

Escola Superior de Tecnologia e Educação de Porto Ferreira
Curso de Engenharia de Materiais

Relatório do Estágio Industrial

Empresa: Escola Superior de Tecnologia e Educação de Porto Ferreira

Período: 08/2015 a 11/2015

Thalita Rodrigues Reges

RA: 9300079

Thalita Rodrigues Reges

Prof.^a Silvia Midori Higa
Orientadora – ASSER/PF

Prof. Dr. Marcio Roberto de Freitas
Coordenador de Estágio

Sumário

I.	Introdução.....	1
II.	Atividades Desenvolvidas	2
1.	Tipos de Fritas Cerâmicas e suas Características.....	2
1.1	Fritas Fundentes de Chumbo.....	2
1.2	Fritas Fundentes sem Chumbo	3
1.3	Fritas Transparentes Brilhantes.....	3
1.4	Fritas Opacificantes.....	4
1.4.1	Zircônio.....	4
1.4.2	Titânio.....	5
1.5	Fritas Mates Devitrificadas	5
1.5.1	Fritas de Cálcio.....	5
1.5.2	Fritas de Zinco.....	5
2.	Composição das Fritas Cerâmicas	6
2.1	Matérias-Primas	6
2.2	Função dos Óxidos	6
3.	Processo de Produção da Frita Cerâmica.....	8
3.1	Etapas do Processo	8
3.2	Equipamentos.....	9
3.2.1	Forno Rotativo.....	10
3.2.2	Forno Contínuo	10
4.	Controle de Qualidade das Fritas Cerâmicas.....	10
5.	Aplicações das fritas cerâmicas.....	12
III.	Considerações Finais.....	14
IV.	Referências	15

I. Introdução

As fritas cerâmicas constituem-se atualmente como as principais matérias-primas dos esmaltes utilizados no setor de revestimentos cerâmicos. São considerados materiais vítreos ou semi vítreos obtidos por meio de fusão e resfriamento brusco de misturas de minerais que aportam uma grande diversidade de óxidos à composição do vidro formado [1].

Dentre as principais funções, as fritas cerâmicas permitem flexibilidade na aplicação das matérias-primas usadas na cerâmica, aumentam o intervalo de queima dos esmaltes, permitem uma maior uniformidade no vidrado, reduzem o aparecimento de defeitos superficiais originários do corpo cerâmico e conferem ao produto acabado uma textura superficial mais lisa, brilhante e impermeável [2].

A composição química das fritas é baseada no balanço de óxidos como, os óxidos de silício, alumínio, boro, cálcio, zinco, potássio, magnésio, bário, zircônio e sódio, geralmente estão presentes em teores apreciáveis. A proporção relativa entre estes óxidos conferem as mesmas determinadas características como fundência, aspectos brilhantes e transparentes, opacificantes e matificantes [1].

Para garantir seu desempenho durante o uso as fritas cerâmicas combinam uma série de propriedades bem como excelente estabilidade térmica, alta fusibilidade, excelente transparência, alta resistência ao trincamento, etc., proporcionando ampla aplicação no setor de revestimentos cerâmicos em colorações de vidros, esmaltes, corantes reativos, entre outros.

Este trabalho tem por objetivo apresentar uma descrição geral dos tipos de fritas cerâmicas, as matérias-primas que se empregam na fabricação das mesmas, o processo de fabricação, a função de cada óxido presente, características e propriedades, bem como suas aplicações.

II. Atividades Desenvolvidas

A aluna desenvolveu no período de estágio uma pesquisa na área de materiais cerâmicos, mais especificamente na área de fritas cerâmicas, englobando os aspectos desde a composição e controle de qualidade das matérias-primas, do processo de obtenção, tipos e características finais. As atividades foram executadas na seguinte ordem:

- Levantamento dos tipos de fritas cerâmicas e suas características.
- Estudo das matérias-primas que compõem as fritas cerâmicas e a função de cada óxido na composição
- Processo de produção da frita cerâmica: todas as etapas do processo e descrição dos equipamentos
- Controle de qualidade do produto
- Aplicações das fritas cerâmicas: em que produtos e como é aplicado
- Elaboração do Relatório Final

A seguir, todo conteúdo pesquisado será apresentado de forma detalhada.

