

Investigação e Desenvolvimento de revestimentos inovadores em porcelana utilitária e decorativa

Inês da Silva Lito Farias

Mestrado em Química

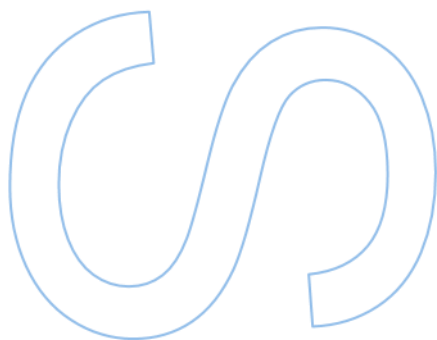
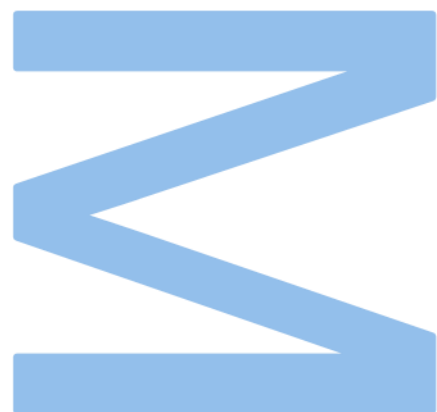
Departamento de Química e Bioquímica
2022

Orientador

Professor Carlos Alberto Rocha Gomes, Professor auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Supervisor Local

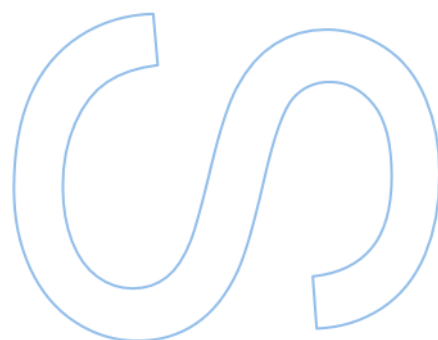
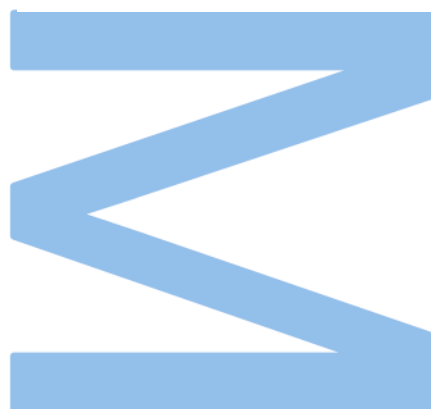
Engenheira Susana Raquel de Melo Tiago, Responsável C&D, Porcel, S.A.



PORCEL 

PORCELAIN SOLUTIONS . SOLUÇÕES EM PORCELANA

 **U. PORTO**
FC **FACULDADE DE CIÊNCIAS**
UNIVERSIDADE DO PORTO



Declaração de Honra

Eu, Inês da Silva Lito Farias, inscrita no Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U.Porto, que o conteúdo do presente relatório de estágio reflete as perspetivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar este relatório de estágio declaro, ainda, que a mesma é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados no presente relatório de estágio quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.

Inês da Silva Lito Farias

Porto, 30 de setembro de 2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família por me permitir ter a formação académica que sempre desejei e o futuro que ambiciono.

Adicionalmente, agradeço ao meu orientador, Professor Carlos Alberto Rocha Gomes, pela disponibilidade que teve para me acompanhar ao longo de todo o estágio, por fazer o possível para ter acesso a todas as técnicas e equipamentos necessários disponíveis na FCUP de forma a complementar todo o trabalho realizado, um obrigada especial.

Um agradecimento à Porcel, S.A, em especial ao Engenheiro Miguel Ângelo Roque Bouça, pela oportunidade de realizar o presente estágio e por me ter disponibilizado sempre todas as condições necessárias para realizar da melhor forma o meu trabalho.

À minha orientadora, Engenheira Susana Raquel de Melo Tiago, um agradecimento especial por ter supervisionado e orientado todo o trabalho realizado na empresa ao longo do estágio. Por ter permitido vivenciar as mais diversificadas experiências no mundo industrial, mais concretamente da cerâmica, e desta forma desenvolver o meu espírito crítico enquanto profissional. Além disso, um agradecimento a todas as pessoas que constituem a equipa Porcel, que de uma forma direta ou indireta estiveram presentes ao longo deste estágio.

Por fim, gostaria ainda de agradecer a todos os meus colegas e amigos que esta aventura me ofereceu e que estiveram sempre presentes no meu percurso académico.

Resumo

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de novos revestimentos, com decorações diferenciadoras e efeitos visuais ímpares, em porcelana utilitária e decorativa. A exigência de satisfazer algumas solicitações, levou ao desenvolvimento de métodos alternativos, que marcam pela diferença, como é o caso dos vidrados cristalinos. Segundo a literatura, estes podem ser classificados como microcristalinos, que são potenciados pela presença de óxido de zinco, titânio e rutilo. Já os vidrados macrocristalinos podem ser divididos em vidrados cristalinos de baixa temperatura, aventurinados, assim como cristais individuais de grandes dimensões. De forma a obter um novo vidrado cristalino foram realizados diversos ensaios com diferentes composições, assim como ensaios de forma a garantir a reprodutibilidade dos revestimentos desenvolvidos, desde ensaios de recuperação / recozedura, craquelé, resistência à máquina de lavar louça, cozedura em diferentes fornos e posições, assim como ensaios em peças verticais vs horizontais. A caracterização dos vidrados desenvolvidos e aprovados, assim como dos materiais a revestir, foi efetuada recorrendo a análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). Com os resultados obtidos, concluiu-se que a superfície de vidro na qual vai ser aplicado o revestimento desenvolvido tem influência no efeito final, no entanto não existem alterações químicas durante a cozedura do vidrado cristalino que promovam diferenças nos efeitos, o que permite afirmar que o resultado é influenciado maioritariamente por fatores externos. Além disso, foram implementados dois procedimentos operacionais para a conceção dos vidrados desenvolvidos, 42 A e 44, sendo que o vidrado 44 será lançado no mercado pela Porcel em setembro de 2023.

