

FRITAS TRANSPARENTES PARA MONOQUEIMA FORMULADAS POR PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS

F.G. Melchiades, C.L. Neto, H.J. Alves e A.O. Boschi

Laboratório de Revestimentos Cerâmicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13565-906, São Carlos – SP, Brasil.

e-mail: daob@power.ufscar.br

RESUMO:

A utilização de técnicas estatísticas para o desenvolvimento de materiais cerâmicos tem despertado grande interesse nos últimos anos em função do alto potencial apresentado por esta metodologia. Neste trabalho, avaliou-se a viabilidade de aplicação desta ferramenta para o desenvolvimento de fritas cerâmicas brilhantes e transparentes. Diversas fritas foram formuladas através de um software estatístico e caracterizadas comparativamente. Após a análise estatística dos resultados, verificou-se a possibilidade de obtenção de fritas cerâmicas de comportamento otimizado com significativa confiabilidade, através da realização de um número de reduzido de testes.

Palavras-chaves: fritas cerâmicas, revestimentos cerâmicos, esmaltes, formulação, planejamento estatístico de experimentos

INTRODUÇÃO

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⁽¹⁾. Nas fritas destinadas ao setor de revestimentos cerâmicos, os óxidos de silício, alumínio, boro, cálcio, zinco, potássio, magnésio, bário, zircônio e sódio, geralmente estão presentes em teores apreciáveis⁽²⁾. A proporção relativa entre estes óxidos determina diretamente as

características de rede vítrea⁽³⁾ formada e, em consequência disso, se torna responsável pelas propriedades das fritas obtidas.

Dada a complexidade da composição química das fritas, a formulação de fritas tornou-se uma atividade de grande importância. Todavia, na prática industrial, as fritas ainda hoje são desenvolvidas mediante procedimentos empíricos e a literatura científica é praticamente isenta de estudos direcionados para esta temática.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar as possibilidades de utilização da metodologia de planejamento estatístico de experimentos para o desenvolvimento de formulações de fritas transparentes e brilhantes.

O planejamento estatístico de experimentos envolvendo misturas⁽⁴⁾ é uma ferramenta que tem encontrado utilização em diversos setores industriais. Tem por objetivo sistematizar e aperfeiçoar a coleta de dados a respeito de um dado universo de trabalho e, através da análise estatística dos resultados, gerar conclusões confiáveis e objetivas. No setor de revestimentos cerâmicos, existem trabalhos recentes publicados a respeito de formulações de massas⁽⁵⁾, de pigmentos cerâmicos⁽⁶⁾ e de misturas de defloculantes⁽⁷⁾ através do uso das técnicas estatísticas citadas. Esta mesma metodologia também é citada na literatura^(8,9) como ferramenta utilizada para a maximização de algumas propriedades específicas das fritas cerâmicas, tais como a transparência e a opacidade.

Todavia, além das propriedades óticas acima citadas, as fritas cerâmicas precisam combinar uma série de propriedades para garantir seu desempenho durante o uso. No caso de fritas brilhantes transparentes destinadas à fabricação de revestimentos cerâmicos, as seguintes propriedades assumem especial importância: viscosidade gerada nas suspensões dos esmaltes em que são incorporadas⁽¹⁰⁾, viscosidade após o amolecimento em altas temperaturas, expansão térmica linear, resistência química, resistência à abrasão, brilho e transparência após o resfriamento.

A viscosidade dos esmaltes durante a queima deve ser ajustada em função das condições de queima (tempo e temperatura) dos revestimentos cerâmicos. Assim, viscosidades baixas favorecem o estiramento dos esmaltes e a eliminação de bolhas de ar da camada de esmalte⁽¹¹⁾. A falta de compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos esmaltes e dos suportes pode gerar curvaturas indesejadas no produto final e defeitos de fabricação⁽¹²⁾.