1. Tipos de Fritas Cerâmicas e suas Características

Os principais tipos de fritas cerâmicas são classificadas de acordo com sua fundência e aspecto físico, sendo denominadas de fundentes ao chumbo, fundentes sem chumbo, transparentes brilhantes, transparente para piso, fritas opacificantes, e mates devitrificadas [3]. A seguir, serão abordados os principais tipos de fritas cerâmicas, enfatizando suas características.

1.1 Fritas Fundentes de Chumbo

As fritas cerâmicas fundentes são compostas por borosilicatos e silicatos de chumbo apresentando altíssima fusibilidade. A substituição da sílica e chumbo

pelo boro torna as fritas muito fundentes [3] e em certos casos com comportamento mais agressivo nos esmaltes devido dilatação elevada [4]. São usadas na preparação de vidros coloridos, esmaltes de biqueima tradicional e rápida, corantes serigráficos reativos e de terceira queima [3].

1.2 Fritas Fundentes sem Chumbo

As fritas cerâmicas fundentes isentas de chumbo são compostas por borosilicatos alcalinos e alcalinos terrosos. Nas colorações de vidro seu uso é cada vez mais intenso devido a sua excelente estabilidade térmica, resistência alcalina e pela obtenção de cores brilhantes [3].

1.3 Fritas Transparentes Brilhantes

As fritas transparentes brilhantes apresentam baixa fusibilidade e é composta por uma porcentagem elevada de sílica e uma porcentagem moderada de metais alcalinos e alcalinos terrosos [4]. Devem possuir dentre duas principais características, a excelente transparência, alta resistência ao trincamento e não interferir no desenvolvimento dos corantes, que são utilizados para estabelecer as diferentes colorações no vidro [2].

O brilho e a transparência são propriedades importantes para os esmaltes em virtude do aspecto estético que conferem ao produto acabado, esses aspectos estéticos do produto são definidos pelas propriedades óticas das fritas onde a durabilidade dos esmaltes no produto acabado também deve ser considerada. Neste sentido, as propriedades químicas e mecânicas assumem especial importância [1].

1.3.1 Fritas Transparentes para Revestimentos

A composição das fritas cerâmicas transparentes para revestimentos varia em função do processo produtivo. Independente de ser biqueima rápida ou tradicional, essas fritas possuem como principais óxidos fundentes o B_2O_3 , Na_2O , K_2O e PbO . A relação entre estes óxidos está relacionada às

características finais do produto. Na produção de monoporosa e de grés, as características são completamente diferentes.

Em geral, a composição deve possuir menores teores de B_2O_3 e os fundentes alcalinos são substituídos pelos alcalinos terrosos e ZnO. Em fritas cerâmicas transparentes utiliza-se um maior percentual de Al_2O_3 , a fim de se controlar a viscosidade e impedir o processo de separação de fases e desvitrificação [2].

1.4 Fritas Opacificantes

As fritas cerâmicas opacificantes são compostas de zircônio ou de titânio. Para garantir a opacidade do vidrado é necessário que esse seja constituído de fases cristalinas com índice de refração superior ao índice de refração da fase vítrea.

Dessa forma, o vidrado torna-se opaco durante a queima por meio da desvitrificação de uma ou mais fases cristalinas, resultando em cristais dispersos em uma matriz vítrea [5].

1.4.1 Zircônio

O zircônio tem uma importante utilização como opacificante, sua solubilidade em esmaltes é cerca de 5% em peso a temperatura elevada. Além disso é um material refratário muito inerte que passa a ter dificuldade de se dissolver em um esmalte em fusão, no entanto, uma baixa quantidade de zircônio na proporção limitada à 1%, se torna útil nos esmaltes proporcionando durabilidade alcalina [6].

O ZrO_2 atua como elemento estabilizante na estrutura do vidro. A opacidade da peça dependerá muito da composição da frita e como esta poderá favorecer a formação de fases cristalinas. As fritas para monoqueima diferem da biqueima pelo maior percentual de zircônio e também grandes quantidades de ZnO e CaO em substituição ao B_2O_3 [2].

1.4.2 Titânio

De acordo com Eppler, o titânio comporta-se da mesma forma que o zircônio, onde sua solubilidade em temperatura elevada é cerca de 10% em peso e também é um material que possui dificuldade em se dissolver, mas menos que o zircônio. As quantidades de 2 a 3% podem ser adicionados as revestimentos cerâmicos sem dificuldade [6].

