

# Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos

**E. Sánches**

*Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC), Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE), Universidad Jaume I, Castellón, Espanha*

**Resumo:** O presente trabalho apresenta uma descrição geral das matérias-primas que se empregam tanto para a fabricação de fritas como para a elaboração de vidrados cerâmicos. Faz-se uma série de considerações sobre as necessidades de matérias-primas que o subsector de fritas e esmaltes cerâmicos podem ter para o futuro próximo.

**Palavras-chave:** fritas, esmaltes, matérias-primas

## Introdução

As fritas cerâmicas são materiais de natureza vítrea preparadas por fusão, em temperaturas elevadas (em torno de 1500 °C), a partir de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina. Estas, durante o processo de fabricação, formam uma massa fundida que, ao final do processo, são resfriadas instantaneamente em ar ou água, originando a frita propriamente dita.

Os vidrados são camadas finas de material (de 200 a 300 M µm de espessura) que recobrem a superfície de uma peça cerâmica, denominada suporte. Sua natureza pode ser exclusivamente vítrea, constituída por uma ou várias fases imiscíveis, ou vitrocristalina, contendo uma matriz vítrea que ocupa cerca de 80 a 90% da camada e uma ou várias fases cristalinas.

O vidrado, além de impermeabilizar o suporte cerâmico, deve possuir características técnicas e estéticas que sejam adequadas ao uso ao qual se destina o produto.

Os vidrados preparados exclusivamente a partir de fritas são utilizados fundamentalmente em peças cerâmicas na qual a componente estética é mais importante que a componente técnica, como no caso de azulejos e objetos decorativos.

Os vidrados obtidos a partir de fritas e outras matérias-primas, ou sem as fritas, são utilizados para pisos, onde são necessárias características técnicas mais exigentes (elevada resistência ao desgaste mecânico e ao ataque químico), mas também características estéticas para se obter um produto adequado ao uso.

A decoração dos revestimentos cerâmicos geralmente são realizadas sobre a base do vidrado para a qual se emprega fundamentalmente a técnica serigráfica. Para o

caso de pisos cerâmicos, além da decoração serigráfica também se empregam diferentes sistemas de aplicação a seco, que melhoram ainda mais o acabamento superficial, conferindo uma rugosidade adequada para assegurar uma alta resistência ao deslizamento.

Além da camada de esmalte, é habitual aplicar entre o suporte cerâmico e a dita camada, uma outra camada denominada engobe. Esta camada apresenta, em termos gerais, características intermediárias entre o suporte e o esmalte, tendo como principais funções:

- Formar uma camada impermeável que evite problemas devido a porosidade do suporte (manchas de umidade, etc.).
- Favorecer um acoplamento adequado entre esmalte-suporte, evitando-se assim problemas de curvaturas indesejadas, gretamento e descolamento.
- Obter um substrato branco e opaco que permita um desenvolvimento ótimo dos esmaltes que são aplicados sobre ele.

Existem diferentes critérios para se formular um engobe, ainda que geralmente são constituídos por fritas (20 a 40% em peso) e uma série de matérias-primas que conferem ao engobe as características que este necessita: plasticidade, opacidade, expansão térmica etc. Modificando-se adequadamente as quantidades destes componentes pode-se obter engobes para os diversos tipos de revestimentos cerâmicos e variar as propriedades acima mencionadas. Dado que as matérias-primas utilizadas para formular os engobes são as mesmas para formular os esmaltes, o tratamento que será utilizado nos itens a seguir será comum a esmaltes e engobes, assinalando quando for necessário as diferenças correspondentes.

O subsetor de fritas e esmaltes fornecem os materiais necessários para a fabricação de revestimentos vidrados de revestimentos cerâmicos. Por este motivo sua localização é praticamente coincidente com as empresas de revestimentos cerâmicos, as quais concentram mais de 80% da produção do setor na província de Castellón. Por isso, vinte e um dos vinte e três produtores de fritas e esmaltes estão localizados na Comunidade Valenciana, principalmente na província de Castellón. As três principais empresas que operam na Espanha são **Ferro Enamel Española S.A., Esmalglass S.A. e Torrecid S.A.**, as duas últimas empresas totalmente de capital espanhol.

Por outro lado, devemos recordar que a Espanha é o segundo produtor mundial de revestimentos cerâmicos com uma produção superior a 450 milhões de metros quadrados em 1996, e um faturamento de 320.000 Mpta.

Por este motivo, o subsetor de fritas e esmaltes cerâmicos desempenha um papel igualmente relevante na economia da comunidade Valenciana e Espanhola, como demonstram as cifras do ano passado: mais de 600.000 t produzidas e uma faturamento superior a 80.000 Mpta.

