

## Redução das Perdas Causadas Pelos “Pingos de Fornos” na Fabricação de Revestimentos Cerâmicos

**Carolina Del Roveri, Camila N. Lange,  
Fábio G. Melchades e Anselmo O. Boschi**

*Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)*

*Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)*

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos (LaRC)*

*Rod. Washington Luiz, Km 235, 13565-905 São Carlos – SP*

*e-mail: daob@power.ufscar.br*

**Resumo:** Este trabalho tem por objetivo identificar as causas e propor alternativas para a redução das perdas causadas pelo defeito conhecido como “pingo de forno”, responsável por um elevado índice de desclassificação de peças na fabricação de revestimentos cerâmicos. Foram coletadas amostras industriais dos defeitos e realizadas análises químicas para identificação da origem dos defeitos. Diferentes esmaltes foram comparados com relação à tendência de volatilização e conseqüente formação dos defeitos mencionados. Os resultados obtidos indicaram que o problema pode ser resolvido através da alteração do tipo de esmalte utilizado, ou minimizado através da adoção de alguns procedimentos direcionados ao processo de fabricação.

**Palavras-chaves:** *esmaltes, volatilização, defeitos*

### Introdução

Na fabricação de revestimentos cerâmicos por via seca, inicialmente se generalizou o uso dos esmaltes alcalinos<sup>1</sup>, para a obtenção de superfícies lisas e brilhantes. Nos produtos fabricados com este tipo de esmalte, é comum a obtenção de peças contendo um tipo específico de defeito denominado “pingo de forno”. Trata-se de um material vitrificado transparente de coloração levemente amarelada que permanece aderido sobre a superfície esmaltada do revestimento cerâmico na forma aproximada de círculos, cujo diâmetro varia entre 10 e 50 mm, conforme ilustrado na Figura 1.

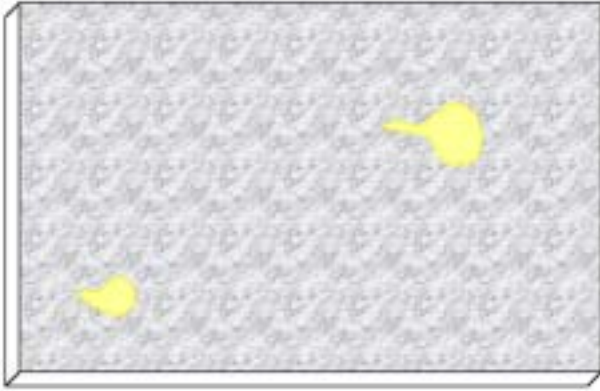
O defeito ocorre aleatoriamente ao longo da produção, atingindo peças posicionadas em todas as fileiras do forno e chega a atingir de 3 a 8% das peças produzidas. Dada a magnitude das dimensões do defeito e a descaracterização que provoca no produto, as peças contendo “pingos de forno” geralmente são desclassificadas, sendo comercializadas posteriormente na classe de menor valor, trazendo prejuízos consideráveis para a empresa.

Industrialmente associa-se o defeito à volatilização<sup>2</sup> e posterior condensação de chumbo, largamente empregado nas composições dos esmaltes do passado. No entanto, nenhuma análise mais precisa foi realizada para confirmar esta hipótese.

Pela própria morfologia do defeito já é possível notar que o mesmo ocorre em função da queda de gotas de um líquido viscoso sobre a superfície das peças em movimento no interior do forno. Neste sentido, para a análise do defeito é fundamental compreender os fenômenos envolvidos na volatilização dos esmaltes e na condensação do material volatilizado.

### A Volatilização dos Esmaltes

Durante a queima, na etapa de aquecimento, existe uma temperatura em que o esmalte se funde ou simplesmente amolece sobre as peças. A partir deste ponto, o mesmo começa a se comportar como um líquido de alta viscosidade e o aquecimento prolongado pode promover a evaporação seletiva dos constituintes do esmalte.



**Figura 1.** Representação esquemática do defeito “pingo de forno”.

Todo líquido evapora, em maior ou menor quantidade, a menos que a atmosfera à sua volta esteja saturada com o vapor do próprio líquido. A velocidade com que a evaporação ocorre dependerá<sup>2,3</sup>:

- da temperatura no interior do forno;
- do tempo de permanência em uma dada temperatura (ciclo de queima);
- da pressão de vapor de cada constituinte do esmalte;
- da atmosfera do forno e da turbulência dos gases em seu interior;
- da área disponível para evaporação na superfície da peça.

Assim, para uma dada condição de fabricação existem óxidos que apresentam maior ou menor tendência à volatilização, de tal maneira que a composição do esmalte passa a exercer influência considerável sobre esta característica.

Dentre os óxidos mais voláteis<sup>4</sup> podemos destacar:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ . Por outro lado, a redução da volatilidade de um esmalte pode ser obtida através da adição de óxidos de baixa volatilidade:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{BaO}$ .