A opacificação da frita desse tipo é desenvolvida pela desvitrificação do sistema CaTiSiO_5 durante o resfriamento. Seu uso em biqueima tradicional é satisfatório, porém não permite o uso de Cr_2O_3 como corante em função do processo de oxidação parcial na superfície do esmalte [2].

1.5 Fritas Mates Devitrificadas

As fritas mates devitrificadas possuem um elemento modificador tal como Ca, Ba, Zn, Ti, Mg, onde introduzidas num excesso tende a vitrificação (que se encontra na matriz do vidro apropriado) [4]. Esta classe de fritas podem ser divididas em fritas de cálcio e fritas de zinco.

1.5.1 Fritas de Cálcio

As fritas de cálcio possuem um percentual de CaO superior a 20% e a proporção de Al_2O_3 é muito baixa ou quase nula. Essas fritas possuem baixa fusibilidade e sua aplicação principal é a preparação de esmaltes mates para pisos de biqueima e monoporosa tradicional e rápida [2].

1.5.2 Fritas de Zinco

As fritas mates de zinco, o ZnO pode ser encontrado num vidro como formador de retículo ou como modificador. Seu papel estrutural depende de sua concentração e de outros elementos, principalmente os alcalinos [2].

2. Composição das Fritas Cerâmicas

2.1 Matérias-Primas

As matérias-primas escolhidas para a fabricação das fritas devem ter suas propriedades e características conhecidas, tanto em relação a sua composição quanto de sua pureza, para se evitar a introdução de elementos como óxidos metálicos, que podem dar uma coloração não desejável ao produto final, e partículas refratárias que podem atuar como núcleos de degaseificação [3].

Na Tabela 1 são mostradas as matérias-primas empregadas na fabricação de fritas. São considerados dois grupos nesta descrição. Na primeira coluna estão as matérias-primas mais comuns que contribuem com diferentes óxidos na composição. Na segunda coluna estão agrupadas aquelas matérias-primas que por razões de custo ou disponibilidade, ou porque seu uso é função da necessidade de introduzir um determinado componente na formulação são empregadas com menos frequência [7].

2.2 Função dos Óxidos

As matérias-primas utilizadas para fabricação de fritas abordam uma série de óxidos que conferem a estas determinadas características. Os óxidos comumente mais utilizados são os que indicam sua constituição.

O óxido de silício aumenta a temperatura de fusão, a viscosidade do fundido e a resistência mecânica e química do vidro, diminuindo o coeficiente de dilatação quando forma parte da massa fundida do silicato. Para facilitar o ataque dos álcalis na sílica é preferível que esta seja introduzida ligeiramente umedecida, de forma que os álcalis solubilizados formem uma película em torno de cada partícula.

Para aumentar a resistência mecânica e química, assim como a viscosidade da frita e impedir a cristalização de outros elementos são usados os óxidos de alumínio. O óxido de boro por sua vez é um formador de vidro e atua como fundente sem aumentar o coeficiente de dilatação. Quando o conteúdo de boro é muito elevado, as fritas se tornam muito reativas, dissolvendo as cores com muita facilidade e exercendo um poderoso ataque químico contra o suporte dos revestimentos refratários do forno.

Tabela 1- Matérias primas mais utilizadas na fabricação de fritas [7].

Óxidos	Matérias-primas usuais	Outras matérias-primas
SiO ₂	Quartzto (SiO ₂)	
	Caulim (2SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .2H ₂ O)	
	Feldspato Alcalino (6SiO ₂ .Al ₂ O ₃ .M ₂ O)	
	M = Na, K	
B ₂ O ₃	Ácido bórico cristalizado (B ₂ O ₃ .3H ₂ O)	Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇ . nH ₂ O-n = 5/10)
	Colemanita (2CaO ₂ .3Al ₂ O ₃ .5H ₂ O)	Ulexita (Na ₂ B ₄ O ₇ .Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 16H ₂ O)
Li ₂ O	Espodumênio (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .4SiO ₂)	
Na ₂ O	Feldspato sódico	
	Carbonato sódico (Na ₂ CO ₃)	
K ₂ O	Nitrato de sódio (NaNO ₃)	
	Feldspato potássico	
MgO	Nitrato potássico (KNO ₃)	
	Talco (3MgO.4SiO ₂ .H ₂ O)	Magnesita (MgCO ₃)
CaO	Dolomita [CaMg.(CO ₃) ₂]	
	Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	
	Colemanita	Nitrato de cálcio[Ca(NO ₃) ₂]
	Dolomita	
BaO	Carbonato de bário (BaCO ₃)	
ZnO	Óxido de zinco	
PbO	Minio (Pb ₃ O ₄)	
Al ₂ O ₃	Caulim	Alumina hidratada (Al ₂ O ₃).3H ₂ O
	Feldspato alcalino	Alumina calcinada (Al ₂ O ₃)
ZrO	Zircão (ZrSiO ₄)	