Como visto anteriormente, verifica-se a importância que as matérias-primas têm sobre o processo de fabricação de revestimentos cerâmicos. As matérias-primas são transformadas para dar lugar as fritas. Estas últimas, 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.

Neste trabalho pretende-se fazer uma descrição geral das matérias-primas que se empregam tanto para a fabricação de fritas como para a elaboração de vidrados cerâmicos, muitas das quais são comuns. Nesta revisão, são feitas uma série de considerações sobre as necessidades de matérias-primas que o subsetor de fritas e esmaltes cerâmicos podem ter para o futuro próximo, tendo em conta da grande importância que este setor tem sobre a economia da comunidade Valenciana e por extensão sobre o território nacional.

## **Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas**

### *O processo de fabricação*

A razão fundamental para a utilização de fritas é converter os componentes solúveis em água, presentes nas matérias-primas que serão utilizadas para obter os revestimentos cerâmicos, em um vidro insolúvel mediante a fusão com outros componentes. As razões mais importantes são as seguintes:

i A homogeneidade de composição, pois as matérias-primas que são transformadas em fritas fundem e maturam em temperaturas e/ou tempos de queima mais baixos que as matérias-primas que não foram submetidas a este pro-

cesso, conferindo uma textura superficial mais lisa e brilhante ao vidro.

ii A utilização de matérias-primas fritadas reduz a temperatura e/ou tempo de queima dos vidrados, pois possibilita o emprego de composições com quantidades de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais altos. Isto permite obter vidrados com propriedades mecânicas e químicas superiores.

iii Reduz a tendência a sedimentação e/ou segregação que apresentam as suspensões de matérias-primas utilizadas para obter vidrados, as quais contêm materiais de tamanhos de partículas e densidades muito diferentes.

A pesagem e a mistura das matérias-primas e a posterior fusão da mistura, inicialmente em fornos de radiação e mais tarde em fornos rotativos, são operações que tradicionalmente se realizam de forma descontínua.

A incorporação de fornos contínuos de carros é o primeiro passo para alcançar um processo de fabricação de fritas contínuo e automatizado como o que se utiliza atualmente (Fig. 1)

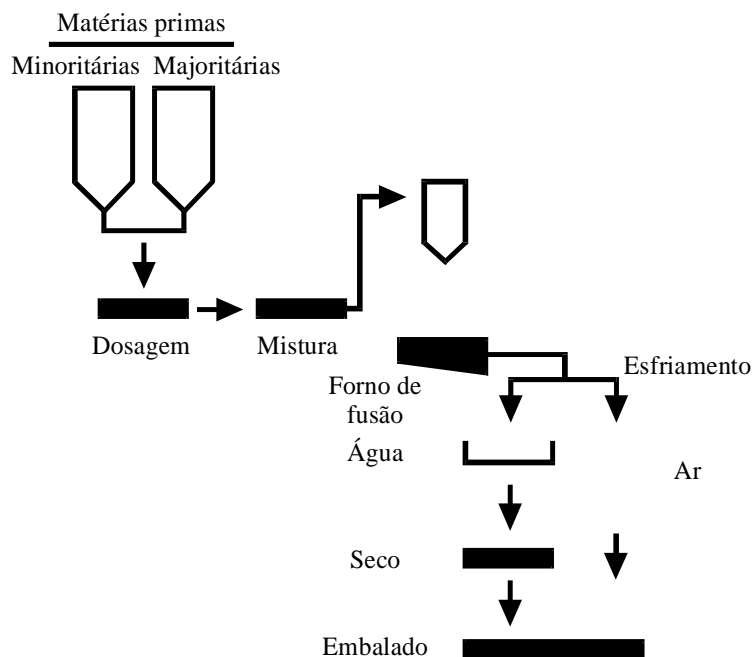
As matérias-primas, no estado de pó, são pesadas gravimetricamente e transportadas por arraste pneumático até um misturador, que permite conseguir em poucos minutos uma mistura homogênea dos componentes. O material resultante é armazenado em um silo de alimentação e é introduzido com uma velocidade constante (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 zircônia). 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.

### *Características das matérias-primas para a fabricação de uma frita*

Para a fabricação de fritas cerâmicas utilizam-se matérias-primas muito diferentes, tanto no que se refere à composição como às características físicas e mineralógicas. Os critérios mais importantes que são empregados para selecionar as matérias-primas que entrarão na composição da frita são:

*Critérios baseados na disponibilidade da matéria-prima:*

- Custo global da formulação.
- Homogeneidade e continuidade na qualidade e na alimentação.



