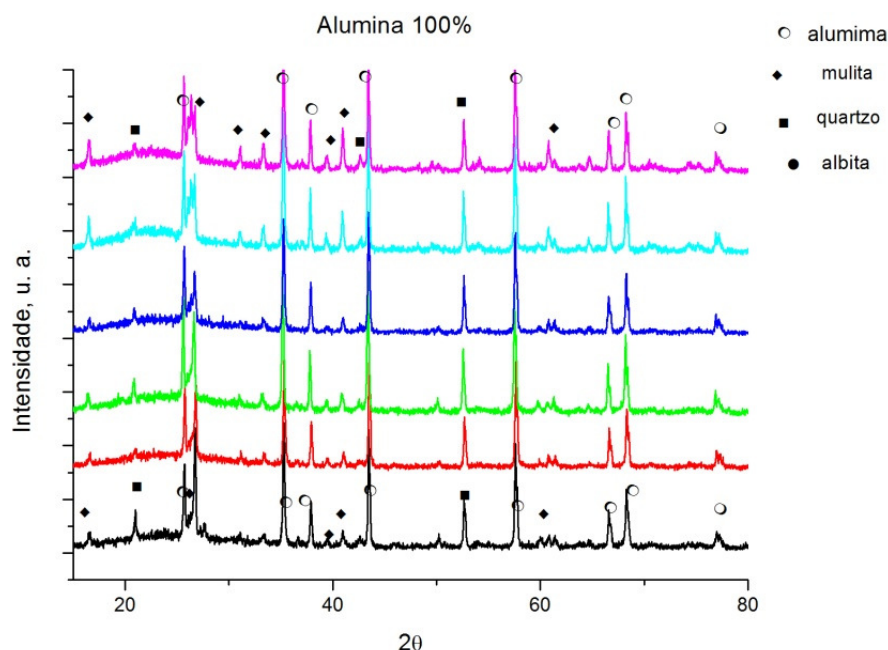
Fonte: O autor

Nas figuras 4.53 e 4.54 são mostrados os difratogramas de raios X das composições 8 e 9 com a variação da temperatura de sinterização, respectivamente, nas quais pode-se observar a evolução no processo de sinterização dessas composições. Nas duas composições puderam ser detectadas apenas as fases cristalinas da mulita, do quartzo e da alumina. É possível observar que a intensidade dos picos de alumina praticamente se mantém constantes com o aumento da temperatura de sinterização. Isso indica que a alumina se mantém estável nessas composições durante a sinterização.

Segundo Carty e Senapati (52) a taxa de dissolução da alumina é extremamente lenta quando comparada com a do quartzo devido à limitada solubilidade da alumina em vidros feldspáticos.

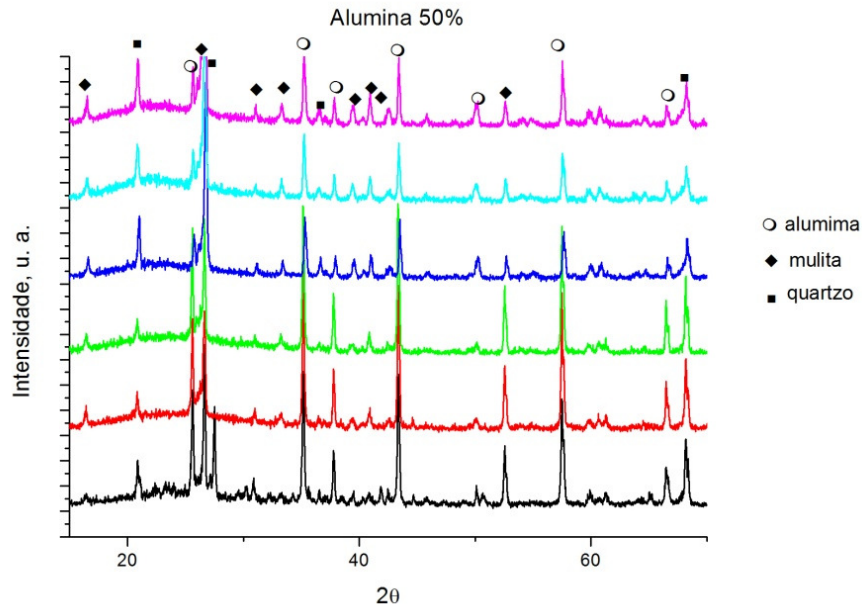
A intensidade dos picos de quartzo diminui com o aumento da temperatura de sinterização, sendo que a maior redução foi observada entre as temperaturas de 1250°C e 1300°C. Picos de mulita já aparecem a 1150°C e aumentam sua intensidade com o aumento da temperatura de sinterização. A 1150°C, pode-se observar ainda picos remanescentes do feldspato, indicando que ele ainda não se fundiu totalmente, sendo que, a 1200°C, esses picos desaparecem.

Figura 4.53 Difratograma de raios X da composição 8 (100% alumina).



Fonte: O autor

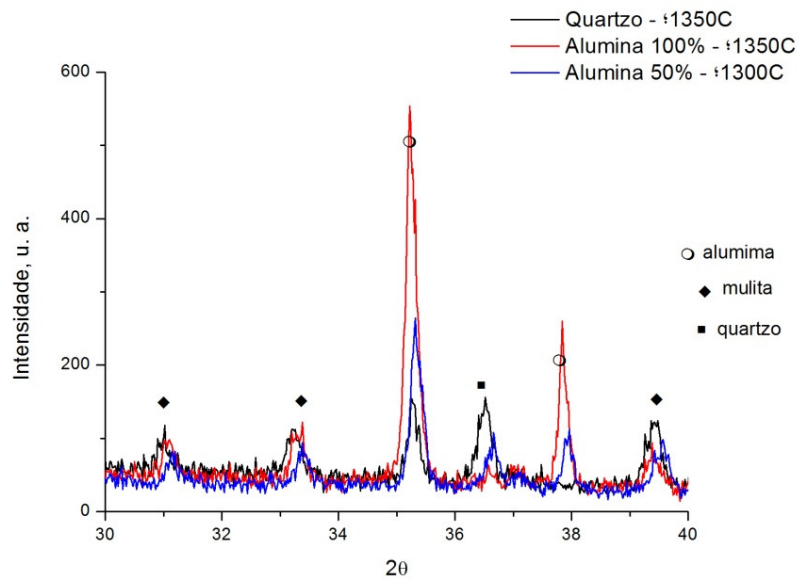
Figura 4.54 Difratoograma de raios X da composição 9 (50% alumina).