Por sua vez, o brilho e a transparência são propriedades importantes para os esmaltes em virtude do aspecto estético que conferem ao produto acabado⁽¹³⁾. Além dos aspectos estéticos do produto definidos pelas propriedades óticas das fritas, a durabilidade dos esmaltes no produto acabado também deve ser considerada. Neste sentido, as propriedades químicas e mecânicas assumem especial importância^(13, 14,15). Em concomitância com as propriedades acima descritas, o desenvolvimento de fritas deve contemplar os aspectos econômicos, que não podem inviabilizar a comercialização dentro de um mercado altamente competitivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se a metodologia de planejamento estatístico de experimentos para avaliar a influência dos óxidos modificadores de rede sobre as principais propriedades de interesse (viscosidade da suspensão do esmalte, transparência, brilho, viscosidade em altas temperaturas, expansão térmica linear e resistência química) de fritas cerâmicas transparentes e brilhantes de monoqueima.

Para a definição dos intervalos de composição química das fritas a estudar, foram consultadas as formulações de fritas de monoqueima apresentadas na literatura. Além disso, foram coletadas amostras de seis fritas comerciais brasileiras, produzidas por colorifícios. A composição química das mesmas foi determinada por fluorescência de raios X, complementada com espectrometria de absorção atômica.

A partir de então, foram formuladas sete fritas com variações planejadas nas concentrações molares dos óxidos de potássio, cálcio e zinco, utilizando o software Minitab 14. Os teores molares de SiO_2 , Al_2O_3 e B_2O_3 das fritas foram mantidos constantes. A Tabela I apresenta as composições químicas das fritas, de acordo com a representação de Seger^(16,17). As composições E e G são réplicas da composição B, necessárias ao planejamento de experimentos para a posterior análise estatística dos resultados. A Figura 1 representa graficamente as composições definidas.

Para a formulação das fritas, as seguintes matérias-primas foram utilizadas: ácido bórico, óxido de zinco, carbonato de cálcio, feldspato potássico, nitrato de potássio, caulim e quartzo.

As formulações foram homogeneizadas em moinho de laboratório sem a utilização de cargas moedoras durante 5 minutos. As misturas foram introduzidas em

cadinhos refratários de zircônia-alumina-sílica, em cargas de 200 g. Posteriormente foi realizada a fusão das fritas em forno Lindberg de fusão de vidros, à temperatura de 1500°C durante 30 minutos. Ao final da fusão, o conteúdo dos cadinhos foi vertido diretamente em água à temperatura ambiente.

Tabela I. Composições químicas das fritas expressas pela representação de Seger.

Óxidos	A	B	C	D	E *	F	G *	H	I
SiO ₂	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
B ₂ O ₃	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Al ₂ O ₃	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
CaO	0,85	0,69	0,75	0,60	0,69	0,85	0,69	0,55	0,55
ZnO	0,10	0,17	-	0,35	0,17	-	0,17	0,20	0,35
K ₂ O	0,05	0,14	0,25	0,05	0,14	0,15	0,14	0,25	0,10

* réplicas da composição B.

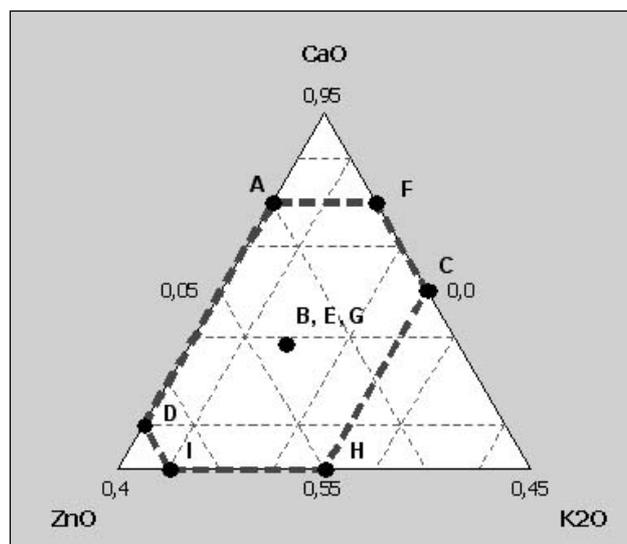


Figura 1. Representação gráfica das composições químicas das fritas.