Os alcalinos aumentam o coeficiente de dilatação da frita e têm um efeito fundente, pois debilitam a estrutura reticular do vidro. Podem ser introduzidos sais e óxidos de sódio e potássio, tendo as fritas sódicas e potássicas um comportamento similar. Com o aumento da solubilidade da frita em água não se podem introduzir grandes quantidades de óxidos alcalinos [3].

O óxido de titânio possui elevado índice de refração, na forma cristalina anatásio, é o agente opacificante quase sempre selecionado para o emprego a temperaturas inferiores a 1000 °C. Aproximadamente a 850°C, de fato, o anatásio se transforma em rutilo absorvendo na região do visível e originando uma pronunciada cor creme. Portanto, sendo o TiO₂ um opacificante muito forte a baixas temperaturas, não pode ser utilizado a altas temperaturas [8].

Os alcalino-terrosos, CaO e MgO, aumentam a viscosidade da frita e estabilizam a massa vítrea; por sua vez o BaO aumenta a densidade da frita e é um fundente que em certos limites é muito reativo e o óxido de zinco a temperaturas superiores a 1050°C atua com uma ação fundente e em pequenos percentuais aumenta tanto o brilho como as cores dos vidrados [3].

3. Processo de Produção da Frita Cerâmica

3.1 Etapas do Processo

As etapas envolvidas na produção de fritas são relativamente simples: mistura, fusão e resfriamento. As matérias-primas, no estado de pó, são pesadas gravimetricamente e transportadas por arraste pneumático até um misturador, que permite conseguir em poucos minutos uma mistura homogênea dos componentes. O material resultante é armazenado em um silo de alimentação e é introduzido com uma velocidade constante (varia de uma frita para outra) em um forno para fusão mediante uma rosca sem fim.

Na pilha de material que se forma na entrada do forno começam a se desenvolver as reações de decomposição das matérias-primas, com saída de gases, formação de fases líquidas por reação entre os componentes mais fundentes e a dissolução no fundido dos componentes mais refratários (quartzo, alumina, silicato de zircônio).

A fusão parcial de alguns dos componentes permite que a camada superficial da pilha deslize continuamente. Durante sua passagem pelo interior do forno, devem ser completadas as transformações anteriores, para se conseguir uma boa frita. O material fundido é resfriado bruscamente vertendo-o

sobre água ou mediante rolos refrigerados por água [7]. Na figura 1 temos o diagrama do processo de fabricação das fritas.

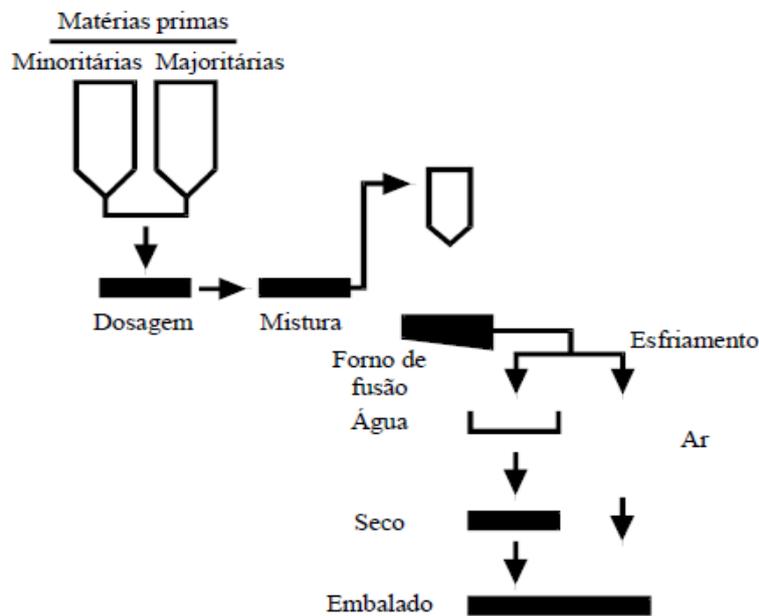


Figura 1- Diagrama do processo de fabricação de fritas [7].