Palavras-chave: Decoração, Vidrados cristalinos, Reprodutibilidade

Abstract

The present work consisted in the development of new coatings, with differentiating decorations and unique visual effects, in utilitarian and decorative porcelain. However, the requirement to satisfy some requests, led to the development of alternative methods, which make a difference, as is the case of crystalline glazes. According to the literature, these can be classified as microcrystalline, which are enhanced by the presence of zinc oxide, titanium, and rutile. Macrocrystalline glazes can be divided into low-temperature, aventurine crystalline glazes, as well as large individual crystals. To obtain a new crystalline glaze, several tests were carried out with different compositions, as well as tests to guarantee the reproducibility of the coatings developed, from recovery / annealing tests, craquelé, dishwasher resistance, cooking in different ovens and positions, as well as tests on vertical vs horizontal pieces. The characterization of the developed and approved glazes, as well as the materials to be coated, was carried out using analysis of infrared spectroscopy with Fourier transform with attenuated total reflection (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), energy scattering X ray spectroscopy (EDS) and X ray diffraction (XRD). With the results obtained, it was concluded that the glass surface on which the developed coating will be applied has an influence on the final effect, however there are no chemical changes during the firing of the crystalline glaze that promote differences in the effects, which allows us to affirm that the result is mostly influenced by external factors. In addition, two operational procedures were implemented for the design of the developed glazes, 42 A and 44, and the 44 glaze will be launched on the market by Porcel in September 2023.

Keywords: Decoration, Crystalline glazes, Reproducibility

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Tabelas	viii
Lista de Gráficos	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Abreviaturas	xiv
Lista de símbolos	xv
1. Introdução.....	2
1.1. Porcel S.A.....	2
1.2. Indústria cerâmica	3
1.3. Processo de fabrico Porcel	5
1.3.1. Pastas	6
1.3.1.1. Barbotina.....	6
1.3.1.2. Pasta Plástica.....	8
1.3.2. Modelação	10
1.3.3. Conformação	11
1.3.3.1. Olaria.....	11
1.3.3.2. Rollers.....	12
1.3.4. Secagem e acabamento	13
1.3.5. Chacota	13
1.3.6. Vidragem	14
1.3.7. Cozedura.....	15
1.3.8. Esmerilagem / Escolha do branco	18
1.3.9. Decoração	19
1.3.10. Forno Decoração	20
1.3.11. Escolha / Embalagem	20
1.3.12. Expedição	21
1.4. Vidrados cerâmicos	21
1.4.1. Cristais	23
1.4.2. Vidrados cristalinos.....	24
I. vidrados cristalinos de baixa Temperatura.....	24

II. Vidrados Aventurinos.....	25
III. Cristais individuais de grandes dimensões.....	25
1.5. Técnicas de Caraterização	25
1.5.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	25
1.5.2. Espectroscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).....	26
1.5.3. Difração de raios X (DRX)	27
2. Procedimento Experimental	30
2.1. Investigação	30
2.2. Preparação / Aplicação de vidrados.....	30
2.3. Reprodutibilidade.....	32
2.3.1. Craquelé.....	32
2.3.2. Máquina de lavar	32
2.3.3. Cozedura.....	33
2.3.4. Recuperação / Recozedura	34
2.4. Caraterização	34
2.4.1. FTIR-ATR	35
2.4.2. SEM / EDS	35
2.4.3. XRD.....	37
3. Resultados e Discussão	39
3.1. Controlo de cozedura.....	39
3.2. Caracterização de material cerâmico	43
3.3. Composições Desenvolvidas e Aprovadas	49
3.3.1. Vidrados Cristalinos Aprovados	51
3.3.1.1. Vidrado 42 A	52
3.3.1.2. Vidrado 44	61
4. Conclusão.....	72
Referências Bibliográficas.....	74
Anexo 1	76
Anexo 2	77
Anexo 3	86
Anexo 4	98
Anexo 5	100
Anexo 6	102

Anexo 7	104
Anexo 8	106
Anexo 9	108
Anexo 10	110
Anexo 11	112

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Especificações de fornos para cozedura de vidrado	15
Tabela 2 – Composição base para vidrados	30
Tabela 3 – Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados	31
Tabela 4 – Medições da temperatura das 12 posições nos fornos A, C e D	40
Tabela 5 – Composições de vidrados desenvolvidas.....	49
Tabela 6 – Composições dos vidrados 42, 42 A e 42 B	53
Tabela 7 – Resultados da aplicação do vidrado 42 A à pistola	54
Tabela 8 – Resultados de ensaios de reprodutibilidade do vidrado 42 A	55
Tabela 9 – Condições para obtenção dos efeitos representados na Figura 46 e Figura 47	56
Tabela 10 – Resultados de ensaios de reprodutibilidade do vidrado 44.....	61
Tabela 11 – Condições para obtenção dos efeitos representados na Figura 54 e Figura 55	62
Tabela 12 – Resultados dos ensaios do vidrado 44 com vidrado transparente de diferentes densidades.....	65
Tabela 13 – Medição da temperatura em vidrados com anéis de Buller Nº73	76
Tabela 14 – Parâmetros obtidos na cozedura do Forno A	86

Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Curva de Cozedura (Forno A).....	39
Gráfico 2 – Variação da temperatura com a cozedura nas 12 posições (Forno A)	40
Gráfico 3 – Variação da temperatura com a cozedura nas 12 posições (Forno C).....	41
Gráfico 4 – Variação da temperatura com a cozedura nas 12 posições (Forno D).....	41
Gráfico 5 – Percentagem de gás na atmosfera durante a cozedura (Forno A).....	42
Gráfico 6 – Percentagem de gás na atmosfera no período de redução da cozedura (Forno A)	43

Lista de Figuras

Figura 1 – Santuário de <i>BÁB, Haifa</i> – Israel [1].....	3
Figura 2 – Peça oferta 200 anos <i>CITI bank</i> [1].....	3
Figura 3 – Peça oferta <i>Michelle Obama</i> [1].....	3
Figura 4 – Barbotina (pasta no estado líquido).....	6
Figura 5 – Dispositivo usado para medir a viscosidade.....	7
Figura 6 – Lastras de pasta plástica	8
Figura 7 – Extrusora de pasta de porcelana.....	9
Figura 8 – Rolos de pasta plástica.....	9
Figura 9 – Produção de moldes em gesso.....	11
Figura 10 – Conformação de um prato em roller.....	12
Figura 11 – Acabamento de peças	13
Figura 12 – Processo de vidragem por pulverização.....	14
Figura 13 – Processo de vidragem por imersão.....	14
Figura 14 – Carga de vidrado para cozedura.....	15
Figura 15 – Curva de cozedura do vidrado [3]	17
Figura 16 – Aplicação de decalques	19
Figura 17 – Filagem com metais preciosos.....	19
Figura 18 – Embalagem de peças	20
Figura 19 – Expedição de encomendas.....	21
Figura 20 – Variação de nucleação homogénea e taxa de crescimento cristalino com a temperatura num líquido viscoso [9]	24
Figura 21 – Esquematização do funcionamento do microscópio eletrónico de varrimento (SEM) [14] [16].....	27
Figura 22 – Esquematização da difração de raios X com interferência construtiva [15]	28
Figura 23 – Preparação e aplicação de vidrados: A - pesagem de matérias-primas; B - Homogeneização; C - Aplicação com pincel; D - Aplicação com esponja	31
Figura 24 – Esquema dos diferentes fornos (A, C, D). Setas representam as posição dos injetores.....	33
Figura 25 – Esquematização das posições da vagona	33
Figura 26 – Princípio da medição de anéis de Buller [3].....	34
Figura 27 – Equipamento FTIR-ATR.....	35
Figura 28 – Amostra FTIR-ATR (0,5 – 1 cm).....	35
Figura 29 – Preparação de amostras para SEM por embutimento de resina [19]	36