Após a secagem das fritas obtidas efetuou-se a moagem em moinho de bolas até a obtenção de teor de resíduo entre 2,0 e 4,0% em peneira ABNT #325 (abertura de 44 µm). Na moagem, além das fritas empregou-se caulim e os aditivos tipicamente utilizados em esmaltes (defloculantes e ligantes) a fim de viabilizar a obtenção de suspensões de esmaltes estáveis. A Tabela II indica a formulação do esmalte utilizada para a caracterização individual de cada uma das fritas.

Os esmaltes obtidos através das distintas fritas foram caracterizados comparativamente de acordo com os procedimentos descritos a seguir:

- Viscosidade das suspensões: Foram realizadas determinações da viscosidade aparente a 30 RPM das suspensões em taxas de cisalhamento fixas, utilizando-se um viscosímetro rotacional Brookfield, modelo LVT.
- Transparência: os esmaltes foram aplicados sobre placas cruas de revestimentos cerâmicos por meio de um binil de abertura conhecida (0,4 mm). Os corpos de prova obtidos foram queimados em forno de laboratório de queima rápida à temperatura de 1060°C em ciclos da ordem de 30 minutos. A superfície esmaltada dos corpos de prova queimados foi caracterizada por colorimetria, através de um espectrofotômetro Minolta, modelo CM 2600d.
- Brilho: os esmaltes foram aplicados sobre placas cerâmicas cruas por meio de um binil de abertura 0,4 mm. Os corpos de prova obtidos foram queimados em forno de laboratório a 1060°C em ciclo de 30 minutos. Após a queima, foram caracterizados quanto ao brilho, através de um Glossmeter multiangular Zehntner, modelo ZGM 1110.
- Viscosidade em altas temperaturas: corpos de prova cilíndricos de 13 mm de diâmetro foram prensados com 1,0 g de cada um dos esmaltes obtidos a partir das fritas envolvidas no estudo. Aplicou-se para a confecção dos corpos de prova pressão de compactação de 450 Kgf/cm² em prensa hidráulica uniaxial nas amostras granuladas com 6,0% de água. A seguir estes corpos de prova foram queimados sob base cerâmica inclinada a 45° em forno tipo mufla de laboratório à temperatura de 1130°C durante 60 minutos, empregando-se velocidade de aquecimento de 10°C/min.
- Expansão térmica linear: A avaliação dos resultados foi realizada mediante a análise dos coeficientes de expansão térmica calculados da temperatura ambiente até 325°C.
- Resistência ao ataque químico: foi avaliada através dos procedimentos descritos pela norma internacional ISO 13.006, empregando-se a solução de ácido clorídrico 3% como reagente, para a avaliação da resistência ao ataque ácido. Os resultados das análises realizadas foram expressos em classes de resistência química. Para a análise estatística dos resultados, as classes de resistência química A, B e C foram convertidas em fatores numéricos: 3, 2 e 1, respectivamente.

Tabela II. Composições dos esmaltes formulados para a caracterização das fritas

Matérias-primas	% peso fração sólida	% peso total
Frita	94,0	67,0
Caulim	6,0	4,3
Tripolifosfato de sódio (TPF)	0,2	0,15
Carboximetilcelulose (CMC)	0,2	0,15
Água	-	28,4

Os resultados obtidos pelos esmaltes preparados a partir das distintas fritas elaboradas no estudo foram analisados estatisticamente através do software Minitab 14. Ao final das análises estatísticas realizadas para cada propriedade, os resultados foram agrupados de forma a identificar formulações de fritas capazes de desenvolver um determinado conjunto de propriedades desejadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela III, encontram-se composições químicas de fritas de monoporosa apresentadas na literatura⁽¹⁾ e de algumas fritas comerciais, utilizadas como referências para a definição do intervalo de composições contemplado no estudo.

Tabela III. Composições químicas de fritas de monoporosa (% em peso).