Fonte: O autor

A figura 4.55 mostra uma comparação entre os difratogramas das composições 1, 8 e 9 que apresentaram as maiores resistências mecânicas. Observa-se que não há uma grande diferença entre as intensidades dos picos referentes à fase mullita para as três composições comparadas. Já a composição 8 apresenta picos mais intensos de alumina que a composição 9, além de ainda apresentar pequenos picos de quartzo, os quais são provenientes da argila, caulim e feldspato utilizados como matéria-prima.

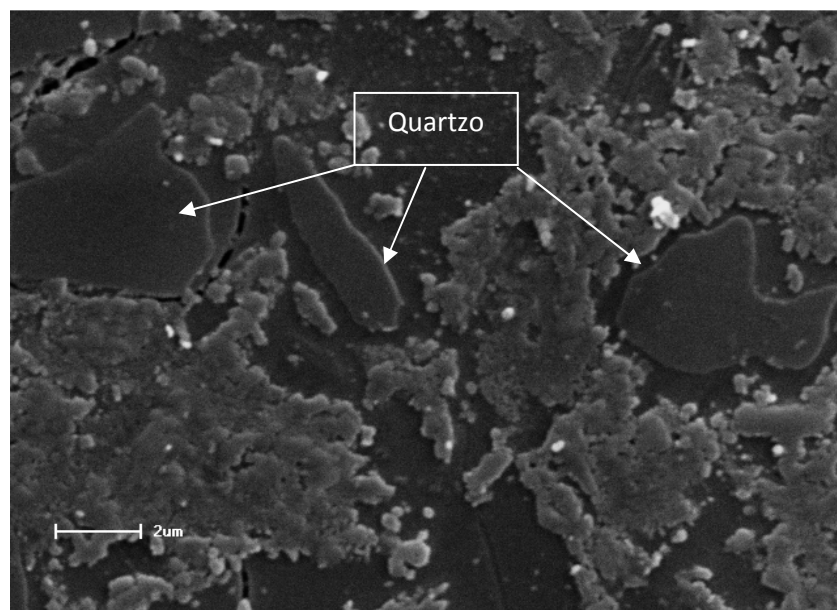
Figura 4.55 Difratoograma de raios X das composições 1(100% quartzo), 8 (100% alumina) e 9 (50% alumina) que apresentaram melhores resistências mecânicas com variação de 2θ de 30° a 40° .



Fonte: O autor

Observa-se na figura 4.56 que, mesmo a composição 8, na qual houve a substituição total pela alumina, ainda restam nessa temperatura, grãos de quartzo que não foram totalmente dissolvidos, o que está de acordo com o difratograma de raios X apresentado na figura 4.53.

Figura 4.56 Micrografia da microestrutura da composição 8 (100% alumina).



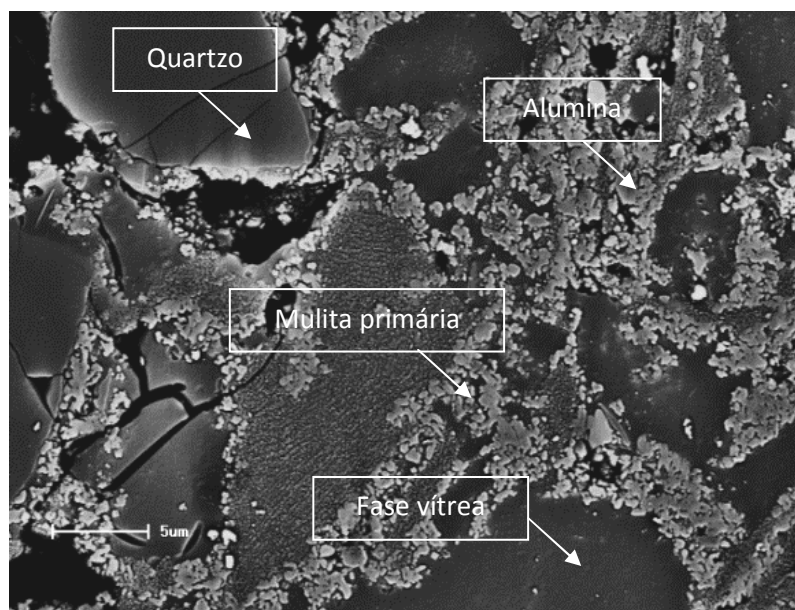
Fonte: O autor

Não foi possível observar a presença de mulita secundária nessas microestruturas. De acordo com Iqbal e Lee (34), durante a sinterização, a mulita secundária é formada a partir da argila caulinítica e cresce em direção ao líquido originado pelo feldspato. O líquido proveniente do feldspato é mais fluido que o proveniente da argila, pois possui uma alta quantidade de íons alcalinos e alcalinos terrosos e, como consequência, os cristais de mulita secundária são maiores que os de mulita primária.