Figura 30 – Amostras para SEM por embutimento de resina	36
Figura 31 – Lixa de água (1000 µm)	36
Figura 32 – Equipamento para recobrimento das amostras com ouro	37
Figura 33 – Equipamento de XRD [20].....	37
Figura 34 – Amostra para XRD (≈ 2 cm).....	37
Figura 35 – Espetro de FTIR-ATR correspondente à porcelana (1400 °C)	44
Figura 36 – Difrátograma correspondente à porcelana (1400 °C)	44
Figura 37 – Imagem SEM da amostra de porcelana (1400 °C)	45
Figura 38 – Espetro de FTIR-ATR correspondente à porcelana com vidrado transparente	46
Figura 39 – Difrátograma obtido através da amostra de porcelana com vidrado transparente.....	47
Figura 40 – Imagem SEM da amostra de porcelana com vidrado transparente (1400 °C)	48
Figura 41 – Vidrados cristalinos Grupo A (ensaios 16, 25, 42).....	51
Figura 42 –Vidrados cristalinos Grupo B (ensaios 26, 27, 28).....	51
Figura 43 – Vidrados cristalinos Grupo C (ensaios 34, 39, 44)	52
Figura 44 – Vidrado cristalino 42 A	53
Figura 45 – Vidrado cristalino 42 B	53
Figura 46 – Resultado conforme do vidrado 42 A	55
Figura 47 – Resultado não conforme do vidrado 42 A	55
Figura 48 – Posições viáveis e não viáveis para enforna do vidrado 42 A	57
Figura 49 – Espetro de FTIR-ATR correspondente ao efeito conforme do vidrado 42 A	58
Figura 50 – Espetro de FTIR-ATR correspondente ao efeito não conforme do vidrado 42 A.....	58
Figura 51 – Imagem SEM correspondente ao efeito conforme do vidrado 42 A.....	59
Figura 52 – Imagem SEM correspondente ao efeito não conforme do vidrado 42 A ...	60
Figura 53 – Difrátograma obtido referente ao vidrado 42 A.....	60
Figura 54 – Resultado conforme do vidrado 44.....	62
Figura 55 – Resultado não conforme do vidrado 44.....	62
Figura 56 – Posições viáveis e não viáveis para enforna do vidrado 44.....	63
Figura 57– Espetro de FTIR-ATR obtido para a amostra azul do vidrado 44	64
Figura 58 – Espetro de FTIR-ATR obtido para a amostra verde do vidrado 44	64
Figura 59 – Espetro de FTIR-ATR correspondente ao efeito não conforme do vidrado 44	66

Figura 60 – Imagem SEM correspondente ao efeito conforme do vidrado 44 (1.00 mm)	67
Figura 61 – Imagem SEM correspondente ao efeito conforme do vidrado 44 (100 µm)	67
Figura 62 – Imagem SEM correspondente ao efeito não conforme do vidrado 44	68
Figura 63 – Imagem SEM correspondente ao efeito não conforme do vidrado 44 (formação de cristais)	68
Figura 64 – Difrátograma obtido referente ao vidrado 44 (Zona Azul)	69
Figura 65 – Difrátograma obtido referente ao vidrado 44 (Zona verde)	70
Figura 66 – Ensaio 1	77
Figura 67 – Ensaio 2	69
Figura 68 – Ensaio 3	77
Figura 69 – Ensaio 4	77
Figura 70 – Ensaio 5	77
Figura 71 – Ensaio 6	77
Figura 72 – Ensaio 7	78
Figura 73 – Ensaio 8	78
Figura 74 – Ensaio 9	78
Figura 75 – Ensaio 10	78
Figura 76 – Ensaio 11	78
Figura 77 – Ensaio 12	78
Figura 78 – Ensaio 13	79
Figura 79 – Ensaio 14	79
Figura 80 – Ensaio 15	79
Figura 81 – Ensaio 16	79
Figura 82 – Ensaio 17	79
Figura 83 – Ensaio 18	79
Figura 84 – Ensaio 19	80
Figura 85 – Ensaio 20	80
Figura 86 – Ensaio 21	80
Figura 87 – Ensaio 22	80
Figura 88 – Ensaio 23	80
Figura 89 – Ensaio 24	80
Figura 90 – Ensaio 25	81
Figura 91 – Ensaio 26	81
Figura 92 – Ensaio 27	81
Figura 93 – Ensaio 28	81

Figura 94 – Ensaio 29.....	81
Figura 95 – Ensaio 30.....	81
Figura 96 – Ensaio 31.....	82
Figura 97 – Ensaio 32.....	82
Figura 98 – Ensaio 33.....	82
Figura 99 – Ensaio 34.....	82
Figura 100 – Ensaio 35.....	82
Figura 101 – Ensaio 36.....	82
Figura 102 – Ensaio 37.....	83
Figura 103 – Ensaio 38.....	83
Figura 104 – Ensaio 39.....	83
Figura 105 – Ensaio 40.....	83
Figura 106 – Ensaio 41.....	83
Figura 107 – Ensaio 42.....	83
Figura 108 – Ensaio 42 A.....	84
Figura 109 – Ensaio 42 B.....	84
Figura 110 – Ensaio 43.....	84
Figura 111 – Ensaio 44.....	84
Figura 112 – Ensaio 45.....	84
Figura 113 – Ensaio 46.....	84
Figura 114 – Ensaio 47.....	85

Lista de Abreviaturas

ATR	ATTENUATED TOTAL REFLECTION (REFLEXÃO TOTAL ATENUADA)
BSE	BACKSCATTERED ELECTRONS (ETETRÕES RETRODIFUNDIDOS)
C&D	CONCEÇÃO E DESENVOLVIMENTO
COTEC	ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL PARA A INOVAÇÃO
CT1890	CORANTE 1890
DFA	DEPARTAMENTO DE FISICA E ASTRONOMIA
DGAOT	DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, AMBIENTE E ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO
EDS	ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY (ESPETROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA)
EP230T	NOME COMERCIAL DO VIDRO DE ALTA COZEDURA (1400 °C)
FCUP	FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
FTIR	FOURIER TRANSFORMED INFRARED SPECTROSCOPY (ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER)
IUPAC	INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (UNIÃO INTERNATIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA)
NP EN ISSO 9001	NORMA PORTUGUESA, ADAPTADA DA NORMA EUROPEIA “SISTEMAS DE GESTÃO E QUALIDADE”, 2015