Óxidos (%)	FI 32	FI 18	FI 33	FI 41	FI 42	FI 02	L1	L2
SiO ₂	57,7	60,6	61,1	64,84	63,17	63,00	60,0	58,1
B ₂ O ₃	3,2	3,9	2,61	2,59	3,77	5,33	5,0	5,2
Al ₂ O ₃	7,4	9,4	6,94	8,95	7,33	9,15	7,0	5,7
CaO	13,1	14,5	15,3	15,28	16,31	13,29	10,0	12,8
MgO	1,2	0,8	1,35	1,11	2,55	-	2,0	1,3
ZnO	8,9	4,2	7,70	1,83	-	1,08	10,0	12,7
BaO	0,1	-	0,01	-	2,94	-	-	-
Na ₂ O	2,1	2,0	2,00	1,37	1,53	1,60	1,0	0,7
K ₂ O	5,4	3,7	3,21	3,86	2,03	5,43	4,0	3,5
Fe ₂ O ₃	0,1	0,3	0,17	0,14	0,17	0,10	-	-
TiO ₂	-	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	-	-

Os resultados foram analisados e utilizados para a definição dos intervalos de variação dos óxidos modificadores de rede nas fritas estudadas, conforme indicado abaixo:

- Óxido de cálcio: de 55 a 85% da fração molar dos modificadores de rede;
- Óxido de potássio: de 5 a 25% da fração molar dos modificadores de rede;
- Óxido de zinco: de 0 a 35% da fração molar dos modificadores de rede.

A Figura 2 apresenta os resultados das análises estatísticas dos resultados obtidos após a caracterização das fritas, com relação à viscosidade da suspensão, transparência, brilho, viscosidade em altas temperaturas (escorrimento), expansão térmica linear e resistência ao ataque químico.

As diferenças de viscosidade produzidas pelas fritas nas suspensões de esmaltes foram bastante significativas (Figura 2a). Verifica-se de maneira bastante clara que a presença de ZnO em teores elevados em detrimento de K₂O afeta de maneira marcante o comportamento das fritas de monoqueima. Tais resultados podem ser explicados em função da concentração volumétrica de sólidos dos esmaltes, a qual tende a ser mais elevada quando os esmaltes são preparados com a mesma quantidade em peso de água a partir de fritas de densidades reais mais baixas; e pela maior tendência à lixiviação de íons na água da suspensão, quando são utilizadas fritas com maior concentração de elementos alcalinos. As fritas de monoqueima de baixo conteúdo ou isentas de ZnO apresentam densidades reais reduzidas. Na Figura 2b observa-se que existe uma determinada gama de composições onde a transparência dá lugar a um aspecto leitoso. As fritas isentas de ZnO foram aquelas que apresentaram maior perda de transparência ($L^* > 75$), provavelmente em virtude da formação de fases cristalinas ricas em cálcio, que afetam diretamente as propriedades óticas dos esmaltes resultantes. Os resultados da influência dos óxidos modificadores de rede sobre o brilho dos esmaltes (Figura 2c) estão bastante relacionados aos resultados de transparência. A presença de fases cristalinas nos esmaltes afeta a rugosidade superficial de modo a minimizar a reflexão especular da luz incidente, gerando o aspecto estético menos brilhante.

A análise dos resultados de escorrimento (Figura 2d) aponta para a influência das concentrações dos óxidos de cálcio e potássio sobre esta característica dos esmaltes. Fritas capazes de gerar baixas viscosidades durante a queima dos esmaltes podem ser obtidas pela utilização de composições de reduzido conteúdo de CaO e elevada concentração de K₂O.