**Figura 1.** Diagrama do processo de fabricação de fritas.

*Critérios baseados nas características das matérias-primas:*

- Composição química e mineralógica.
- Distribuição de tamanho de partículas.
- Fluidez - coesividade.

#### Disponibilidade de matérias-primas

O custo das matérias-primas que se utilizam para a elaboração das fritas não deve ser elevado para que o produto seja competitivo. Além do mais, é imprescindível uma homogeneidade e continuidade na qualidade e na alimentação das matérias-primas.

#### Características das matérias-primas

As características físico-químicas e mineralógicas das matérias-primas determinam o comportamento da mistura durante a fusão e a qualidade da frita obtida.

#### Composição química e mineralógica

Deixando de lado o aspecto de disponibilidade, qualquer matéria-prima portadora de um determinado óxido (ou óxidos) componente da frita deve ser válida para seu emprego no processo de fabricação.

Os requisitos que deve cumprir cada matéria-prima, desde o ponto de vista de sua composição, são a constância na composição química e uma quantidade mínima de impurezas, as quais deterioram a qualidade da frita obtida (compostos de ferro e outros óxidos corantes).

Como pode se observar, não foi feita referência às impurezas de caráter contaminante que por sua baixa con-

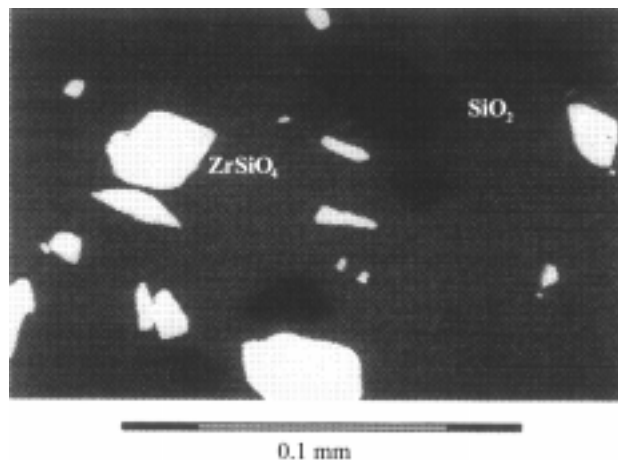
centração não afetam as características da frita, mas podem ser nocivas ao meio ambiente. Na atualidade, os aspectos meio-ambientais apenas são levados em conta na hora de escolher uma ou outra matéria-prima para seu emprego nas fabricações de fritas e esmaltes cerâmicos, embora seja certo que a situação esteja mudando e ainda mudará muito mais rapidamente nos próximos anos.

#### Distribuição de tamanho de partículas (DTP)

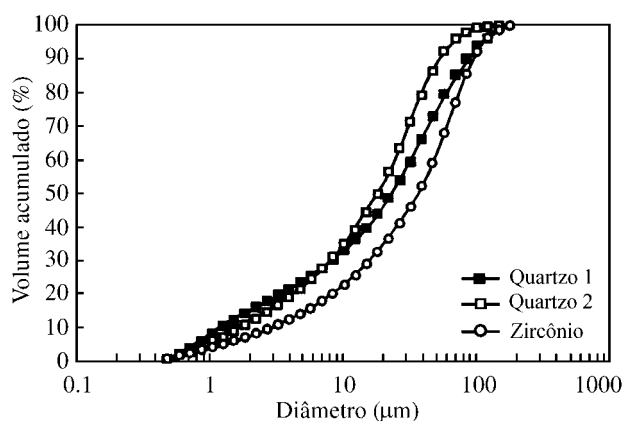
A velocidade de fusão da mistura vítrea no forno do processo depende de cada material, do seu tamanho de partícula. Por este motivo, a matéria-prima deve apresentar uma DTP tal que as partículas de maior tamanho possam fundir e incorporar-se à massa fundida durante o tempo de permanência no interior do forno industrial. Se este tempo é insuficiente, ou se o tamanho de partícula da matéria-prima é demasiadamente grande, podem proporcionar defeitos como infundidos (Fig. 2), os quais deterioram a qualidade do vidro resultante, sobretudo quando este é obtido a partir de granulados de fritas (granilhas). Na figura é detalhada a DTP de amostras de quartzo e zircônio empregadas habitualmente como matérias-primas para fritas.