NP EN ISO 9002	NORMA PORTUGUESA, ADAPTADA DA NORMA EUROPEIA “SISTEMAS DA QUALIDADE. MODELO DE GARANTIA DA QUALIDADE NA PRODUÇÃO, INSTALAÇÃO E ASSISTÊNCIA PÓS-VENDA”, 1995
NP EN ISO 14001	NORMA PORTUGUESA, ADAPTADA DA NORMA EUROPEIA “SISTEMAS DE GESTÃO AMBIENTAL”, 2004
PME	PEQUENAS E MÉDIAS EMPRESAS
PVC	POLYVINYL CHLORIDE (POLICLORETO DE VINIL)
SAMA	MARCA DO FABRICANTE DA MÁQUINA DE ENCHIMENTO SOB PRESSÃO
SE	SECONDARY ELECTRONS (ELETRÕES SECUNDÁRIOS)
SEM	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO)
XRD	X-RAY DIFFRACTION (DIFRAÇÃO DE RAIOS X)

Lista de Símbolos

ρ	Densidade
m	Massa
v	Volume
n	Número de átomos da molécula
n	Número natural que representa a ordem de difração
λ	Comprimento de onda
d	Espaço entre planos de átomos
θ	Ângulo entre o feixe incidente e superfície cristalina
l	Estado Líquido
s	Estado sólido

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

O setor da cerâmica apresenta uma elevada importância e procura na indústria, tornando-se necessário, de forma a dar resposta aos desafios diários, que esta esteja em constante desenvolvimento. A louça utilitária integra a indústria cerâmica, e é caracterizada, essencialmente pelas decorações, bem como pelos métodos utilizados para a sua aplicação.

O presente trabalho, tem como principal objetivo, a investigação e desenvolvimento de um novo revestimento em peças de porcelana, com o intuito de conceber efeitos decorativos de acordo com as tendências de mercado e tendo em conta a legislação do produto.

1.1. Porcel S.A.

O trabalho desenvolvido foi realizado na Porcel S.A, situada no distrito de Aveiro. Esta é uma prestigiada indústria de porcelana, fundada em 1987 como sociedade por quotas, passando a sociedade anónima em 1996, que tem como principais valores a inovação e o rigor. [1]

Após a sua fundação, esta iniciou o seu percurso em 1989 ao apresentar-se no certame Ceramex na Feira internacional de Lisboa, tendo no ano seguinte marcado presença no mercado global na feira de especialidade em Frankfurt, Alemanha. A Porcel S.A, foi a primeira indústria do setor de cerâmica em Portugal a apresentar um sistema de qualidade certificado pela norma NP EN ISO 9002, atribuído pelo Instituto Português da Qualidade, em 1995. Já em 2001, obteve a certificação pela associação portuguesa de certificação, referente à norma NP EN ISO 14001, tendo sido atribuída, no ano seguinte, pela mesma, a certificação referente à norma NP EN ISO 9001. Em 2003, foi premiada pelo “programa trabalho seguro-setor industrial”, do instituto de desenvolvimento e inspeção das condições de trabalho.

Anos mais tarde, esta reforçou a vertente de inovação, iniciando, em 2009, o seu percurso conjunto com a rede PME Inovação da COTEC, conhecida como a associação empresarial para a inovação. Em 2013, aderiu ao projeto Ceramics - Portugal does it better, tendo obtido o selo Gold, pela associação portuguesa de indústria cerâmica e cristalaria, tendo ainda recebido o prémio PME Líder, ao longo dos anos.

Além de todas as distinções atribuídas desde a sua fundação, a Porcel S.A, sendo uma indústria caracterizada pela dinâmica inovadora e forte capacidade técnica, tem realizado ao longo dos anos, alguns projetos emblemáticos, entre eles, os 200 anos do *CITI bank*, o segundo maior banco dos Estados Unidos da América, em que foram

distribuídas cerca de 300 mil peças de porcelana, outro dos projetos na qual colaborou foi a reconstrução do Santuário do *BÁB*, em *Haifa* (Israel), com a produção de cerca de 12 mil peças, com 120 formas diferentes, revestidas com 26 quilos de ouro de 24 quilates. Além destes, mas não menos importante, esta foi a primeira escolha de *Michelle Obama* de forma a conceber a peça oferta para os convidados daquele que era o seu primeiro almoço oficial na Casa Branca.

Desta forma, pode afirmar-se que a empresa opera no mercado global, estando presente em mais de 50 países, tendo como principal mercado os Estados Unidos da América.



Figura 1 - Santuário de *BÁB*, *Haifa*-Israel [1]



Figura 2 - Peça oferta 200 anos *Citi bank* [1]



Figura 3 - Peça oferta *Michelle Obama* [1]

1.2. Indústria cerâmica

A designação “cerâmica” provém do grego *Keramos*, que não é mais do que “terra queimada”. Tal refere-se a materiais de origem geológica que apresentam maleabilidade suficiente de forma a serem moldados e desta forma obter qualquer tipo de objeto, desde uma simples chávena a uma estátua. [2] [3]

A nível industrial, definir o conceito de cerâmica nem sempre pode ser fácil, tendo em conta que existem diversos pontos de vista que podem ser tomados. A ciência de materiais, considera como composto cerâmico o material inorgânico, não metálico com fases não totalmente amorfas que são, geralmente, consolidadas através de processos de sinterização a temperaturas elevadas. [2] No que diz respeito ao quotidiano, a cerâmica pode estar presente em materiais de mesa e cozinha, arte e decoração, revestimentos, materiais elétricos e de laboratório, entre muitos outros, sendo que estes se inserem no grupo de cerâmicas brancas. [4]

