

FORMULACIÓN EXPERIMENTAL DE FRITA DE VIDRIO BLANCO

César Raúl Díaz Gonzales. (*)

Abstract

Chemical and physical analyses of a standard white frit glass sample, from Mexico, have been carried out. Its results were taken in to consideration to prepare two experimental formulations of white frit glass using national and imported raw materials. In the first formulation, ulexita (U) was used and in the second one, boric acid (B) was used. Likewise, an importation volume study of frit glass has been carried out and of their originate countries too. The second formulation (B) gave the best results of the chemical and physical analyses made. But, it doesn't satisfy the requirements of an imported sample yet. New formulations are recommended in order to obtain a best quality white frit glass.

Resumen

Se ha realizado el análisis físico y químico de una muestra patrón de Frita de Vidrio blanco, procedente de México, cuyos resultados se han tenido en cuenta para preparar dos formulaciones experimentales de Frita de Vidrio blanco a partir de materias primas nacionales e importadas. En la primera formulación se empleó ulexita (U) y en la segunda ácido bórico (B). Asimismo, se ha realizado un estudio del volumen de importación de Frita de Vidrio, así como de los países de procedencia. La formulación (B) es la que mejores resultados presentó a las pruebas físicas y químicas a que fueron sometidas, pero que no llega aún a satisfacer los requerimientos exigidos para una Frita de Vidrio importada. Se recomienda realizar nuevas formulaciones que permitan obtener una Frita de Vidrio blanco de mejor calidad.

(*) Profesor asociado. Departamento Académico de Ingeniería Metalúrgica-UNMSM.

I.-INTRODUCCION

Las Fritas son vidrios de las composiciones más variadas y que contienen diversos óxidos, que luego de ser fundidos se vuelcan en agua para facilitar su disgregación. Luego, mediante una adecuada molienda se le lleva hasta polvo muy fino y, suspendido en un vehículo adecuado, se aplica sobre la pieza metálica por distintos medios, llevándosele luego a un horno para su cocción.

La Frita de Vidrio es un insumo requerido por aquellas industrias del sector metal-mecánico que orienta su producción a la manufactura de artículos enlozados. La Frita de Vidrio blanco se aplica sobre piezas de fierro fundido, las cuales han sido previamente tratadas, mediante un proceso de limpieza denominado "decapado",

y recubiertas de Frita base de color negro-azulado. Aproximadamente, el 40% del volumen de importación de Frita de vidrio corresponde al blanco.

En el país no se produce Frita de Vidrio, por lo que el presente trabajo de investigación ha tenido como objetivo iniciar los estudios correspondientes a fin de hallar las formulaciones más adecuadas que permitan posteriormente desarrollar nuevas tecnologías para su producción a nivel de planta piloto e industrial, toda vez que nuestro país cuenta con grandes yacimientos de minerales no metálicos que podrían emplearse en la formulación y producción de Frita de Vidrio. Las Fritas de Vidrio se importan de Alemania Occidental, Bélgica-Luxemburgo, México y Chile.

II.-MATERIALES

FV: Muestra patrón de Frita de Vidrio blanco, procedente de México.

U: Ulexita: (nacional)

B: Ácido bórico: (nacional)

A: Sílice: (nacional)

F: Feldespato: (nacional)

S: Carbonato de sodio: (importado)

C: Carbonato de litio: (importado)

R: Rutilo: (importado)

Crisoles de arcilla refractaria de clase sílico-aluminoso, con una temperatura de trabajo de 1650 ° C y de 200 cm³ de capacidad.

12 planchas metálicas de dimensiones 10 cm x 10 cm x 0.1 cm, con aplicación de Frita base (6 planchas para cada una de las formulaciones).

Horno de fusión, termocupla, molino de bolas, juego de tamices, balanza.

Agentes de suspensión de la Frita (arcillas, aluminato de sodio).

Electrolitos: bórax, carbonato de sodio, nitrito de sodio.

Soluciones de ácidos sulfúrico, clorhídrico, cítrico y solución de hidróxido de sodio.

III.-METODOS

3.1 ANÁLISIS QUÍMICO

Se ha recurrido a métodos instrumentales, gravimétricos y de análisis por activación neutrónica, para la muestra patrón de Frita de Vidrio blanco y de las materias primas. Dichos análisis se realizaron en los laboratorios de la UNMSM, Universidad Enrique Guzmán y Valle (Facultad de Ciencias), laboratorio Alfred H. Knight y el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

3.2 ANÁLISIS FÍSICO

Se realizaron en los laboratorios arriba mencionados, utilizándose métodos convencionales. Se efectuó análisis granulométrico en la muestra patrón y en las muestras experimentales y se determinó sus densidades. Además, se realizaron ensayos de impacto mecánico, resistencia a ácidos y álcalis sobre la superficie donde se aplicó la Frita de Vidrio blanco obtenida.

