

## Uso da Técnica de Refino na Produção de Fritas Cerâmicas

Caroline Feltrin Eyng<sup>a</sup>, Adriano Michael Bernardin<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Tecnologia em Cerâmica, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC,  
Criciúma - SC, Brasil

\*e-mail: adriano@unes.net

**Resumo:** A remoção de bolhas de uma massa de vidro fundido é um dos principais problemas tecnológicos na fusão de vidros planos e de embalagens. É geralmente obtida pela manutenção do vidro por algum tempo a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura de fusão, e acrescentando-se alguns componentes secundários na batelada de vidro original, os denominados refinadores de vidro. As bolhas podem ser removidas a partir de uma fusão de duas maneiras: elas podem subir para a superfície do fundido ou o gás presente nelas pode dissolver-se no vidro. O objetivo deste trabalho foi o uso de refinadores de vidro para melhorar a qualidade visual de fritas cerâmicas pela remoção de bolhas no vidro fundido. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5%) e KNO<sub>3</sub> (4%) foram utilizados como agentes de refino sobre a composição de uma frita padrão. As fritas foram fundidas (1500 °C por 1 hora e resfriadas em água) e moídas (9% caulim, 0,2% TPF/Na, 0,2% CMC e 40% água a 35 minutos e 6% resíduo a 45 µm), formando suspensões com densidade (1,80 g.cm<sup>-3</sup>) e viscosidade (40 segundos copo Ford nº4) controladas. Os vidrados foram aplicados (0,6 mm) sobre placas de monoporosa previamente engobadas e as placas foram queimadas (1140 °C por 30 minutos) em forno a rolos industrial. O aspecto superficial dos vidrados foi analisado por espectrofotometria (400 a 700 nm, D65, 10°) usando-se Kubelka-Munk para determinar a capacidade de cobertura dos vidrados, e o comportamento térmico por dilatometria (10 °C/min ao ar). As fritas com 0,5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com 0,1% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 4% de KNO<sub>3</sub> apresentaram os melhores resultados.

**Palavras-chave:** refino, fritas cerâmicas, dissolução de gás.

### 1. Introdução

A solubilidade do dióxido de carbono em vidros de silicato de sódio aumenta rapidamente abaixo de aproximadamente 1100 ou 1200 °C, dependendo da sua composição<sup>1-3</sup>. Acima destas temperaturas, a solubilidade não muda tanto com a temperatura e para vários tipos de vidro é de cerca de 10<sup>-4</sup>%, que é a solubilidade física esperada. A entidade formada no vidro não é provavelmente uma molécula de carbonato de sódio, simplesmente, mas uma combinação mais complexa desses íons com a rede de silicato<sup>4</sup>. A solubilidade do dióxido de carbono em um vidro de Na<sub>2</sub>O.2SiO<sub>2</sub> fundido é proporcional à pressão, abaixo da pressão atmosférica. Há um grande aumento da solubilidade do dióxido de carbono quando a quantidade de Na<sub>2</sub>O no vidro fundido é aumentada acima de 25%. O aumento para vidros fundidos acima de 35% de Na<sub>2</sub>O é muito maior. Aparentemente, em vidros fundidos com maior quantidade de Na<sub>2</sub>O, a atividade do Na<sub>2</sub>O aumenta drasticamente. Este aumento também pode ser deduzido do forte aumento da volatilidade da soda nestes vidros fundidos<sup>1,5</sup>. A reação de dióxido de carbono com fundidos de borato de sódio mostra um aumento similar na solubilidade com a diminuição da temperatura, no entanto, a entalpia da solução é consideravelmente menor do que a dos silicatos<sup>1,6</sup>.

