



Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (II) Obtenção de vidros opacos

Ulisses Soares do Prado, José Roberto Martinelli, José Carlos Bressiani
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, 05508-000
ulissesprado@uol.com.br

Resumo

O resíduo gerado na demolição do revestimento de cubas eletrolíticas de produção de alumínio, listado pela ABNT 10004/04 como resíduo perigoso, foi usado como matéria-prima para obtenção de vidros opacos, após tratamentos térmicos reportados em trabalho anterior. Esse resíduo, quando adicionado em teores adequados numa composição de vidro, provoca o aparecimento de pequenos cristais de fluoretos distribuídos na matriz amorfa que são responsáveis pelo espalhamento da luz e conseqüente opacificação do material. Por meio da técnica de difração de raios X foi possível identificar a fase cristalina, cuja morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

Introdução

Em trabalho anterior⁽¹⁾ foi mostrado que a fração mais carbonosa do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio primário, conhecido como “Spent Pot Lining” ou simplesmente SPL, pode ser utilizado na composição de vidros. Para torná-lo adequado a esta aplicação é necessário reduzir ao máximo o teor de carbono existente no mesmo, que influiria

negativamente no aspecto estético do produto final. Porém, esse tratamento deve seguir alguns requisitos básicos propostos por Prado et al⁽²⁾, visando não apenas eliminar o carbono, mas também para decompor termicamente os cianetos existentes no resíduo e fixar os fluoretos na forma de fases mais estáveis que minimizem sua volatilização no tratamento e na fusão do vidro.

Vidros contendo fluoretos

Tradicionalmente associa-se a adição de fluoretos aos vidros com a função de opacificante, porém eles também provocam uma acentuada queda na viscosidade nos vidros a base de silicato. Devido à similaridade dos raios atômicos, o íon flúor ($r_{F^-}=1,33\text{\AA}$) pode substituir o íon oxigênio ($r_{O^{2-}}=1,32\text{\AA}$) no retículo vítreo, provocando quebra de ligações devido à sua monovalência⁽³⁾, diminuindo o tamanho médio dos “cristais” de silicato :



O teor de flúor na composição do vidro não deve exceder a 4% em peso para agir como fundente, pois a partir desse valor, normalmente passa a agir como opacificante⁽³⁾.

O flúor também pode fazer parte da composição de vitrocerâmicas. Há vitrocerâmicas comerciais baseadas nas fases fluorophlogopita ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$), fluormica tetrasilícica ($\text{KMg}_{2.5}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$), fluorrichterita ($\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), fluorcanasita ($\text{K}_{2-3}\text{Na}_{3-4}\text{Ca}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{F}_4$)⁽⁴⁾. O flúor também pode participar na composição de vitrocerâmicas como um agente nucleante, normalmente como CaF_2 ⁽⁵⁾.

As fontes mais comuns de flúor usada na indústria do vidro são a criolita (Na_3AlF_6) e a fluorita (CaF_2), que são matérias-primas naturais ou as obtidas sinteticamente, tais como Na_2SiF_6 , NaF e AlF_3 .

No processo de obtenção de vidros pode-se esperar a perda de flúor por volatilização das fases NaF e SiF_4 , devido ao baixo ponto de ebulição. Nos vidros borossilicatos ocorre também a volatilização do BF_3 ⁽³⁾. Kashiwaya & Cramb⁽⁶⁾, no estudo de escórias com elevado teor de sódio que utilizam fluorita como fluxante sugeriram as seguintes reações de volatilização de fluoretos em temperaturas elevadas:



O processo de fabricação também é fator preponderante na volatilização dos fluoretos durante a fusão: quanto mais elevada a temperatura maior a volatilização do NaF, devido ao aumento da sua pressão parcial. Segundo Hlavac⁽⁷⁾, a perda depende muito das condições de processo, principalmente da temperatura, do tempo de fusão e do equipamento usado.

Vidros opacos

A opacificação de um vidro é obtida quando se tem a formação de uma fase microheterogênea uniformemente distribuída na matriz vítrea com diferente índice de refração.

