



**ANDRÉ FILIPE
SANTOS FERREIRA**

**ANÁLISE DE DEFEITOS EM VIDRADOS DE
PAVIMENTO**



**ANDRÉ FILIPE
SANTOS FERREIRA**

**ANÁLISE DE DEFEITOS EM VIDRADOS DE
PAVIMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Doutor João António Labrincha Batista
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes
Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que me apoiaram durante a elaboração deste trabalho.

Em especial agradeço à Cinca pela oportunidade que me foi dada para realizar o estágio e o meu estudo. Agradeço a todos os colaboradores com quem contactei, em especial à Eng^a. Maria Emília pelo apoio prestado durante a realização do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Marques, pela sua dedicação e orientação deste trabalho, por todo o apoio dado, pelo seu ensinamento e disponibilidade constantes.

Agradeço aos meus familiares e amigos, em especial aos meus pais, irmão e namorada, pelo apoio dado e pelo constante incentivo para continuar o meu trabalho.

O meu muito obrigado.

palavras-chave

Pavimento, cerâmico, vidrado, defeito, cobre, microscopia.

resumo

O presente trabalho propõe-se relatar a actividade realizada tendo em vista a caracterização de defeitos em vidrados de peças de pavimento, tendo sido elaborado com base num estágio que teve como duplo objectivo a integração em ambiente industrial (Cinca) e o estudo de um problema com interesse prático.

O trabalho aborda a vertente formativa decorrente do estágio, em termos de conhecimento do processo produtivo, envolvendo uma descrição da empresa e do processo de fabrico, seguindo-se um enquadramento sobre vidros, vidrados e seus defeitos, com destaque para as razões de natureza física e química que os podem originar, e respectivo aspecto. No final é abordado o caso de estudo levado a cabo na Cinca, é explicada a metodologia seguida, sendo apresentados e comentados os resultados.

Os defeitos estudados foram caracterizados principalmente por Microscopia Electrónica de Varrimento combinada com espectroscopia de dispersão de energia de raios-X. Os resultados obtidos apontaram para a presença de espécies químicas alheias às matérias-primas, indiciando contaminação por cobre. Uma análise sistemática das eventuais fontes de contaminação permitiu concluir que somente em algumas válvulas se poderia encontrar uma liga rica neste metal, ficando por isso delimitada a zona de intervenção tendo em vista a resolução do problema detectado.

keywords

Floor tiles, glazes, defects, scanning electron microscopy.

abstract

The present report describes the activity undertaken to identify and characterize one specific type of defect in glazed floor tiles. This study was developed during an internship that had the dual purpose of integration in industrial environment (Cinca) and the study of a problem of practical interest.

The report covers the formative aspect resulting from the internship, in terms of knowledge of the production process, involving the description of the company and corresponding manufacturing process. One second set of information is dedicated to glasses, glazes and their defects, with emphasis on the physical and chemical reasons that can cause defects, and their appearance. In the end, the case study undertaken in Cinca is shortly presented, starting from the methodology used, and the results are presented and commented.

The defects were studied by scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy. The results obtained pointed to the presence of chemical species unrelated to raw materials, indicating contamination by copper. A systematic analysis of the possible sources of contamination concluded that only in some valves could be found an alloy rich in this metal; therefore the area of intervention was reduced with the goal of solving the problem detected.

Índice

1.	Introdução	13
1.1.	A Cinca	13
1.1.1.	História da empresa	13
1.1.2.	Qualidade, ambiente e segurança	15
1.1.3.	Percurso efectuado em termos de estágio industrial	16
1.2.	Processo de fabrico	16
1.2.1.	Moagem.....	16
1.2.2.	Diluição e homogeneização.....	19
1.2.3.	Atomização.....	20
1.2.4.	Conformação - Prensagem de pós	21
1.2.5.	Secagem.....	21
1.2.6.	Vidragem.....	22
1.2.7.	Decoração.....	28
1.2.8.	Cozedura.....	30
1.2.9.	Escolha e embalagem	32
2.	Vidros e vidrados	35
2.1.	O vidro	35
2.1.1.	Composição	35
2.1.2.	Estrutura	36
2.1.3.	Temperatura de transição vítrea	38
2.2.	Óxidos corantes dos vidros	39
2.2.1.	Ferro	39
2.2.2.	Cobre e cromo	39
2.2.3.	Cobalto	41
2.2.4.	Níquel	41
2.2.5.	Titânio	42
2.3.	Defeitos em vidrados	42
2.3.1.	Vidrado cru.....	43
2.3.2.	Enrolamento	43

2.3.3.	Fendilhamento e descasque	43
2.3.4.	Fervido.....	44
2.3.5.	Picado	44
2.3.6.	Casca de ovo.....	44
2.3.7.	Fendas.....	45
2.3.8.	Escurecimento	45
2.3.9.	Descolorações ou colorações parasitas.....	45
2.3.10.	Outras contaminações.....	46
2.3.11.	Contaminação de cor verde	46
3.	Parte experimental	47
3.1.	Preparação das amostras	47
3.2.	Observação e análise química	48
3.2.1.	SEM - Microscopia Electrónica de Varrimento	48
3.2.2.	EDS - espectroscopia de dispersão de energia de raios-X	49
4.	Resultados e discussão.....	51
4.1.	Primeira abordagem ao defeito	51
4.2.	Análise de defeitos presentes na pasta	53
4.3.	Ensaio feito com limalha.....	56
5.	Conclusões e estudos futuros.....	57
6.	Bibliografia.....	59
	Anexos	61

Índice de figuras

Figura 1 - Organigrama da empresa [1].....	15
Figura 2 - Moinho de maxilas (esquerda) e moinho de martelos (direita) [3].....	17
Figura 3 - Moinho de bolas contínuo (esquerda) e descontínuo (direita) [4].....	18
Figura 4 - Esquema de tanque de diluição ou homogeneização [6].....	19
Figura 5 - Esquema representativo de atomizadores contra-corrente [7].....	20
Figura 6 - Prensa de pavimento e revestimento [8].....	21
Figura 7 - Esquema representativo de um secador vertical [9].....	22
Figura 8 - Campânula de vidragem em funcionamento [10].....	25
Figura 9 - Fieira de vidragem [12].....	26
Figura 10 - Máquina de serigrafia plana com pormenor das espátulas serigráficas [13].....	29
Figura 11 - Máquina de serigrafia “Rotocolor” [14].....	30
Figura 12 - Forno contínuo [15].....	31
Figura 13 - Curva de cozedura de pavimento.....	32
Figura 14 - Unidade base da rede de sílica [17].....	37
Figura 15 - Estrutura de vidro sódico-cálcico [18].....	37
Figura 16 - Dependência do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e amorfos. Tg e Tm correspondem às temperaturas de transição vítrea e de fusão, respectivamente [19]....	38
Figura 17 - Alguns exemplos de defeitos em vidrados [21].....	42
Figura 18 - Vista em corte de uma pinta verde.....	47
Figura 19 - Imagem de SEM de defeito de pinta verde.....	52
Figura 20 - Resultados da análise EDS do defeito (pinta verde).....	52
Figura 21 - Imagem de SEM de um ponto preto com aparência metálica (Amostra A).....	53
Figura 22 - Imagem de SEM de um ponto preto com aparência metálica (Amostra B).....	53
Figura 23 - Análise EDS de um ponto preto com aparência metálica indiciando a presença de ferro como elemento estranho (Amostra A).....	54
Figura 24 - Análise EDS de um ponto preto com aparência metálica, indiciando a presença de ferro e cobre como elementos estranhos. A região relevante do espectro encontra-se destacada (Amostra B).....	54
Figura 25 - Mosaicos contaminados propositamente com limalha.....	56

Lista de abreviaturas

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

Tg - Temperatura de transição vítrea

Tm - Temperatura de fusão

RO - Bases ou fundentes, óxidos de lítio, sódio, chumbo, zinco, cobre, cobalto e níquel.

CMC - Carboximetil Celulose

SEM - Scanning Electron Microscope (Microscopia Electrónica de Varrimento)

EDS - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X)

Preâmbulo

O objectivo deste trabalho foi a integração em ambiente industrial, combinando as mais-valias de um estágio em empresa (Cinca), com um levantamento e estudo de defeitos em vidrados de peças de pavimento, tendo como objectivo a identificação das causas dos defeitos em vidrados e sua eliminação do processo de fabrico.

No que respeita à estrutura do trabalho, este está dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo será feita a introdução, com uma descrição da empresa e do processo de fabrico, e com indicação das funções exercidas durante o período de estágio. No segundo capítulo será feito um enquadramento teórico sobre vidros, vidrados e os seus defeitos, com destaque para os processos físicos e químicos que podem originar os referidos defeitos. No terceiro capítulo será abordado o caso de estudo levado a cabo na Cinca, relacionado com o surgimento de um defeito escuro em somente algumas peças de pavimento, e será explicada a metodologia de trabalho seguida para tentar identificar a origem do mesmo. No quarto capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos, baseados essencialmente em observações por Microscopia Electrónica de Varrimento combinada com espectroscopia de dispersão de energia de raios-X, e feita a discussão dos mesmos. No último capítulo serão apresentadas as conclusões deste estudo.

1. Introdução

A indústria de pavimento está bastante desenvolvida, mas frequentemente são enfrentados novos problemas durante o processo de fabrico decorrentes de alterações imprevistas em matérias-primas e/ou condições de operação de equipamentos, normalmente com características acidentais e por isso de difícil identificação. A atenção dada aos defeitos em vidrados resulta do surgimento inesperado de um defeito bem identificado numa linha de produção da Cinca, persistente mas sem explicação óbvia, sugerindo uma contaminação acidental com origem desconhecida. Para enquadramento deste estudo mas também para registo do reconhecimento feito do processo industrial durante o período de estágio, proceder-se-á a uma breve análise das principais fases envolvidas no processo de fabrico.

1.1. A Cinca

1.1.1. História da empresa

Fundada em 1964, a Cinca – Companhia Industrial de Cerâmica, S.A., iniciou a sua actividade com a produção de mosaico porcelânico 2,5 cm x 2,5 cm, mas rapidamente a necessidade de garantir a satisfação dos seus clientes, fez com que aumentasse a gama de produtos. Com uma capacidade de produção de 300.000 m² anuais no início de 1965, usava-se então um forno eléctrico e o apoio de 120 colaboradores.

Com o início das exportações em 1966, a qualidade do produto e do serviço eram elementos imprescindíveis. Desta forma a Cinca centrou-se numa faixa de mercado mais alta e com vista a impor o seu nome no meio, apostou numa melhor qualidade. Em 1978 o volume de exportações representava um terço da produção.

Com o crescimento do volume de vendas, a Cinca iniciou uma série de aquisições. Entre 1987 e 1989, foram adquiridas a Cic, a Decorer e a Litocer. Com mais 5 unidades de produção especializadas, a Cinca conseguiu aumentar, ainda mais, a sua gama de produtos. Nesta altura o volume de exportações atingiu 50% das vendas.

Em 10 anos, com um plano de investimentos adequado, a capacidade produtiva passou de 1 milhão para 4 milhões de m² e o número de colaboradores ultrapassou os 600.

Em 1992 a empresa Keramik Holding AG Laufen, passa a ser a maior accionista da Cinca. Esta participação foi determinante na reorganização e modernização dos sectores administrativos e comerciais.

Em Agosto de 1995, deu-se uma fusão das sociedades adquiridas, o que permitiu reunir na mesma sociedade a produção de pavimentos e revestimento cerâmicos. Em 1998 a participação da Keramik Holding AG Laufen foi vendida ao grupo italiano Ceramiche Ricchetti. Este poderoso grupo no sector dos pavimentos e revestimentos cerâmicos tem uma projecção mundial, sendo detentor de várias unidades de produção na Europa e com uma rede de distribuição que abrange os principais mercados mundiais.

Nos dias de hoje a Cinca conta com o apoio de quase 700 funcionários, distribuídos em 6 unidades de produção. Estas estão divididas em 2 unidades de fabrico de grés vidrado e não vidrado, 1 unidade de fabrico de porcelanato vidrado, 1 unidade de fabrico de ladrilho de grés extrudido e 2 unidades de azulejo (1 das quais dotada de 3º fogo), e uma unidade de rectificação de ladrilhos.

A sua capacidade máxima de produção actual ronda os 11.500.000 m² por ano, distribuída entre 3.850.000 m² de grés vidrado e não vidrado, 1.500.000 m² de porcelanato vidrado, 1.350.000 m² de ladrilho extrudido e 4.800.000 m² de azulejo e 3º fogo.

Os produtos da Cinca permitem criar um ambiente personalizado, seja qual for o espaço em que são aplicados, tendo a vantagem de serem produtos naturais, resistentes ao fogo e anti-alérgicos.

O serviço ao cliente é muito importante para a Cinca. Neste sentido foram feitos investimentos num sistema integrado de informação e comunicação. Desta forma os clientes têm fácil acesso aos serviços da empresa.

Para acompanhar as novas tendências do mercado, a Cinca tem colaborações com gabinetes de design reconhecidos mundialmente, satisfazendo assim as necessidades dos arquitectos e urbanistas, com um desenvolvimento constante de novos padrões e de novas cores.

Com um passado sempre direccionado para a evolução e pela vontade de crescer, foi assim sendo construída, ao longo dos anos, a imagem da Cinca, como uma empresa de referência no mercado. Para responder aos novos desafios, a Cinca conjuga as mais recentes tecnologias da indústria cerâmica com a experiência adquirida ao longo dos anos, e desta forma satisfaz o cliente com um produto de elevada qualidade.

O contínuo investimento em recursos humanos, materiais e tecnológicos certamente resultarão numa maior aproximação dos produtos da Cinca aos desejos do cliente. Para garantir uma harmonia com o mercado, a Cinca é uma empresa com visão futurista.