O dióxido de enxofre também se dissolve em silicatos fundidos. Sua reação com um sulfato alcalino é complicada pela necessidade de oxigênio para formar o sulfato a partir de dióxido de enxofre. Assim, aumenta a sua solubilidade em silicatos alcalinos com o aumento da concentração de álcali<sup>1,2-7-9</sup>, e esta diminui à medida que a temperatura aumenta; no entanto, sob condições reductoras a solubilidade é muito reduzida. Há muito se sabe que os gases do forno são benéficos para as propriedades de intemperismo de vidro. Estes efeitos surgem a partir da reação de dióxido de enxofre dos gases com a superfície de vidro. Água e oxigênio, assim como o dióxido de enxofre, devem estar presentes. O “dealcalinização” é uma reação de troca iônica que é possível com a remoção dos íons de sódio na forma de sulfato

de sódio<sup>1,10</sup>. A taxa de formação de sulfato de sódio é proporcional à raiz quadrada do tempo, e é controlada pela interdifusão de íons de hidrogênio e de sódio no vidro. A taxa de intemperismo de um vidro com uma camada “dealcalinizada” é menor, porque exige intemperismo de troca iônica com os íons de sódio.

O refino, ou seja, a remoção de bolhas de uma fusão de vidro é um dos principais problemas tecnológicos na operação de fusão de um vidro. É geralmente obtida pela manutenção do vidro por algum tempo a uma temperatura ligeiramente abaixo da mais alta temperatura de fusão, e acrescentando-se alguns componentes secundários na batelada de vidro original. As bolhas podem ser removidas a partir de uma fusão de duas maneiras. Elas podem subir à superfície do vidro fundido ou a gás presente nelas pode dissolver-se no vidro. A taxa de crescimento das bolhas (dh/dt) é dada pela Equação 1:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2\rho g R^2}{9\eta} \quad (1)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do vidro,  $g$  é a constante gravitacional,  $R$  é o raio da bolha, e  $\eta$  é a viscosidade do vidro. Para se obter uma viscosidade de 100 P, típica de temperaturas de fusão, a taxa de crescimento de bolhas com 0,1 mm de diâmetro é de cerca de 10 cm.dia<sup>-1</sup>, que é demasiado pequena para eliminá-las em um forno de vidro normal. Assim, pequenas bolhas podem ser removidas a partir do vidro fundido apenas pela dissolução de seu gás para a massa de vidro fundido, embora as bolhas maiores possam subir à superfície<sup>1</sup>.

O óxido de arsênio é um agente para refino comumente adicionado ao vidro para ajudar a eliminar as bolhas. Durante muitos anos pensou-se que o arsênio liberava oxigênio nas temperaturas de fusão do vidro, que então removia as bolhas no vidro. Mas esse mecanismo não elimina as bolhas pequenas, e o objetivo das adições de óxidos de arsênio e de antimônio no vidro é para ajudar na remoção de bolhas

finas, em vez de gerar mais gás<sup>11,11-13</sup>. Na prática convencional de fusão de vidros os carbonatos são a fonte usual de óxidos sódio e de cálcio. Assim, o dióxido de carbono pode estar presente em bolhas de vidro, bem como o oxigênio e o nitrogênio do ar. Nitratos de potássio e de sódio decompõem-se completamente em óxidos entre 400 e 800 °C, mas só acima de 900 °C o composto arsênico começa a decompor-se<sup>1</sup>. O papel dos nitratos é, provavelmente, aumentar a quantidade de oxigênio nas bolhas, à custa de nitrogênio. Os nitratos decompõem-se antes de o vidro tornar-se fundido, aumentando a proporção de oxigênio na mistura de materiais em batelada e, conseqüentemente, aumentando as bolhas de gás aprisionadas. O uso de nitratos na batelada de vidro melhora as taxas de refino, substituindo nitrogênio no gás aprisionado por oxigênio<sup>1</sup>.