Os vidros opacos (opal glass) tendem a refletir a cor branca, podendo variar de translúcidos a muito opacos. Os vidros opacos são utilizados na indústria de iluminação, decoração, vidro para joalheria, embalagem de cosméticos e “louça de mesa” ou ainda na produção de vidrados para o recobrimento de revestimentos cerâmicos. Desde a antiguidade, os egípcios já produziam vidros opacos para uso em decoração e joalheria. Durante a Idade Média os vidros opacos continuaram a ser usados em decoração, especialmente para fabricação de camafeus. A partir da metade do século XIX os vidros opacos começaram a ser utilizados em larga escala na confecção de abajures e luminárias, além de serem empregados na fabricação de “louça de mesa”^(8,9). Hoje a principal aplicação ainda é na fabricação de “louça branca de mesa” e na confecção de lustres e luminárias.

A opacidade em um corpo vítreo ocorre devido à mistura intensa de duas ou mais fases em que a fase matriz é necessariamente amorfa. Cada uma das fases presentes pode ser transparente, porém a diferença entre o índice de refração de cada uma provoca desvios na direção de propagação do raio de luz incidente com múltiplas refrações e reflexões no contorno das fases. As heterogeneidades existentes no vidro atuam como centro de dispersão de raios luminosos, desviando o feixe de luz incidente por reflexão, refração e difração. A opacidade é, portanto, resultante da refração da luz e de seu espalhamento devido às diferentes fases existentes no vidro conforme mostra a figura 1.

De acordo com a natureza da fase dispersa os vidros opacos podem ser classificados em três grupos principais⁽³⁾:

1. Vidros opacificados por uma dispersão de partículas cristalinas de diferente gênese;
2. Vidros opacificados pela dispersão de uma segunda fase vítrea segregada devido à sua imiscibilidade com a fase principal;
3. Vidros opacificados devido à presença de bolhas microscópicas formadas pela oclusão de gases desprendidos no vidro fundido.

O grau de opacificação depende da diferença entre os índices de refração das fases presentes e da quantidade e tamanho das partículas da fase dispersa. Quando o diâmetro médio das “partículas” é maior que o comprimento de onda da luz incidente, os raios sofrem reflexões parciais e refrações sucessivas, dispersando-se em múltiplas direções, dando ao vidro um aspecto “leitoso”^(4,9). Segundo Hlavac⁽⁷⁾, essa característica é mais intensa quando o diâmetro das partículas está entre 1 e 3 μm e em concentrações da ordem de $10^5/\text{mm}^3$.

Os vidros opacos cristalinos contêm 3 a 10% em peso de fases cristalinas, diferenciando-se das vitrocerâmicas que por definição possuem mais de 50% de fases cristalinas e usualmente mais que 90%^(4,9).

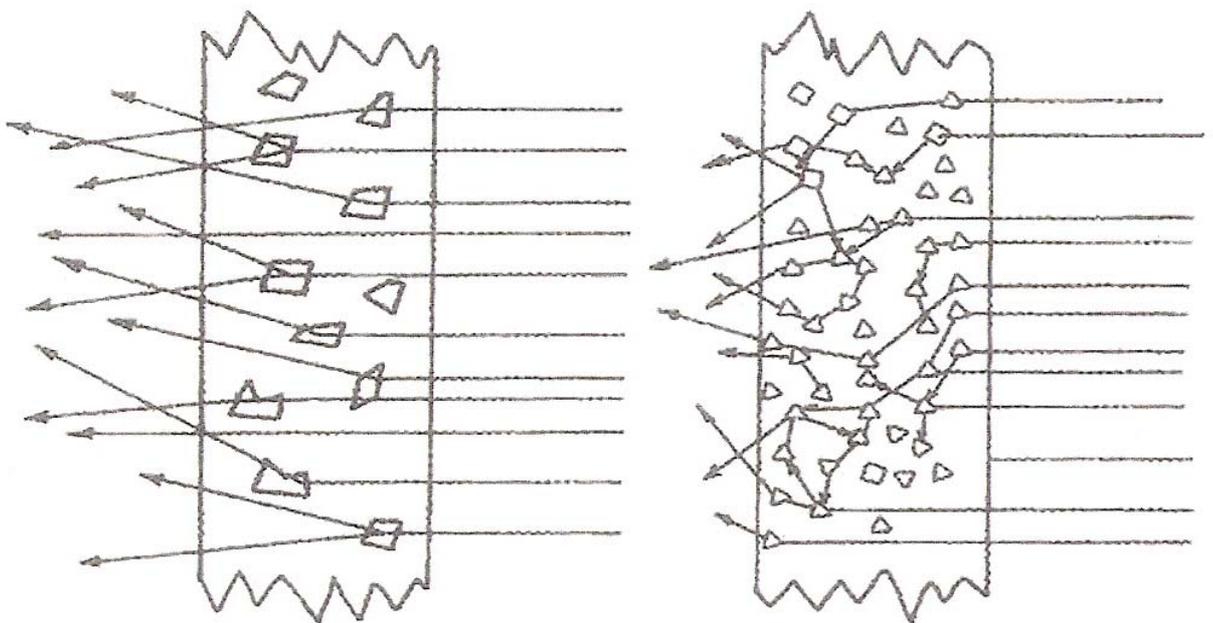


Figura 1: Espalhamento característico causador da opacidade que é função do tipo, tamanho e distribuição da fase secundária⁽⁹⁾