3.2 Equipamentos

Os fornos são os reatores no processo de formação de fritas que ocorrem a altas temperaturas. Existem uma grande variedade de fritas cerâmicas, que diferem em sua composição química e nas suas características físicas. Dessa forma, dependendo da tipologia escolhida, há a necessidade de equipamentos que permitam trabalhar em condições diversas de temperatura, garantindo as condições necessárias para a produção.

Na seleção para os fornos, também há grande variedades que podem ser utilizados tanto para fritas como na produção de vidro, à escolha está associada à produção diária podendo estes ser de produção contínua ou intermitente. Os fornos podem ser do tipo forno rotativo ou forno contínuo que serão apresentados a seguir.

3.2.1 Forno Rotativo

Os fornos rotativos possuem uma estrutura que é composta por um cilindro de aço disposto horizontalmente, sendo seu interior revestido com material refratário. Apresenta em uma de suas extremidades um queimador e na outra a saída de gases de combustão. Este tipo de forno é utilizado para pequenas produções de fritas especiais [9].

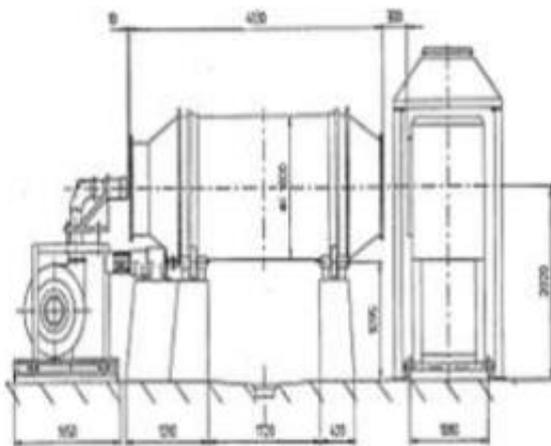


Figura 2 - Esquema ilustrativo do forno rotativo [9].

3.2.2 Forno Contínuo

São os fornos mais utilizados atualmente, permitindo grandes produções diárias, estes tipos de fornos se distinguem quanto à geometria, tipos de queimadores, recuperadores de calor e tipo de combustível utilizado (gás, óleo, eletricidade, etc.) [9].

4. Controle de Qualidade das Fritas Cerâmicas

A qualidade de que necessitam as fritas atualmente empregadas nos novos processos de fabricação de azulejos reduziu ainda mais os intervalos de variação admissíveis, tanto com respeito às matérias-primas, como com respeito às variáveis de operação do processo. Na Figura 4 são apresentados os controles atualmente realizados nas fábricas de fritas e esmaltes [10].

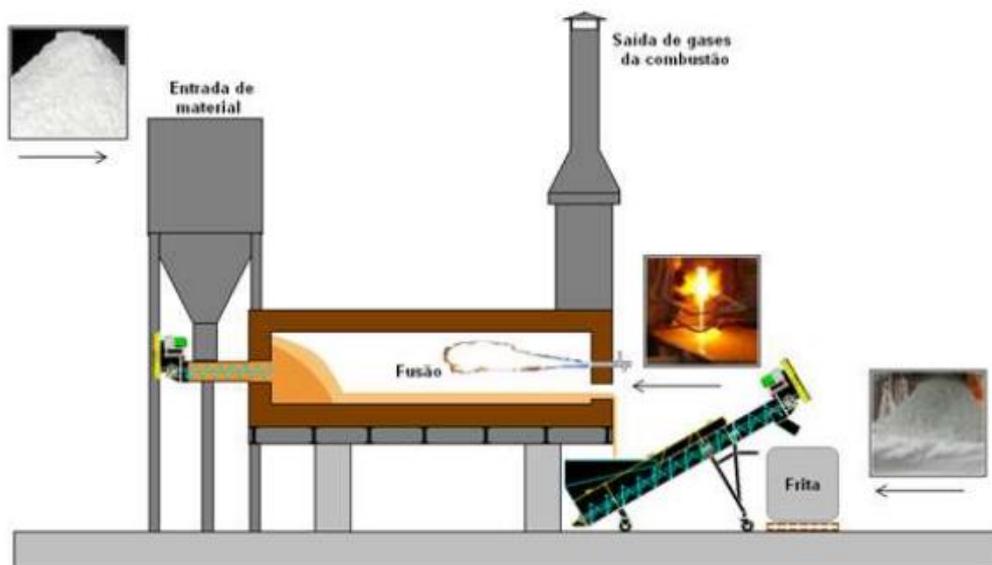


Figura 3 - Esquema ilustrativo forno contínuo [9].