Sulfatos são freqüentemente utilizados como agentes de refino. Nos vidros calcossódicos adições de sulfato podem acelerar ou retardar o refino, dependendo da composição do vidro<sup>14</sup>. Quando a relação Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> é grande, o refino é retardado, enquanto que para relações menores o refino é melhor, pelo menos para as concentrações de sílica entre 69 e 76%. A presença de sulfeto nos vidros mais reduzidos significa que estes podem reagir com o oxigênio e com dióxido de carbono presente nas bolhas e, por conseguinte, reforçar a remoção das bolhas<sup>15</sup>. Um aumento no teor de sulfato em um vidro de soda-cal reduz a retenção de nitrogênio<sup>16</sup>. No entanto, quando o sulfato é substituído por sulfeto (condições mais redutoras) aumenta a retenção de nitrogênio, mostrando o efeito do estado de oxidação do vidro sobre a reação de nitrogênio com ele, indicando que o sulfeto também ajuda a remover o nitrogênio de bolhas<sup>1</sup>.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o uso de refinadores de vidro, normalmente utilizados nas indústrias de vidros planos e de embalagem, para melhorar a qualidade visual de fritas cerâmicas pela remoção de bolhas no vidro fundido.

## 2. Materiais e Métodos

Quartzo, feldspato, calcita, caulim, ácido bórico e ZnO foram utilizados como matérias-primas na fusão da frita. A fórmula da composição (padrão) é mostrada na Tabela 1. Nitrato de potássio e sulfato de sódio foram utilizados como agentes de refino sobre a fórmula de composição da frita padrão. Oito fritas foram fundidas: a padrão e sete fritas com os agentes de refino, Tabela 1. As fritas foram fundidas em 1500 °C por 1 hora e resfriadas em água. Cada frita foi moída em moinho excêntrico (35 minutos de tempo de moagem, com resíduo de 6% na malha 45 µm) com o acréscimo de 9% de caulim, 0,2% de tripolifosfato de sódio, 0,2% de carboximetilcelulose e 40% de água, formando suspensões dos vidrados com densidade (1.80 g.cm<sup>-3</sup>) e viscosidade (40 segundos de tempo de escorrimento em copo Ford n°4) controladas. Os vidrados foram aplicados em camadas de 0,6 mm de espessura sobre placas de monoporosa previamente engobadas e as placas foram queimadas a 1140 °C por 30 minutos em forno a rolos industrial. O aspecto da superfície de todos os vidrados foi analisado por espectrofotometria (400 a 700 nm, iluminante D65, observação a 10°) e o comportamento térmico por dilatometria (10 °C/min ao ar). A teoria de Kubelka-Munk foi utilizada para determinar a capacidade de cobertura dos vidrados.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as curvas de reflectância para todos os vidrados formados a partir da frita padrão e das fritas modificadas, além do engobe. Como esperado, o engobe é a amostra mais branca, com maior reflexão para todos os comprimentos de onda. O vidrado padrão apresenta uma reflectância intermediária, com 59% de reflectância média.

Exceto para os vidrados E (0,5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 4,0% KNO<sub>3</sub>) e G (4,0% KNO<sub>3</sub>), todos os vidrados apresentam menor reflexão, quando

Tabela 1. Fórmulas das composições das fritas.

Composição padrão (% massa)	A	B	C	D	E	F	G	
SiO <sub>2</sub>	63,5	61,0	62,2	61,8	62,5	60,7	63,2	61,0
CaO	15,4	14,8	15,1	15,0	15,2	14,7	15,3	14,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	7,0	7,2	7,1	7,2	7,0	7,3	7,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	3,6	3,7	3,7	3,7	3,6	3,8	3,6
Na <sub>2</sub> O	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5	1,4
K <sub>2</sub> O	2,7	2,6	2,7	2,7	2,7	2,6	2,7	2,6
ZnO	3,4	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,4	3,3
MgO	2,1	2,0	2,1	2,1	2,1	2,0	2,1	2,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	0,1	0,5	0,25	0,1	0,5	0,5	-
KNO <sub>3</sub>	-	4,0	1,5	2,5	1,5	4,0	-	4,0