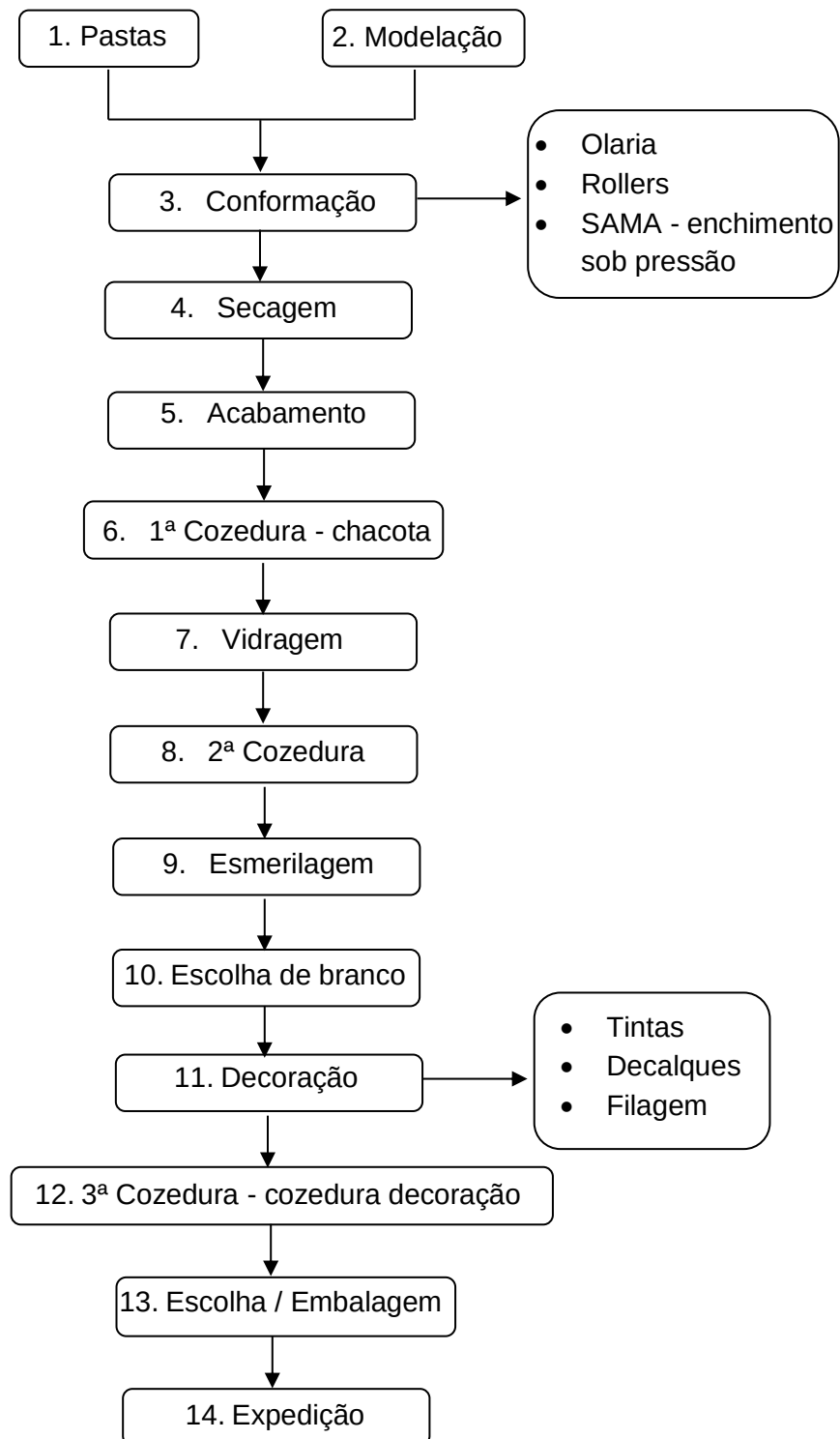
As cerâmicas brancas são compostas por materiais naturais, sendo a argila o constituinte dominante. Estas referem-se a materiais cuja cor obtida durante a respetiva queima apresenta uma tonalidade clara, brilhante e translúcida, podendo este grupo de cerâmicas ser dividido em três tipos distintos, a faiança, o grés e a porcelana, dependendo de parâmetros como a percentagem de absorção de água, temperatura de queima, aspetos estéticos, assim como as matérias-primas utilizadas na respetiva composição. A faiança apresenta uma percentagem de absorção de água superior a 3%, uma temperatura de queima inferior a 1250 °C e é obtida a partir de uma mistura de argilas com fundentes e areia (sílica). Já o grés apresenta uma percentagem de absorção de água entre 0,5 % e 3 %, uma temperatura aproximadamente de 1250 °C, constituído, essencialmente, por argilas e materiais feldspáticos.[4]

Adicionalmente, e mais importante para o presente trabalho, encontra-se a porcelana, sendo a sua descoberta considerada o ponto alto do desenvolvimento deste grupo de cerâmicas. O fabrico da porcelana só foi possível com a descoberta dos materiais argilosos e desenvolvimento de fornos de altas temperaturas, durante o século XVIII, na Alemanha. O que distingue a porcelana dos outros grupos é sem dúvida a elevada pureza e a resistência mecânica que apresenta, uma percentagem de absorção de água inferior a 0,5 % e temperatura de queima superior a 1250 °C. [4]

A pasta de porcelana é constituída, essencialmente, por caulino, argila, areia e feldspato. Sendo que pode ser caracterizada segundo dois parâmetros, a plasticidade e dureza, tendo em conta que estes podem variar de acordo com o tipo de conformação que se pretende efetuar. É importante frisar que a plasticidade da pasta é conferida devido à presença do caulino e argilas, já a dureza deve-se à presença de areia e feldspato. [4]

1.3. Processo de fabrico Porcel

De forma a compreender o objetivo do presente trabalho, numa fase inicial é importante ter em consideração todo o processo de fabrico na indústria de porcelana. Este pode ser dividido em catorze fases distintas, tal como mostra o seguinte diagrama:



1.3.1. Pastas

Em primeiro lugar, é extremamente importante conhecer os processos envolvidos na preparação das matérias-primas que são utilizadas na indústria de porcelana, mais concretamente da pasta de porcelana. O processo inicial de preparação da pasta é realizado por empresas especializadas para tal, que posteriormente fornecem as indústrias de cerâmica.

Tal como mencionado, as características da pasta de porcelana podem variar mediante o tipo de conformação que se pretende realizar, para o presente trabalho, deve ter-se em conta três tipos diferentes de conformação, que serão abordados com mais pormenor mais à frente, a conformação por rollers, conformação em olaria e por fim a conformação por enchimento sob pressão, também conhecida como SAMA.

Consequentemente, é possível dividir a pasta em dois tipos diferentes, com percentagens de constituintes também diferentes. No caso da conformação por rollers recorre-se à pasta designada por pasta plástica, já na conformação por olaria e SAMA recorre-se a pasta no estado líquido, conhecida como barbotina, que do ponto visto químico, não é mais do que uma suspensão de argilas em água.

Desde a chegada à empresa até à respetiva utilização na conformação os diferentes tipos de pasta têm de passar por diversos processos de forma a garantir a sua conformidade/especificações técnicas.

1.3.1.1. Barbotina

A barbotina é geralmente entregue pelo respetivo fornecedor, sendo posteriormente colocada em recipientes para armazenamento. A partir do momento em que a matéria-prima é armazenada, procede-se à homogeneização da mesma através de agitação, para que se possa efetuar o controlo de parâmetros essenciais para a conformação, entre eles a densidade e viscosidade, que podem necessitar de ajustes, dependendo do tipo de peça a produzir.



Figura 4 - Barbotina (pasta no estado líquido)

No caso da densidade, esta é determinada, em g / L, a partir da medição do peso da barbotina, em g, com o balão volumétrico de 1000 mL, seguindo a seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{v} * 1000 \quad (\text{g / L}) \quad (1)$$

O valor ideal da pasta deve estar dentro do intervalo de referência estipulado para a conformação em olaria e para conformação em SAMA, no entanto tal pode não acontecer, e desta forma é necessário ajustar o valor. No caso do valor da densidade estar acima do ideal, esta é ajustada simplesmente com adição de água, caso se obtenha um valor inferior ao ideal este é ajustado com a adição de pasta no estado sólido. Geralmente, a pasta utilizada para o acerto da densidade resulta da reciclagem de aparas resultantes da conformação por rollers, como será abordado mais à frente.