A opacidade pode ser controlada por três fatores^(9,10)

1. Diferença entre os índices de refração das fases – quanto maior a diferença, maior a opacidade;
2. Número de partículas da segunda fase – quanto maior o número de partículas, maior será a opacidade;
3. Tamanho e distribuição da fase secundária.

Os vidros opacos podem ser obtidos espontaneamente, quando a segunda fase precipita-se durante o processo de solidificação do líquido que originará o vidro, ou após um tratamento térmico posterior para precipitação da segunda fase. Nesse último caso, o vidro original é transparente ou translúcido. Os vidros opacos espontâneos são obtidos com menor custo devido ao menor gasto energético, porém, normalmente há dificuldade de se obter alta opacidade nesses casos.

A figura 2 ilustra as curvas de nucleação e crescimento de cristal para as duas situações em um vidro opaco contendo fases cristalinas. No vidro espontâneo, as curvas de nucleação e crescimento de cristal se sobrepõem.

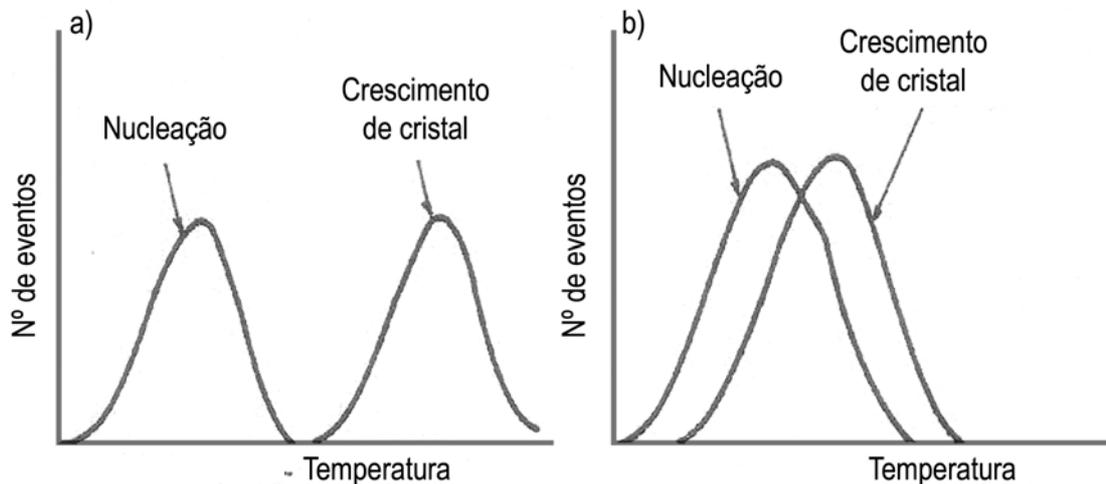


Figura 2: Nucleação e crescimento de cristal característico de vidros opacos:
(a) Nucleação e crescimento ocorrem em diferentes faixas de temperatura
(b) Nucleação e crescimento simultâneos – vidro opaco “espontâneo”

Obtenção de vidros opacos

Dentre os vidros opacos comerciais contendo fases cristalinas os mais comuns apresentam uma fase secundária à base de flúor, CaF_2 e/ou NaF , precipitada na matriz amorfa. Na prática, para o desenvolvimento da segunda fase são adicionadas à mistura fontes mais comuns de flúor como criolita (Na_3AlF_6), fluorita (CaF_2) ou Na_2SiF_6 ⁽⁷⁾. Na tabela 1, são apresentados alguns tipos de vidros opacos comerciais com fluoretos reportados na literatura científica.

Segundo Hlavac⁽⁷⁾, o teor médio de flúor nos vidros opacos varia entre 5 e 6%, enquanto Flannery & Wexell⁽⁹⁾ indicam que o teor mais adequado se situa entre 3 e 5%, abaixo da qual a opacidade é fraca, e acima da qual provoca corrosão acentuada do molde e poluição causada pela evaporação excessiva do flúor.