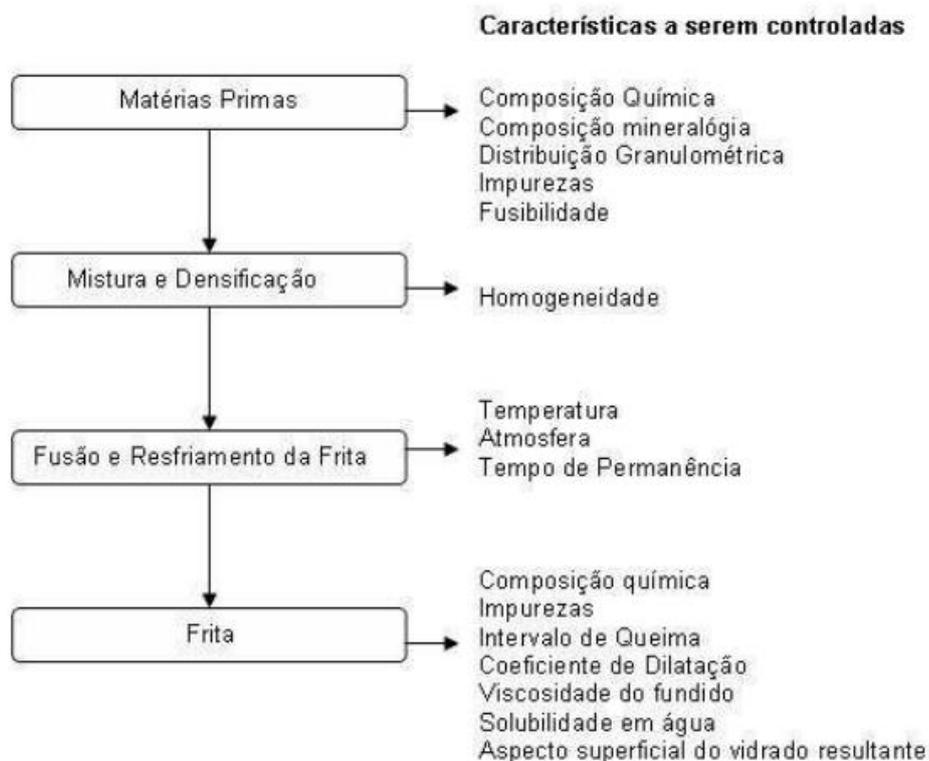


Figura 4 - Controles realizados durante a etapa de fabricação de fritas e esmaltes [10].

5. Aplicações das fritas cerâmicas

As fritas cerâmicas constituem-se atualmente como as principais matérias-primas dos esmaltes utilizados no setor de revestimentos cerâmicos e também encontram aplicações em outros setores industriais. Somente no Brasil, no setor de revestimentos cerâmicos, estima-se que o consumo de fritas seja superior a 200 mil t/ano⁻¹ [1]. Na diversidade de fritas existentes suas aplicações serão descritas separadamente a seguir.

As fritas fundentes são usadas na preparação de vidros coloridos, esmaltes de biqueima tradicional e rápida, corantes serigráficos reativos e de terceira queima. Como principal componente para cobertura vítrea as fritas brilhantes são usadas em alguns materiais utilitários de cozinha, com temperatura de queima no intervalo de 950 - 1100°C [2]. Na produção de biqueima rápida ou tradicional as fritas transparentes são utilizadas na fabricação de revestimentos cerâmicos, louças e artigos decorativos e na produção de monoporosa são empregadas exclusivamente para revestimento de parede (apenas uma queima), permitindo todas as reações em ciclos rápidos [9]. As fritas opacas geralmente são utilizadas na produção de engobes e revestimentos cerâmicos [9] e as principais aplicações das fritas mates desvitrificadas são a preparação de vidrados mates para revestimentos em processo de biqueima tradicional e rápida e monoqueima rápida [3].