Adicionalmente, deve ainda ter-se em conta o controlo da viscosidade da pasta, sendo esta medida em segundos, a partir de um viscosímetro que para o caso concreto segue os parâmetros apresentados na Figura 5:

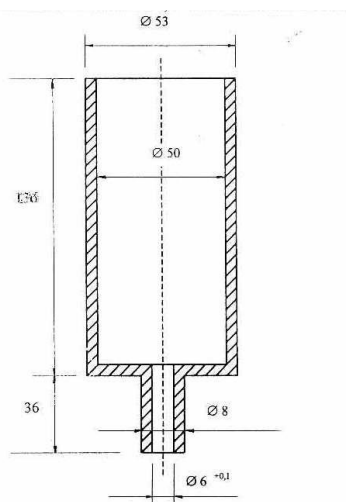


Figura 5 – Dispositivo usado para medir a viscosidade

Após ser efetuada a recolha da amostra, prossegue-se ao enchimento do viscosímetro, com o respetivo orifício de descarga tapado com o dedo, até ao nível do bordo. De seguida, retira-se o dedo do orifício, e no mesmo momento, aciona-se o cronómetro, assim que o escoamento deixar de ser contínuo, deve-se parar o cronómetro. O tempo obtido em segundos, deve posteriormente ser comparado com os valores de referência. Contrariamente à densidade, é importante ter em consideração que os valores da viscosidade podem variar dependendo do local de recolha de amostra, sendo que a agitação dos diferentes pontos de recolha também varia.

A viscosidade é considerada uma das propriedades reológicas mais importantes das suspensões cerâmicas, em que a estabilidade cinética destas está frequentemente relacionada com o potencial zeta, que não é mais do que o potencial elétrico na superfície entre a solução estacionária e uma partícula carregada em movimento, sendo que esta superfície define o chamado plano de cisalhamento. No entanto, a viscosidade não é considerada uma propriedade intrínseca da suspensão, uma vez que depende de fatores como a temperatura, pressão, ou mesmo natureza das substâncias. [5]

Muitas vezes, é necessário recorrer a aditivos, como desfloculantes, de forma a garantir que os valores se encontram dentro da especificação. Na indústria cerâmica, geralmente utilizam-se desfloculantes à base de sódio (Na), quando a viscosidade se encontra acima dos valores que se pretende. [5]

Uma vez adicionado à suspensão ocorre troca iónica, em que os catiões da superfície das partículas argilosas são substituídos por Na^+ provocando um aumento no potencial zeta e consequentemente diminuição da viscosidade. No entanto, é necessário ter atenção às quantidades adicionadas, pois excesso de desfloculante pode promover a reação inversa, uma vez que passa a existir uma saturação de iões Na^+ , ou seja ocorre neutralização da carga negativa das partículas argilosas, conhecido pelo efeito do ião comum, provoca uma diminuição do potencial zeta e desta forma o aumento da viscosidade. [5]

1.3.1.2. Pasta plástica

A pasta plástica é, geralmente, utilizada na conformação por rollers, de forma a obter a pasta com as propriedades desejadas para tal, é necessário que esta seja submetida a alguns mecanismos, como o filtro prensa e extrusora.

Numa primeira fase de produção, recorre-se ao filtro prensa, de forma a transformar a pasta líquida em pasta plástica. No filtro prensa, é exercida uma determinada pressão sobre a barbotina que é bombeada para este, assim como eliminada a maior percentagem de água que esta contém. Desta forma, são obtidas as chamadas lastras de pasta, representadas na Figura 6:



Figura 6 - Lastras de pasta plástica

A partir do momento em que são obtidas as lastras, é necessário que estas passem pelo processo de extrusão, de forma a obter as características adequadas ao processo de produção. As lastras são inseridas manualmente na extrusora (Figura 7), aleatoriamente, de forma obter os rolos/chouriços (Figura 8). Este processo, tem como objetivo, quer conferir uma humidade homogénea à pasta obtida no filtro prensa, assim como obter rolos de dimensões controladas, tendo em conta a peça a produzir.



Figura 7 - Extrusora de pasta de porcelana

Após a extrusão, a pasta encontra-se, à partida, pronta para ser utilizada na conformação, no entanto, nesta fase é feito um controlo laboratorial, de forma a garantir parâmetros como a dureza, assim como a possibilidade de contaminação. A dureza é medida num ponto aleatório do rolo de pasta, através de um penetrómetro, e posteriormente comparada com valores tabelados.

Geralmente, para verificar se existem contaminações na pasta, são retiradas amostras de pelo menos dois rolos obtidos, que posteriormente são sujeitos a uma primeira secagem na estufa a 200 °C aproximadamente 3 h, e de seguida cozidas no forno a cerca de 1400 °C, durante 12 h. Após a cozedura, a pasta é analisada, de forma a verificar se existe alguma contaminação visível macroscopicamente, caso tal não aconteça, esta encontra-se conforme para a produção.



Figura 8 - Rolos de pasta plástica

É importante mencionar que o controlo de contaminações não é realizado apenas antes da utilização da pasta, mas também durante a produção. Geralmente, é realizado um controlo de qualidade diário da matéria-prima. O processo baseia-se na recolha de quatro amostras aleatórias de cada produção, que seguem posteriormente o mesmo processo descrito anteriormente para análise de pastas. Após a cozedura das amostras recolhidas, também designadas de biscuit é efetuada a respetiva análise de contaminações.

1.3.2. Modelação

A matéria-prima mais importante na indústria de porcelana é sem dúvida a pasta de porcelana, tal como já foi referido. No entanto, na indústria atual, não é possível, nem viável que lhe seja conferida forma manualmente, tal como acontecia em tempos mais remotos. Desta forma, tornou-se necessário o desenvolvimento de moldes para conseguir obter peças, de forma mais eficaz e o mais uniforme possível.

No processo de produção de moldes, é necessário passar por diversas etapas até a obtenção dos mesmos. Primeiramente, é produzido o modelo do molde, este pode ser fornecido em formato de desenho ou em peça já existente. A partir do modelo é produzida a chamada forma modelo, em que são realizados ensaios, de maneira a garantir que esta se encontra conforme para passar à produção da madre ou se é necessário efetuar alterações. Desta forma, estando os ensaios realizados devidamente aprovados, é possível dar início à produção da madre, que tal como o nome indica, não é mais do que a “forma mãe” do molde. As madres, podem ser produzidas a partir de alumínio, silicone, gesso e poliuretano, no entanto as mais frequentes são em gesso e poliuretano. Por fim, a partir da madre, procede-se à produção do respetivo lote de moldes.