#### Fluidez - coesividade

Como dito anteriormente, a matéria-prima deve apresentar tamanho de partícula suficientemente pequeno para que se produza sua incorporação à massa fundida durante o ciclo de fusão industrial. Ao reduzir o tamanho de partícula do sólido, a fricção interpartícula aumenta, dando



**Figura 2.** Infundidos de  $ZrSiO_4$  e  $SiO_2$  em uma frita “Branca de zircônia” de monoqueima.



**Figura 3.** Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas (quartzo e zircônia) empregadas em uma frita.

lugar a um pó de baixa fluidez, determinando-se comumente coesivo. A coesividade de um pó dificulta as operações de mistura, transporte, pesagem e incorporação ou dispersão de um sólido em um líquido. Portanto, na hora de selecionar uma matéria-prima para a fabricação, sua distribuição de tamanho de partículas deve ser tal que as etapas prévias à fusão e a própria fusão do material transcorra da forma mais adequada.

Na Tabela 1 detalham-se os valores do fator de fluxo de algumas matérias-primas empregadas na fabricação de fritas. Como pode-se ver, a maioria destes materiais, devido

**Tabela 1.** Valores do fator de fluxo (FF) de diferentes matérias-primas para fritas.

Material	Alumina	Quartzo	Zircônia	$CaCO_3$	ZnO
FF*	> 10	2,9	2,0	2,8	< 2,0

\*FF > 10 Fluxo livre  
 4 < FF < 10 Flui com facilidade  
 2 < FF < 4 Pó coesivo  
 FF < 2 Pó muito coesivo

ao seu pequeno tamanho de partículas, caracterizam-se por sua baixa fluidez (baixo valor de fator de fluxo). Dentre estas matérias-primas destaca-se por sua elevada coesividade o ZnO, a qual deve-se não somente ao tamanho de partículas, mas também à fricção interpartícula de natureza eletrostática própria deste óxido.

### Matérias-primas portadoras de diferentes componentes da frita

Na Tabela 2 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.

## Matérias-Primas para a Fabricação de Esmaltes e Engobes Cerâmicos

### O processo de obtenção de placas cerâmica vidradas

A Fig. 4 mostra esquematicamente o processo de fabricação de pisos e azulejos vidrados, a fim de se ilustrar as etapas do mesmo que serão discutidas na seqüência.

i 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 acrescentada pode ser o caulim em porcentagens próximas a 5%) e outros aditivos (ligantes, defloculantes etc), 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 40 μm. 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).

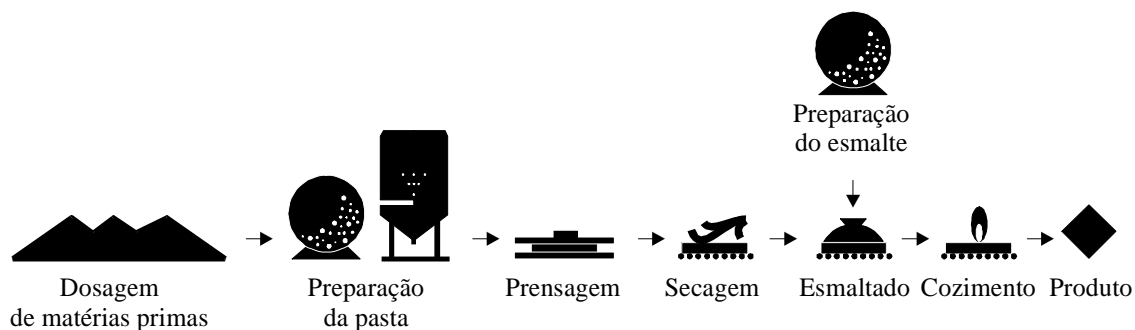
ii Queima do recobrimento de partículas de frita e outras matérias-primas cristalinas simultaneamente com o suporte cerâmico (monoqueima) ou em uma segunda queima (biqueima)

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.

**Tabela 2.** Matérias-primas mais utilizadas na fabricação de fritas.

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



**Figura 4.** Diagrama do processo de fabricação de pisos e azulejos cerâmicos.

## Matérias-primas empregadas na preparação dos esmaltes

Em geral, pode-se admitir que as matérias-primas empregadas para formular um esmalte cumprem algumas das seguintes funções:

- Regular a fundência.
- Opacificar.
- Matificar.
- Evitar a sedimentação da suspensão aquosa.
- Outras

Algumas das matérias-primas cumprem simultaneamente várias destas funções ou alternadamente umas ou outras, dependendo da proporção em que se encontram relativamente ao resto da composição.