Primeiramente é feito uma preparação da suspensão da frita (ou mistura de fritas) com o restante das matérias-primas cristalinas e aplicação sobre o suporte cerâmico. A frita (ou mistura de fritas), sobre a qual se acrescenta as matérias-primas cristalinas restantes (no caso de placas para azulejo a única matéria-prima acrescida pode ser o caulim em porcentagens próximas a 5%) e outros aditivos (ligantes e defloculantes), é moída por via úmida para atingir-se uma suspensão estável de partículas, com as características reológicas apropriadas.

Em geral, o conteúdo em sólidos da suspensão é de 70% e a distribuição de tamanhos de partículas deve ser inferior a 40µm. Esta suspensão é aplicada na forma de uma película fina sobre um suporte cerâmico cru e quente (100°C) ou queimado, tratando-se de um processo de monoqueima ou biqueima, respectivamente. Por sucção capilar da água aplicada, no caso de

suportes previamente queimados, e por sucção e evaporação superficial, no caso de suportes crus, a camada de suspensão aplicada, que é inicialmente plástica, vai convertendo-se em um recobrimento compacto de partículas, poroso, consistente e de espessura uniforme (camada consolidada).

Após esse processo segue para a queima do recobrimento de partículas de frita e outras matérias-primas cristalinas simultaneamente com o suporte cerâmico (monoqueima) ou em uma segunda queima (biqueima). À medida em que se aumenta a temperatura, as partículas de frita inicialmente rígidas vão se tornando mais deformáveis (pois vai diminuindo a viscosidade efetiva do vidro), fazendo com que o recobrimento (inicialmente de alta porosidade) sinterize, por um mecanismo de fluxo viscoso, e que se reduza gradativamente a rugosidade da superfície da camada aplicada.

Simultaneamente, no caso de se partir de um suporte cru, as partículas da frita interagem com as partículas do suporte cerâmico para formar uma zona difusa, intermediária de união, necessária para que a superfície vidrada e o suporte cerâmico queimado estejam perfeitamente aderidos no produto acabado [7].

III. Considerações Finais

As fritas cerâmicas sozinhas ou juntas com outras matérias-primas de natureza cristalina, resultarão em uma camada de vidro que recobre o revestimento cerâmico, dando a ele as propriedades físico-químicas e características estéticas desejadas. Por isso a uma importância muito relevante em conhecer os tipos de fritas cerâmicas, as matérias-primas utilizadas na fabricação das mesmas, bem como óxidos presentes e o processo de fabricação, para que as propriedades e o desempenho sejam atendidos conforme a aplicação.

IV. Referências

- [1] F. G. Melchiades and C. L. Neto, “Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos,” pp. 23–29.
- [2] U. Do, E. Sul, U. Curso, D. E. T. Em, M. Patr, C. I. A. Felisbino, C. Spacek, and J. De, “Controle de qualidade de fritas cerâmicas,” UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC, 2009.
- [3] J. Rodrigues, “Obtenção de frita branca a partir de anatásio,” 2009.
- [4] F. Ambri, *Gli Smalti per le Piastrelle di Ceramica*. 1994.
- [5] J. Aparisi, a Escardino, and M. J. Orts, “Obtenção de Recobrimentos Vidrados Brancos e Lisos, para Pavimentos Cerâmicos, a partir de Fritas Isentas de Zircônio,” *Cerâmica Ind.*, vol. 6, no. 4, pp. 7–17, 2001.
- [6] Eppler.A.Richard and Eppler R.Douglas, *Glazes and Glass Coatings*. The American Ceramic Society Westerville, Ohio, USA, 1998.
- [7] E. Sánchez, “Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos Introdução Matérias-Primas para a Fabricação,” *Cerâmica Ind.*, vol. 2, no. 3/4, pp. 32–40, 1997.
- [8] F. Bondioli, T. Manfredini, and a P. N. De Oliveira, “Pigmentos Inorgânicos : Projeto , Produção e Aplicação Industrial,” *Cerâmica Ind.*, vol. 3, no. 4–6, pp. 13–17, 1998.
- [9] J. L. Coelho, “Utilização do Resíduo de Beneficiamento Mineral de uma Rocha com Espudomênio no Desenvolvimento de Fritas e Esmaltes Cerâmicos,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [10] J. L. Amorós, “Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos : Evolução e Perspectivas . Parte II .,” *Cerâmica Ind.*, vol. 6, no. 6, pp. 18–27, 2001.