Assim, o fato das partículas de alumina terem se aglomerado, provavelmente devido ao seu pequeno tamanho de partícula inicial, e se posicionado, durante a sinterização, ao redor das partículas de mulita primária, pode ter impedido o crescimento da mulita secundária. A alumina pode ser observada com elétrons retroespalhados e aparece como pequenos grãos mais claros aglomerados ao redor das mulitas primárias. O quartzo pode ser identificado por possuir um contorno formado pela fase vítrea ao redor da partícula, devido à sua dissolução parcial na fase vítrea. A aglomeração das partículas de alumina ao redor das mulitas primárias pode ser observada na figura 4.57, que mostra a microestrutura da composição 8 sinterizada a 1250°C e da composição 9 sinterizada a 1350°C

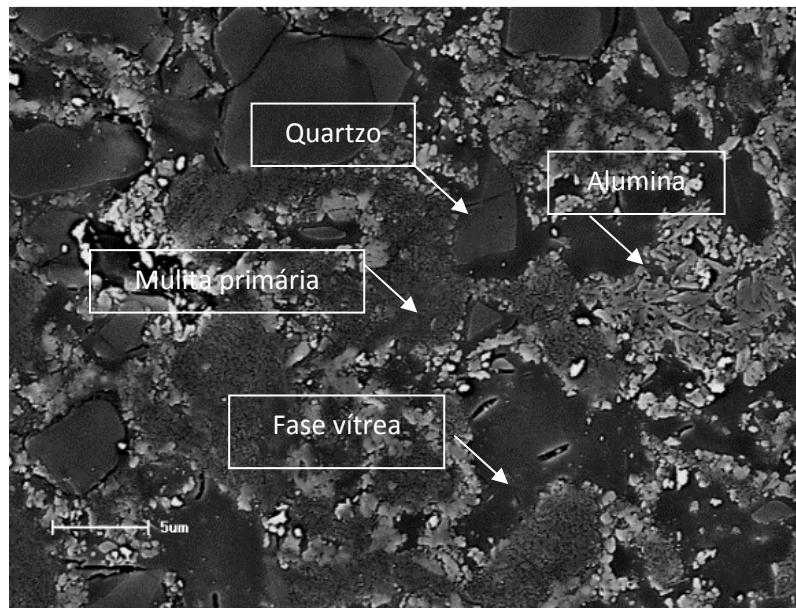
Figura 4.57 Micrografias das composições: 8 (a) sinterizada a 1250°C 9 (b) sinterizada a 1350°C.

(a)



Fonte: O autor

(b)



Fonte: O autor

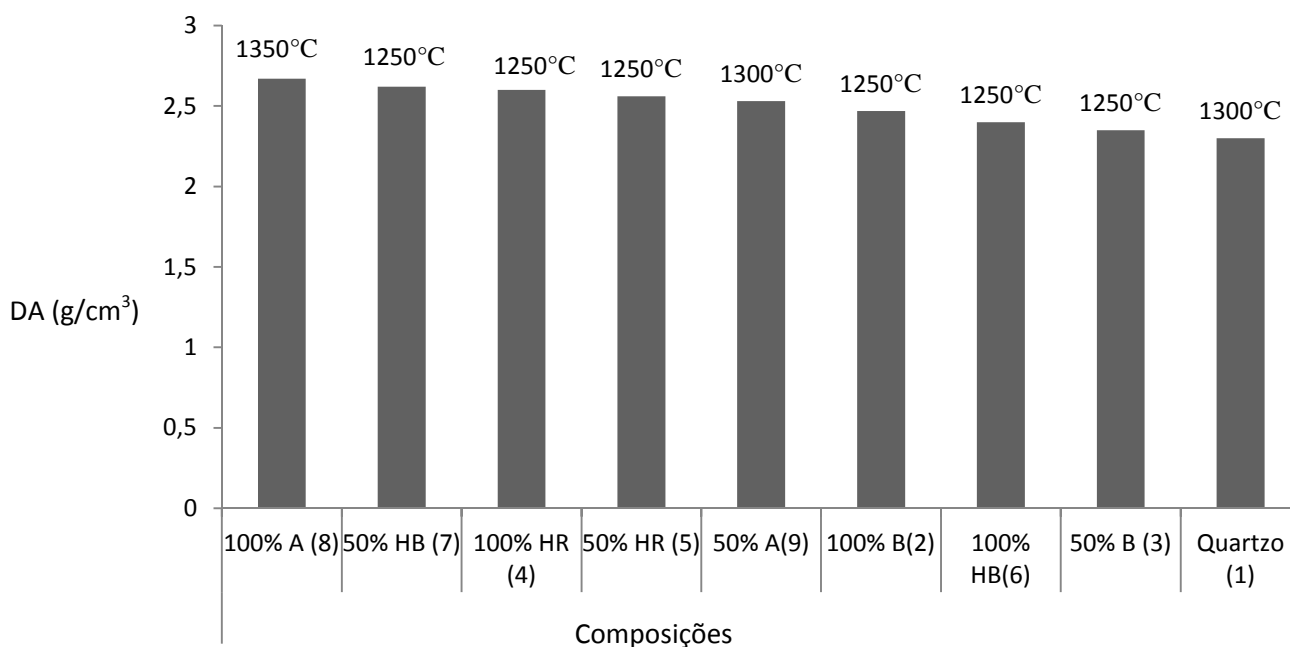
Pode-se observar na composição 9 o aparecimento de trincas ao redor dos grãos de quartzo. Essas trincas são geradas devido às diferenças dos coeficientes de expansão térmica da matriz e das partículas de quartzo. Segundo vários autores, o tamanho dos grãos de quartzo podem influenciar as propriedades mecânicas, grãos de quartzo pequenos levam a excessiva dissolução desses grãos na matriz vítrea, causando um menor efeito de contenção à propagação de trincas, enquanto que partículas maiores levam a fraturas interconectadas na matriz, similares às radiais.

A utilização de alumina em substituição ao quartzo reduz a diferença do coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e a fase cristalina e em consequência a possibilidade de trincamento decresce.

5. CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS

A figura 5.1 apresenta os resultados da máxima densidade aparente alcançada e a temperatura de sinterização em que foi atingida, para as composições estudadas. Vale ressaltar que a variação da densidade entre as composições não pode ser comparada diretamente, pois essa diferença se deve às diferentes densidades das matérias-primas utilizadas como fonte de alumina.

Figura 5.1 Correlações entre os resultados da densidade aparente das composições formulações e suas respectivas temperaturas de sinterização.



A - alumina, HB – Hidr. de alumínio Bayer, HR – Hidr. de alumínio reprecipitação, B - bauxita

Fonte: O autor

A densidade dos corpos de prova queimados entre 1150°C e 1400°C, está associado à formação de fase líquida, via formação do eutético proveniente das porcentagens de feldspato contidas nas formulações. Como em todos os casos a quantidade de feldspato se manteve constante, a diferença de temperatura em que as máximas densidades são atingidas se deve às impurezas presentes nos outros constituintes que compuseram as formulações, os quais influenciaram na composição da fase líquida e na sua viscosidade.

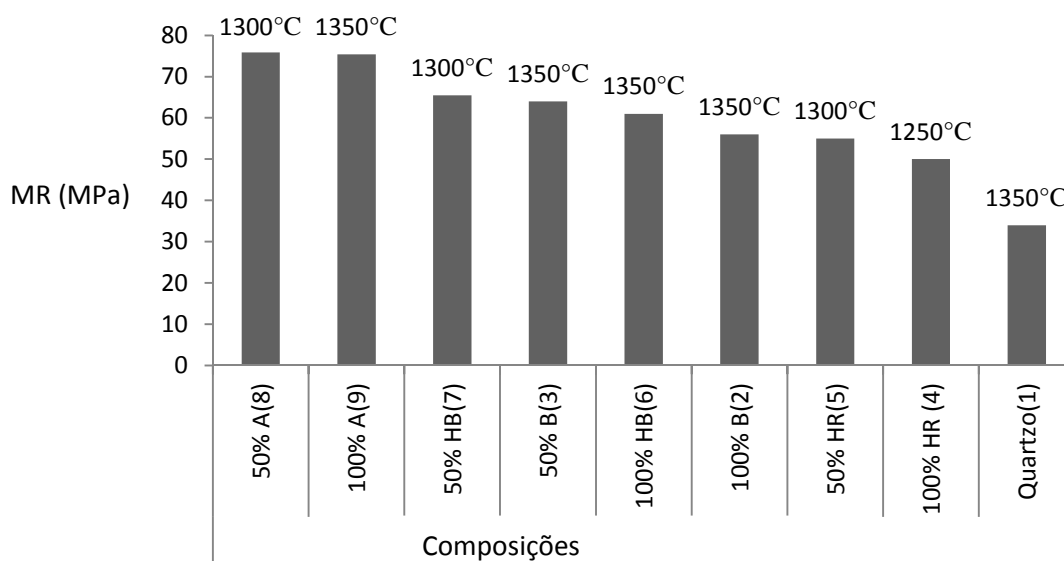
Excetuando a alumina, todas as matérias-primas utilizadas como fonte de alumina contêm certa quantidade de impurezas. A bauxita refratária possui apenas 82% de alumina e

5,83% de óxidos de ferro, titânio e cálcio, que são óxidos fundentes. O hidróxido de alumínio reprecipitado possui 95,9 de alumina e uma quantidade de óxidos de titânio e ferro que 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.

Em algumas composições, a queda da densidade é mais acentuada, como por exemplo na composição 7 (Hidróxido Bayer 50%), (bauxita menos da substituição total por alumina (composição 8) ocorreu uma diminuição da densidade após a temperatura de 1300°C resultado da formação de porosidade fechada com poros arredondados, proveniente da formação de gases, estes poros são originados em regiões de menor viscosidade da fase líquida, a altas temperaturas 1400°C a redução da viscosidade facilita ainda mais a formação da porosidade fechada, o que diminui a resistência mecânica, caso os poros possuam tamanho médio aproximado e se estiverem distribuídos de forma uniforme na fase vítrea, podem aumentar a resistência mecânica, a porosidade aberta, presente nas composições sinterizadas a baixas temperaturas consiste de finos e interconectados poros com forma irregular.

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 (7). A figura 5.2 apresenta os máximos valores de resistência mecânica e as temperaturas de sinterização em que essas resistências foram alcançadas, para todas as composições estudadas.

Figura 5.2 Correlações entre os resultados da resistência a flexão das composições estudadas e suas respectivas temperaturas de sinterização.



A - alumina, HB – Hidr. de alumínio Bayer, HR – Hidr. de alumínio reprecipitação, B - bauxita

Fonte: O autor

Observa-se que, todas as composições que contêm alumina apresentam maior resistência mecânica que a composição base (100% quartzo). Isso indica que a presença de alumina, independente da fonte utilizada, provoca um aumento na resistência mecânica, provavelmente pelo mecanismo de reforço por dispersão de partículas. As partículas dispersas na matriz vítrea atuam no sentido de barrar a propagação das trincas. Além disso, a substituição do quartzo por alumina reduz a diferença do coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e a fase cristalina, dessa forma, a possibilidade de trincamento decresce e a resistência mecânica da porcelana é aumentada (6,34).