### Matérias-primas reguladoras da fundência

As matérias-primas fundentes mais importantes utilizadas na formulação dos esmaltes são as fritas, que conferem ao vidro a estrutura vítrea básica e cujas propriedades são alteradas pelos componentes restantes. As fritas, assim como as matérias-primas necessárias para sua preparação já foram discutidas no item anterior.

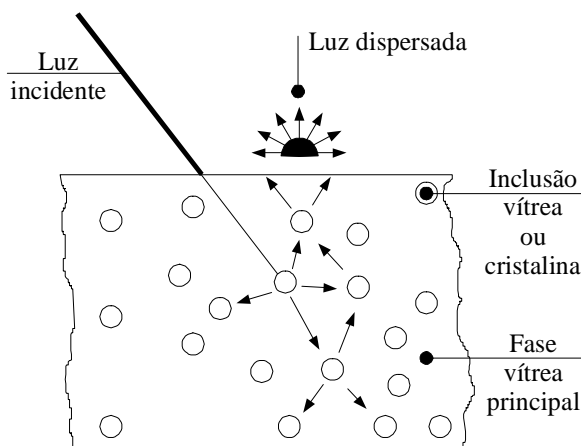
O outro grupo de matérias-primas que confere fundência aos vidrados são os feldspatos. Os mais utilizados são os sódio-potássicos, com relações sódio/potássio variáveis que modificam seu grau de fundência. Estes produtos acrescentam ao vidro  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , além de outros óxidos em menores proporção que podem existir como impurezas ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Dentro deste grupo devem também ser considerados os chamados feldspatóides, sendo o mais comum destes a nefelina, que é freqüentemente utilizada como fundente na formulação de esmaltes.

Por outro lado, existem outras matérias-primas que são introduzidas com outras finalidades que também alteram a fundência do esmalte. Este é o caso do quartzo e sobretudo da alumina, materiais que são introduzidos normalmente para alterar o coeficiente de dilatação e para obter efeitos mate, respectivamente, e que por sua vez, dado seu caráter refratário, diminuem a fundência do esmalte.

### Matérias-primas opacificantes

A opacificação em um vidro é produzida como uma conseqüência da difusão, reflexão e refração da luz incidente ao chocar-se com micro-heterogeneidades dispersas na fase vítrea, que podem ser partículas, gotas de natureza vítrea ou bolhas. A Fig. 5 mostra de forma esquemática o fenômeno descrito.

Assim, para se obter vidrados opacos, interessa conseguir uma microestrutura em que se tenham partículas dispersas no interior da fase vítrea e que cumpram as características descritas. Para isso, pode-se utilizar produtos que promovam uma devitrificação produzindo fases



**Figura 5.** Esquema do fenômeno de opacificação em vidrados cerâmicos.

cristalinas de propriedades adequadas, ou produtos insolúveis ou parcialmente solúveis na fase vítrea do esmalte que, por este motivo, permaneçam no estado cristalino no vidro final, resultando sua opacificação.

Atualmente, o opacificante mais utilizado é o silicato de zircônia ou zircão, que substituiu completamente ao óxido de estanho devido, entre outros motivos, ao seu menor preço; embora o aspecto final do vidro não seja o mesmo utilizando um ou outro óxido. O zircão é também um mineral refratário que se dissolve pouco na fase vítrea e devitrifica com facilidade durante o resfriamento, resultando em um tamanho de partícula inferior àquele de partida, o que aumenta seu rendimento.

Finalmente, o óxido de titânio é um opacificante que, apesar de normalmente utilizado para esmaltes sobre suportes metálicos, não é tão empregado para esmaltes cerâmicos devido à tonalidade amarelada que confere ao vidro.

### Matérias-primas matificantes

O efeito mate produzido na superfície de alguns vidrados cerâmicos tem sua origem na rugosidade desta superfície, não observada a olho nu, mas suficiente para promover múltiplas reflexões da luz incidente e, com isso, perda de brilho. Em outras palavras, toda superfície mate é rugosa em maior ou menor medida, sendo tanto mais mate quanto maior sua rugosidade e vice-versa.

Nos esmaltes aplicados por via úmida, a rugosidade final do vidro, e portanto o seu grau de matificação, pode ser obtida basicamente por dois mecanismos:

- Fusão ou dissolução incompleta de algumas das matérias-primas durante a queima do esmalte.
- Devitrificação de algumas espécies cristalinas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima do esmalte.