IV.-RESULTADOS

4.1 PRODUCCION

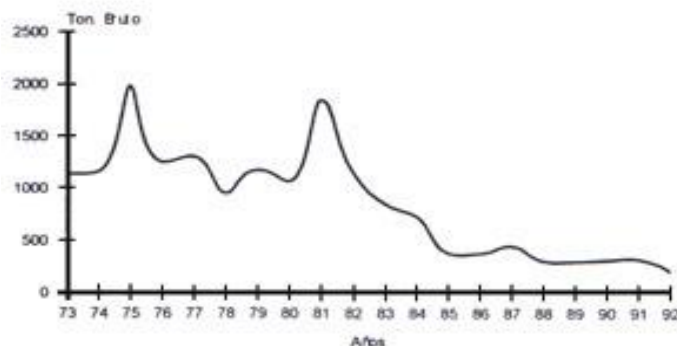


Figura N° 01: PRODUCCION ANUAL DE FRITA DE VIDRIO

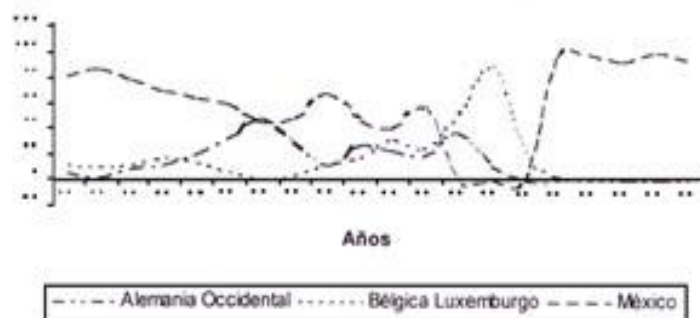


Figura. N° 02: PRINCIPALES PAÍSES EXPORTADORES DE FRITA DE VIDRIO AL PERÚ (en % en volumen de importación según Figura N° 1)

4.2 ANALISIS QUIMICO

TABLA N° 01 Análisis Químico por activación neutrónica realizado en el IPEN.			
FRITA DE VIDRIO BLANCO (FV): Muestra Patrón		MATERIAS PRIMAS (%)	
Ti : 7,10 % Na : 3,64 % K : 2,90 %	TiO : 14,17 % Na ₂ O : 5,70 % K ₂ O : 4,22 % Al ₂ O ₃ : 2,25 %	ULEXITA (U)	Na ₂ O : 4,02 CaO : 5,18 Cl : 1,77
Sr : 345 ppm Fe : 334 ppm Ba : 143 ppm Co : 130 ppm Sb : 21 ppm Ce : 19.16 ppm V : 7 ppm	Mg : 5 ppm Hf : 4.8 ppm Sc : 2.8 ppm Cr : 2.2 ppm Th : 1.75 ppm Sm : 0.83 ppm Lu : 0.08 ppm	RUTILO (R)	TiO ₂ : 94,88 Al ₂ O ₃ : 4,92

TABLA N° 04
 Análisis químico de Frita de Vidrio y Materias Primas realizadas por métodos instrumentales y gravimétricos (en %)

MUESTRA SUSTANCIA	FV	U	B	A	F	S	C
SiO ₂	43,25	6,35		98,96	65,42		
B	5,75						
B ₂ O ₃		42,02	56,30				
Na ₂ O		7,20			4,04	58,14	
K ₂ O					9,12		
Li	0,08						
Li ₂ O							40,44
CaO	0,17	13,60			0,25		
Al ₂ O ₃	2,75				20,62		
Fe ₂ O ₃		0,47		0,05	0,04		

TABLA N° 03
 Análisis químico de materias primas para la formulación experimental (en %)

MUESTRA SUSTANCIA	U	B	R	A	S	F	C
SiO ₂	6,35			98,96		65,42	
TiO ₂			94,88				
B ₂ O ₃	42,02	56,30					
Na ₂ O	4,02				58,14	4,04	
K ₂ O						9,12	
Li ₂ O							40,44
CaO	5,18					0,25	
Al ₂ O ₃			4,92			20,62	
Fe ₂ O ₃	0,47			0,05		0,04	