Durante a fusão ocorre a evaporação de parte do flúor contido na mistura. Commons⁽⁹⁾ sugere que a perda ocorre pela volatilização do SiF_4 , F_2 , H_2F_2 e BF_3 e, Juma'a & Parker⁽¹¹⁾, pela volatilização do SiF_4 e NaF . Durante a fusão a perda do flúor por volatilização é elevada (20–50%) e depende da temperatura do processo, do tempo de exposição a essa temperatura e da rota de processamento.

Tabela 1: Análise química de vidros opacos comerciais⁽⁹⁾

	A	B	C	D
SiO₂	68,0	67,4	71,5	58,9
Al₂O₃	6,3	7,3	5,6	10,54
Na₂O	13,9	11,8	13,0	8,4
CaO	5,8	6,2		5,8
B₂O₃		0,6		1,35
F	5,2	5,2	3,7	4,2
BaO			6,3	
ZnO				8,65
Fase Cristalina	NaF	NaF	NaF	CaF ₂

A-General machine Co

B- Dripcut: Jeanette Glass Co

C- Durand Table: Durand Equipment Co

D- Code 6720: Corning Glass Co

Geralmente a precipitação do CaF_2 é espontânea, enquanto a do NaF ocorre após um tratamento térmico adequado. O processo de opacificação pode ser considerado irreversível e a fase secundária normalmente não é reabsorvida pela matriz durante tratamentos térmicos posteriores⁽⁹⁾. Juma'a & Parker⁽¹¹⁾ estudaram o crescimento dos cristais da fase secundária em vidros opacos de fluoretos e mostraram ser possível modificar a estrutura com um tratamento térmico adequado.

Procedimento Experimental

O resíduo gerado pelo peneiramento primário (primeiro corte) foi tratado com adição de calcário conforme descrito previamente⁽²⁾. Esse resíduo foi misturado ao quartzo em várias proporções, mas no presente trabalho será estudada a composição com 50% de quartzo e 50% em peso de resíduo tratado. A mistura foi colocada em um cadinho de alumina e fundida em forno elétrico tipo "Linderberg Blue-M", com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{h}$ e durante 1 h à 1500°C .

O líquido foi vertido em molde de alumínio para confecção do corpo de prova de $1 \times 1 \times 5 \text{ cm}^3$, que foi imediatamente inserido em uma mufla elétrica a temperatura de 580°C , mantido durante 2h para alívio de tensões.

Amostras foram preparadas para a determinação das fases presentes por difração de raios X em equipamento Bruker AXS mod. D8 Advanced radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa de $2\theta = 10-70^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e para a análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) em equipamento Shimadzu mod. EDX-720, sendo os fluoretos determinado pelo método de eletrodo de íon seletivo.

Para também preparadas amostras para observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura – MEV em equipamento Philips XL30, promovendo-se um ataque da superfície com H_2SO_4 concentrado durante 20 minutos.

Resultados e discussão

Obteve-se com a formulação estudada um vidro opaco branco com aspecto similar ao dos vidros comerciais. A difração de raios X do vidro obtido mostrou que a

fase cristalina precipitada é fluorita (CaF_2) conforme mostra a figura 3. Os resultados das análises por EDX e pelo método de eletrodo de íon seletivo apresentados na tabela 2, mostram que o teor de fluoretos fixado no matriz vítrea foi de 7% em peso. Se não houvesse perdas de fluoretos durante a fusão, o teor previsto na composição final do vidro por balanço de massa seria de 9,9%, ou seja, o rendimento na fusão foi de mais de 70% na fixação, que está dentro dos padrões apresentados em trabalhos anteriores⁽⁷⁾.

O vidro opaco obtido foi do tipo “espontâneo” onde cristais foram precipitados durante o resfriamento do vidro, não necessitando de tratamento térmico posterior para nucleação e crescimento dos cristais.