Analisando-se os óxidos que apresentam alta volatilização, vemos que  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  não são elementos comumente presentes na composição dos esmaltes atuais em proporções consideráveis. Por outro lado,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbO}$  (em menor proporção) são óxidos que encontram ampla utilização nos esmaltes empregados atualmente para a fabricação de revestimentos cerâmicos.

Além disso, para uma dada composição de esmalte, as características do processo de fabricação podem determinar sua evaporação. Quanto maior for a temperatura de queima e o ciclo de queima, maior a tendência à volatilização apresentada pelos esmaltes. A volatilização também é incrementada quando a circulação de gases no interior do forno é intensa e quando são fabricadas peças de maiores formatos, pois a superfície disponível para a

evaporação do esmalte torna-se maior.

Em alguns casos extremos, a volatilização seletiva de alguns constituintes do esmalte altera de maneira marcante a composição do esmalte que permanece recobrendo as peças, podendo afetar algumas de suas características relevantes, como o brilho e a fusibilidade<sup>2</sup>.

## A Condensação dos Esmaltes

Os gases produzidos pela volatilização do esmalte são arrastados pelos gases que circulam no interior do forno e parte deles sai pela chaminé. Devido à temperatura elevada no interior do forno, os gases têm a tendência natural de se moverem na direção do teto do forno. O teto, por sua vez, está a uma temperatura mais baixa do que a região de queima, na qual os gases foram produzidos. Assim sendo, parte dos gases condensa (passa do estado gasoso para o líquido) no teto do forno, acumulando uma certa quantidade do produto volatilizado em sua superfície.

Inicialmente a espessura do filme de material volatilizado no teto do forno é tão fina que a sua adesão à superfície do teto é mais forte do que a força da gravidade e o mesmo permanece aderido. Entretanto, a espessura da camada acumulada vai aumentando com o tempo e com isso a parte inferior do filme vai ficando cada vez mais distante do teto. A partir de uma certa espessura, a força da gravidade atuando sobre a parte inferior do filme supera a força de aderência que existe nesta região do filme e o mesmo começa a escorrer e formar gotas que caem sobre as peças.

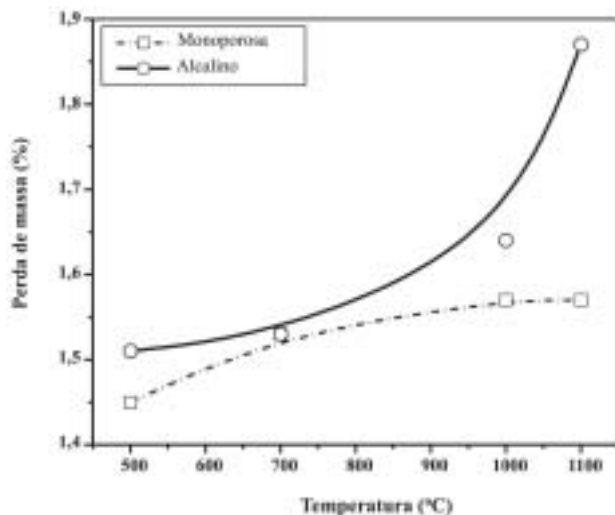
## A Volatilização dos Esmaltes Atuais

Pelo acima exposto, é possível dizer que a melhor maneira de atuação para a minimização dos problemas de “pingo de forno” está na composição do esmalte. Na Figura 2 encontra-se representada a variação de massa apresentada por dois esmaltes diferentes conforme se aumenta a temperatura de queima. Nota-se que em temperaturas baixas, a perda de massa dos esmaltes é semelhante, visto que se refere quase exclusivamente à eliminação dos aditivos orgânicos (CMC) e à decomposição dos minerais plásticos (argilas e caulins) que são utilizados nas mesmas proporções nos dois esmaltes. No entanto, acima de  $1000^\circ\text{C}$  a perda de massa do esmalte alcalino começa a aumentar a uma velocidade muito maior que a do esmalte de monoporosa. Este resultado se deve à diferença de composição dos esmaltes, sobretudo na presença marcante de elementos de alta volatilidade no esmalte alcalino ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), que existem em proporção muito pequena no esmalte de monoporosa<sup>1</sup>.