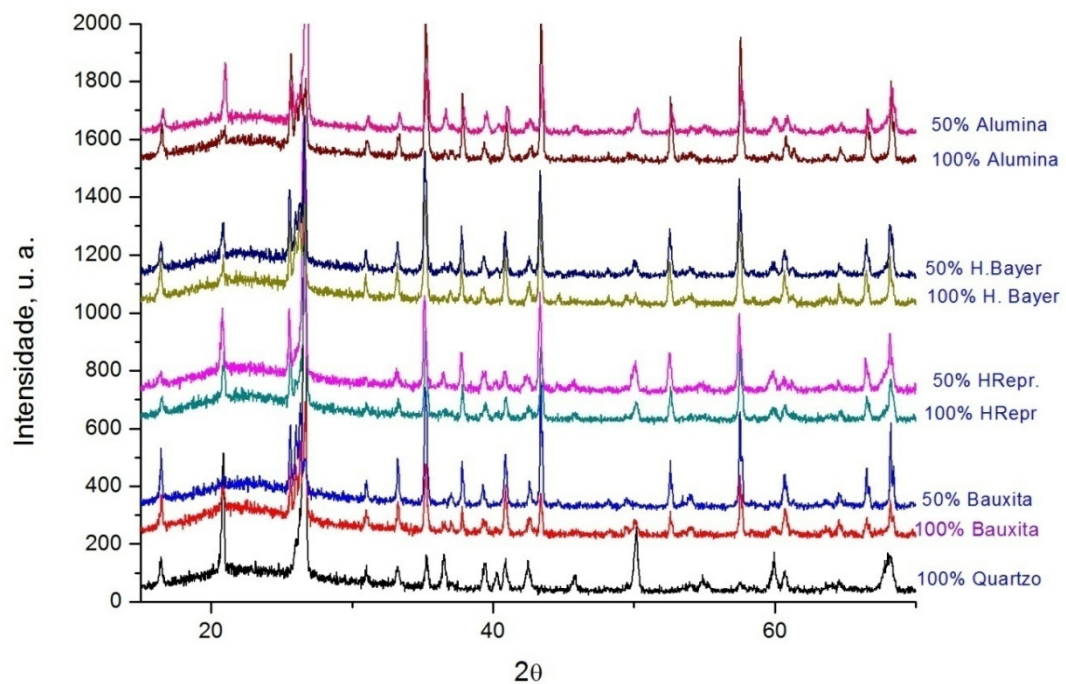
Quando se compara as diferentes fontes de alumina, verifica-se que, as composições com alumina (composições 8 e 9) apresentam as maiores resistências mecânicas quando comparada com as outras composições e que, nas outras composições nas quais foram utilizadas outras fontes de alumina (bauxita, hidróxido de alumínio reprecipitado e hidróxido de alumínio Bayer), os valores de resistências mecânica não apresentam uma grande variação.

A microestrutura (quantidade, tamanho, distribuição de tamanho e forma da várias fases constituintes) e as fases formadas têm forte influência nas propriedades das porcelanas.

Na figura 5.3 observa-se os difratogramas de raios X das composições que apresentaram maior resistência mecânica e a figura 5.4 apresenta uma comparação entre os

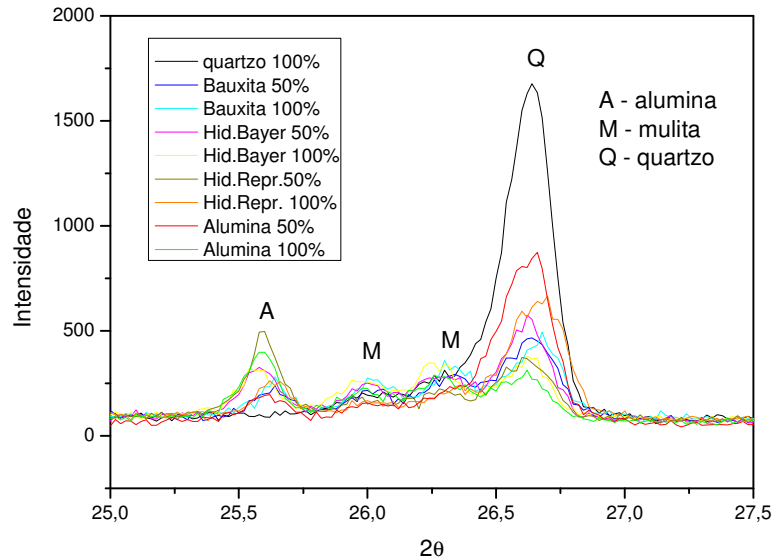
difratogramas de raios X, com 2θ variando de 25 a $27,5^\circ$, nos quais é possível observar mais claramente a presença das fases mulita, quartzo e alumina. Observa-se que os picos referentes à fase mulita praticamente são iguais para todas as composições. Isso indica que a hipótese da mulita para explicar a resistência mecânica não se aplica. A principal diferença entre as fases formadas está na presença das partículas de alumina e de quartzo.

Figura 5.3 Difratogramas de raios X, das composições com maiores resistências mecânicas.



Fonte: O autor

Figura 5.4 Difratomogramas de raios X das composições estudadas que apresentaram as maiores resistências mecânicas.

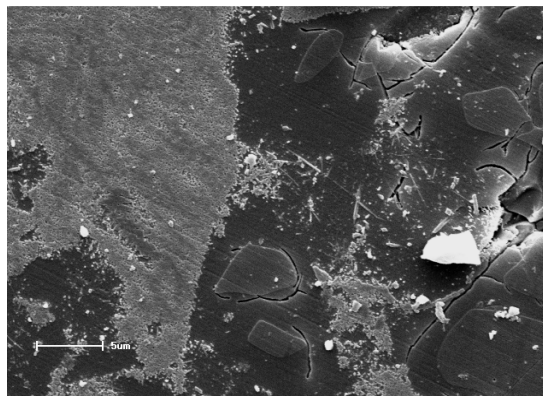


Fonte: O autor

A figura 5.5 apresenta as micrografias das microestruturas das porcelanas que apresentaram maior resistência mecânica.