Relativamente à organização da Cinca, como podemos ver no organigrama da Figura 1, esta dividida em três áreas distintas, a área comercial, a área industrial e a área de gestão. A nível industrial, a Cinca está separada em seis unidades de produção, sendo três das quais em Fiães. [1]

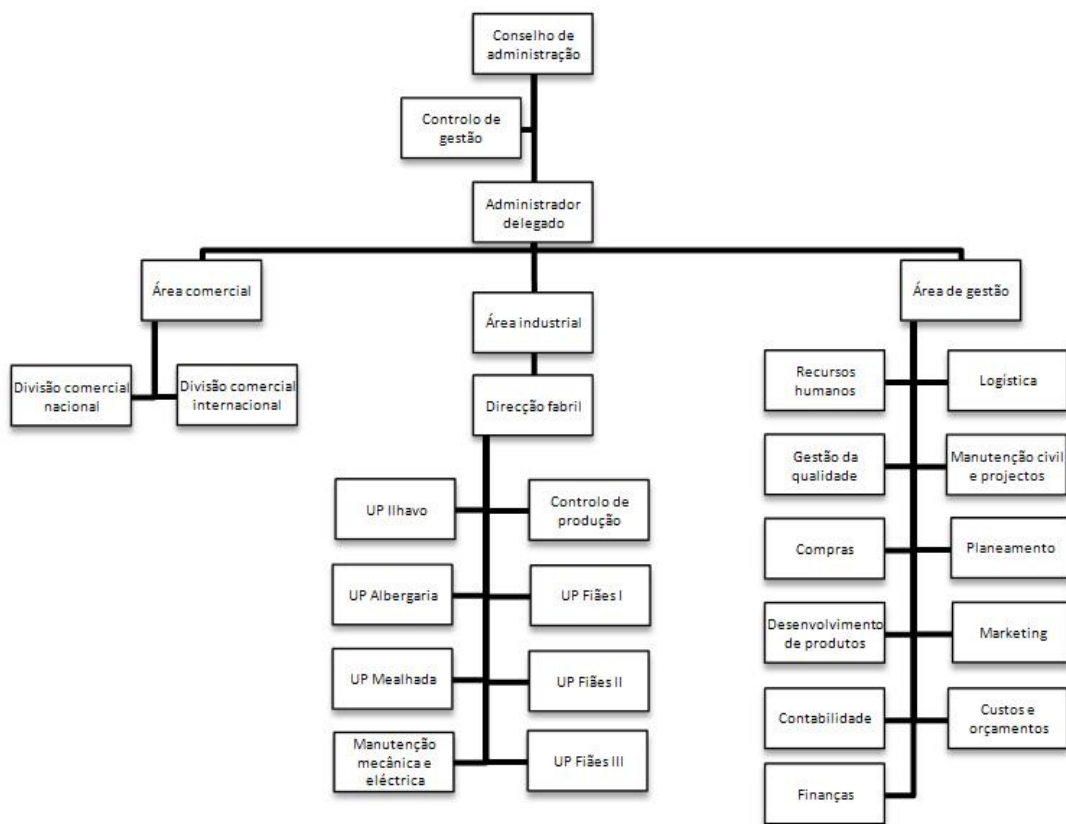


Figura 1 - Organigrama da empresa [1]

1.1.2. Qualidade, ambiente e segurança

A Cinca tem uma política integrada de qualidade, ambiente e segurança no trabalho. Desta forma os produtos da Cinca são concebidos, desenvolvidos e fabricados para ir ao encontro dos requisitos dos mercados a que se destinam, satisfazendo as suas necessidades implícitas e explícitas dentro do mais elevado padrão de cumprimento dos requisitos normativos aplicáveis. A Cinca, tendo em vista uma saudável inserção no tecido

social e industrial que integra, zela pelo bem-estar daqueles com quem de alguma forma se relaciona, empenhando-se na melhoria contínua dos seus produtos, processos de fabrico e métodos de trabalho, sem degradar o meio ambiente e no rigoroso cumprimento de requisitos normativos, legais e regulamentares. [1]

1.1.3. Percurso efectuado em termos de estágio industrial

O estágio efectuado na Cinca decorreu ao longo de 3 meses, em pleno período de Verão/Outono, com interrupção durante o mês de Agosto. Durante este período foram percorridos os vários departamentos produtivos. Desta forma foi possível construir uma imagem bastante completa do funcionamento de uma indústria de pavimento e revestimento. Esta imagem originou a descrição do processo produtivo que se detalha nas secções seguintes, onde são brevemente referidos todos os tipos de equipamentos encontrados nas diferentes linhas de produção da Cinca.

Durante o período do estágio, sem funções específicas definidas para além do estudo de caso tratado neste relatório, foi possível acompanhar o dia-a-dia de todo o processo de fabrico. Este acompanhamento teve mais incidência no processo de vidragem, visto que, os defeitos em análise teriam eventualmente origem nesta parte do processo de fabrico. Esta realidade justifica algum detalhe acrescido na apresentação feita desta componente do processo produtivo.

1.2. Processo de fabrico

1.2.1. Moagem

Todas as matérias-primas cerâmicas necessitam de um controlo granulométrico, por isso quase todas necessitam de passar por um processo de moagem. Este varia consoante a granulometria inicial e a granulometria desejada, podendo ser um processo individual ou um processo composto por vários tipos de processos de moagem. Seguem-se os mais importantes processos de moagem, cada um com a sua gama de granulometrias. [2]

Moinho para materiais duros

Para se atingir a granulometria desejada, o material a moer pode passar por dois ou mesmo três moinhos. Na indústria de cerâmicos argilosos os mais usuais são: o moinho de

maxilas, o moinho de martelos, o moinho de bolas, o moinho de galgas e o moinho de rolos. Estes estão ordenados por ordem decrescente de granulometria antes da moagem. [2]

Moinho de maxilas

Existem vários modelos, mas o princípio de funcionamento é o mesmo. Existem duas placas revestidas por um metal duro, uma placa move-se contra a outra, sendo esta fixa. É uma moagem feita a seco e o material é esmagado entre as duas placas. Segue-se um esquema exemplificativo de um moinho de maxilas (Figura 2). [2]

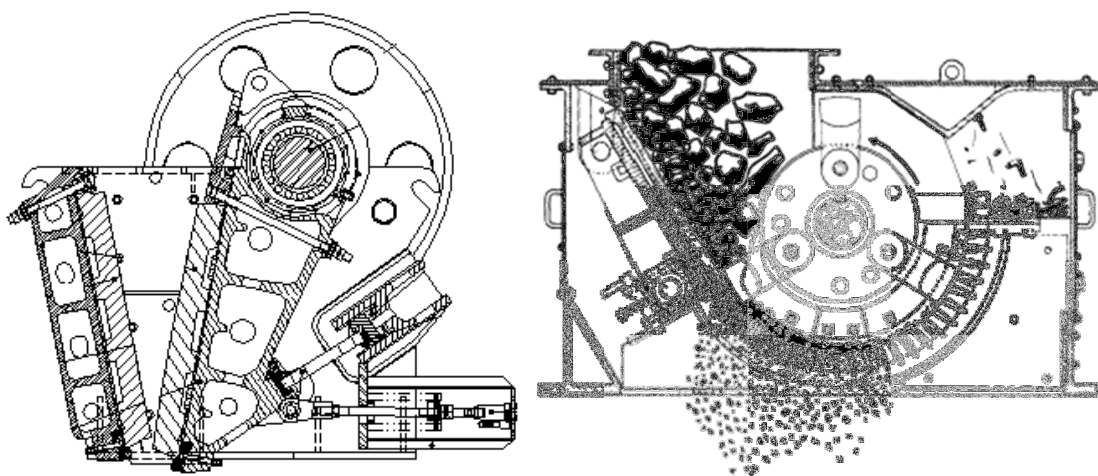


Figura 2 - Moinho de maxilas (esquerda) e moinho de martelos (direita) [3]

Moinho de martelos

Tal como o moinho de maxilas, o moinho de martelos também faz a moagem a seco. Existem três martelos fixos a um eixo de rotação, que gira a alta velocidade. Desta forma os martelos vão esmagando o material contra as paredes do moinho.

Quando a granulometria desejada é atingida, o material sai do moinho por acção da gravidade (Figura 2). Tanto os martelos como a parede do moinho são revestidos com metal duro para evitar a degradação destes componentes. [2]

Moinho de bolas

Também conhecido por moinho de Alsing, o moinho de bolas é composto por um cilindro revestido com materiais cerâmicos de elevada dureza. Dentro desse cilindro encontram-se bolas ou seixos, de materiais cerâmicos igualmente duros. O facto de estes

elementos serem cerâmicos, tem como objectivo diminuir a probabilidade de haver contaminações do material a moer.

Neste caso a moagem é feita em meio aquoso. Estes moinhos são usados para a produção de cerâmicos de granulometria fina, entre 20 a 50 μm , tais como porcelanas, faianças e grés fino.

Os moinhos de bolas podem ser contínuos ou descontínuos (Figura 3).

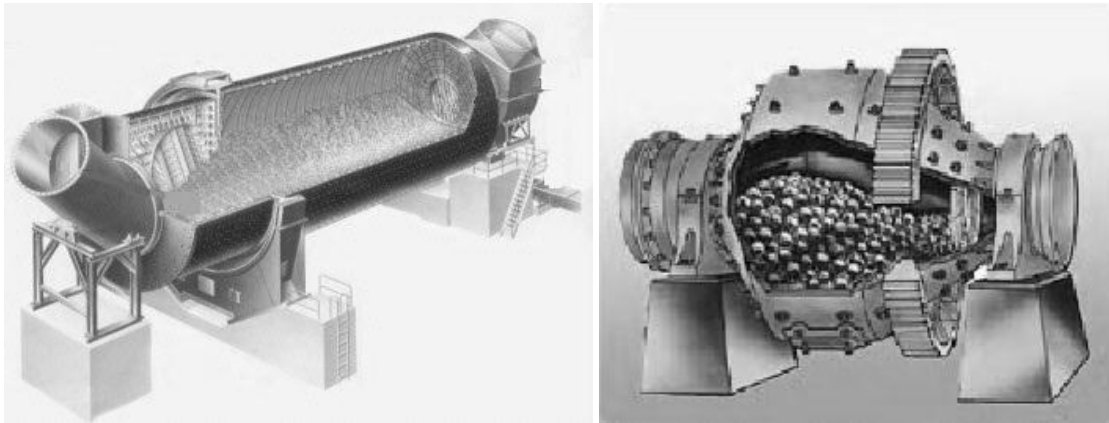


Figura 3 - Moinho de bolas contínuo (esquerda) e descontínuo (direita) [4]

Existem vários factores que alteram as condições de moagem e o rendimento da moagem. O volume de produção depende da dimensão do moinho. Em condições ideais, deve estar cheio de material a moer, água e corpos moentes, aproximadamente a 50% do volume total do cilindro. Do volume de material a moer, 40 a 45% é de água. Na realidade industrial e para existir maior rentabilidade o processo de moagem, os moinhos trabalham com cargas maiores.

A velocidade de rotação do moinho tem de ser calculada com alguma precisão, caso contrário não há uma moagem eficiente. Isto acontece se a velocidade for excessiva ou muito inferior ao ideal. A velocidade tem de ser suficiente para os corpos moentes e o material a moer subirem a parede do moinho. Ao atingirem uma determinada altura, os corpos moentes caem por acção da gravidade, provocando o esmagamento do material a moer entre os próprios corpos moentes e/ou as paredes do moinho. A velocidade crítica é a velocidade a que os corpos moentes, pela força centrífuga, se encostam à parede do moinho, não havendo assim moagem. A velocidade ideal é aproximadamente 60% da velocidade crítica.

A forma e o tamanho dos corpos moentes também influenciam o processo de moagem. [2]

1.2.2. Diluição e homogeneização

Os materiais plásticos, argilas e caulinos, são diluídos em água com a adição de agentes de desfloculação. Este processo é realizado em tanques de diluidores. Através da rotação de uma hélice, os aglomerados são reduzidos a fragmentos de dimensão inferior. A suspensão obtida tem uma concentração de sólidos entre 60 e 65% e uma viscosidade entre 200 e 300 cP. [5]

Após a moagem dos materiais duros e a diluição dos materiais plásticos, estes são misturados. De seguida a barbotina é armazenada em tanques de homogeneização. Estes, para além do armazenamento, têm, como o nome indica, a função de homogeneizar a barbotina.

Em semelhança ao processo de diluição, a homogeneização é feita através da rotação de hélices.

As hélices são posicionadas na base do tanque. O desenho da base do tanque evita que se criem pontos mortos na homogeneização (Figura 4). Com a rotação constante das hélices, garante-se que a barbotina fica homogénea e não se deposita.

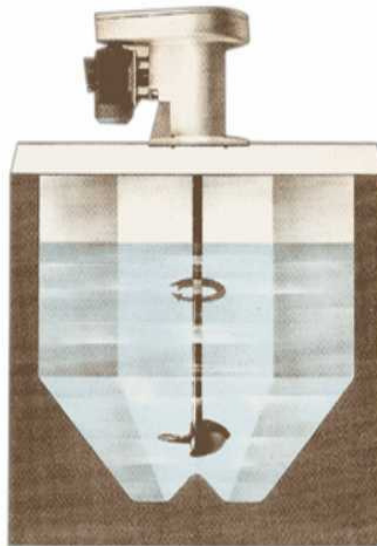


Figura 4 - Esquema de tanque de diluição ou homogeneização [6]

1.2.3. Atomização

O processo de atomização resume-se a evaporar a água presente numa suspensão, passando-a a um pó, usando um atomizador (Figura 5). O atomizador é um cilindro com um gerador de calor e com bicos onde a barbotina é injectada para ser pulverizada. Ao ser pulverizada, a superfície de contacto com a atmosfera quente aumenta, o que facilita a secagem da barbotina. A corrente de ar quente tem sentido contrário ao da pulverização da barbotina. Desta forma, a secagem da barbotina é feita gradualmente, evitando grandes choques térmicos. O tempo de secagem é o tempo que as gotas de barbotina demoram a percorrer a altura do atomizador, por acção da gravidade. A temperatura no interior do atomizador está entre os 350 e os 400 °C. Com esta temperatura e com a distribuição das gotas de barbotina, a água existente nesta evapora rapidamente, dando origem a partículas de pó aproximadamente esféricas e com 3 e 8% de humidade. Ao sair do atomizador, o pó atomizado está muito quente e facilmente absorve a humidade atmosférica. Para minimizar este efeito, o pó atomizado é armazenado em silos para arrefecer. Dependendo da dimensão dos silos este processo pode demorar mais ou menos tempo, mas de preferência o pó deve repousar pelo menos 24 horas.

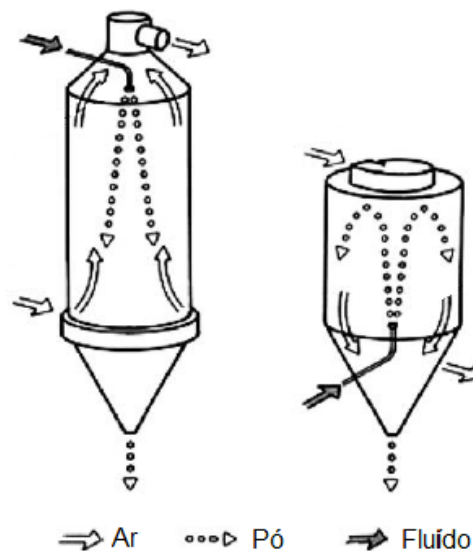


Figura 5 - Esquema representativo de atomizadores contra-corrente [7]

A atomização é um processo de elevado rendimento, com a granulometria e a humidade do pó controladas. É um processo contínuo e de elevado consumo energético, o

que leva muitas empresas a fazer a atomização apenas alguns dias por semana, fazendo o armazenamento do pó em silos para a produção dos restantes dias. [2]

1.2.4. Conformação - Prensagem de pós

A conformação é feita através do processo de prensagem de pós. Para isso são necessários pós com humidade entre 3 e 8%, obtidos pelo processo de atomização.

A prensagem na indústria de pavimento e revestimento cerâmicos é a prensagem uniaxial. Como o próprio nome indica, a pressão é feita numa única direcção (Figura 6).

Um outro tipo de prensagem, também muito conhecido, é a prensagem isostática, onde a pressão é exercida em todas as direcções e sentidos, mas quase exclusivamente usada no fabrico de outro tipo de produtos, nomeadamente artigos técnicos. [2]



Figura 6 - Prensa de pavimento e revestimento [8]

Normalmente os valores de pressão usados na prensagem de pavimento rondam os 250 a 300 kgf/cm². Um dos grandes problemas da prensagem uniaxial é a variação de densidade ao longo da peça. No caso da indústria de pavimento e revestimento este problema é minimizado devido à geometria simples das peças.

1.2.5. Secagem

O processo de secagem tem como objectivo a remoção de água da peça conformada. Esta etapa tem como principal benefício o aumento da resistência mecânica

da peça, que pode então ser manuseada e passar pela etapa de vidragem. A secagem é muito importante, pois sem esta tornar-se-ia impossível vidrar a peça.

No caso da indústria de pavimento, são usualmente utilizados secadores verticais, que permitem a secagem de uma grande quantidade de peças, ocupando um espaço reduzido no layout fabril. O processo de secagem evita defeitos que apenas seriam detectados após a cozedura, tais como fissuras e empenos.