Tabela 2: Composição do vidro opaco obtido

Composição	% em peso
SiO_2	43,5
Al_2O_3	25,9
CaO	24,1
Na_2O	8,8
F^-	7,0
Fe_2O_3	0,42
K_2O	0,12
SrO	0,07
SO_3	0,06
TiO_2	0,05

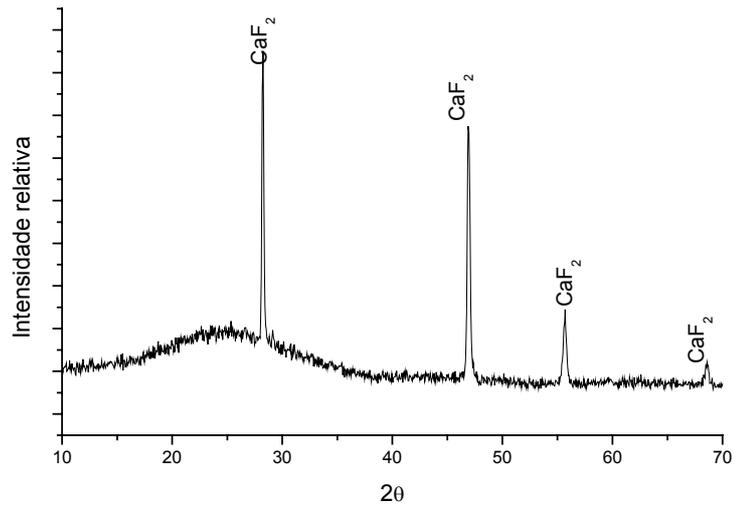


Figura 3: Difratoograma de raios X do vidro opaco

Nas micrografias obtidas em MEV (figuras 4 e 5) os cristais de fluorita apresentaram morfologias complexas com dimensões de 1 a 3 μ m homogeneamente dispersos na matriz vítrea. Estimou-se em torno de 9% em volume a quantidade de cristais precipitados no vidro pelo método metalográfico da contagem de pontos que equivaleria a 11,5% em peso se consideradas as densidades de 3,30 g/cm³ para a fluorita e 2,47 g/cm³ para um vidro soda cálcico. Se todo o fluoreto dessa composição fosse consumido para a formação da fluorita, o teor de CaF₂ chegaria ao máximo de 14,41% em peso.

O ataque seletivo da amostra com H₂SO₄ concentrado mostrou-se eficaz para realçar a microestrutura, atacando somente os cristais de CaF₂ do plano de polimento, permitindo uma análise quantitativa da microestrutura.