Os moldes são, geralmente, feitos em gesso, conhecido quimicamente por sulfato de cálcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,1 / 2,2$). É possível dividir esta matéria-prima em três tipos diferentes, sendo estas designadas comercialmente por gesso Keram 45 utilizado em moldes para roller, gesso extra em moldes para olaria e gesso olafdur para produção de madres, sendo que a principal diferença é a percentagens de $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e a hidratação. É importante ter em conta que a relação água (L) / gesso (Kg) varia com o tipo de gesso que se utiliza assim como o tipo de conformação a que se destina. A preparação do gesso, não é mais do que a dissolução deste em água, sendo que a temperatura da água deve encontrar-se entre 25 - 30 °C.



Figura 9 - Produção de moldes em gesso

Após o molde estar concessionado, é necessário que este passe pela fase de secagem. A secagem dos moldes geralmente é feita a uma temperatura inferior a 50 °C, durante cerca de 60 h, dependendo da tipologia e dimensão dos mesmos, estes parâmetros podem variar. É importante ter em conta algumas dificuldades na produção destes, por vezes existem peças que não permitem a elaboração de um molde único, ou seja, é necessário que este seja dividido em diferentes segmentos, tal provoca as chamadas costuras ou uniões entre moldes que são visíveis nas peças, tornando-se necessário que estas sejam minimizadas numa fase posterior.

Existem, no entanto, exceções como é o caso do enchimento sob pressão (SAMA), neste tipo de conformação os moldes são feitos em resina. A resina utilizada na concessão destes tem como constituintes maioritários o metil metacrilato, designado segundo IUPAC por 2-metilprop-2-enoato de metila, e estireno.

1.3.3. Conformação

Tal como o nome indica, a conformação consiste em dar forma a uma peça e pode ser dividida em três tipos distintos, tal como foi mencionado, conformação por olaria, por roller e enchimento sob pressão (SAMA).

1.3.3.1. Ollaria

A conformação por olaria, é feita com recurso a barbotina, e consiste em colocar a mesma no interior do molde de gesso e aguardar um determinado tempo de forma a ganhar espessura e forma, sendo que o tempo depende da peça que se pretende obter. A forma como é realizado o enchimento pode variar e conseqüentemente determinar o tipo de conformação efetuado em olaria. Em olaria, a conformação pode ser dividida em três tipos distintos: enchimento e vazamento, entre gessos e sob pressão (SAMA), em que os diferentes tipos de peça a produzir são igualmente divididos por estes:

Por vazamento → Bules, cafeteiras, jarras, ...

Entre gessos → Bandejas, travessas, ...

Relativamente ao enchimento sob pressão, as peças que são produzidas, podem igualmente ser feitas entre gessos, no entanto, devido à elevada quantidade de produção, torna-se mais produtivo recorrer à SAMA.

O enchimento não é mais do que colocar a pasta de porcelana no interior do molde de gesso até que este fique completo. Posteriormente podem seguir-se dois processos distintos: aguarda-se que a parede da peça desejada se forme e vaza-se o excedente obtendo assim uma peça com interior oco, ou faz-se o enchimento com o molde fechado, constituído por duas ou mais partes, aguardando que a peça se forme não eliminando o excedente, desta forma designa-se o primeiro processo enchimento por vazamento e o último enchimento entre gessos. Já o enchimento em SAMA segue o mesmo princípio do enchimento entre gessos, no entanto é realizado sob pressão e tal como mencionado, os moldes são em resina.

1.3.3.2. Rollers

O processo de conformação por rollers, é utilizado para produção de peças específicas, como pratos, chávenas ou mesmo taças. Este é realizado com recurso a pasta plástica e segue o princípio representado na Figura 10, em que os moldes da peça a conformar são colocados na chamada panela, e de seguida uma lastra de pasta sobre estes, com o peso e diâmetro indicado para a peça em questão. Posteriormente, é exercida uma força da cabeça/calibrador da roller na pasta para que esta seja decalcada sobre o molde. O excesso da pasta é posteriormente eliminado com a lâmina de corte.



Figura 10 - Conformação de um prato em roller

É importante frisar que no caso concreto de chávenas, o processo de conformação do corpo desta e da asa é realizado em separado, em que o corpo é obtido por conformação em roller, e a asa por olaria com enchimento entre gessos. Posteriormente, procede-se a respetiva colagem.

1.3.4. Secagem e acabamento

A partir do momento em que a conformação de uma peça termina, procede-se à respetiva secagem. Este processo é constituído por várias fases, uma primeira secagem e posteriormente a fase de acabamento.

A primeira fase de secagem, ocorre logo que termine a conformação de uma peça. Este é feito em secadores de injeção de gás a uma temperatura no intervalo de 60 °C a 80 °C, cerca de 12 h. Após a primeira secagem, procede-se ao acabamento da peça. Esta é extremamente importante e realizada manualmente. Nesta fase, são eliminadas/minimizadas todas as costuras provenientes dos moldes ou imperfeições provenientes do processo de conformação.



Figura 11 - Acabamento de peças

1.3.5. Chacota

Após o acabamento, as peças seguem para a fase seguinte, designada industrialmente por chacotagem, que não é mais do que a primeira cozedura da porcelana. Esta é uma etapa crucial, tendo em conta que para além da cozedura, este processo confere ainda resistência à porcelana. Este é realizado no forno específico de chacota que ronda os 1000 °C e tem uma duração de aproximadamente 24 h.

Nesta fase de cozedura, a humidade da porcelana diminui, e consequentemente esta retrai, em semelhança ao que acontece na fase de secagem descrita anteriormente, mas em percentagens diferentes. Além disso, a chacotagem confere a

porosidade necessária à porcelana para que, posteriormente, esta passe pela fase de vidragem, em que lhe é conferida uma camada de vidro.

1.3.6. Vidragem

Após a fase de chacotagem, as peças de porcelana encontram-se devidamente preparadas para serem vidradas. Este processo, é designado de vidragem, e consiste em conferir à porcelana um revestimento à base de vidro.

O revestimento que é conferido nesta fase não é mais do que uma suspensão de vidro (SiO_2) em água. Uma vez que, o tipo de suspensão utilizada pode variar, esta pode ser apenas transparente em que a sua aplicação tem simplesmente o objetivo de conferir impermeabilidade e resistência às peças, como pode ser corada, sendo que além das características mencionadas, ainda confere às peças efeitos decorativos.

A aplicação do vidro pode ser feita de diferentes formas, entre elas por pulverização através de pistola ou por imersão. O Processo de pulverização, representado na Figura 12, é geralmente utilizado em peças onde se pretende conferir um vidrado corado apenas na parte exterior da peça, por exemplo, sendo a parte interior vidrada por imersão com vidro não corado. Sendo que de uma forma geral, a técnica mais utilizada na Porcel é a imersão, tal como mostra a Figura 13. Este deve ser um processo cuidadoso e não muito rápido para evitar a formação de poros na interface cerâmica, vidrado. É importante frisar que antes da aplicação da camada de vidro, todas as peças devem ser devidamente despoeiradas com recurso a ar comprimido, de forma a eliminar quaisquer impurezas e pó que possam conter.