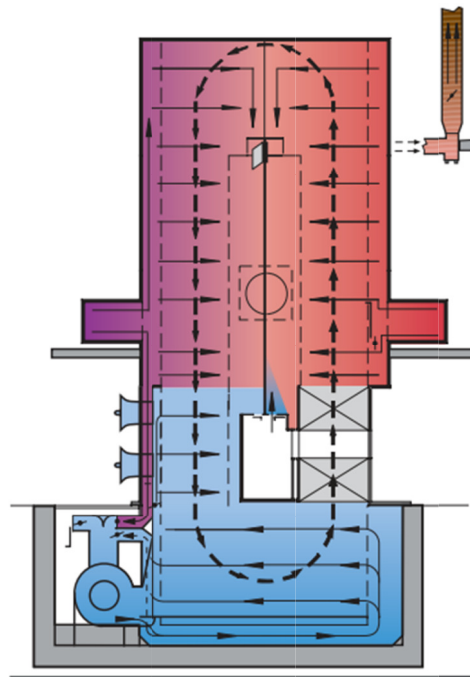


Figura 7 - Esquema representativo de um secador vertical [9]

Nos secadores verticais, as peças e o ar quente circulam em sentidos opostos, tendo o nome de secagem em contra-corrente (Figura 7). Desta forma, as peças não sofrem um choque térmico, pois o ar mais quente entra em contacto com as peças mais secas e as peças que ainda estão no início do processo de secagem, entram em contacto com o ar que já passou várias peças sendo assim menos quente (e mais húmido). Estas condições são ideais para a secagem, pois as contracções da peça durante a secagem não são bruscas, o que originaria defeitos dimensionais na peça. [5]

1.2.6. Vidragem

O fabrico de pavimento e revestimento tem uma grande vantagem no que diz respeito à automatização do processo de vidragem, devido à forma bidimensional das

peças, tornando a automatização fácil mas também obrigatória, para se poderem obter elevadas cadências de produção.

As linhas de vidragem são então compostas por vários equipamentos dispostos ao longo de uma estrutura metálica. Os equipamentos de vidragem serão descritos de seguida e podem ser usados em várias combinações, tanto em quantidade como em variedade, dependendo das peças que estão a ser produzidas e o seu padrão.

Na estrutura metálica das linhas de vidragem, existem correias que transportam as peças ao longo da linha. A velocidade das correias pode ser alterada ao longo da linha, consoante os diferentes equipamentos e suas necessidades.

A grande limitação das linhas de vidragem encontra-se nas diferentes exigências decorrentes da alteração do produto a vidrar. Quando isto acontece, obrigatoriamente a linha tem de ser parada. O tempo de paragem depende do número e tipo de alterações necessárias, que podem ser de natureza dimensional das peças e/ou do número e tipo de decorações envolvidas no processo de vidragem. Estas alterações do produto a vidrar, devem ser realizadas o menor número de vezes possível, exigindo um planeamento da produção a médio prazo.

A produção depende em grande parte dos técnicos que trabalham na linha, pois a sua experiência para detectar e resolver os problemas que vão aparecendo ao longo do processo de vidragem, e que são muito importantes para a qualidade do produto final. No início do dia, a linha deve ser devidamente preparada, garantindo que está limpa e que tem todos os equipamentos a funcionar correctamente. A limpeza deve ser feita sempre que necessário e, se possível, durante as curtas paragens feitas ao longo do dia. No final do dia deve ser totalmente limpa, permitindo assim que o arranque da linha no dia seguinte se torne mais rápido.

A manutenção deve ter uma política de prevenção, de forma a evitar longas paragens no processo. Por vezes isto não é possível, sendo a manutenção feita apenas quando um equipamento avaria.

Como uma linha de vidragem é bastante longa, por vezes atingindo 100 metros, é importante a existência de compensadores ao longo da linha. Os compensadores permitem que, quando há algum problema, não haja necessidade de parar toda a linha. O compensador que se encontra imediatamente antes do sítio aonde a linha pára, armazena temporariamente as peças, permitindo que a parte inicial da linha continue a funcionar. O

compensador é descarregado assim que haja falhas de peças na linha, quando esta voltar ao seu estado normal, sem paragens parciais.

As linhas de vidragem devem estar equipadas com uma instalação eléctrica com tomadas em abundância, para ligar vários equipamentos auxiliares, como por exemplo lâmpadas para uma melhor iluminação, fundamental para detectar rapidamente defeitos. Devem existir várias torneiras, devidamente identificadas para fácil distinção da água limpa e da água reaproveitada da ETAR (estação de tratamento de águas residuais). Devem ainda existir torneiras de ar comprimido para os equipamentos que delas necessitem e também para as pistolas de ar comprimido que são por vezes necessárias para efectuar limpeza. Os equipamentos que produzem pó devem estar dotados de mangas de aspiração, estando estas ligadas ao sistema de aspiração existente na linha. Por fim deve existir um bom sistema de escoamento, com uma vala por baixo da linha. O sistema de escoamento evita a acumulação de resíduos de engobe, vidrados e partículas de pasta. Estes resíduos em solução aquosa são bastante escorregadios, representando um grande perigo para os colaboradores. Para minimizar potenciais acidentes, o piso fabril deve ser devidamente limpo com água, pelo menos duas a três vezes por dia. Logo após a prensagem e respectiva secagem, os mosaicos passam numa lixa rotativa para remover as imperfeições na superfície do mosaico, causadas pela prensagem. De seguida são pulverizados com água, tendo esta a função de preencher os poros superficiais da peça. Com os poros preenchidos, o engobe aplicado de seguida não é absorvido em excesso, o que provocaria defeitos na peça.

Aplicação por campânula

A campânula tem como objectivo criar uma cortina curva de vidrado, por onde passa o mosaico a vidrar (Figura 8).

O circuito do vidrado tem início numa cuba, que agita o vidrado e de seguida o bombeia o reservatório. O reservatório tem de estar sempre cheio, caso contrário vai introduzir oscilações na cortina de vidrado. Do reservatório, o vidrado cai para uma taça, escorrendo de seguida pela campânula propriamente dita. Assim é formada uma cortina de vidrado. Apesar de ser possível ter uma cortina de cada um dos lados da campânula, normalmente a cortina é formada apenas num dos lados da campânula. Assim torna-se mais fácil de controlar a uniformidade da cortina. Por fim, na parte inferior da campânula

existe um prato que permite o retorno do vidro ao início do circuito, havendo reaproveitamento máximo do vidro.

A nível de afinação da linha, a quantidade de vidro depositada no mosaico depende da abertura do passador do reservatório e da velocidade da linha, isto considerando um vidro com características constantes. A nível do vidro, os factores que influenciam a quantidade de vidro depositado são a densidade do vidro e a sua viscosidade.

Os ajustes à massa do vidro são normalmente feitos alterando a velocidade da linha, sendo a abertura do passador do reservatório deixada para segunda opção e apenas em último caso se devem fazer alterações nas características do vidro. Para determinar o peso do vidro no mosaico, é pesada uma peça antes e depois de passar na campânula, sendo a diferença a quantidade de vidro depositada.



Figura 8 - Campânula de vidragem em funcionamento [10]

O defeito mais comum na vidragem com campânula é a formação de riscas de forma curva no mosaico. Este tipo de defeito pode ser facilmente detectado, pois ao ter uma ondulação na quantidade de vidro, vai fazer com que haja diferença nas velocidades de secagem ao longo do mosaico, sendo possível ver riscas de diferentes tonalidades. Por vezes o contraste entre os riscas é menor, o que dificulta a sua detecção antes da cozedura. Estes riscas são formados devido à baixa velocidade da linha, a uma variação na densidade do vidro ou à existência de vibração na campânula, podendo esta última ter origem nos motores da linha. Para eliminar este defeito, deve rever-se a relação entre a abertura do passador e a velocidade da linha, para garantir que o peso de vidro no mosaico se

mantem constante. No caso da origem do defeito ser uma vibração, é necessário rever o funcionamento dos equipamentos perto da campânula. [11]

Aplicação por fieira

A fieira é um equipamento de vidragem, que tal como a campânula, tem o objectivo de vidrar o mosaico quando este passa na linha. Neste caso a cortina de vidrado formada é rectilínea (Figura 9).

A abertura da fieira é o espaço entre duas placas paralelas. A distância entre as duas placas tem de ser constante ao longo da abertura, para garantir que a camada de vidrado depositado seja uniforme. Para garantir a uniformidade é também crucial que o caudal de vidrado seja constante. Este é definido pela abertura da fieira e pelo volume de vidrado no reservatório da fieira, e ambos devem ser constantes.

O controlo da quantidade de vidrado no mosaico é feito por pesagem, antes e depois da passagem na fieira. Para fazer ajustes são normalmente alterados dois parâmetros, a abertura da fieira e/ou a velocidade do tapete.



Figura 9 - Fieira de vidragem [12]

A fieira é alimentada por um reservatório abastecido a partir de uma cuba, sendo o vidrado devidamente peneirado ao entrar na fieira. Este reservatório tem de ter uma altura de vidrado aproximadamente constante para assim manter constante a quantidade de vidrado depositado no mosaico.

Os principais defeitos inerentes ao uso da fieira são os riscos, tanto longitudinais como transversais. Os riscos longitudinais estão normalmente relacionados com impurezas na fieira ou com desgaste das placas paralelas. Ambos os factos fazem com que haja uma variação de espessura de vidrado ao longo da peça. No caso dos riscos transversais estes

assemelham-se a ondas e têm origem no deficiente isolamento da fieira relativamente às vibrações da linha de vidragem. Ambos os defeitos podem ser detectados pela variação da quantidade de vidro ao longo do mosaico, que secam a velocidades diferentes criando riscos de diferentes tonalidades. [11]

Aplicação por pistola

A pistola permite aplicar camadas muito finas de vidro, devido à dispersão do vidro, criando uma superfície uniforme. A excelente dispersão deve-se ao uso de ar comprimido (4 a 5 atmosferas) e ao desenho do bico da pistola. A combinação destes factores cria uma nuvem de vidro. Para o bom funcionamento da pistola, é necessário o uso de vidros de baixa viscosidade, pois o aumento da viscosidade pode causar más distribuições de vidro na peça. Para evitar entupimentos da pistola e defeitos na vidragem, o vidro deve ser cuidadosamente peneirado, utilizando um peneiro com uma malha bastante apertada. A pequena secção do bico da pistola e a elevada pressão, associados à natureza muito abrasiva da barbotina, fazem com que o desgaste dos bicos da pistola seja elevado.

Se a aspiração da câmara de pistolagem não for adequada, podem-se acumular gotas de vidro em algumas zonas da câmara. Eventualmente, estas gotas podem cair numa peça criando um defeito. Para evitar esta acumulação, recorre-se a sistemas de aspiração potentes, com a desvantagem de haver uma grande quantidade de vidro a ser aspirada, o que representa um grande desperdício. [11]

Aplicação por centrífuga

Este processo de vidragem é constituído por uma cabine com discos rotativos no seu interior. Nos discos é injectado o vidro, e o movimento rotativo dos discos faz com que o vidro seja espalhado, devido à força centrífuga existente. A velocidade de rotação dos discos pode ser ajustada, alterando a dispersão das partículas de vidro. Outro factor que influencia esta dispersão é a geometria dos discos, tamanho e afastamento. Com discos grandes, muito próximos, e com uma velocidade de rotação alta, obtém-se uma dispersão muito uniforme de pequenas partículas. No caso de existirem condições opostas, obtém-se uma dispersão pouco uniforme, de partículas com dimensões maiores. [11]

Depois de vidradas as peças têm de ser rebarbadas, para que durante o processo de decoração não existam imperfeições com origem nas rebarbas. Para o processo de remoção das rebarbas, as peças passam por um par de discos que rebarbam duas arestas da peças. De seguida as peças são viradas 90° e passam por outro par de discos. Desta forma as quatro arestas da peça ficam rebarbadas. O fixativo é um polímero, aplicado após o vidrado, que tem como função facilitar a aderência da decoração à peça. O fixativo é aplicado através de um aspersor, espalhando uma fina camada por toda a superfície da peça. Normalmente precede as decorações feitas com o *Rotocolor*, o *Rolerqueen* ou a serigrafia plana, processos que serão descritos de seguida.

1.2.7. Decoração

Uma das técnicas mais comuns de decoração no pavimento e revestimento é a serigrafia, que se divide em dois tipos, a serigrafia plana e a serigrafia rotativa.

A serigrafia consiste na impressão de um determinado objecto através de uma tela perfurada, por onde é feita passar a tinta.

As telas usadas são normalmente de um material polimérico (nylon, poliéster). Durante o processo de fabrico são cobertas com uma resina em toda a sua área. De seguida, coloca-se uma chapa opaca com o desenho que se quer reproduzir (a chapa não deixa passar a luz). Coloca-se o conjunto sob uma lâmpada para polimerizar a resina, de forma a solidificá-la. A zona coberta pela chapa não é polimerizada e, com recurso a um jacto de água, a resina não polimerizada é removida da tela. Os pontos da tela que não têm resina correspondem ao desenho que se pretende serigrafar, já que estes permitem a passagem da tinta. A abertura da malha das telas serigráficas varia consoante o tipo de desenho pretendido, podendo ser mais abertas ou mais apertadas.

Para cada cor do desenho que se pretende serigrafar, é necessária uma tela serigráfica diferente. Quando existem várias cores no mesmo desenho, todas as telas têm de estar devidamente centradas, o que implica afinar a máquina para um alinhamento perfeito, para evitar um desenho desfocado.

As máquinas planas são constituídas por um só quadro serigráfico (Figura 10), enquanto no caso das máquinas rotativas possuem diversos quadros num só cilindro, com desenhos diferentes, mas no entanto usam o mesmo vidrado. A serigrafia rotativa permite criar uma variação no padrão do desenho, criando conjuntos de peças com diferentes desenhos, repetidas sistematicamente.

O processo de serigrafia pode ser feito por cima ou por baixo do vidro, dependendo do efeito pretendido. No caso de ficar por baixo do vidro, logicamente este tem de ser transparente para se poder ver o desenho.

Por outro lado, se a serigrafia for por cima do vidro, é necessária a aplicação de fixador antes da serigrafia, para evitar que o vidro base, já seco e por isso frágil, se solte e se cole à tela serigráfica, danificando a peça e entupindo a tela. Apesar de haver o risco de entupimento da tela, a serigrafia por cima do vidro é normalmente menos problemática, visto que a transparência necessária do vidro aplicado por cima da serigrafia é crucial. [11]

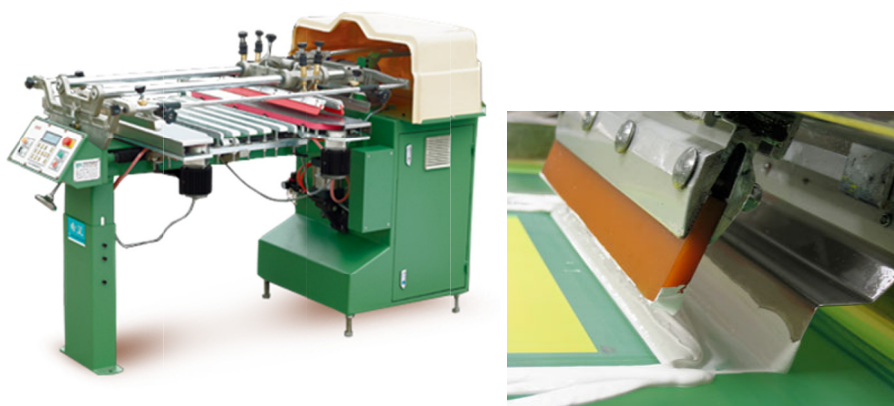


Figura 10 - Máquina de serigrafia plana com pormenor das espátulas serigráficas [13]

Em funcionamento, a tela é percorrida por duas espátulas, uma que cobre o desenho com a tinta e outra que passa a tinta da tela para o mosaico. A afinação das espátulas e da tela em relação à peça são muito importantes. O espaçamento entre a tela e a peça, a pressão exercida sobre tela e a quantidade de tinta existente na tela, têm de ser devidamente ajustadas para evitar defeitos no desenho. Este pode estar incompleto por falta de tinta e/ou pressão, ou por haver um espaçamento muito grande entre a tela e a peça. Pode também acontecer o oposto, e termos um desenho muito carregado. O excesso de pressão das espátulas na tela, pode mesmo partir a peça e/ou rasgar a tela.