A matéria-prima normalmente utilizada para matificar, por não ser solúvel na fase vítrea, é a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Este

é um material muito refratário que dissolve-se apenas durante a queima do esmalte, estando portanto diretamente relacionado o grau de matificação do vidro final com o tamanho de partícula da alumina utilizada como matéria-prima, de tal forma que quanto menor seja este, mais brilhante será o vidro, e vice-versa. Além disso, a alumina é um material muito duro e difícil de ser atacado quimicamente, que ao ficar distribuído na superfície do vidro confere a este elevadas contribuições práticas, incrementando notavelmente sua dureza, resistência à abrasão, resistência química etc., qualidades todas desejadas para um piso.

A matificação produzida por devitrificação é normalmente consequência da presença de fases cristalinas cálcicas: wolastonita ( $\text{CaO SiO}_2$ ), anortita ( $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e gelenita ( $2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) e de zinco: ( $2\text{ZnO SiO}_2$ ). Todas elas conferem opacificação ao vidro, por se tratar de fases cristalinas dispersas no interior de uma fase vítrea.

A matéria-prima normalmente empregada para introduzir CaO é o carbonato de cálcio.

Alternativamente ao carbonato de cálcio, podem ser utilizadas wolastonita e dolomita ( $\text{CaCO}_3 \text{ MgCO}_3$ ).

No que se refere aos vidros matificados pela presença de wilemita, utiliza-se como matéria-prima cristalina adicionada o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), o qual se dissolve na fase vítrea durante a queima do vidro e devitrifica durante o esfriamento como wilemita.

**Matérias-primas reguladoras das características reológicas da suspensão**

Para a correta aplicação dos esmaltes é necessário que as suspensões aquosas em que estes são preparados apresentem características reológicas adequadas e constantes com o tempo. Desta forma, deve-se assegurar que não sejam produzidos defeitos durante a etapa de aplicação, os quais poderiam se apresentar no produto final, assim como a obtenção de uma camada crua de esmalte com velocidade se secagem, porosidade etc adaptadas ao produto e ao processo de fabricação. Para se conseguir estes objetivos são empregados uma série de aditivos de natureza orgânica e inorgânica (carboximetilcelulose, defloculantes etc) e algumas matérias-primas, as quais serão consideradas a seguir.

O caulim é utilizado com a finalidade de evitar a sedimentação das partículas suspensas na água da barbotina. Este efeito se produz como uma consequência do pequeno tamanho médio das partículas de caulim e é tão mais importante quanto menor for este tamanho.

Além do caulim são empregadas com a mesma finalidade diferentes tipos de argilas brancas ou bentonitas. As primeiras são raramente utilizadas na formulação de esmaltes, devido à elevada proporção de óxido de ferro que possam apresentar, podendo ocorrer perda da brancura no vidro final. No entanto, são empregadas na formulação

de engobes em quantidades consideráveis como materiais plásticos que, além de reduzir a sedimentação, conferem a suspensão as propriedades reológicas adequadas a sua aplicação, pela reduzida utilização de outros aditivos que produzam este efeito na preparação de engobes. As argilas mais indicadas para serem utilizadas com esta finalidade são aquelas que apresentam uma menor proporção de óxido de ferro, menor tamanho médio de partícula e maior facilidade de defloculação, e que também devem ser introduzidas na quantidade mínima possível para se conseguir o efeito desejado.

Finalmente, no que se refere as bentonitas, minerais argilosos muito plásticos e contendo partículas muito finas, estas são utilizadas com a mesma finalidade que o caulim: reduzir a tendência a sedimentação. Deve-se levar em conta, entretanto, que por suas características peculiares as bentonitas modificam acentuadamente as propriedades reológicas das suspensões, aumentando sua pseudoplasticidade e viscosidade, devendo portanto ser utilizadas em pequenas proporções e com cuidado.

**Matérias-primas utilizadas com outras finalidades**

Além das matérias-primas já descritas, existem outras que são utilizadas com diferentes finalidades, não pertencendo a nenhum dos grupos mencionados anteriormente. Talvez a mais importante destas é o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), material muito refratário, pouco solúvel na fase vítrea, e que normalmente seja utilizado como regulador ou modificador do coeficiente de dilatação do vidro.

O efeito buscado é normalmente o primeiro, fato pelo qual utiliza-se quartzo com tamanho de partículas grossas, para evitar sua dissolução.

Existem outras matérias-primas utilizadas na formulação de esmaltes e engobes com finalidades específicas, mas são minoritárias e seu uso muitas vezes está condicionado à busca de efeitos estéticos ou pequenas modificações das propriedades que as outras matérias-primas conferem ao vidro. Dado o caráter geral deste trabalho estas não serão tratadas aqui, ficando este assunto aberto a posteriores publicações. Todavia e a efeito de esclarecimento, na seqüência são citadas algumas delas e suas funções mais relevantes.