TABLA N°04 Formulaciones Experimentales (en gramos)		
MATERIAS PRIMAS	FORMULACIÓN	
	U	B
Rutilo	7,47	7,47
Ulexita	22,04	---
Ácido Bórico	---	16,45
Feldespató	23,14	23,14
Sílice	5,14	6,56
Soda	1,77	3,29
Carbonato de Litio	0,21	0,21
Total:	59,77	57,12

- Tiempo de mezclado de materias primas: 30 minutos
- Carga máxima de materias primas en el crisol: 100 g.
- Tiempo y temperatura de calentamiento del crisol sin carga: 60 min-300° C
- Tiempo y temperatura de fusión de las materias primas: 60 min-1280° C
- Tiempo y temperatura de secado de la Frita después de obtenida: 60 min-110° C
- Tiempo de molienda de la Frita obtenida (ambas formulaciones): 35 min.

4.3 ANALISIS GRANOLUMETRICO

MALLA \ FRITA	FV (Patrón) %	FV EXPERIMENTALES	
		U (%)	B (%)
+ 200	00	0	0
+ 325	04	3,71	3,85
+ 400	40	38,50	39,81
- 400	56	57,79	56,34

- Densidad: 2,00 g/ml
- Muestra patrón: (U): 2.15 g/ml
(B): 2.17 g/ml

- Tiempo y temperatura de secado de la Frita después de su aplicación sobre la Frita base: 15 min - 300° C
- Tiempo y temperatura de horneado, "quemado" de la Frita obtenida sobre la Frita base: 15 min - 820° C
- Espesor de la Frita de Vidrio blanca obtenida: 128 - 170 micras
- Aplicación de la Frita de Vidrio.

FORMULACIÓN	CARACTERÍSTICAS
U	<ul style="list-style-type: none"> - Adherencia irregular. - Presenta brillo. - Muy quebradizo. - Baja resistencia a ácidos y álcalis.
B	<ul style="list-style-type: none"> - Regular adherencia sobre la Frita base. - Presenta brillo. - Resistencia moderada a ácidos y álcalis. - Resiste mejor el impacto mecánico (choque)

V.-DISCUSION

Las materias primas presentan diferentes tamaños de partículas por lo que han sido llevados a una molienda previa, en molino de bolas, para obtener un tamaño de partícula que sea lo más fino posible ya que ello es muy importante para su aplicación en la superficie a enlozar. Los resultados de los análisis químicos en algunos casos difieren, ello debido al método de análisis elegido en cada caso.

La adherencia es un factor muy importante en toda Frita y depende de varios factores, entre ellos la composición química de la Frita, la densidad, los coeficientes de dilatación térmica de la Frita base, plancha metálica, entre otros.

Cada una de las operaciones para la obtención de la Frita experimental deben ser cuidadosamente controlados; principalmente el tamaño de partícula de las materias primas debido a que ello tiene importancia para las reacciones piro químicas y fenómenos de sinterización que se llevan a cabo por acción de el calor, así como también el mezclado de materias primas debe ser el más adecuado que permita obtener una homogeneidad, esto asegura una buena fusión y al mismo tiempo se evita la formación de masas eutécticas.

VI.-CONCLUSIONES

1. Se ha alcanzado los objetivos propuestos de iniciar el estudio de Frita de Vidrio blanco, procedente de México, determinando cualitativamente y cuantitativamente su composición química así como el empleo de materias primas nacionales e importadas para formulaciones experimentales que conduzcan a la obtención de Fritas experimentales.
2. Se ha obtenido Frita de Vidrio blanco experimental en base a dos formulaciones; en la primera formulación se utilizó ulexita (U) y en la segunda ácido bórico (B).
3. La segunda formulación, (B), es la que mejor resultados presentó a las pruebas físicas y químicas; pero, no llegan a satisfacer completamente los requerimientos exigidos para una Frita de Vidrio blanco importada.
4. La presente investigación abre la posibilidad de realizar nuevas formulaciones a fin de hallar la formulación más adecuada.