O *Rotocolor* é um sistema de decoração que recorre ao uso de rolos de silicone, perfurados com o desenho desejado, sendo este gravado a laser (Figura 11). O funcionamento destes rolos é bastante simples, já que uma lâmina exerce pressão sobre o rolo, fazendo com que os orifícios deste sejam preenchidos com a tinta. O rolo está sempre em rotação, estando sempre carregado com tinta.

Quando o rolo entra em contacto com o mosaico, a pressão exercida pelo rolo no mosaico e a natureza porosa deste, permitem que a tinta passe do rolo para o mosaico. Assim os orifícios do rolo ficam sem tinta, sendo novamente preenchidos à medida que o rolo vai rodando e passa pela espátula com a tinta.



Figura 11 - Máquina de serigrafia “Rotocolor” [14]

Os vários rolos têm de ser ajustados para que o desenho seja coincidente. Para facilitar o processo, os rolos têm na extremidade uma mira desenhada que permite centrar todos os rolos.

A viscosidade da tinta tem de ser controlada com regularidade para a impressão se manter dentro do padrão, sendo para isso usada uma taça *Ford*. Se a viscosidade estiver muito longe do valor ideal, aparecem manchas na impressão, um ajuste da viscosidade e a limpeza do rolo, são suficientes para eliminar este tipo de defeitos.

Com o desgaste dos rolos podem aparecer alguns defeitos como altos e rasgos no rolo. Estes originam defeitos na impressão do vidro, que regra geral apenas são eliminados com a substituição do rolo.

1.2.8. Cozedura

A cozedura é o processo que dá aos produtos cerâmicos as suas propriedades físicas e químicas finais. No caso do pavimento e revestimento, a cozedura é levada a cabo em fornos contínuos, onde as peças são transportadas em rolos cerâmicos. Os rolos resistem às altas temperaturas do forno. Os rolos são de material cerâmico, com teores de Al_2O_3 entre

75 e 80%. Os rolos têm excelente resistência ao choque térmico e a sua composição evita contaminações nas peças (Figura 12).

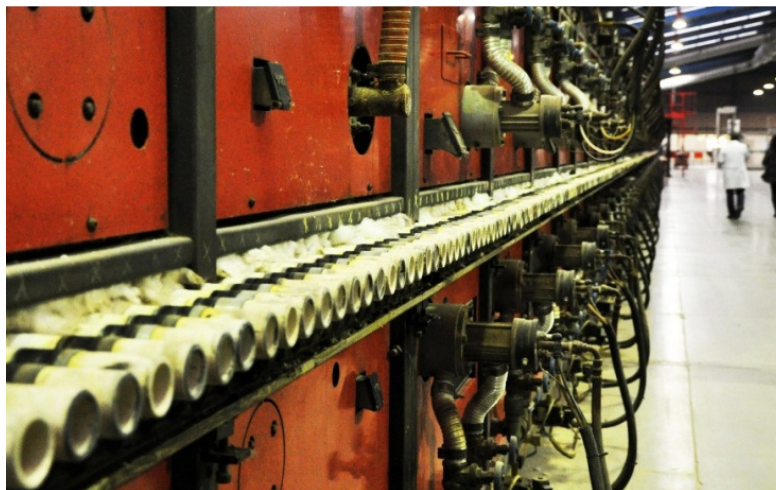


Figura 12 - Forno contínuo [15]

Como se pode ver na Figura 13, estes fornos têm um perfil de temperaturas que aumenta gradualmente ao longo do forno. Depois de atingirem o patamar máximo, a chamada zona de queima ou fase de maturação, as temperaturas descem controladamente.

O facto do aquecimento e arrefecimento serem feitos gradualmente e de forma não constante, havendo uma criação de patamares de temperaturas, é crucial para o fabrico de peças cerâmicas. A qualidade final das peças é garantida, pois não existem choques térmicos, que podiam deformar as peças ou até mesmo quebrá-las. Os patamares de temperatura criados permitem ainda que ocorram controladamente uma série de reacções químicas, descritas de seguida.

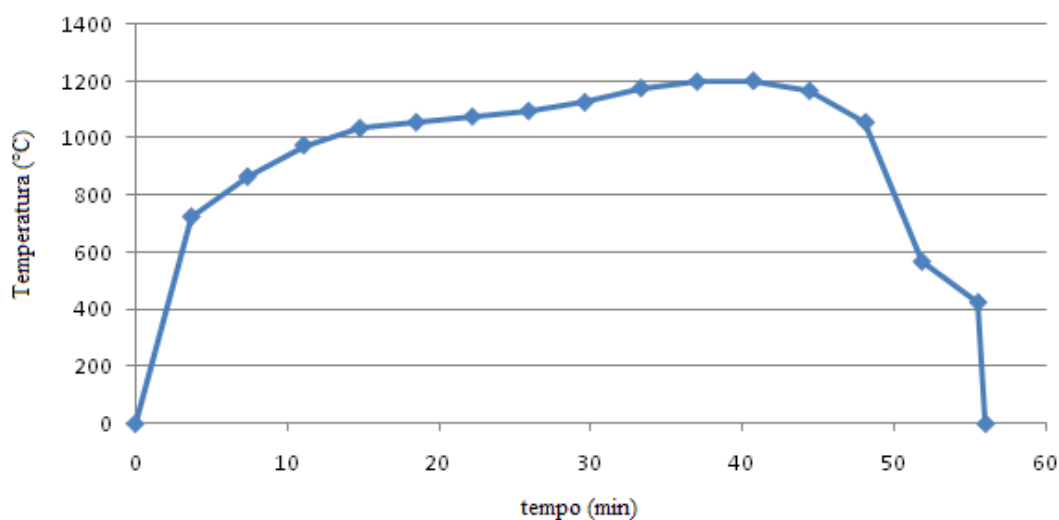


Figura 13 - Curva de cozadura de pavimento

As peças com alguma humidade residual entram na extremidade do forno com a temperatura mais baixa. À medida que as peças vão percorrendo o forno, vão secando. Com o respectivo aumento de temperatura, várias reacções ocorrem, das quais se destacam as seguintes: até aproximadamente 120 °C, dá-se a libertação da água adsorvida, para posteriormente se dar a libertação da água zeolítica até aos 200 °C. A decomposição da matéria orgânica ocorre frequentemente entre 350 e 600 °C, e a transformação de quartzo α em quartzo β a 573 °C . Entre os 500 e 700 °C, dá-se a libertação da água de constituição. A temperatura continua a subir até aos 1200 °C para se dar a maturação da pasta. O arrefecimento tem de ser feito a uma velocidade controlada para, como já foi dito, evitar choques térmicos, que podem criar fendas nas peças e até mesmo quebrá-las. [5]

Os perfis de temperatura, ou curvas de cozadura, são definidos dependendo da geometria da peça e da composição da pasta, do engobe e dos vidrados.

1.2.9. Escolha e embalagem

No processo de escolha, as peças são inicialmente analisadas automaticamente por uma máquina que analisa as dimensões e esquadria destas. Se os valores estiverem fora da especificação e não respeitarem os valores de tolerância, as peças são automaticamente rejeitadas.

De seguida as peças são analisadas visualmente, desta vez por operadores, que separam as peças de acordo com as seguintes categorias:

- 1ª Escolha – sem defeitos visíveis
- 2ª Escolha – com pequenos defeitos, apenas visíveis a menos de 1 metro de distância da peça
- Não conforme – com grandes defeitos ou com pequenos defeitos mas visíveis a mais de 1 metro de distância.

Por fim as peças são embaladas, após a separação por categorias, em sistema totalmente automático. Cada categoria, 1ª e 2ª escolha, é embalada em caixas com 10 unidades, sendo de seguida colocadas em paletes por um braço robotizado.

2. Vidros e vidrados

O vidro é considerado um material cerâmico, pois tem como matérias-primas materiais inorgânicos e é processado a altas temperaturas. O vidro diferencia-se dos restantes materiais cerâmicos devido ao seu processo de fabrico, já que as matérias-primas são fundidas, sofrendo de seguida um arrefecimento rápido. Ao ser arrefecido o material não tem tempo de cristalizar. Assim, o vidro tem uma estrutura amorfa, que tão bem o distingue da estrutura de um sólido cristalino.

O vidro tem várias propriedades de elevada importância. A elevada transparência e satisfatória resistência mecânica à temperatura ambiente, permitem um vasto leque de aplicações que nos rodeiam no dia-a-dia. A excelente resistência à corrosão nos ambientes mais usuais e a impermeabilidade permitem o uso do vidro em aplicações ao nível da engenharia, desde vidros para a indústria automóvel, material de laboratório e até invólucros das lâmpadas.

Os vidrados são mais uma das aplicações do vidro, onde uma fina camada de vidro reveste a superfície das peças cerâmicas conferindo-lhes algumas propriedades do vidro, tornando as peças cerâmicas impermeáveis e mais resistentes mecânica e quimicamente. O vidrado pode também ter um efeito decorativo, com uma vasta gama de padrões e cores, como se pode observar no pavimento e revestimento cerâmicos. [16]

2.1. O vidro

1.2.7. Composição

Os vidros podem dividir-se em quatro tipos principais: os vidros de sílica, os sódico-cálcicos, os de boro-silicatos e os de chumbo. Os vidros de sílica, com elevada pureza e percentagens de SiO_2 superiores a 96%, são ideais para aplicações de alto desempenho, como é o caso da indústria aeroespacial. Os vidros de sílica têm excelentes propriedades ópticas, baixa expansão e uma enorme resistência ao choque térmico. Devido ao seu elevado ponto de fusão, torna-se extremamente difícil e dispendioso o processo de fabrico destes vidros, pelo que o seu preço é bastante elevado.

Os vidros sódico-cálcicos, para além da sílica com percentagens entre os 71 e 73%, têm como principais constituintes, como o nome indica, óxido de sódio (12 a 14% de

Na_2O) e óxido de cálcio (10 a 12% de CaO). Com estas composições, o ponto de amolecimento do vidro diminui de 1600 °C para 730 °C, sendo técnica e economicamente mais viável a produção deste tipo de vidros, o que faz com que os vidros sódico-cálcicos sejam largamente usados em aplicações como janelas, recipientes e bolbos eléctricos. São ainda usadas pequenas percentagens de MgO (1 a 4%) e de Al_2O_3 (0,5 a 1,5%), com o objectivo de impedir a desvitrificação e aumentar a durabilidade.

Os vidros de boro-silicatos são constituídos por percentagens de SiO_2 que rondam os 80,5%, tendo como segundo constituinte o óxido de boro (12,9% de B_2O_3). O resto da composição é constituído pelos seguintes óxidos: Na_2O (3,8%), K_2O (0,4%) e Al_2O_3 (2,2%). Os vidros de boro-silicatos, designados comercialmente como Pyrex, têm baixa expansão térmica, boa resistência aos choques térmicos e boa estabilidade química. Com estas características tornam-se ideais para o uso na indústria química, sendo por exemplo usados em material de laboratório.

Os vidros de chumbo, com percentagens de PbO que podem variar entre 21 e 58%, têm como principal característica o elevado índice de refração, sendo usados no fabrico de lentes acromáticas. Com elevados teores de chumbo é possível absorver raios-X, podendo assim ser usados como protecção contra radiações. São facilmente fundíveis e têm boas propriedades eléctricas. Os vidros de chumbo são também usados em peças decorativas, devido ao seu aspecto brilhante, como pode ser visto nos conhecidos vidros de cristal. [16]

Usualmente, para descrever a composição de um vidro usam-se percentagens em peso dos óxidos que dele fazem parte.

2.1.2. Estrutura

Os óxidos dividem-se em três famílias: os formadores de rede, os modificadores de rede e os estabilizadores de rede.

Os formadores de rede vítrea são o SiO_2 e o B_2O_3 , que conferem a estrutura base aos vidros, composta por redes ligadas tridimensionalmente.

O óxido de silício, SiO_2 , pode ter diferentes configurações, sendo a mais comum a tetraédrica (Figura 14), consistindo em unidades de SiO_4^{4-} .

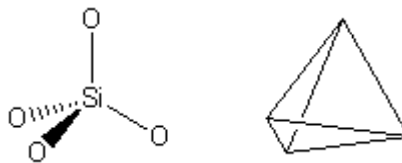


Figura 14 - Unidade base da rede de sílica [17]

Os tetraedros de sílica ligam-se pelos vértices, partilhando-se assim cada átomo de oxigénio por dois átomos de silício. Num tetraedro de sílica, os 4 átomos de oxigénio podem ligar-se a outros átomos de silício, formando assim uma rede tridimensional.

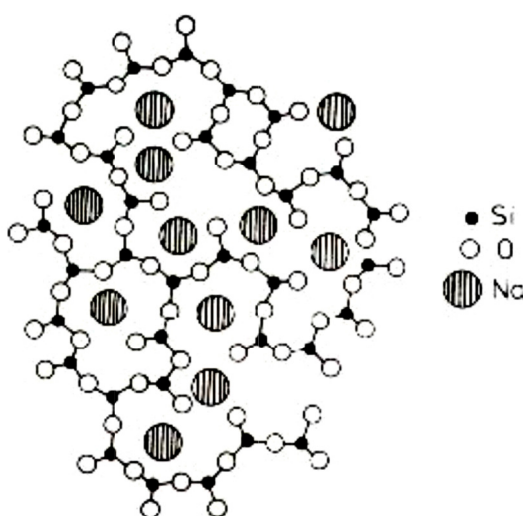


Figura 15 - Estrutura de vidro sódico-cálcico [18]

Na Figura 15, podemos observar a estrutura típica de um vidro sódico-cálcico, em que a sílica e os oxigénios formam a rede e o sódio se coloca dentro da rede, condicionando a sua forma, sendo por isso um modificador de rede. A presença de modificadores de rede como o Na_2O , o K_2O , o CaO ou o MgO , faz com que existam alterações na estrutura da rede, tendo esta de se adaptar para receber os óxidos modificadores.[16]

O objectivo dos modificadores de rede é de criar uma estrutura mais complexa, para dificultar a organização dos átomos durante o processo de arrefecimento do vidro, garantindo assim uma estrutura amorfa. Estes óxidos também são chamados de fundentes, pois baixam o ponto de fusão do vidro, diminuindo a viscosidade, tornando o vidro mais fácil de ser trabalhado e o processo energeticamente menos exigente.