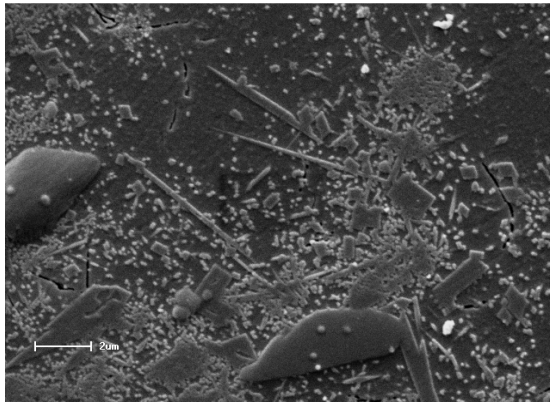
Figura 5.5 Micrografia das composições: (a) 1 (100% quartzo); (b) 2 (100% bauxita); (c) 3 (50% bauxita), (d) 4 (100% hidróxido reprecipitado); (e) 5 (50% hidróxido reprecipitado); (f) 6 (100% hidróxido Bayer); (g) 7 (50% hidróxido Bayer); (h) 8 (100% de alumina) e (i) 9 (50% de alumina).

(a)



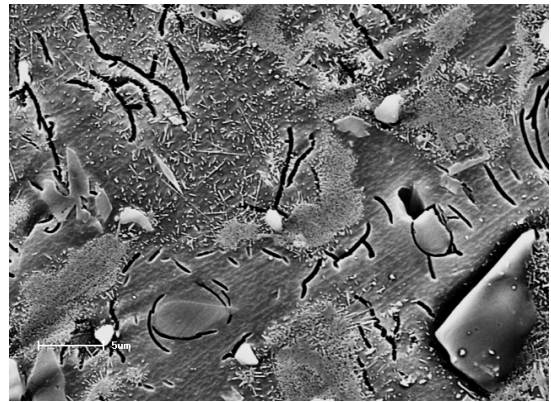
Fonte: O autor

(b)



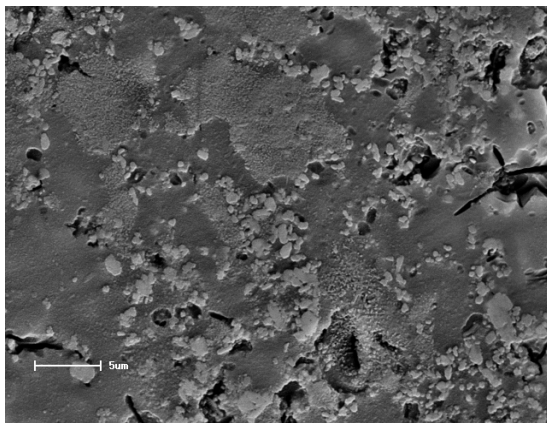
Fonte: O autor

(c)



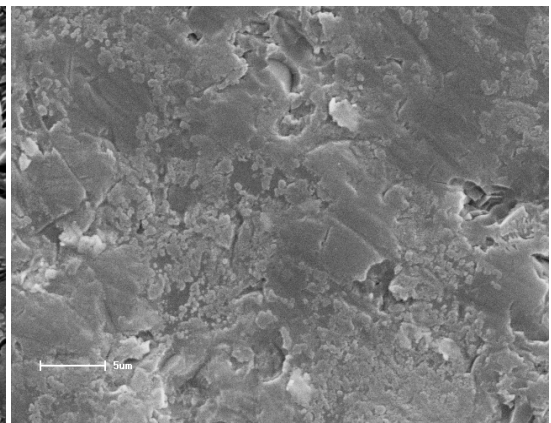
Fonte: O autor

(d)



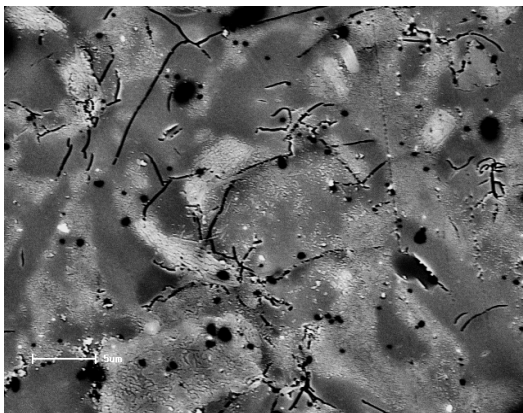
Fonte: O autor

(e)



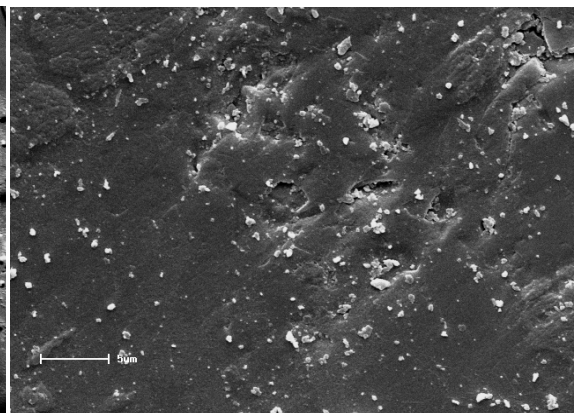
Fonte: O autor

(f)



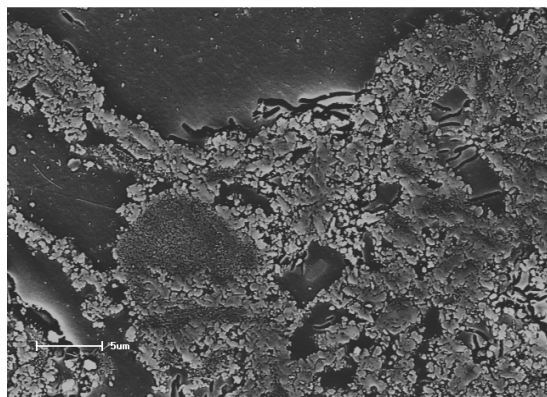
Fonte: O autor

(g)