VII.-REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Activation Analysis. A Technical Report Published by the International Atomic Energy Agency, Viena, 1971.
2. Analytical Chemistry; Vol. 49, 56, 57 y 58.
3. Andrew I. Andrew. Porcelain Enamels, the preparation, application and properties of Enamels, The Garrard Press Publisher, Champaign, 2da. edition, Illinois, 1961.
4. Bryant, E. Porcelain Enameling Operations, Published by Enamelist Publishing Company, Ohio, USA, 1964.
5. Ceramic Bulletin.
 - Eppler, Richard A. Resistance of Porcelain Enamels to Attack by Aqueous Media: II Equations to Predict Enamel Durability, Págs. 1068-1070. USA, 1977 (Banco de Datos del ITINTEC; BD-7737).
 - Wooldridge F. y Morley W.G. The Standardization of frits, (Banco de datos del ITINTEC; BD-13842).
6. Ferro Corporation. Porcelain Enameling Today and Tomorrow. Ohio, USA, 1980.

7. Kirk, E. & Othmer, D. Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo IV: Cerámica Blanca, Págs. 223 al 226; Tomo VII: Esmaltes de porcelanas o vítreos, Págs. 24 al 54; Editorial Unión Tipo-gráfica Editorial Hispano Americana, México, 1962.
8. Ministerio de Economía y Finanzas. Oficina de Informática y Estadística (OFINE). Anuario de Importación, 1973-1993.
9. Parker, Deán H. Enciclopedia de la Química Industrial, Tomo VII: Tecnología de los recubrimientos de superficies, Ediciones Urmo, Bilbao, España, 1970. (Caps. 5, 29 y 30).
10. Tooley, Ray V. Handbook of Glass Manufacture, Published by Books for Industry Inc. Vol. I, New York, 1974.
11. Travesi, A. Análisis por Activación Neutrónica. Publicaciones Científicas de la Junta de Energía Atómica. Madrid, 1975.
12. Vittel, C. Cerámica y Pastas Vidriadas. Ed. Paraninfo S.A., Madrid, 1978.
13. ASTM (Normas Internacionales).
14. DIN (Normas Técnicas Alemanas).
15. INDIAN STANDAR, July 1969, Methods of Test, for Vitreous Enamelware.
16. INTERNATIONAL STANDAR ISO

ANEXOS

ANEXO 1: TABLA N° 5			
VOLUMEN DE IMPORTACIÓN DE FRITA DE VIDRIO			
AÑO	CANTIDAD (Ton. Bruto)	FOB (Miles \$)	CIF (Miles \$)
1973	1,135.47	----	----
1974	1,156.00	----	----
1975	1,977.20	1,106.44	----
1976	1,246.91	742.34	----
1977	1,301.02	846.02	----
1978	950.02	720.02	----
1979	1,172.20	1,093.85	----
1980	1,062.36	959.35	1,112.37
1981	1,843.10	1,594.31	1,842.43
1982	1,151.00	904.48	1,068.84
1983	846.00	668.07	820.99
1984	722.43	588.40	713.68
1985	376.94	283.43	356.57
1986	373.57	406.66	478.53
1987	442.82	513.08	586.30
1988	303.20	413.99	456.25
1989	296.03	379.30	415.96
1990	309.63	445.83	489.10
1991	318.74	465.80	513.57
1992	201.88	----	----

Fuente: MEF. Oficina de Informática y Estadística - (OFINE)

ANEXO II					
TABLA N° 06					
PRINCIPALES PAÍSES EXPORTADORES DE FRITA DE VIDRIO AL PERÚ					
(en % del volumen anual de importación según Tabla N° 05)					
AÑO	ALEMANIA OCCIDENTAL	BELGICA LUXEMBURGO	CHILE	OTROS MÉXICO	PAÍSES
1973	6.57	11.40	----	81.47	0.56
1974	0.99	11.03	----	86.09	1.89
1975	8.72	11.16	----	78.50	1.62
1976	12.16	17.40	----	69.70	0.74
1977	20.14	13.40	----	63.01	3.35
1978	32.15	6.14	1.52	60.07	0.12
1979	48.15	0.54	6.80	44.35	0.16
1980	29.76	2.89	19.62	47.66	0.06
1981	11.50	12.39	2.79	68.72	4.60
1982	27.98	17.17	8.69	46.07	0.09
1983	23.60	31.35	2.93	40.89	1.22
1984	18.97	25.39	5.60	46.43	3.61
1985	37.46	51.48	4.36	----	6.70
1986	11.48	88.24	----	----	0.28
1987	0.33	21.23	4.08	----	74.36
1988	0.34	2.89	----	96.74	0.03
1989	1.79	----	----	97.66	0.55
1990	0.52	----	----	92.91	6.57
1991	0.42	0.07	----	99.16	0.35
1992	1.03	----	----	93.80	5.17

Fuente: MEF. Oficina de Informática y Estadística - (OFINE)