Os óxidos estabilizadores de rede, como o Al_2O_3 , o PbO e o ZnO , têm como função dar ao vidro resistência química, dando-lhe também maior trabalhabilidade. Alguns óxidos, como é o caso do MgO e do ZnO , podem ser considerados formadores ou modificadores de rede. Esta dupla funcionalidade depende da natureza e quantidades dos outros constituintes do vidro. [11]

2.1.3. Temperatura de transição vítrea

O vidro tem um processo de solidificação distinto dos sólidos cristalinos, como pode ser observado na Figura 16, que descreve o comportamento destes dois tipos de materiais, em termos de variação de volume específico (inverso da densidade específica) com a temperatura. Como se pode ver pelo trajecto ABC da Figura 16, relativo ao comportamento de um material cristalino, durante o arrefecimento, no ponto B verifica-se uma queda acentuada, devido à contracção que ocorre na cristalização durante a mudança de estado líquido para estado sólido. O vidro tem um comportamento diferente porque não cristaliza, tendo uma contracção inferior e seguindo o trajecto da curva AD da Figura 16. [16]

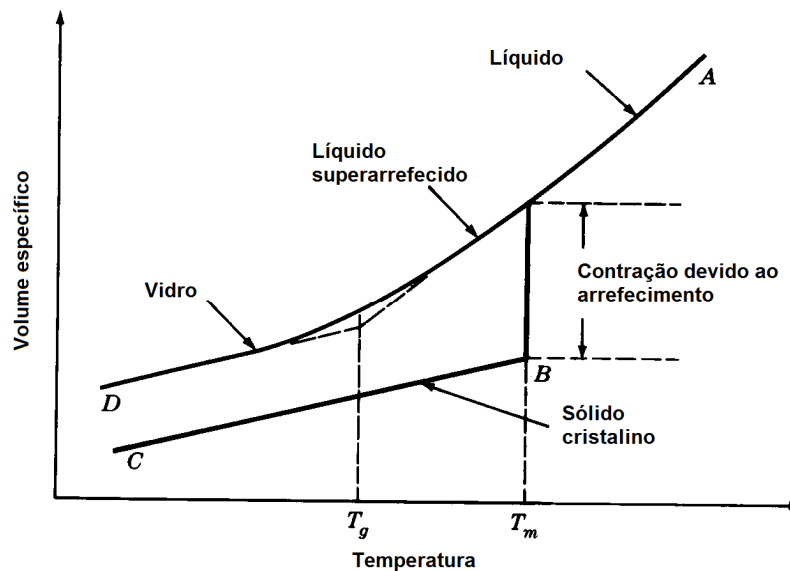


Figura 16 - Dependência do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e amorfos. T_g e T_m correspondem às temperaturas de transição vítrea e de fusão, respectivamente [19]

Inicialmente o fundido tem uma viscosidade elevada, mas este ainda é maleável. À medida que o fundido vai arrefecendo, a viscosidade vai aumentando, até ao ponto em

que se atinge um estado vítreo, rígido e frágil. O ponto em que o declive das duas rectas da Figura 16 se intersecta, é definido como temperatura de transição vítrea, Tg.

A Tg não tem um valor fixo, dependendo da velocidade de arrefecimento, pode sofrer alterações. A Tg aumenta com o aumento da velocidade de arrefecimento, pois com um arrefecimento mais rápido, o vidro tem menos tempo para ordenar a estrutura, atingindo um estado indeformável mais cedo e a uma temperatura mais elevada. [16]

2.2. Óxidos corantes dos vidros

Para dar coloração ao vidro, neste caso aos vidrados, são usados óxidos. De seguida serão abordados alguns dos óxidos mais usuais na indústria de pavimento e revestimento cerâmicos.

2.2.1. Ferro

O óxido de ferro é um importante corante, sendo responsável por muitos efeitos de coloração do vidro, o que se deve ao equilíbrio entre os seus estados de oxidação e redução. O óxido de ferro pode ser encontrado no vidro nos estados trivalente (Fe_2O_3) e divalente (FeO). O Fe_2O_3 dá ao vidro uma tonalidade ligeiramente amarela esverdeada, enquanto o FeO gera uma coloração mais azul esverdeada. O poder corante do FeO é mais forte do que o do Fe_2O_3 . Para grandes quantidades, os óxidos de ferro originam cores mais fortes e mais esverdeadas.

A absorção de luz dos vidrados que contêm ferro depende da concentração mas também do equilíbrio entre os dois centros de cor das diferentes coordenações ($\text{Fe}^{3+}\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}\text{O}_6$). O ião ferro pode fazer parte da rede vítrea de duas formas distintas, como formador e como modificador de rede. Quando o ferro tem número de coordenação 4, o ião ferro tem o mesmo comportamento do ião azul-cobalto. Ocasionalmente o ião ferro pode ser substituinte do silício na rede vítrea, dando assim origem a uma coloração castanha. [20]

2.2.2. Cobre e crómio

O principal agente corante para verde em vidrados é o crómio, pelas suas características refractárias e pelo seu elevado poder de coloração. O cobre pode ser usado a médias e baixas temperaturas, mas tem uma elevada solubilidade e difunde-se rapidamente no vidrado, por vezes, na pasta.

O cobre entra na formação de silicatos, originando vidros transparentes.

O crómio apenas se dissolve em pequenas quantidades, originando vidros opacos.

Uma coloração verde clara pode ser obtida com crómio na presença de alcalino-terrosos como a cal (CaO), a barite (BaSO₄) e a magnésia (MgO). Na presença fluoreto de cálcio obtém-se a formação do verde *Victoria*. [20]

Ao adicionar uma pequena quantidade de alumina ao óxido de crómio obtém-se um verde mais claro. Uma pequena quantidade de óxido de zinco origina um verde acinzentado, mas para quantidades maiores, origina-se uma cor neutra e opaca.

Uma pequena quantidade de óxido de cobalto torna o verde mais vivo. Por outro lado os óxidos de ferro e manganês em pequenas quantidades originam uma sombra de tom castanho. Condições redutoras na preparação do vidro verde com base em crómio, bem como na fase de cozedura, ajudam a obter produções com melhores colorações. Outro factor de ajuda é o alto teor de sílica.

Os óxidos de cobre são por vezes usados na produção de vidrados pelo seu alto poder de coloração, dependendo a cor do vidro dos seguintes factores:

1. a concentração de cobre no vidro
2. a natureza da atmosfera ser oxidante ou redutora
3. a natureza do constituinte RO
4. o grau de acidez do vidro

Quando prevalecem condições redutoras, obtêm-se as cores vermelho e rubi. A cor verde pode ter origem no cobre, mas em vidrados com alto teor de sódio, o cobre origina uma cor azul-turquesa. O óxido de cobre é vantajoso por ser um óxido facilmente disponível, que origina vidrados verdes nítidos, independentemente da composição do vidro e do seu processamento, com as excepções das condições extremas em que se formam a cor rubi e o azul-turquesa. O azul-turquesa é obtido em combinação com SnO₂ e um forte grau de alcalinidade.

O óxido de cobre é um membro do grupo RO. É um fundente forte e bastante eficaz, embora nunca seja usado com essa finalidade. Sendo um fundente forte o óxido de cobre reage com os silicatos e os iões Cu⁺⁺ formam uma parte da estrutura do vidro, produzindo assim a cor verde.

Em geral existem dois mecanismos de desenvolvimento de cor:

- Iões colorados numa solução

- Pigmentos insolúveis dispersos

O óxido de cobre entra na solução formando uma cor “solúvel” sem partículas de pigmentos dispersas ou em suspensão. A precipitação de cristais de Cu_2O , se e quando ocorre, seria do tipo de partículas insolúveis. Os dois óxidos de cobre estáveis possuem colorações distintas (Cu_2O (vermelho) e CuO (preto)). [20]

2.2.3. Cobalto

Certamente um dos mais antigos óxidos usados, com objectos datados de 1500 a.C., o ião Co^{2+} pode desenvolver colorações do azul ao rosa de forma contínua, dependendo das condições em que se encontrar. O óxido de cobalto encontra-se preferencialmente na forma de Co_3O_4 , que se decompõe em CoO ao ser tratado termicamente.

O ião cobalto normalmente apresenta duas coordenações diferentes, 4 e 6. No primeiro caso o ião comporta-se como um formador de rede, tendo como coloração resultante o azul. No segundo caso, o ião comporta-se como modificador de rede, tendo como coloração resultante o rosa. [20]

2.2.4. Níquel

Para a gama de temperaturas usadas na cozedura dos vidrados, o óxido de níquel apenas apresenta um estado de oxidação estável, o Ni^{2+} . A cor originada por este ião depende da sua polarização, sendo esta determinada pelos seguintes factores:

- Número de oxigénios que o rodeiam
- Distância a que se encontram
- Influência de outros catiões

Por gerar tonalidades bastante incertas, o níquel é pouco usado. De facto, o níquel pode apresentar uma ampla gama de colorações, dependendo da sua concentração e da natureza do vidro, e a combinação destes factores torna difícil trabalhar com este óxido.

O níquel encontra maior estabilidade quando é adicionado a um vidro de chumbo, se este for usado em percentagens muito baixas, cerca de 0,3%, originando uma coloração entre o amarelo e o laranja. Por outro lado, se for usado em percentagens mais elevadas, o níquel origina uma coloração púrpura. Em vidrados com base em potássio, tem-se uma coloração púrpura forte, nos de base de sódio uma coloração castanha, e nos com base de lítio, uma coloração amarela.

Como no caso do cobalto, o níquel também origina diferentes colorações conforme a atmosfera seja oxidante ou redutora. A coloração de mais interesse do ponto de vista industrial é a azul, que se obtém ao adicionar o óxido de níquel a um vidro com grandes quantidades em óxido de zinco. [20]

2.2.5. Titânio

Dependendo da quantidade, o titânio apresenta uma coloração amarela claro, mas tem uma influência crucial no desenvolvimento de outras cores e como elemento estabilizador de outros elementos. No caso do ferro, ao adicionar pequenas quantidades de titânio, a coloração castanha do Fe^{3+} fica mais forte, pois o titânio facilita a entrada do ferro na rede como formador de vidro, abandonando as posições octaédricas de modificador de rede, que originam vidros incolores. Algo similar acontece ao adicionar titânio ao Cu^{2+} , já que a coloração passa de azul a verde, podendo mesmo atingir o castanho. [20]

2.3. Defeitos em vidrados

Na Figura 17 podemos ver alguns tipos de defeitos em vidrados, que serão de seguida descritos.

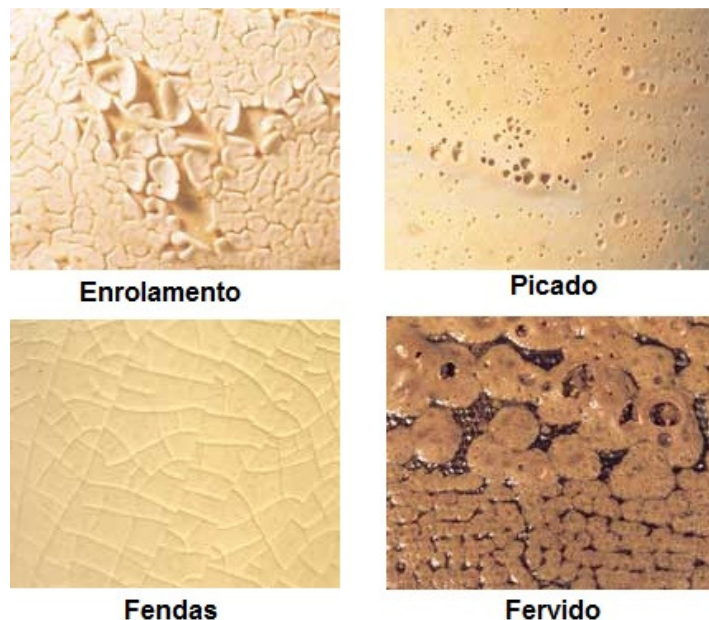


Figura 17 - Alguns exemplos de defeitos em vidrados [21]

2.3.1. Vidrado cru

O vidrado solta-se facilmente, ao mínimo toque o vidrado pode partir em pequenas partículas, a própria decoração ou qualquer tipo de aplicação posterior ao vidrado podem revelar este defeito. Este problema pode ter origem numa moagem insuficiente ou numa elevada viscosidade do vidrado, por vezes a adicionar CMC - Carboximetil Celulose, pode corrigir este problema. [22]

2.3.2. Enrolamento

O defeito de enrolamento resume-se a uma má distribuição do vidrado no suporte, pode ser identificado pelo aparecimento de zonas não vidradas ou com uma espessura de vidrado muito reduzida. Este defeito pode ter origem tanto no suporte como no vidrado. O suporte pode apresentar sujidades tais como poeiras, óleo ou marcas de dedos devido a algum manuseamento. No caso de bicozedura, o suporte ao ser chacoado pode ficar demasiado cozido ou demasiado poroso, pelo que a distribuição do vidrado no suporte ocorre respectivamente por defeito ou por excesso, em ambos os casos originado o enrolamento do vidrado.

Quando os vidrados em suspensão aquosa são armazenados, é necessário ter o cuidado de agitá-los antes de usar e controlar a viscosidade, pois com o repouso há alteração da reologia devido à tixotropia e se estas medidas não forem tomadas, é bastante provável que o vidrado enrole. [22]

2.3.3. Fendilhamento e descasque

Estes dois defeitos têm origem na diferença de composições e comportamentos do suporte e do vidrado. O ideal será ter um suporte e um vidrado com comportamentos dilatométricos semelhantes. No entanto será necessário que o coeficiente de expansão térmica da pasta seja ligeiramente superior ao do vidrado, para manter o vidrado em compressão. Para isso é necessário ajustar as composições da pasta e do vidrado. Para facilitar esta união recorre-se ao engobe que terá uma composição intermédia entre a pasta e o vidrado.

Quando as composições da pasta e do vidrado se afastam substancialmente, temos grandes diferenças dilatométricas entre as duas partes e estas contraem de maneira diferente. Uma das partes tem de ceder e devido à baixa espessura do vidrado é este que quebra, mas de maneiras diferentes. [22]

2.3.4. Fervido

Este defeito acontece quando existe um elevado número de bolhas que rebentam e formam crateras no vidro, sendo o excesso de temperatura de cozedura a principal causa para este defeito. Também pode ter origem na heterogeneidade do vidro, já que este pode estar mal moído havendo partículas que cozem muito antes de outras. [22]

2.3.5. Picado

Diz-se que o vidro está picado quando apresenta pequenas marcas na sua superfície, tipo picadas de alfinete, pelo que este defeito também é conhecido como “marca de alfinete”. Aparece frequentemente em vidros com viscosidades elevadas. Devido à alta viscosidade do vidro, as crateras originadas por pequenas bolhas que rebentam não conseguem fechar, ficando abertas e com um aspecto de picadas de alfinete. As bolhas que originam este defeito têm como principal origem a libertação de gases resultantes das decomposições das matérias-primas, tanto do suporte como do vidro.