De fato, analisando-se a composição química dos “pingos de forno” extraídos de peças industriais (Tabela 1) verifica-se que os elementos alcalinos se destacam, sobretudo o  $\text{Na}_2\text{O}$  e o boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), que se apresentam juntamente com sílica e alumina. Os dois últimos estão presentes

**Tabela 1.** Composição química de amostras industriais do defeito “pingo de forno”.

Oxidos	%
SiO <sub>2</sub>	38,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05
TiO <sub>2</sub>	0,17
CaO	0,92
MgO	0,99
Na <sub>2</sub> O	12,13
K <sub>2</sub> O	3,92
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,04
PbO	2,19
BaO	0,26
ZnO	0,20
ZrO <sub>2</sub>	0,37
MnO	0,05
SrO	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14



**Figura 2.** Perda de massa de dois esmaltes diferentes em função da temperatura de queima.

tanto na composição do esmalte como dos refratários do forno e são atacados pelos elementos alcalinos. É interessante observar que o teor de chumbo (PbO) encontrado nos “pingos de forno” analisados é bastante reduzido, mostrando que nos esmaltes atuais, onde a participação de chumbo é cada vez menor<sup>5</sup>, este defeito não pode ser completamente eliminado simplesmente através da retirada dos compostos de chumbo do esmalte, pois o boro e os álcalis isoladamente podem ser responsáveis pela formação dos defeitos.

Por outro lado, elementos como cálcio e zinco (CaO e ZnO), comumente presentes nos esmaltes de monoporosa, não existem em proporções significativas nos “pingos de forno”, visto que são elementos que apresentam baixa volatilidade. Desta forma, estes elementos podem ser uti-

lizados na composição dos esmaltes para minimizar os problemas de “pingo de forno”.

## Método para Avaliação da Volatilidade dos Esmaltes

O método pode ser utilizado para a avaliação de fritas, matérias primas cruas ou mesmo de esmaltes. No caso dos esmaltes ou de matérias primas que apresentam decomposições, é importante distinguir a perda de massa relativa à volatilização, da perda de massa causada por eliminações de vapor de água ou gás carbônico, como é o caso das argilas e caulins presentes nos esmaltes, que perdem hidroxilas entre 500 e 600 °C.

- Secar o material a ser analisado em estufa elétrica por 24 horas. Em caso de esmaltes ou matérias primas que apresentam decomposições, além da secagem prévia, deve-se calcinar a amostra em cadinho de porcelana a 550 °C por 1 hora, utilizando-se um forno tipo mufla de laboratório;
- Pesar de 10 a 20 g do material a ser analisado em balança semi-analítica (com precisão de 0,001 g) e introduzir em um cadinho de porcelana de massa conhecida. Em determinações comparativas, utilizar sempre cadinhos com as mesmas dimensões.
- Colocar o cadinho em um forno tipo mufla à temperatura de 1100 °C, com um patamar de 1 hora nesta temperatura;
- Aguardar o resfriamento do forno e pesar o conjunto cadinho+amostra, descontando posteriormente a massa do cadinho;
- Calcular a volatilização percentual do material analisado, verificando a perda de massa apresentada pelo mesmo em relação à massa inicial de amostra.

## Conclusões

Da análise realizada, comprovou-se que o defeito é causado pela evaporação e posterior condensação dos elementos de alta volatilidade dos esmaltes, tais como os álcalis, o boro e o chumbo. Para a eliminação ou a minimização do problema, pode-se atuar sobre a composição do esmalte utilizado ou realizar alguns ajustes no forno, conforme se descreve a seguir:

### Na composição do esmalte:

- Substituir os esmaltes ricos em elementos de alta volatilidade por outros que apresentem teores reduzidos destes elementos. A substituição dos esmaltes alcalinos por esmaltes de monoporosa pode erradicar o defeito;
- Utilizando-se esmaltes alcalinos, dar preferência àqueles de mais alto ponto de amolecimento, pois estes, em geral, são os esmaltes que apresentam menor volatilidade;
- Nos casos em que algumas matérias primas são

introduzidas nos esmaltes como matérias primas cruas, substituí-las por matérias primas fritadas, visto que a volatilização torna-se menor.

#### *Na Queima:*

- Reduzir a temperatura de queima, desde que as demais propriedades do produto não sejam prejudicadas;
- Reduzir o tempo de permanência das peças na zona de queima, visto que o excesso de tempo e temperatura incrementam a volatilização dos esmaltes;
- Realizar limpezas periódicas da atmosfera do forno, provocando “vazios” de peças no interior do forno, que aumentam a temperatura interna e reduzem a

viscosidade do material condensado no teto do forno, antecipando a queda das gotas.

### **Referências Bibliográficas**

1. AMORÓS, J.L. “*Vidriados para pavimentos y revestimientos cerámicos. Evolución y perspectivas (I)*” Técnica Cerámica, nº206, 570-584, 1992.
2. PARMELEE, C.W. “*Ceramic Glazes*” Third Edition, CBI Publishing Company, USA, 1973.
3. BIFFI, G. “*Defeitos de fabricação das placas cerâmicas*” Faenza Editrice do Brasil, 2000.
4. MATHES, W.E. “*Vidriados Cerámicos*” Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España, 1990.
5. EPPLER, R.A.; EPPLER, D.R. “*Glazes and Glass Coatings*”, The American Ceramic Society, USA, 2000.