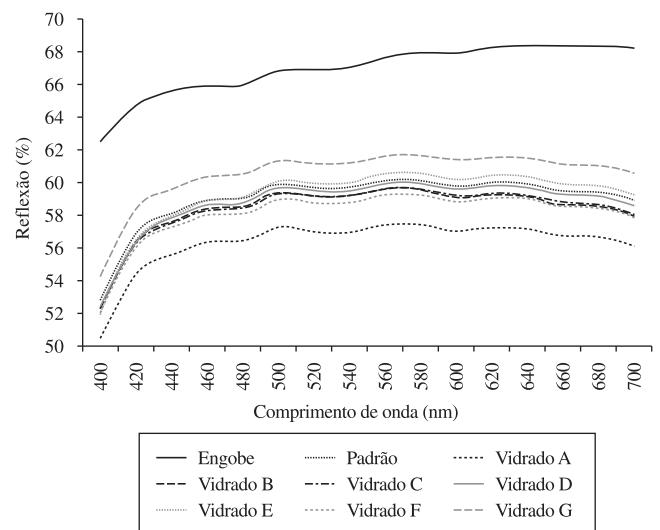


Figura 1. Espectros de reflectância de engobe, vidrado padrão e vidrados modificados.

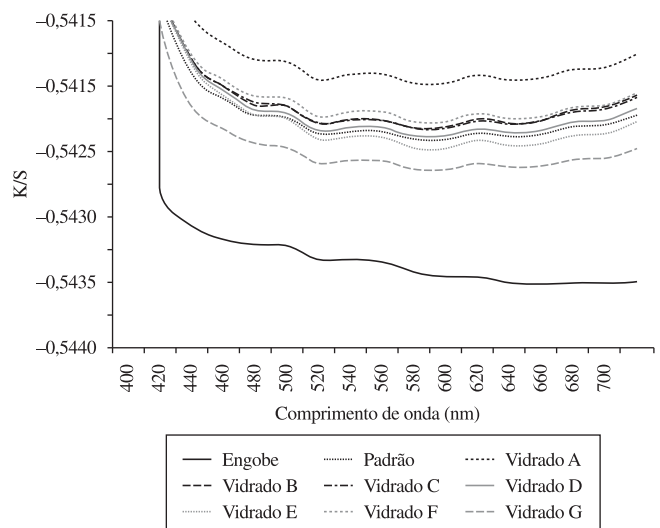


Figura 2. Espectros das relações K/S para o engobe, vidrado padrão e vidrados modificados.

**Tabela 2.** Temperatura de transição vítrea (Tg) e temperatura de amolecimento (Ts) para os vidrados estudados em comparação com o vidrado padrão.

Vidrado	Tg (°C)	Ts (°C)
Padrão	658	731
A	656	729
B	660	732
C	652	726
D	659	740
E	655	727
F	654	717
G	658	732

comparados com o vidrado padrão, Figura 1. A Figura 2 mostra os espectros da relação K/S de todos os vidrados. Mais uma vez, exceto para os vidrados E e G, os vidrados apresentam valores mais elevados para as relações K/S, em relação ao vidrado padrão e ao engobe. Pequenos valores para as relações K/S significam uma maior relação entre a absorção e o espalhamento da luz no objeto, ou seja, o objeto é mais opaco, com um maior efeito de cobertura, o que é interessante para uma frita branca de cobertura, mas não interessante para uma frita transparente, mostrando neste caso que a frita está perdendo transparência.

Exceto para os vidrados E e G todos os demais vidrados apresentaram um menor efeito de cobertura do que o vidrado padrão, sendo mais transparentes do que o padrão, portanto provando o efeito do uso de refinadores em vidrados cerâmicos. Há um máximo acréscimo de elementos de refino para promover a degaseificação dos vidrados: o efeito de refino é mais intenso quando do uso isolado de sulfato de sódio, mas o uso isolado de nitrato de potássio provocou a falta de transparência no vidrado. Além disso, a combinação de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KNO<sub>3</sub> (vidrado A) promoveu os melhores resultados. O vidrado G, com a quantidade máxima de KNO<sub>3</sub>, e o vidrado E, com a quantidade máxima de ambos os elementos de refino, resultaram nos piores resultados, mostrando que há um limite na utilização de elementos de refino.