Para evitar este tipo de defeitos, deve-se certificar que a superfície das peças não contém poeiras antes do processo de vidragem. Pode também ajustar-se a curva de cozedura, evitando os patamares de libertação de gases, pois a temperaturas em que o vidro está muito viscoso dificilmente há libertação destes gases para a atmosfera, o que é mais fácil quando o vidro está a uma temperatura mais elevada o que lhe confere uma viscosidade mais baixa. Pode ainda ser alterada a composição do vidro para permitir que tenha uma viscosidade mais baixa ou que atinja valores de viscosidade ideais a temperaturas mais baixas. [22]

2.3.6. Casca de ovo

Vidros que apresentem uma viscosidade muito elevada no pico de temperatura de cozedura ou a existência de rugosidade na superfície do suporte, podem causar no vidro um aspecto de casca de ovo. Para corrigir estes erros, podem ser feitos ajustes que facilitem a baixa de viscosidade, nomeadamente uma melhor moagem, uma alteração da composição do vidro ou um aumento da temperatura ou do tempo do patamar mais elevado da curva de cozedura. [11]

2.3.7. Fendas

Podem aparecer quer no vidro cozido quer no cru, fazendo lembrar por vezes finos cabelos. Este tipo de racha, mais ou menos sinuosa, deve-se a um arrefecimento demasiado rápido do vidro, particularmente abaixo de 600 °C, e designa-se por aventado. A existência de fendas no forno favorece o aparecimento do aventado. Para evitar a formação de rachas as peças devem ir para o forno bem secas, especialmente se muito espessas ou com espessura muito desigual. É também conveniente afastar as peças entre si dentro do forno. [11]

2.3.8. Escurecimento

Podem ser originados por deposição de carbono em virtude de má combustão, a qual pode acarretar também a redução dos óxidos de chumbo presentes no vidro, com depósito de chumbo metálico. Se a atmosfera reductora persistir a temperaturas elevadas, o carbono pode acabar por ser englobado no vidro, o qual se torna por isso cinzento ou mesmo negro. Uma oxidação posterior, desde que não seja muito tardia, pode queimar algum carbono mas deixar o vidro com uma cor marfim. [11]

2.3.9. Descolorações ou colorações parasitas

É frequente a descoloração de vidros corados com cádmio e selénio cozidos a temperatura elevada ou na presença de flúor. A presença de elementos cromóforos volatilizados na atmosfera de um forno concorre para a coloração dos respectivos vidros, especialmente se estes forem ricos em óxidos de titânio e estanho. A presença não desejada de ferro nas matérias-primas dos vidros, particularmente nas argilas, pode alterar-lhes perceptivelmente a cor. Assim, fritas ricas em boro, levemente azuladas, podem tornar-se verdes na presença de ferro; é conhecida a tonalidade amarelada das fritas ricas em chumbo.

É bem conhecido que quer as pastas quer os vidros podem ser "embranquecidos" com a adição de muito pequenas quantidades de cobalto. Dada a dificuldade em dispersar pequenas quantidades de CoO, e o conseqüente perigo de provocar o aparecimento de "pintas" no vidro, pode ser adicionada uma frita rica em cobalto ou sulfato de cobalto. [11]

2.3.10. Outras contaminações

O efeito de agentes contaminantes pode originar manchas, pontos corados ou constituir pequenos grãos estranhos inseridos no vidro. De um modo geral, quer as poeiras que povoam o ar, quer quaisquer grãos, metálicos ou não, que se encontrem junto da linha de produção, podem contaminar o vidro, quer em barbotina, quer já depois de aplicado.

São típicas as cores das manchas que certas partículas metálicas deixam no vidro. Podem encontrar-se causas específicas quer nas matérias-primas, quer durante a produção:

- os pequenos grãos de óxidos de ferro presentes nas matérias primas podem originar a formação de halos por difusão do ferro no vidro;

- durante a moagem podem desprender-se grãos da forra, bolas e tanques, os quais podem não ser separados convenientemente quando os peneiros se encontram em más condições;

- quando se pratica a decoração sob o vidro, partículas de agentes corantes podem ser incluídas na barbotina do vidro e vir mais tarde a aparecer nele depois de cozido;

- podem ainda cair gotas de vidro de chumbo que caem da abóboda do forno sobre as peças vidradas.

São também frequentes as deposições sobre os vidros de grãos desprendidos da mobília de enforna, bem como os que são introduzidos pelos ventiladores e até grãos ferruginosos desprendidos das tubagens e que entram, por vezes, pelos queimadores. [11]

2.3.11. Contaminação de cor verde

Como já foi referido anteriormente, o principal agente corante para a obtenção da cor verde em vidros é o crómio, pelas suas características refractárias e pelo seu elevado poder de coloração. No entanto, o cobre pode ser usado a médias e baixas temperaturas, pois tem uma elevada solubilidade e difunde-se rapidamente no vidro, por vezes, na pasta. A análise do defeito encontrado nos vidros e eventual fonte de contaminação teve em consideração a informação apresentada ao longo das últimas secções.

3. Parte experimental

O trabalho experimental de caracterização de defeitos incidiu sobre pavimentos que evidenciavam a presença de pequenas pintas verdes (designação doravante adoptada para os defeitos em análise), como as evidenciadas na Figura 18. Este tipo de defeitos criava uma grande preocupação na Cinca, pois não era possível eliminá-los do processo de fabrico, nem detectar a origem dos mesmos. Perante esta realidade, foi levada a cabo uma série de ensaios, com vista a descobrir qual a origem das pintas verdes, tendo as amostras sido visualizadas em SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento) com o recurso ao EDS (Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X). Descreve-se em seguida a metodologia usada no trabalho laboratorial deste projecto.

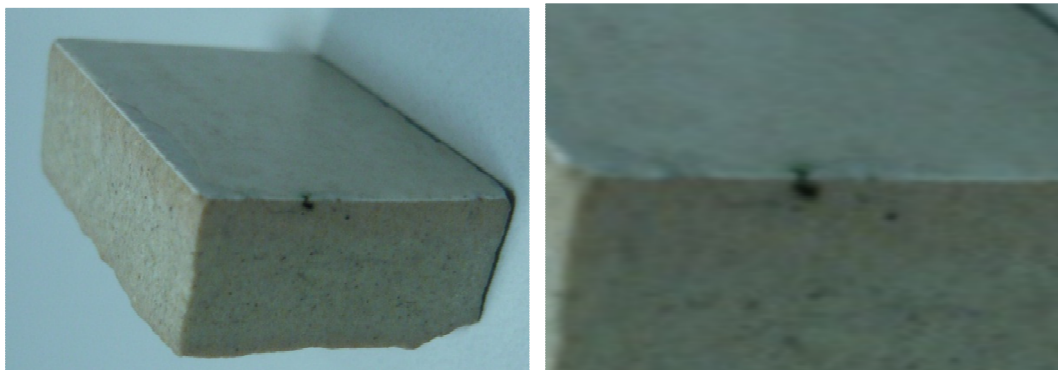


Figura 18 - Vista em corte de uma pinta verde.

3.1. Preparação das amostras

O processo de selecção de amostras começou na produção com a triagem das peças. A triagem foi feita numa das linhas de produção, durante a duração do estágio, de forma aleatória. A recolha de amostras teve como critério de aceitação peças que continham pontos/defeitos de potencial interesse. Inicialmente foram recolhidas amostras do produto final vidrado, que contivessem pintas de coloração verde, tendo estas diferentes dimensões e diferentes aspectos. Após a selecção das peças, estas foram cortadas para facilitar o seu manuseamento, sendo aproveitados apenas os pontos de interesse.

Após algumas análises de SEM e EDS, observou-se que alguns defeitos se prolongavam até ao interior do produto. A fim de eliminar algumas variáveis, decidiu-se

analisar mais aprofundadamente apenas a pasta cozida, deixando assim o engobe e o vidrado para estudos futuros.

Passaram então a ser recolhidas amostras não sujeitas ao processo de vidragem. Para controlo de qualidade eram levadas ao forno peças sem vidrar, tendo estas sido aproveitadas para recolha de amostras, sendo o critério de aceitação peças com partículas com aspecto metálico.

No total, foram recolhidas 37 amostras, tendo 13 amostras sido analisadas em SEM e EDS.

3.2. Observação e análise química

O trabalho envolveu o recurso à microscopia electrónica de varrimento com uso das capacidades analíticas associadas, de forma a identificar as substâncias existentes nos defeitos analisados, como base de informação para a identificação da sua possível origem. Nos próximos parágrafos descrevem-se sumariamente os princípios de funcionamento destas técnicas. Para esta análise, cortaram-se pequenos pedaços das placas de cerâmica, e colaram-se os mesmos num suporte com cola de carbono (condutora). De seguida depositou-se um filme condutor de carbono sobre as amostras, uma vez que estas são de cerâmica (material isolante).

3.2.1. SEM - Microscopia Electrónica de Varrimento

A caracterização morfológica, microestrutural e composicional dos defeitos encontrados nas amostras de pavimento, foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento, utilizando um microscópio *Hitachi, SU 70* que trabalha a 30 kV, equipado com um acessório de espectroscopia de dispersão de energia (Detector: *Bruker AXS, Software: Quantax*).

O microscópio electrónico de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos, orgânicos e inorgânicos, numa escala submicrométrica ou micrométrica, e possui a capacidade de obter imagens bi (superfícies) e tridimensionais (com limites), explorando características como a microestrutura ou topografia da superfície. [23]

O SEM é um instrumento que produz uma imagem muito ampliada, usando electrões e não luz. O princípio de funcionamento baseia-se num feixe de electrões que é produzido no topo do microscópio por um canhão de electrões. Este percorre um caminho

vertical através do microscópio, que é mantido em vácuo, e viaja através de campos electromagnéticos e lentes, que o focam em direcção à amostra. Quando o feixe atinge a amostra, electrões e raios X são ejectados da amostra, que são recolhidos por detectores e convertidos num sinal que é enviado para um ecrã. Isto produz a imagem final. [24]

3.2.2. EDS - espectroscopia de dispersão de energia de raios-X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), é uma técnica de microanálise química, usada em conjunto com um microscópio electrónico de varrimento (SEM). Para caracterizar os elementos presentes na amostra, a técnica utiliza os raios-X que são emitidos pela amostra, quando esta é bombardeada por um feixe de electrões. Como resultado do embate nos átomos da superfície, alguns electrões da amostra são ejectados.

O buraco electrónico formado é então preenchido com um electrão de uma camada mais elevada, havendo emissão de raios-X atendendo à diferença de energia entre as duas camadas envolvidas. [23]

Através do detector de raios-X presente no EDS, são medidos o número de raios-X emitidos e a sua energia. A energia dos raios-X é característica do elemento que o emitiu, presente na amostra, já que cada elemento tem um nível de energia distintos. Podem ser analisadas composições e fases com volumes até cerca de $1 \mu\text{m}^3$, que corresponde ao limite de resolução em termos analíticos.

Com o SEM-EDS, é possível determinar a composição química das fases minerais que compõem a amostra, sendo o EDS uma ferramenta indispensável na caracterização de elementos químicos. [23]

4. Resultados e discussão

Os ensaios realizados consistiram essencialmente na preparação de um conjunto de amostras para análise por SEM/EDS, originando um conjunto de fotografias (de microestruturas) e resultados de análise química de defeitos. Complementarmente, criou-se uma base de informação gráfica sobre o aspecto dos defeitos em análise, por fotografia directa dos referidos defeitos. Num último momento procedeu-se à introdução intencional de defeitos na linha de produção, para testar a viabilidade da hipótese de trabalho. Tendo em consideração o que acima ficou dito, a sequência de ensaios observou uma lógica decorrente da abordagem estabelecida para o problema. Numa primeira fase as observações por SEM/EDS incidiram sobre defeitos em vidrados semelhantes ou com as características do defeito que motivou o presente trabalho. Numa segunda fase passou-se à observação por SEM/EDS de defeitos na pasta (antes de vidrar), admitindo que os defeitos encontrados à superfície não teriam necessariamente de resultar de contaminações ou impurezas ao nível do vidro, podendo ter outra origem. Perante as conclusões dos ensaios anteriores, numa terceira fase procedeu-se à simulação de defeitos por adição intencional de limalhas metálicas em peças antes da cozedura. O conjunto de resultados obtidos permitiu identificar de modo inequívoco qual a impureza responsável pelo surgimento das pintas verdes nos vidrados. Complementarmente, e ainda que de modo especulativo, foi possível identificar a potencial fonte de contaminação.

4.1. Primeira abordagem ao defeito

Como primeira abordagem, foi analisada em SEM/EDS uma amostra com um defeito, tipo pinta verde, presente no produto final. Os resultados encontram-se apresentados na Figura 19 e na Figura 20.

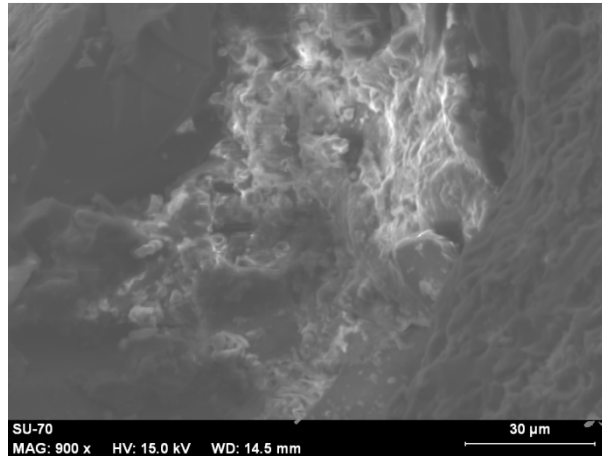


Figura 19 - Imagem de SEM de defeito de pinta verde

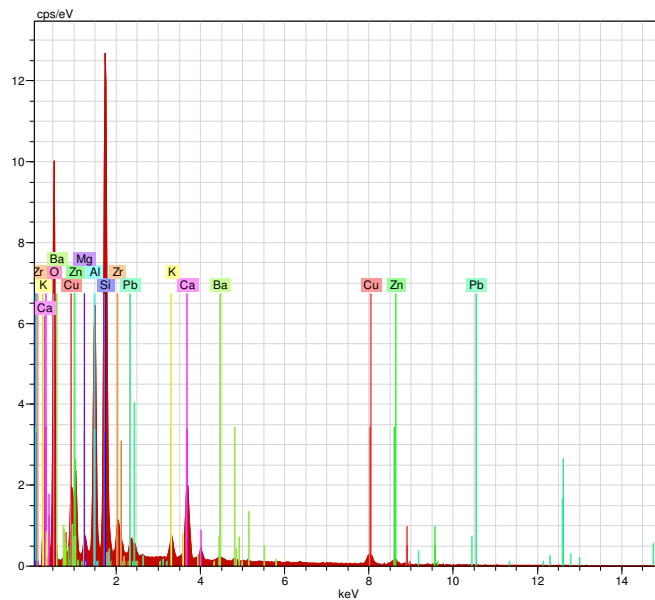


Figura 20 - Resultados da análise EDS do defeito (pinta verde)

Na análise da amostra destaca-se a presença do cobre, elemento estranho à composição das matérias-primas presentes no produto. Da observação de repetidos exemplos de defeitos, foi possível concluir que alguns dos defeitos vinham (ou se prolongavam para) o interior do produto, atravessando o engobe e o vidrado. Com o fim de eliminar algumas variáveis, decidiu-se analisar mais aprofundadamente a pasta cozida para, caso necessário, avançar para o engobe e depois para o vidrado.

4.2. *Análise de defeitos presentes na pasta*

Visto existirem diferentes estados de oxidação do cobre, eventualmente alterados em função das condições da queima, em vez de se procurarem pontos de cor verde na pasta cozida, procuraram-se então analisar os pontos pretos e/ou com aparência metálica presente na pasta. Na Figura 21 e na Figura 22, podemos observar as imagens de SEM de duas pintas pretas com aparência metálica, que referiremos como amostras A e B. Os dois tipos de defeitos aparentavam morfologias diferentes, podendo por isso ter origens diferentes.