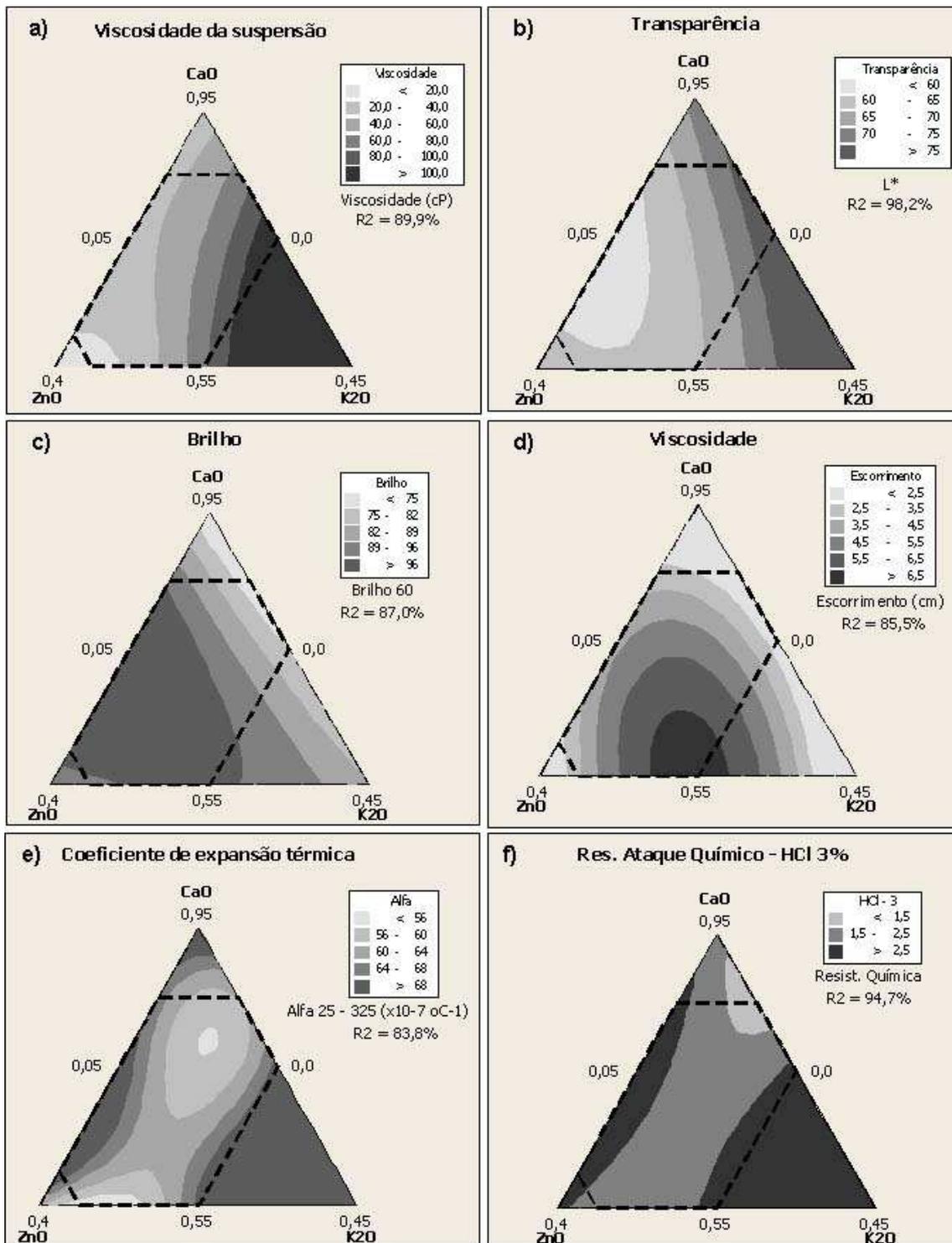


Figura 2. Representação gráfica dos resultados obtidos analisados estatisticamente. Influência da composição química sobre: a) viscosidade; b) transparência; c) brilho; d) escorrimento; e) expansão térmica; f) resistência ao ataque ácido.

A influência dos óxidos modificadores de rede sobre o coeficiente de expansão térmica linear e a resistência ao ataque ácido dos esmaltes obtidos a partir das fritas

envolvidas no estudo é apresentada nas Figuras 2e e 2f, respectivamente. Observa-se que a região central do diagrama de composições indica a possibilidade de obtenção de propriedades distintas quando comparada com as composições localizadas nas suas extremidades. Assim, tanto os coeficientes de expansão térmica mais elevados, como a resistência química alta podem obtidas através de distintas combinações de CaO, ZnO e K₂O desde que sejam evitadas as composições centrais do referido diagrama de composições.