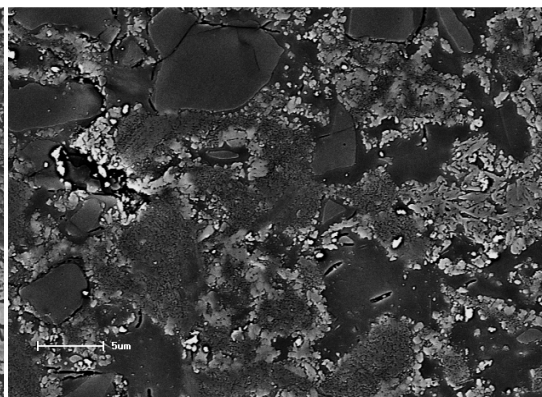
Fonte: O autor

(h)



Fonte: O autor

(i)



Fonte: O autor

A maior resistência mecânica das porcelanas produzidas com alumina calcinada pode ser atribuída inicialmente a maior quantidade de α -alumina nessas composições, como pode ser observado na tabela 4.2, que apresenta a análise química das matérias-primas. Outro fator que tem uma grande influência é o tamanho de partícula da alumina utilizada. Já é bastante discutido na literatura que o tamanho de partícula da alumina tem grande influência na resistência mecânica de porcelanas aluminosas.

Orlova et.al (53) 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. Nesse trabalho o tamanho médio de partícula de alumina (matéria-prima) utilizada é em torno de 0,56 μm , e observa-se pelas micrografias apresentadas na figura 4.57 (h) e (i), que elas apresentaram a tendência de se aglomerar.

A alumina proveniente da bauxita apresenta um tamanho médio de partícula maior, em torno de 4 μm , além de apresentar uma forma mais irregular, como pode ser observado na figura 4.57 (b) e (c). Com relação aos hidróxidos de alumínio utilizados, observa-se que o hidróxido de alumínio Bayer, apesar de apresentar a alumina na forma de aglomerados (figura 5.47 (f) e (g)) teve maior resistência mecânica que as composições produzidas com o hidróxido de alumínio reprecipitado. 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.

6. CONCLUSÕES

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

- A utilização das matérias primas bauxita, hidróxidos de alumínio e alumina, como fonte de Al_2O_3 , é viável e todas 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.
- O principal mecanismo de reforço observado nessas composições foi a dispersão de partículas, tanto de alumina quanto de quartzo
- A α -alumina calcinada foi a melhor fonte de Al_2O_3 utilizada para aumentar a resistência mecânica das porcelanas, apesar da alta temperatura que foi alcançada tal propriedade.
- Todas as composições apresentaram as principais fases de uma porcelana triaxial: alumina, mulita primária, grãos de quartzo e fase vítrea.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Elaborar composições com diferentes proporções de bauxita, hidróxido de alumínio reprecipitado e Bayer e alumina das utilizadas no trabalho;
- Utilizar técnicas de análises térmicas, para conhecer o comportamento térmico da bauxita, hidróxido de alumínio reprecipitado e Bayer e alumina no processo de sinterização das porcelanas até 1400°C;
- Utilizar ferramentas para determinar a proporção das fases formadas nas diferentes composições;
- Aumentar a diferença de tamanho de partículas entre as matérias primas;
- Determinar os valores das densidades reais das composições após a sinterização.

8. REFERÊNCIAS

- (1) CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D., **Physical Ceramics**, J. Wiley p. 343-345, 1997.
- (2) <http://www.alcoa.com/brazil>. Acesso em Mar. 2011.
- (3) <http://www.abal.org.br/aluminio/introducao.asp>. Acesso em Jan. 2011.
- (4) 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.
- (5) CHATERJEE, A.; CHITWADGI, S.; KULKARNI, M. KAVIRAJ, A.K. Efeito da razão entre feldspato sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestruturas de porcelanatos queimados. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.6, n.5, p.23-26, set./dez. 2001.
- (6) BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C.P. Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica em porcelanas. **Cerâmica**. v. 50, p.145-155, 2004.
- (7) 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.
- (8) CHINELATTO, A.L.; SOUZA, D.P.F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte II – desenvolvimento da microestrutura e sua influência no módulo de ruptura. **Revista Cerâmica**. São Paulo, v. 50, p.172-184, 2004.
- (9) DROZDA, F.O. **Otimização da Porosidade Fechada de Grês Porcelanato**, Ponta Grossa, 2003, 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2003.
- (10) SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1992. 2 ed., v.I, p. 342, p. 468-471.
- (11) SANCHEZ, E., ORTZ, M.J., GARCIA-TEM, J., CANTAVELLA, V. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Outubro, p.15-22, 2001.

- (12) RADO, P. **Introducción a La Tecnología de La Cerámica**. Barcelona: Omega, 1988.
- (13) OLIVEIRA, A.P.N. Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.3, n.3, p.34-41, maio/junho, 1998.
- (14) FONTANELLA, C. A. Recobrimentos hidrofóbicos para uso em isoladores porcelânicos de alta tensão. 2007, 113p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC.
- (15) MASSOLA, C.P. **Flotação reversa da bauxita de Mirai**, MG. 2008. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- (16) 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.
- (17) 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.
- (18) NEVES, R.F. Pseudoboemita fibrilar e boemita ripiforme: desenvolvimento de métodos de obtenção em escala de laboratório. 1991. 161f. Tese em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1991.
- (19) SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P., KIYOHARA, P.K. Electron optical study of star shaped gibbsite micro crystals. *Proceeding of the 12 th Clay Conference*, p.489-495, 2003.
- (20) SOUZA SANTOS, H.,KIYOHARA, P.K.;SOUZA SANTOS, P.A route for synthesis of micro crystalline gibbsite in Na+ free medium. **Journal of Material Science Letters** vol.19,p.1525-1527, 2000.
- (21) TEZAKI, K. Scanning electron microscopic study of formation of gibbsite from plagioclase. IN: *Papers of the Institute for Thermal Spring Research*. Okayama University 1976. v. 45, p.11-24.
- (22) SOUZA SANTOS, P.; CAMPOS, TW;SOUZA SANTOS, P.;KIYOHARA,P.K. Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite Clay: electron microscopy studies. **Ceramics International**, v.31, p.1077-1084, 2005.