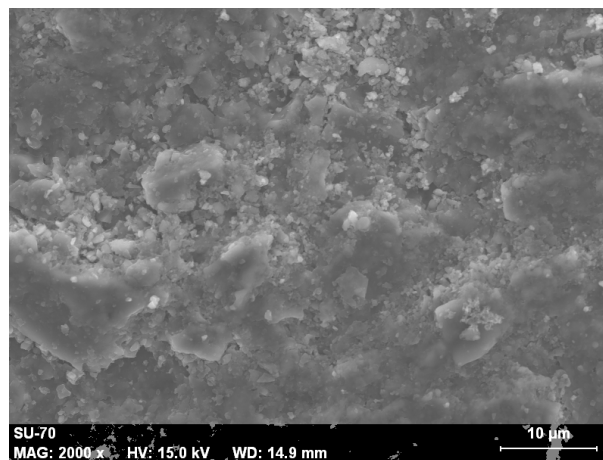


Figura 21 - Imagem de SEM de um ponto preto com aparência metálica (Amostra A)

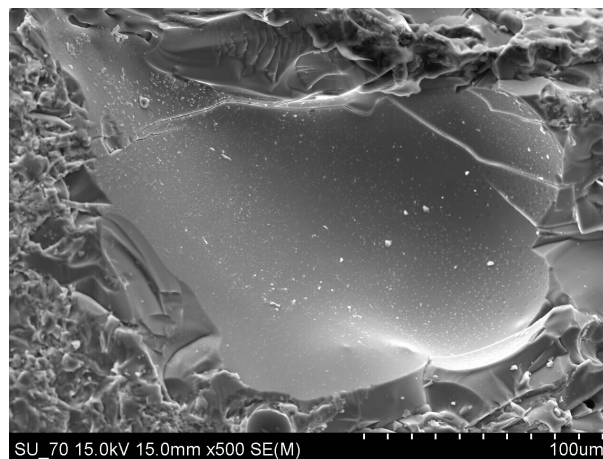


Figura 22 - Imagem de SEM de um ponto preto com aparência metálica (Amostra B)

Após a análise de várias amostras com pontos pretos com tonalidade metálica, observou-se que a maioria tinha o aspecto da amostra A (Figura 21). Na análise por EDS foi detectada a presença de ferro, como podemos ver na Figura 23. No entanto, na amostra

B (Figura 22), durante a observação por SEM/ EDS detectou-se também a presença de cobre, como podemos ver na Figura 24.

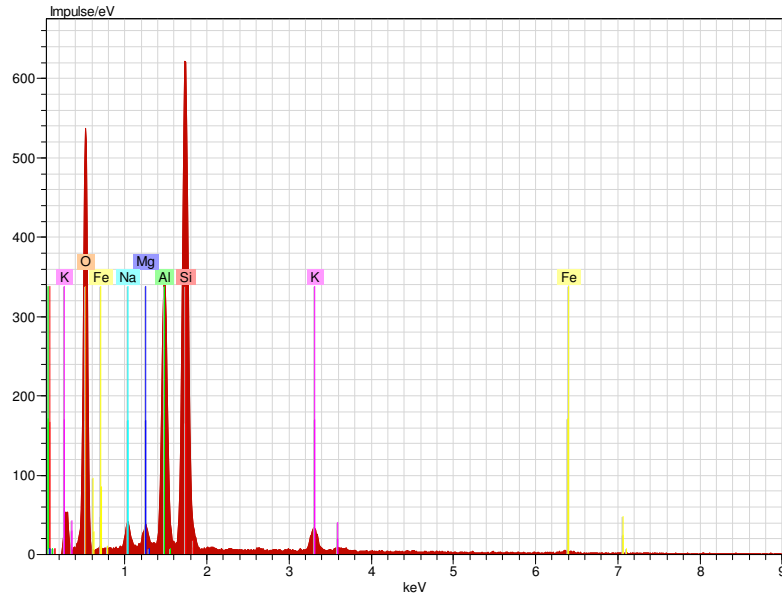


Figura 23 - Análise EDS de um ponto preto com aparência metálica indiciando a presença de ferro como elemento estranho (Amostra A)

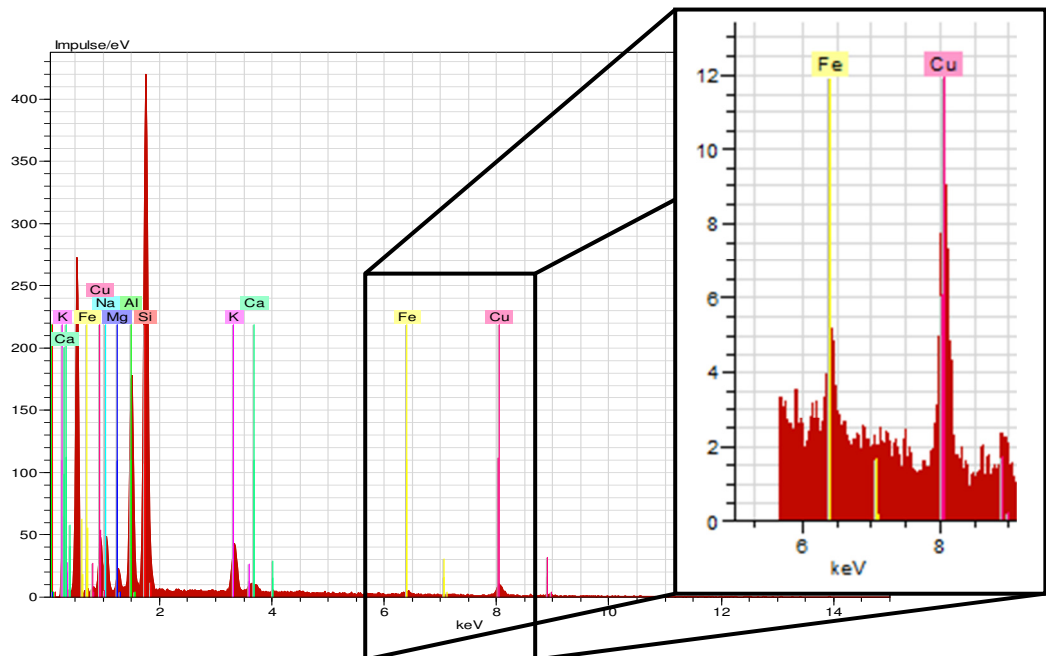


Figura 24 - Análise EDS de um ponto preto com aparência metálica, indiciando a presença de ferro e cobre como elementos estranhos. A região relevante do espectro encontra-se destacada (Amostra B)

A observação inicial do defeito presente no produto final vidrado revelou a presença de cobre e a inexistência de ferro, como foi já referido. Nas análises por EDS feitas nas amostras de pasta foi detectada a presença de ferro em várias amostras (Figura 23) e cobre numa das amostras (Figura 24). Como as análises iniciais do defeito não revelaram a presença de ferro, concluiu-se que o cobre e o ferro não estão necessariamente interligados, podendo ser a fonte de diferentes tipos de defeitos, ainda que visualmente de distinção menos óbvia.

A identificação da presença de ferro em várias amostras prende-se com o facto de se terem seleccionado amostras que continham pintas de aspecto metálico. Apesar de o ferro ser uma contaminação da pasta, o defeito resultante desta contaminação são pintas de cor preta. Assumindo a pureza das matérias-primas e a eficiência do sistema de remoção magnética de partículas de ferro. Foram procurados factores capazes de contaminar a pasta, mas nada foi encontrado. Com a excepção da possível origem em fenómenos de desgaste e/ou abrasão dos diferentes componentes metálicos presentes no equipamento usado.

Como também se observaram casos em que o defeito era apenas na superfície do mosaico, não atravessando o engobe e o vidrado até chegar à pasta, consideraram-se fontes de contaminação alternativas, como por exemplo a água. Ao examinar o circuito de abastecimento de água (com origem parcial na rede de abastecimento mas também em furo), em busca de potenciais origens para o cobre, não foram detectadas possíveis fontes de contaminação.

Ao analisar os circuitos dos sistemas de vidragem, foram encontrados entre as cubas de agitação dos vidrados e os equipamentos de vidragem, passadores de torneiras com aparência cromada, levando a crer que seriam de aço inoxidável. Na realidade eram de uma liga de latão, tendo o interior cor dourada, somente com um revestimento cromado. Desta forma foi encontrada uma possível fonte de contaminação de cobre, pois o cobre é o principal constituinte de uma liga de latão.

Com a passagem dos vidrados por estes passadores, a natureza abrasiva do vidrado vai destruindo o passador, havendo libertação de pequenas partículas de liga, incluindo cobre. Durante o processo de vidragem, estas partículas passam para o mosaico.

4.3. *Ensaio feito com limalha*

A fim de observar o comportamento do cobre quando presente nas diferentes camadas do mosaico, foram realizados ensaios com limalha extraída de um dos passadores de latão com revestimento cromado. Esta limalha foi aplicada em três mosaicos, um apenas com pasta e fixativo para a limalha aderir, outro com engobe por cima da limalha e por fim um mosaico com engobe e vidrado por cima da limalha. Os três mosaicos foram levados ao forno, fazendo um ciclo de cozadura igual ao da produção.

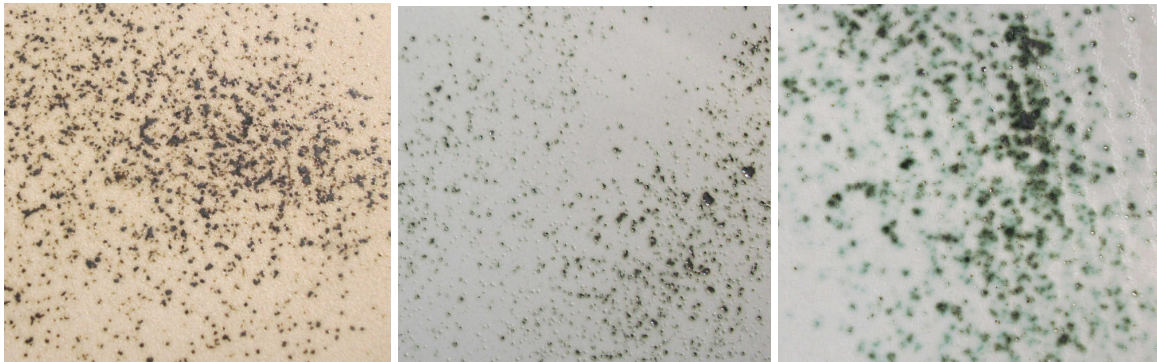


Figura 25 - Mosaicos contaminados propositadamente com limalha.

Respectivamente: Pasta ; Pasta + Engobe ; Pasta + Engobe + Vidrado
(sequencialmente da esquerda para a direita)

Na Figura 25, podemos ver que no mosaico apenas com pasta, a limalha de cobre originou pintas pretas com aspecto metálico. Podemos também observar que nas peças com Pasta + Engobe e Pasta + Engobe + Vidrado, a limalha de cobre originou pintas de cor verde, em tudo idênticas às encontradas nos mosaicos retirados da produção por conterem este tipo de defeito.

5. Conclusões e estudos futuros

O processo de integração em ambiente industrial originou um conhecimento mais detalhado do processo produtivo mas também das relações entre a área de produção e outras áreas importantes no domínio da actividade empresarial, nomeadamente as relacionadas com temas como a segurança, qualidade e marketing. O acompanhamento feito ao longo de alguns meses da actividade produtiva revelou ainda a complexidade do quotidiano numa empresa, onde situações imprevistas podem provocar problemas de qualidade nos produtos, com consequências a diferentes níveis, nomeadamente no aumento de perdas por rejeição de peças defeituosas.

Tornou-se igualmente evidente o interesse em conhecer centros de prestação de serviços com capacidades analíticas superiores às normalmente disponíveis em ambiente empresarial, já que a resolução ou identificação de muitos problemas não se revela possível sem o auxílio deste tipo de apoio especializado.

O estudo de caso perseguido ao longo do estágio foi exemplar por este mesmo motivo. As pintas verdes presentes em algumas peças vidradas da produção da Cinca poderiam ter diferentes justificações em termos de coloração de vidros e vidrados. Enquanto o principal agente corante para a obtenção da cor verde em vidrados é o crómio, o cobre pode igualmente ser usado com resultados semelhantes.

Ao analisar uma pinta verde presente no produto final vidrado, com recurso a SEM/EDS, foi detectada a presença de cobre, elemento estranho à composição das matérias-primas presentes no produto.

Defeitos com aspecto visual semelhante aos originados pela presença de cobre em peças por vidrar, revelaram possuir ferro como constituinte principal, ficando por isso excluídos como hipótese de trabalho. Ainda assim, indicam a existência de outras fontes de contaminação, embora menos importantes em termos do aspecto visual do produto vidrado.

Ao examinar potenciais fontes de contaminações, os circuitos dos sistemas de vidragem foram identificados como potencial origem para o problema, já que os passadores das torneiras eram de uma liga de latão cromado, estando estes componentes sujeitos a forte efeito de abrasão. Foi assim encontrada uma possível fonte de contaminação de cobre, pois o cobre é o principal constituinte de uma liga de latão.

A cozedura de mosaicos com engobe e engobe+vidrado, propositadamente contaminados com limalha de cobre extraída de um passador, originou pintas de cor verde em tudo idênticas aos defeitos originalmente estudados. Ainda que de forma potencialmente não exaustiva, tudo indica que a fonte de contaminação de cobre tenha sido identificada, tendo por origem a degradação dos passadores das torneiras usadas nos circuitos de vidragem.

Como demonstração da potencial fonte de contaminação seria recomendável a substituição dos passadores de cobre por passadores de inox e o estudo da evolução das contaminações ao longo do tempo. Com esta substituição aumentar-se-á a resistência a materiais abrasivos, como é o caso dos vidrados, havendo desta forma menor libertação de partículas.

6. Bibliografia

- [1] - Boletim de informativo de apresentação da CINCA, 2008
- [2] - Vilarinho, P.; Sebenta de Tecnologia Cerâmica; Universidade de Aveiro, 2007.
- [3] - acedido em <http://reducaosolidos.tripod.com/jc2.gif> e <http://www.ufrgs.br/alimentus/feira/optransf/Image3.gif> a 15/03/2011
- [4] - acedido em http://www.mine-engineer.com/mining/Ball_mill_CutAway.jpg e <http://www.nsiequipments.com/gifs/ball-mills-2.jpg> a 15/03/2011
- [5] - Fonseca, A. T.; Tecnologia do processamento cerâmico; Universidade Aberta, 2000.
- [6] - acedido em <http://2.imimg.com/data2/NL/WL/MY-2018047/screw-blunger-500x500-250x250.jpeg> a 27/05/2011
- [7] - acedido em <http://dc337.4shared.com/doc/GbWBIS29/preview008.png> a 26/12/2011
- [8] - acedido em http://www.sacmi.com/System/00/01/08/10878/633575038096250000_1.pdf a 16/03/2011
- [9] - acedido em http://www.sacmi.com/System/00/01/06/10622/633569034801875000_1.pdf a 16/03/2011
- [10] - acedido em <http://www.lifeofanarchitect.com/wp-content/uploads/2011/02/Keraben-Factory-Tour-10.jpg> a 16/03/2011
- [11] - Labrincha, J.A.; Vidrados; Universidade de Aveiro, 1997.
- [12] - acedido em <http://www.emtiazzi.com/Otherp28.jpg> a 16/03/2011
- [13] - acedido em <http://www.fsjinxiwang.com/upfile/article/2011030408561712f1.jpg> e <http://www.lgintl.com/LabelEducation/Process/images/squeegee.jpg> a 16/03/2011
- [14] - acedido em <http://www.obkladowiki.cz/index.php/Soubor:Rotocolor2.png> a 22/03/2011
- [15] - acedido em <http://www.lifeofanarchitect.com/wp-content/uploads/2011/02/Keraben-Factory-Tour-05b.jpg> a 21/03/2011
- [16] - Smith, W.F.; Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais; Mc-Graw Hill; 1998.

- [17] - acedido em <http://enciclopedia.us.es/index.php/Silicato> a 03/05/2011
- [18] - acedido em <http://www.fch.akbild.ac.at/Forschung-ProjekteCorrosionMM.html> a 03/05/2011
- [19] - acedido em <http://www.benbest.com/cryonics/TgTm.gif> a 03/07/2011
- [20] - Parmelee, C.W.; Ceramic Glazes; Cahners Books; Boston, 1973.
- [21] - acedido em <http://ceramicartsdaily.org/ceramic-glaze-recipes/glaze-chemistry-ceramic-glaze-recipes-2/how-to-correct-five-common-ceramic-glaze-defects/> a 25/10/2011
- [22] - Singer, F.; German, W.L., Ceramic Glazes; Borax Consolidated Limited; London, 1960.
- [23] - acedido em <http://home.utad.pt/~ume/Fundamentos%20Te%F3ricos.pdf> a 04/06/2011
- [24] - acedido em <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm> a 04/06/2011

Anexos

Anexo 1 - Plano de estágio

Junho - Integração na empresa e reconhecimento do modelo de organização empresarial e do processo produtivo.