Para ilustrar a possibilidade do desenvolvimento de fritas que contemplem um determinado conjunto de propriedades, foram definidos os resultados almejados para as diversas propriedades de interesse das fritas, conforme descrito a seguir:

- Viscosidade da suspensão de esmalte: $\eta < 60$ cP;
- Transparência do esmalte: $L^* < 65$;
- Brilho do esmalte: $\beta_{60} > 95$;
- Escorrimento do esmalte a 1130°C: $\Delta s > 4,5$ cm;
- Coeficiente de expansão térmica: $60,0 \times 10^{-7} < \alpha_{25-325} < 65,0 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Resistência ao ataque ácido (HCl 3%): $\text{RAQ} \geq \text{GLB} (\geq 2)$

Conforme se verifica na Figura 3, existem algumas composições químicas que permitem a obtenção de todas as propriedades definidas simultaneamente.

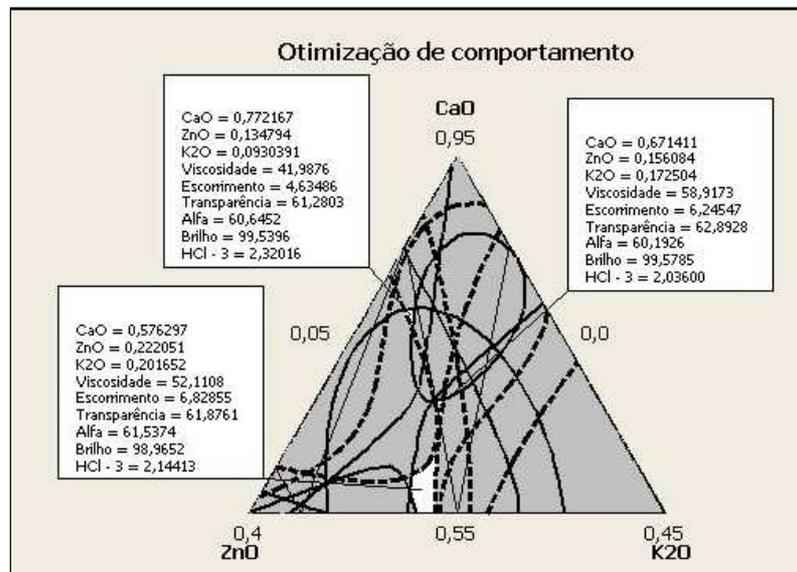


Figura 3. Utilização dos resultados analisados estatisticamente para o desenvolvimento de composições de fritas de comportamento otimizado.

. A Tabela IV apresenta as composições das fritas definidas através deste procedimento, ao passo que as propriedades estimadas para estas fritas encontram-se na Tabela V. Como pode ser observado, três distintas formulações podem ser desenvolvidas, através de combinações diferentes entre os óxidos modificadores de rede, de forma a produzir fritas de propriedades muito similares entre si.

Tabela IV. Composições químicas das fritas de comportamento otimizado apresentadas através da Representação de Seger.

Óxidos	F1	F2	F3
SiO ₂	2,50	2,50	2,50
B ₂ O ₃	0,15	0,15	0,15
Al ₂ O ₃	0,20	0,20	0,20
CaO	0,77	0,67	0,58
ZnO	0,14	0,16	0,22
K ₂ O	0,09	0,17	0,20

Tabela V. Propriedades esperadas para as fritas de comportamento otimizado.

Óxidos	F1	F2	F3
Viscosidade suspensão – cP	42	59	52
Transparência (L*)	61	63	62
Brilho (β_{60})	99,5	99,6	99,0
Longitude escorrimento – cm	4,6	6,2	6,8
$\alpha_{25-325} - ^\circ\text{C}^{-1}$	$61,3 \times 10^{-7}$	$60,2 \times 10^{-7}$	$61,5 \times 10^{-7}$
Resistência química ao HCl 3%	GLB	GLB	GLB

CONCLUSÕES

A técnica de planejamento estatístico de experimentos apresenta grande potencial para utilização como ferramenta para a formulação de fritas cerâmicas. Através dos resultados obtidos neste estudo, pode-se resumir as principais vantagens da utilização desta técnica da seguinte forma:

- Redução do número de composições a serem testadas, tendo em vista que os resultados de formulações não testadas podem ser previstos;
- Possibilidades de obtenção de fritas de comportamento otimizado, onde as principais propriedades de interesse podem ser combinadas;
- Indicações a respeito do papel desempenhado pelos principais componentes sobre cada uma das propriedades de interesse.