- *Matérias-primas de lítio*: carbonato de lítio, petalita ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ), espodumênio ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ). São materiais fundentes que podem provocar a devitrificação de fases cristalinas de baixo coeficiente de dilatação.
- *Carbonato de bário*. Atua como fundente aumentando o brilho do vidro final.
- *Óxido de cério*. Atua como opacificante pela não-dissolução na fase vítrea, devido ao seu elevado índice de refração.

A título de resumo, a Tabela 3 detalha as matérias-primas mais usuais, assim como a função que desempenham na elaboração de esmaltes cerâmicos.

## Tendências Futuras no Consumo de Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos

No início do século as fritas e os esmaltes eram preparados, na Espanha, pelos usuários finais. Nos anos 40 a situação mudou substancialmente. Em 1946 haviam companhias especializadas que fabricavam 35% do total da produção de 3.700 t/ano. Esta tendência aumentou e teve como resultado o nascimento de um poderoso setor industrial que em 1969 produziu mais de 45.000 t de esmaltes, ainda que algumas fábricas de revestimentos porosos produzissem suas próprias fritas e esmaltes. Hoje em dia todas as fritas são fabricadas em empresas especializadas e somente poucas fábricas produzem seus próprios esmaltes utilizando fritas e pigmentos pré-fabricados. A Fig. 6 mostra a enorme evolução experimentada pela produção de fritas e esmaltes cerâmicos, especialmente nos últimos 10 anos. Esta evolução ocorreu condicionada basicamente por duas circunstâncias:

- O crescimento experimentado pela produção de placas de revestimento cerâmico na Espanha no mesmo intervalo de tempo, tal como mostrado na Fig. 7.
- O aumento da exportação, como consequência do crescimento da produção mundial e da excelente

relação qualidade/preço das fritas e esmaltes cerâmicos desenvolvidos na Espanha.

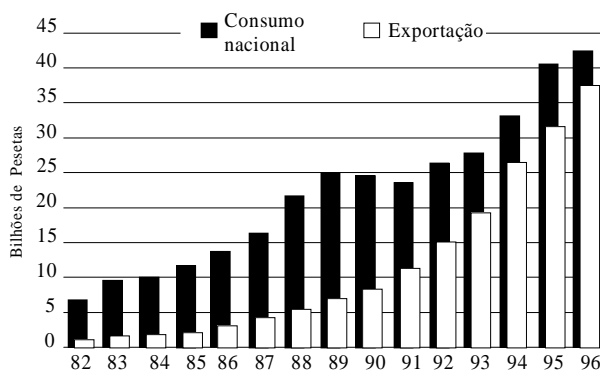
A previsão para os próximos anos é de um crescimento mais moderado no setor nacional, embora o mercado internacional possa experimentar um aumento mais significativo, como consequência da concorrência de países produtores de revestimentos cerâmicos em claro crescimento econômico (China, países do extremo oriente, norte da África etc). Diante desta situação, a palavra chave na próxima década será a competitividade, é assegurar relação qualidade/preço dando especial importância neste aspecto, às fritas, matérias-primas semi-elaboradas, nas quais a repercussão dos custos das matérias-primas de partida é o principal condicionante do custo de fabricação.

Do que foi anteriormente exposto pode-se concluir o panorama que em um futuro próximo deverão enfrentar conjuntamente as empresas fornecedoras de matérias-primas e as fabricantes de fritas e esmaltes cerâmicos. Alguns destes estão descritos a seguir:

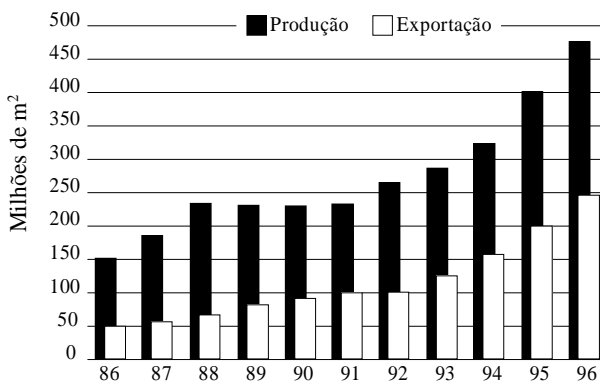
- Melhora da qualidade das matérias-primas (redução do conteúdo de impurezas e do tamanho médio das partículas). Para alcançar estes objetivos será imprescindível um incremento das etapas de beneficiamento ou tratamento da matéria-prima, onde as