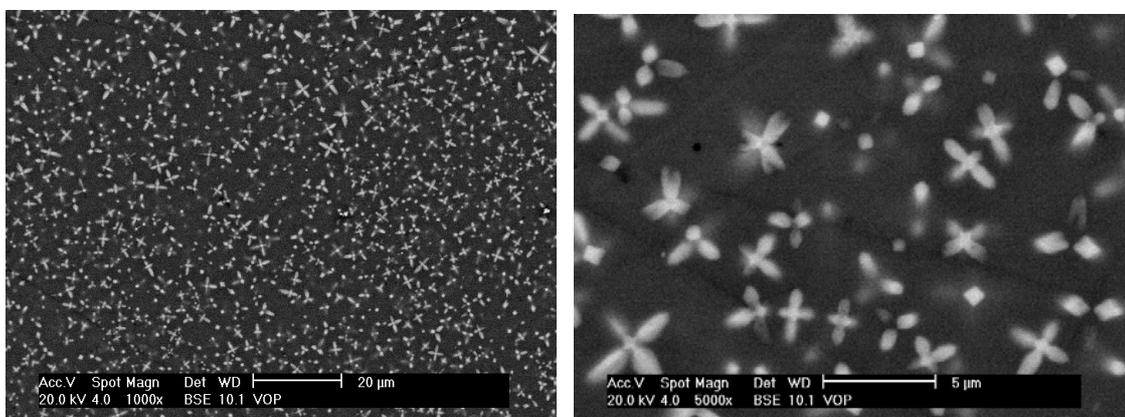


Figura 4: FotoMicrografias em MEV da amostra sem ataque

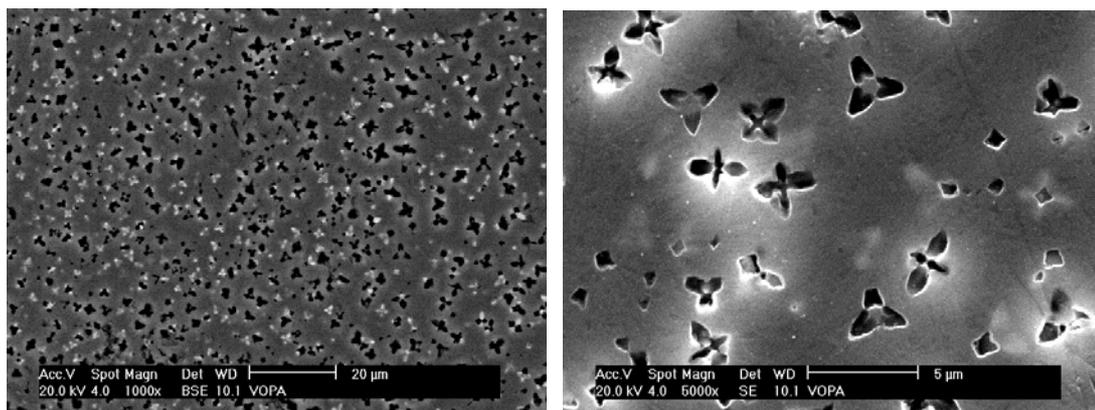


Figura 5: FotoMicrografias em MEV da amostra atacadas por H₂SO₄ concentrado por 20 minutos.

Conclusões

Com o processo desenvolvido nesse trabalho mostrou-se que é possível a utilização do resíduo perigoso SPL, em substituição à fluorita (CaF₂) e criolita (Na₃AlF₆), como matéria-prima para a obtenção de vidros opacos.

O teor de flúor fixado na matriz vítrea está dentro dos valores considerados normais na obtenção de vidros opacos.

Quando o SPL é adicionado em teores adequados, há a nucleação e crescimento de cristais de CaF₂ distribuídos na matriz vítrea, os quais são responsáveis pela dispersão da luz e opacificação do vidro.

Além de ter a função de opacificante, o SPL pode eliminar a necessidade de utilização de fundentes, uma vez que os fluoretos já apresentam essa função.

Referências Bibliográficas

1. "Obtenção de vidros a partir do resíduo gerado na demolição de cubas de alumínio (SPL)", 3º Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo, SP, maio, 2007.
2. Utilização do resíduo gerado na demolição de cubas eletrolíticas de produção de alumínio na fabricação de vidros: (I) Tratamento e caracterização do resíduo, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, BA, junho, 2007.
3. NAVARRO, J.M.F. *El Vidrio*. Colección Textos Universitarios, no 6, Madrid: 2. ed., CSIC, 1991.
4. PINCKNEY, L. R. *Phase Separated Glasses and Glasses Ceramics*. In: Ceramic and Glasses in Engineered Materials Handbook, v.4, ASM International, p. 433-438, 1986.
5. STRNAD, Z. *Glass Ceramic Materials*. in Glass Science and Technology 8, Prague: SNTL/Elsevier, 1986.

6. KASHIWAYA, Y., CRAMB, A. W. Interdiffusivities and mass transfer coefficients of NaF gas, *Metall. Mat. Transactions B*, v. 29B, p. 763-771, 1998.
7. HLAVAC, J. *The Technology of glass and ceramics –An introduction*, in Glass Science and Technology 4. Prague: SNTL/Elsevier, 1983
8. COMMONS, C. H. Past and present practice and theory of opaque glass. *The Am. Ceram. Soc. Bull.* v.27, p.337-344, 1948.
9. FLANNERY, J. E., WEXELL, D. R. *Opal glasses – commercial glasses*. In: Advances in Ceramics, v. 18, Columbus, OH: The American Ceramic Soc., 1986, p.141-150.
10. FLANNERY, J. E., DUMBAUGH, W. H., CARRIER, G. B. Improving the opacity of phase separated opal glasses by alterations of the interfacial tension. *Ceram. Bull.* v.54, n.12, p.1066-1069, 1975.
11. JUMA'A, Q. A., PARKER, J. M. Crystal growth in the fluoride opal glasses. In: Advances in ceramics, v.4, Columbus, OH: The American. Ceram. Soc, 1982, p.218-236.

Agradecimentos: os autores agradecem à Alcoa Alumínio S.A. e ao IPEN pelo apoio prestado.

Abstract:

Production of glass based from waste from deteriorated lining of primary aluminum cells (SPL): (II) Opal glass

The solid residue from deteriorated lining of cells in the aluminum metal production is listed by ABNT's Standarts as hazardous waste. After did thermal treatments showed in previous work, it was used as raw material to opal glass. It was mixed in just quanties in the glass composition and fused in high temperature to obtain typical opal glass, where the small crystal of fluorspar distributed in the amorphous matrix are for scattering of the light. The crystallines phases was identifies by X ray diffraction and it's morphology was observed by electron microscopy.

Palavras Chave: SPL, "Spent Pot Lining", resíduos industriais, vidros opacos