- (23) SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA,P.K.; VIEIRA COELHO, A.C.; SOUZA SANTOS,P. Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. **Cerâmica**, V.52 n322. p.125-137,2006.
- (24) BHATTACHARYA,I.N.;DAS,S.C.; MUKHERJEE,P.S.;PAUL,S.;MITRA,P.K. Thermal decomposition of precipitates fine aluminum trihydroxide. **Scandinavian Journal Metallurgy** vol.33, p.211-219, 2004.
- (25) http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/mercados_alumina.asp site acessado dia 27/04/2011.
- (26) SOUZA SANTOS, H.; KIYOHARA,P.K.;SOUZA SANTOS,P. Transformation of synthetic euhedral na fibillar crystals of boehmite into aluminas. **Materials Research Bulletin**, vol.31, n 7, p 799-807, 1996.
- (27) SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS,H.;TOLEDO,S.P.Standard transition aluminas electron microscopy studies. **Materials Reserch**, vol.3, n4, p104-114, 2000.
- (28) TOMASI, R. Estudo experimental da pirólise de cristais de cloreto de alumínio hexahidratado 1988. 161f. Tese em Engenharia. Departamento de Engenharia química, Universidade de São Paulo, 1988.
- (29) RAJENDRAN, M.; BHATTACHARYA, A.K. Low temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate precursors. **Materials Letters**, vol.39. p.188-195)1999.
- (30) <http://www.alcoa.com>, site acessado dia 27/04/2011.
- (31) LIEBERMANN, J.S. Bauxite Porcelain: A New High-Tech Product For High-Voltage Insulation, **American Ceramic Society Bulletin**, Vol. 81, n.2. p.33-38, 2002.
- (32) LIEBERMANN, J.S. Avoiding Quartz in Alumina Porcelain for High-Voltage Insulators: Part I. **American Ceramic Society Bulletin**, Vol.80., n.7. p.43-48, 2001.
- (33) NORTON, F.H. **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1973. p.170-171.
- (34) IQBAL, Y., LEE, W.E. Fired porcelain microstructures revisited. **Journal of American Ceramic Society**. v. 82, n.12, p. 3584-3590, 1999.

- (35) LEE, W.E., IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, p. 2583-2586, 2001.
- (36) SAINZ, M.A.; SERRANO, F.J., AMIGO, J.M., BASTIDA, J., CABALLERO, A. XRD microstructural analyses of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 403-412, 2002.
- (37) TAKEI, T., KAMESHIMA, Y., YASUMORI, A., OKADA, K., KUMADA, N., KINOMURA, N. SAXS. Analysis of texture formed by phase separation and crystallization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline solids**, v. 282, p. 265-277, 2001.
- (38) HECK, C. Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, Agosto/Dezembro, p. 21-24, 1996.
- (39) BRAGANÇA, S. R., BERGMANN, C.P., HUBNER, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Ceramic International**, v. 26, p. 3761-3768, 2006.
- (40) DANA, K., KUMAR, D. Evolution of microstructure in porcelain body on heating at different temperatures. **Bull. Matr. Sci.**, v. 27, n. 2, p. 183-188, 2004.
- (41) STUBNA, I., TRNIK, A., VOZÁR, L. Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperatures cycles. **Ceramics International**, v. 2006.
- (42) TOLEDO, M.C.M. Evolução geoquímica mineralógica, micromorfológica no processo de bauxitização: estudo comparativo dos depósitos de Mogi das Cruzes, Curucutu e Lavrinha, SP, associados a diferentes tipos litológicos. 1981. 106 p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1981.
- (43) SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B. Bauxitas. In: Luz, A.B.; LINS, F.A.F. (Ed). **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM MCT, 2005. P. 279-303.
- (44) 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).
- (45) BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C.P. Microestrutura e propriedades de porcelanas. **Cerâmica**. v. 50, p. 291-299, 2004.

- (46) MÁRQUEZ, M.M.; RINCON,J.M.; ROMERO,M.; Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International** 34 (2008) 1867-1873.
- (47) HOTZA, D.; SILVA,H.C.; SILVA, D,H. Influência do quartzo da deformação Piroplástica de Porcelanas Triaxiais. **Cerâmica Industrial** 9, setembro/dezembro de 2004.
- (48) LEE, W.E., IQBAL, Y. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain **J. Am. Ceram. Soc.**, 83 [12] 3121–27 (2000)
- (49) STUDART, A., R.; DIAS, L.L.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J,A.;MENEGAZZO, B.A.; MAURICIO, M.R.D.; Utilização de Alumina na Fabricação de Isoladores Elétricos para Alta Tensão. **Cerâmica Industrial**, 01 (04/05) Agosto/Dezembro, 1996.
- (50) BIFFI,G. Defeitos de fabricação das placas cerâmica. Rio Claro: Faenza Editrice do Brasil, 2002.
- (51) GERMAN, R.M. Sintering Theory and practice. New York John Wiley and Sons, 1996.
- (52) CAM,M,W.; SENAPATI, U.; Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior **Journal of the American Ceramic Society**, vol 81, p 3-20, 1998.
- (53) R.G. Orlova, V.D. Beshentsev, J.K. Moroz, E.P. Bogdanis, **Glass Ceram** 45,11/12 (1988) 466-469.