Estes aspectos tornam-se ainda mais relevantes quando se considera que as fritas desenvolvidas devem atender simultaneamente um elevado número de requisitos e que as exigências de qualidade são crescentes na indústria cerâmica.

REFERÊNCIAS

1. EPPLER, R.A.; EPPLER D.R. **Glazes and glass coatings**. The American Ceramic Society, 1st Edition, Ohio, USA, 2000. 332 p.
2. AMORÓS, J.L. Glazes for ceramic wall and floor tiles. evolution and perspectives. **II Qualicer**, p. 69-100, Castellón, Spain, 1992.
3. NAVARRO, J.M.F. **El vidrio**. Argraf, S.A. Tercera Edición, Madrid, España, 2003, 684 p.
4. CORNELL, J.A. **Experiments with mixtures**, Wiley, New York, 1981, 305 p.
5. ZAUBERAS, R.T. **Desenvolvimento de uma metodologia para a formulação e o processamento de massas para grês porcelânico**. 189 p. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais), UFSCar, São Carlos, Brasil, 2004.
6. CABRELON, M.D et al. Design of experiments with mixture variables as a tool for the formulation of pigments: the case of the blue (V-ZrSiO₄). **Ceramic Forum International**, v. 83, n^o 11-12, p. E41-E46, 2006.
7. ROMAGNOLI, M.; ANDREOLA, F. Mixture of deflocculants: a systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1871-1874, 2007.
8. GIMENO, R. et al. Optimizing glaze transparency by design. **American Ceramic Society Bulletin**, 75, n.10, p.71-75, 1996.
9. DJAMBAZOV, S; DAMGALIEV, D. Statistical investigation and optimization of frit compositions containing B₂O₃ for monoporous wall tile glazes. **Glass Technology**, v. 41, no 6, p. 201-203, 2000.
10. Autori Vari. **Glazing and decoration of ceramic tiles**. Editore S.A.L.A. 1a Edizione, Modena, Italia, 2002, 358 p.
11. AMORÓS, J.L. et al. Evolucion de la porosidad de esmaltes durante la coccion. Mecanismo y cinética de la sinterización. **IV Qualicer**, v. 1, p. 115 – 136, Castellón, España, 1996.
12. AMORÓS, J.L. et al. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, no 4/5, p. 06-13, 1996.

13. IBAÑEZ, M.J. **Estudio de las propiedades mecánicas y superficiales de recubrimientos vidriados de piezas cerámicas. puesta a punto de nuevas técnicas de medida.** 250 p. Tesis doctoral en Ingeniería Química, Castellón España, 1998.
14. FRÖBERG, L. et al. Chemical durability of glazed surfaces. **Journal of the European Ceramic Society** v. 27, p.1811–1816, 2007.
15. AMORÓS, J.L. et al. Desarrollo de un vidriado cerámico con resistencia a la abrasión y dureza mejoradas. **Rev. R. Acad. Cien. Exact. Fis. Nat.** v. 92, nº 1, p. 101-106, 1998.
16. SEGER, H. **Collected Writings.** Chemical Publishing Company, v. 2, New York, USA, 1902.
17. RENAU, R.G. **Pastas y Vidriados.** Faenza Editrice Ibérica, Castellón, España, 1994, 251 p.

TRANSPARENT SINGLE-FIRED FRITS DEVELOPED BY DESIGN OF EXPERIMENTS

ABSTRACT

The use of statistical techniques in the development of ceramic materials has aroused much interest in recent years due to their promising potential. This study involved an evaluation of the feasibility of applying this tool to develop glossy and transparent ceramic frits. Several frits were formulated using statistical software and were characterized comparatively. A statistical analysis of the results confirmed the possibility of obtaining ceramic frits with optimized behavior and with significant reliability by carrying out a small number of tests.

Keywords: ceramic frits, ceramic tiles, glazes, formulation, design of experiments.