**Tabela 3.** Matérias-primas mais usuais e função que desempenham na elaboração de esmaltes cerâmicos.

Função	Matéria-Prima
Regulador de fundência	Feldspatos sódicos Feldspatos potássicos Feldspatos sódico-potássicos Nefelina Quartzo Alumina
Opacificantes	Zircão Anatásio
Matificantes	Alumina Carbonato de cálcio (calcita) Wolastonita Dolomita Óxido de Zinco
Suspensor	Caulim Argila branca ("ball clay") Bentonita
Outras Funções	
Aumento da expansão térmica	Quartzo
Modificador de fundência	Carbonato de lítio Petalita Espodumênio
Fundência - brilho	Carbonato de bário
Opacificante (aditivo)	Óxido de cério



**Figura 6.** Tendência das vendas do setor de fritas, esmaltes e pigmentos cerâmicos (fonte: ANFFECC).



**Figura 7.** Evolução da produção de placas de revestimentos cerâmicos na Espanha.



Fase	Operação	Pv	F	Pb	Met.	NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	B	As	NH <sub>4</sub>	Cl	Org.
	Armazenamento m.p.	■		■	■					■				
Produção de fritas	Moagem m.p.	■		■	■					■				
	Alimentação do forno													
	Fusão		■			■	■		■		■	■	■	
	Armazenamento fritas													
Produção de corantes e esmaltes	Moagem e mistura													
	Calcinação no forno					■			■					
	Moagem dos óxidos													
	Secagem por pulverização													
	Dosagem e confecção													
	Preparação do composto													

**Figura 8.** Contaminações presentes nas diversas emissões dos processos de fabricação de fritas, esmaltes e corantes cerâmicos.

empresas fornecedoras deverão adaptar suas instalações aos novos processos de produção.

- Buscar alternativas para matérias-primas atualmente estratégicas e cujo preço vem praticamente definido por motivos puramente especulativos. É o caso do ZnO e do zircão (ZrSiO<sub>4</sub>), ambas matérias-primas de grande consumo para a indústria de fritas e esmaltes cerâmicos. Neste sentido, o *Instituto de Tecnología Cerámica* está desenvolvendo um projeto subsidiado pelo Governo Autônomo da Comunidade Valenciana em colaboração com a Associação Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes e Corantes Cerâmicos (ANFFECC) para racionalizar o consumo de zircão na fabricação de fritas, engobes e esmaltes cerâmicos, incluindo também a busca de alternativas por um substituto mineral mais econômico.
- Diminuição do impacto sobre o meio ambiente. Para alcançar este objetivo será necessária a adoção das seguintes medidas:

*Medidas primárias ou preventivas:* baseada principalmente na substituição das matérias-primas ou impurezas contaminantes e com um *design* do produto (fritas e esmaltes) que considere o aspecto meio ambiental como um critério de formulação.

*Medidas secundárias ou corretivas:* baseadas na instalação de sistemas de depuração de emissões gasosas e efluentes líquidos, e inertização de resíduos sólidos.

Como exemplo dos desafios em matéria de meio-ambiente que enfrentará o sub-setor de fritas, esmaltes e corantes

cerâmicos, na Figura 8 estão detalhados os contaminantes presentes nas diferentes operações dos processos de fabricação de fritas, esmaltes e corantes cerâmicos.

## Bibliografia

1. Moreno, A. *Estudio de la Formación de Fases Cristalinas en Vidriados Blancos de Circonio: Factores que Influyen sobre su Índice de Blancura*. Castellón: Universitat Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, 1994. Tesis doctoral.
2. Sánchez, E.; Enrique, J.E. "Materias Primas Empleadas en la Elaboración de Fritas Cerámicas". In: *I Jornadas sobre Materias Primas de la Industria Cerámica (2a Parte)*. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, 1996.
3. Moreno, A.; Negre, F. "Materias Primas más Relevantes Utilizadas en la Preparación de Esmaltes y Engobes Cerámicos". In: *I Jornadas sobre Materias Primas de la Industria Cerámica (2ª Parte)*. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, 1996.
4. Negre, F.; Franch, M. "El silicato de circonio en vidriados cerámicos". In: *I Jornadas sobre Materias Primas de la Industria Cerámica (2ª Parte)*. Castellón: Asociación Española de Técnicos Cerámicos, 1996.
5. Taulor, J.R.; Bull, A.C. *Ceramic Glaze Technology*. Oxford: Pergamon Press, 1986.
6. *Tecnología Cerámica*. Vol. 5, "Esmaltes Cerámicos". Valencia: Instituto de Química Técnica, 1985.