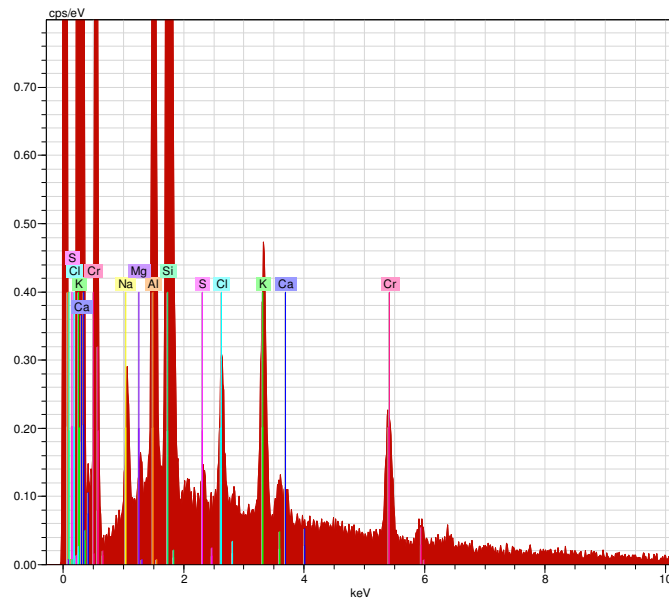
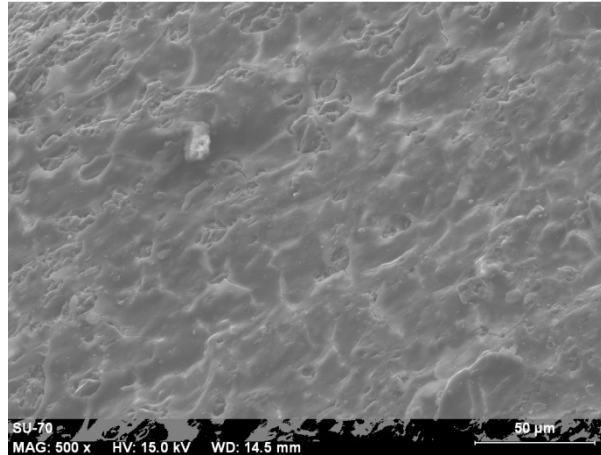
Julho - Conclusão da fase anterior e início da análise bibliográfica e experimental dos defeitos em vidrados

Agosto - Desenvolvimento da pesquisa bibliográfica e estudo experimental dos defeitos em vidrados.

Setembro - Conclusão das fases anteriores. Análise sistemática das eventuais origens dos defeitos em análise. Redacção da tese.

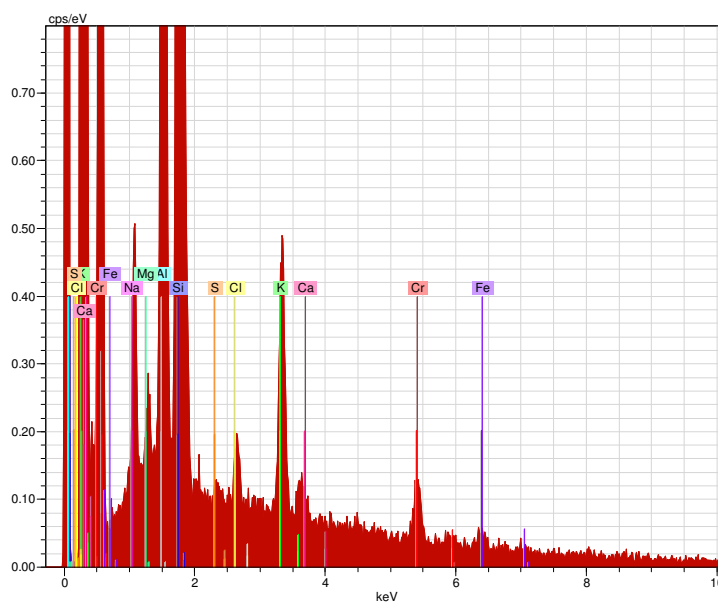
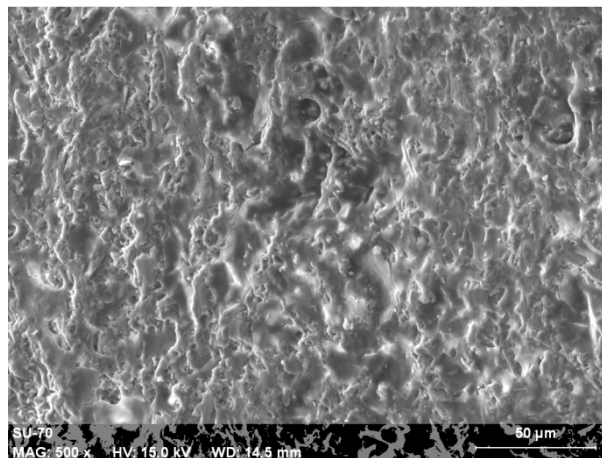
Outubro - Conclusão da redacção e entrega da tese.

Anexo 2 – Resultados SEM e EDS da amostra 1



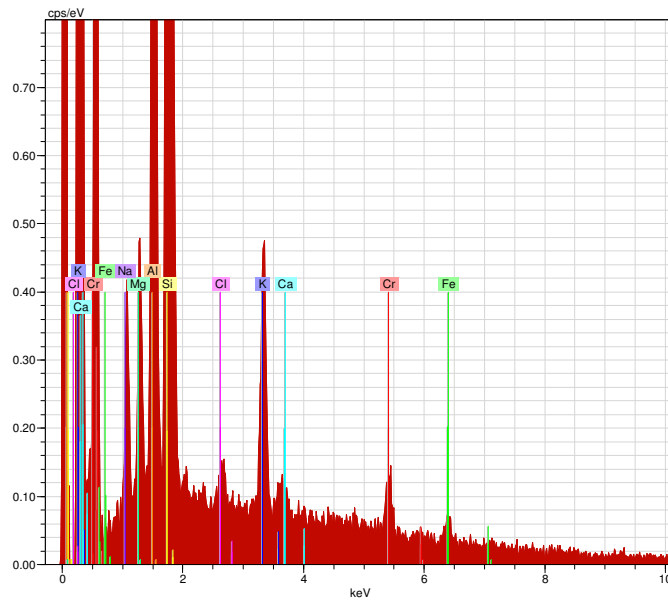
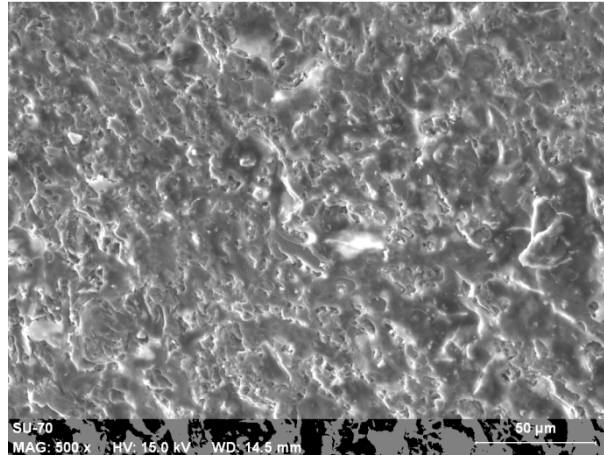
A amostra 1, representa uma pinta de cor preta, encontrada na pasta. Pode ver-se na imagem uma zona com uma coloração mais clara. Após análise detectou-se a presença de crómio.

Anexo 3 – Resultados SEM e EDS da amostra 2



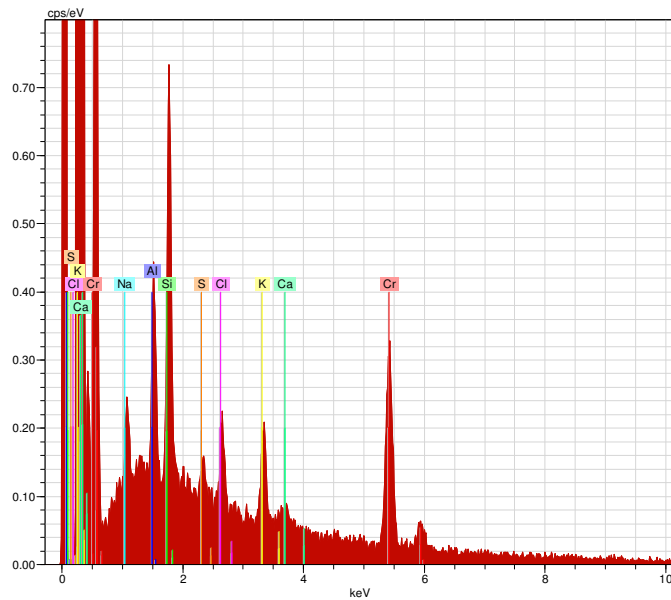
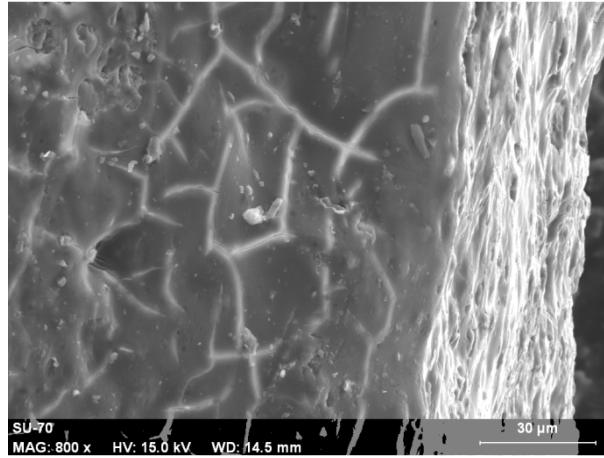
A amostra 2, representa uma pinta de cor preta, encontrada na pasta. Após análise detectou-se a presença de crómio e ferro.

Anexo 4 – Resultados SEM e EDS da amostra 3



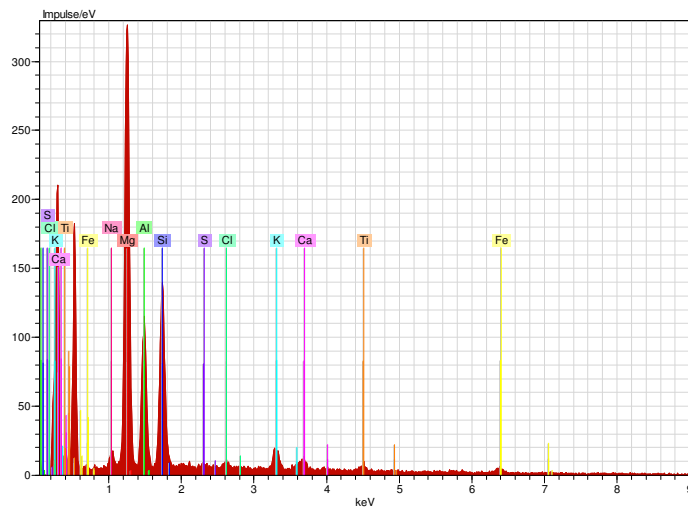
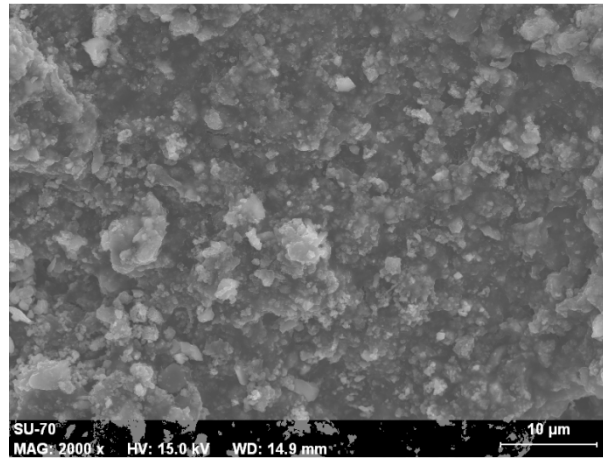
A amostra 3, representa uma pinta de cor preta, encontrada na pasta. Em semelhança à amostra 2, após análise detectou-se a presença de crómio e ferro.

Anexo 5 – Resultados SEM e EDS da amostra 4



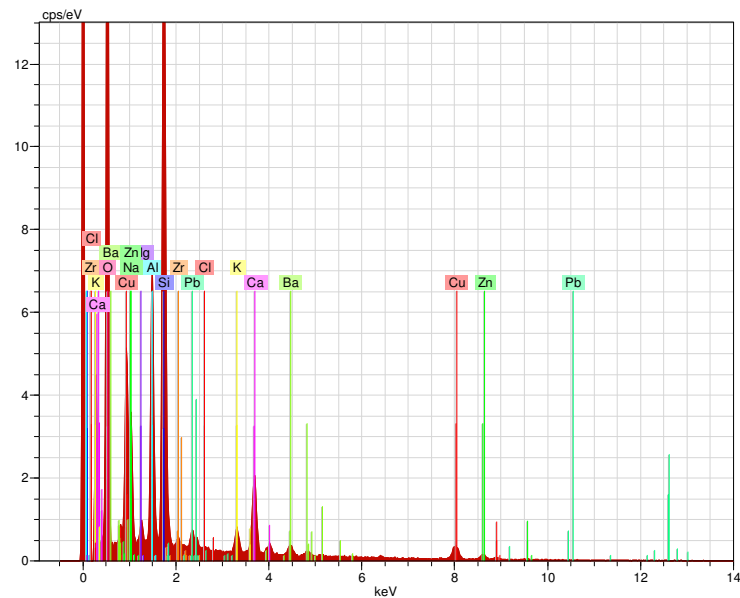
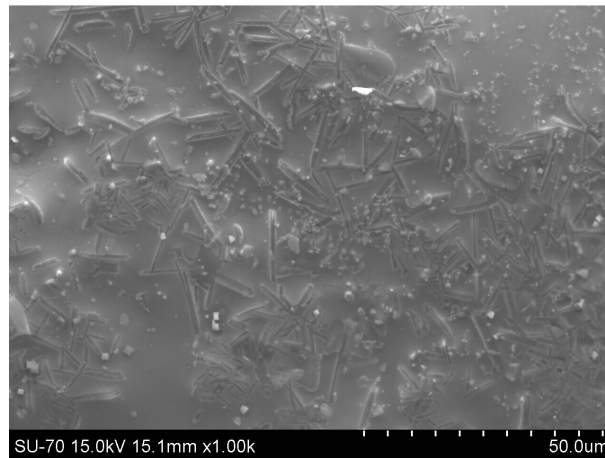
A amostra 4, representa uma pinta de cor preta, encontrada na pasta. A superfície da amostra na zona do defeito é diferente do que foi observado anteriormente. Após análise detectou-se a presença de crómio.

Anexo 6 – Resultados SEM e EDS da amostra 5



A amostra 5, representa uma pinta de cor preta, encontrada na pasta. Após análise detectou-se a presença de ferro e titânio.

Anexo 7 – Resultados SEM e EDS da amostra 6.



A amostra 6, representa uma pinta de cor preta, encontrada na pasta. A imagem mostra uma zona cristalina na área circundante do defeito. Após análise detectou-se a presença de cobre, zinco e chumbo.