As formulações com a quantidade máxima de sulfato de sódio, vidrado F, e a formulação com a menor quantidade de sulfato de sódio, mas a quantidade máxima de nitrato de potássio, vidrado A, apresentaram os melhores resultados.

Finalmente, não houve uma grande mudança no comportamento térmico dos vidrados com a adição de elementos de refino, Tabela 2. A maior diferença ocorreu para o vidrado F devido à adição de 0,5% de sulfato de sódio, causando uma pequena diminuição na temperatura de amolecimento do vidrado. Assim, os agentes de refino podem ser adicionados a uma composição específica de vidrado sem grandes mudanças nas características do vidrado final.

## 4. Conclusão

O processo de refino é eficiente na produção de fritas cerâmicas. Quando usados adequadamente os agentes de refino produzem vidrados com maior transparência, devido à eliminação dos poros formados por degaseificação de gases saturados nas fritas processadas. As características finais dos vidrados formados por fritas tratadas com agentes de refino são semelhantes ao padrão de vidrado.

Finalmente, o uso de agentes de refino depende da composição do vidrado (fritas). O objetivo é usar um agente de refino que reduza o teor de gás de um determinado sistema vítreo, assim, o agente de refino deve decompor-se em um sistema gasoso que aumenta a remoção de gases saturados no sistema vítreo de interesse.

## Referências

1. DOREMUS, R. H. **Glass science**. 2. ed. New York: Wiley, 1994.
2. PEARCE, M. L. Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in soda-silica melts. **Journal American of Ceramic Society**, v. 47, 1964, p. 342-347.
3. KROGER, C.; LUMMERZHEIM, D. **Glastechnische berichte**. v. 38, 1965, p. 229-232.
4. STRAND, Z. Óculos. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 12, 1971, p. 152.
5. PRESTON, E.; TURNER, W. E. S. The glass industry of Norway and Sweden. **Society of Glass Technology**, v. 18, p. 169, 1934.
6. FINCHAM, C. J. B.; RICHARDSON, F.D. The behavior of sulfur in silicate and aluminate melts. **Proceedings Royal Society**, v. A223 (1954) 40-62.
7. TURKDOGAN, E. T.; PEARCE, M. L. Kinetics of Sulfur. Reaction in Oxide Melts-Gas System. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 227, p. 940-949, 1963.
8. DOUGLAS, R. W.; ISARD, J. O. The effect of accounting and performance indicators on public accountants' perceptions of organizational decline. **Journal Society Technology Glass**, v. 33, p. 289, 1949.
9. GREENE, C. H.; GAFFNEY, R. F. Apparatus for measuring the rate of absorption of a bubble in glass. **Journal American Ceramic Society**, v. 42, n. 6, p. 271-275, 1959.
10. GREENE, C. H.; KITANO, J. Rate of solution of oxygen bubbles in commercial glasses. **Glastechnische berichte**, v. 32K, p. 44-48, 1959.
11. GREENE, C. H.; LEE JR., H. A. Effect of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaNO<sub>3</sub> on the Solution of O<sub>2</sub> in Soda-Lime Glass. **Journal American Ceramic Society**, v. 48, n. 10, p. 528-533, 1965.
12. SLAVYANSKII, V. T. **Gases em vidro**. Moscou, 1957.
13. CABO, M.; HARRON, M. A. **Glass Technology**, v. 11, p. 48, 1970.
14. LYLE, A. K. In: **IV Travaux du Int Congres Du Verre**. Paris: Chaix Imprimerie, 1957. p. 93.
15. GREENE, C. H.; PLATTS, D. R. Behavior of bubbles of oxygen and sulfur dioxide in soda-lime glass. **Journal American Ceramic Society**, v. 52, n. 2, p. 106-109, 1969.
16. HARDING, F. L.; RYDER, R. J. Effects of silicon nitride addition to a container glassbatch. **Glass Technology**, v. 11, p. 54-58, 1970.