Figura 12 - Processo de vidragem por pulverização



Figura 13 - Processo de vidragem por imersão

Nesta fase, é possível conferir algumas particularidades a determinadas peças, se estas assim o exigirem. Ao vidrar uma peça por imersão é de notar que é conferida uma camada de vidro na totalidade da mesma. Tendo em conta que existem peças com algumas exigências a nível de decoração, como por exemplo apresentar detalhes não vidrados na mesma peça, nesses casos antes do processo de vidragem, a peça tem de passar por uma fase adicional em que nas zonas onde não se pretende aplicar vidrado é aplicado um revestimento protetor à base de cera constituída, essencialmente, por terebintina e nafta.

1.3.7. Cozedura

Após as peças se encontram vidradas, segue a fase para a respetiva cozedura. Geralmente a louça é devidamente colocada em vagonas constituídas por placas refratárias, como mostra a Figura 14, e posteriormente colocada no forno.



Figura 14 - Carga de vidrado para cozedura

Este processo é realizado em fornos de dimensões industriais sendo que os fornos utilizados para o presente trabalho apresentam dimensões de 4200 x 1500 x 1450 mm, um volume de 8 m³, e têm capacidade para duas vagonas. A nível de condições de cozedura, estas são igualmente particulares, tal como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações de fornos para cozedura de vidrado

Características	
Temperatura	1400 °C
Combustível	Gás natural
Pressão de alimentação do gás	150 mbar
Número de queimadores	Variável (3/4)

A fase de cozedura de vidrados cerâmicos é considerada como a mais importante, mas também a mais crítica, tendo em conta que existem inúmeros fatores que influenciam os resultados da mesma, assim como podem ocorrer diversas alterações quer químicas quer físicas. A porcelana apresenta inúmeras particularidades que a distinguem de outras cerâmicas, entre elas a translucidez e brancura, tal só é possível devido ao tipo de cozedura a que esta é sujeita. De forma a conseguir as características mencionadas, a porcelana é cozida a cerca de 1400 °C e a uma atmosfera redutora. A pasta de porcelana apresenta na sua constituição ferro, e como tal, com uma atmosfera oxidante estar-se-ia a proporcionar a oxidação do mesmo a Fe^{3+} , e consequentemente promover a cor amarelada à porcelana. Tendo em conta que na cerâmica se prima pela brancura desta, confere-se assim uma atmosfera redutora, de forma a garantir que o ferro é totalmente convertido a Fe^{2+} . [3]

Neste tipo de cozedura, tal como mencionado anteriormente, recorre-se a fornos com combustíveis minerais, como tal a respetiva combustão liberta carbono obtendo assim uma atmosfera redutora. Sendo também possível inverter a atmosfera para oxidante com o aumento da concentração de oxigénio. Para o presente trabalho, utilizar-se-á maioritariamente uma atmosfera redutora, em que o carbono livre presente nesta, na ausência de oxigénio, irá alcançar o oxigénio presente nos óxidos quer da pasta de porcelana quer do vidrado.

Ao longo da cozedura, pode ser realizado um controlo da atmosfera a partir da percentagem de monóxido de carbono existente. Tal é possível devido à presença de um analisador que motoriza a concentração de monóxido de carbono e oxigénio, através do sistema de colheita de amostras. A monitorização da recolha de amostras é feita a partir da cabine de controlo do forno em modo manual ou a partir de uma aplicação que permite que esta seja realizada em modo automático. Tal permite que no fim de cada cozedura realizada, se obtenha a respetiva curva de cozedura. [3]

O processo de cozedura é bastante complexo e como tal é, geralmente, dividido em cinco fases distintas, uma primeira fase de aquecimento, posteriormente a fase de oxidação, fase de redução e fase neutra, por fim segue a fase de arrefecimento, tal como se pode verificar na curva de cozedura representada na Figura 15. [3]

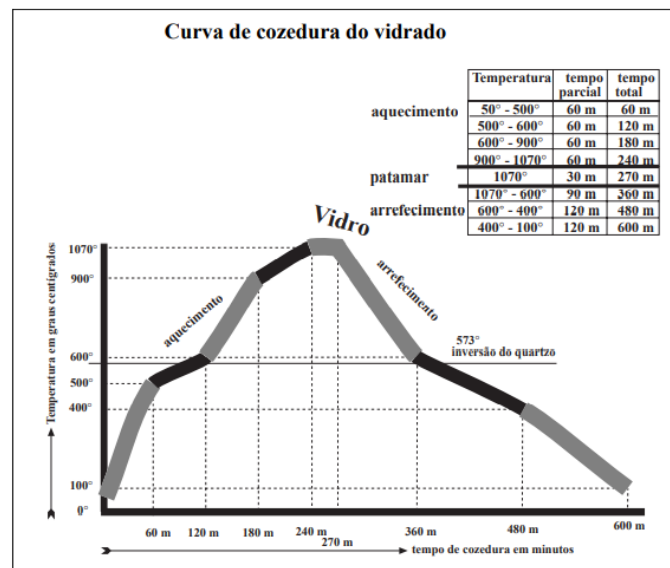


Figura 15 – Curva de cozedura de vidrado [3]

Tal como mencionado, o processo inicia-se com a fase de aquecimento até que a temperatura atinja os 900 °C. Ao longo da fase de aquecimento ocorrem diversas transformações, no momento inicial, em que a temperatura se encontra entre os 100 °C e os 450 °C ocorre a perda de água, em que as peças retraem, assim como aumenta a porosidade. Entre os 500 °C até aos 600 °C, o processo é geralmente mais lento, pois a cerca de 573 °C ocorre a inversão do quartzo presente na porcelana. O quartzo encontra-se inserido no grupo de feldspatos, e pode estar presente em duas formas distintas, até aos 573 °C este está sob a forma α , a partir desta temperatura passa à sua forma β . [3]

A partir dos 900 °C e até cerca de 1000 °C, é necessário aplicar uma atmosfera oxidante, de forma a evitar que o carbono existente não se deposite nas peças, antes que ocorra o processo de vitrificação que irá ser abordado. A cerca de 950 °C dá-se início ao processo de vitrificação, a esta temperatura ocorre ainda a formação de espinela da argila. Quando se atinge os 1070 °C, conhecida como a temperatura patamar, é iniciada a fase de redução. [3]

Geralmente, nesta fase a percentagem de monóxido de carbono existente deve encontrar-se entre os 2 % e os 4 %, de forma a obter peças com a brancura que se espera na porcelana. [3] Ao longo de todo o processo de cozedura, uma das propriedades mais afetadas pela temperatura de queima, é sem dúvida a percentagem de retração da porcelana, que no final atinge valores de aproximadamente 12 %. [6]

1.3.8. Esmerilagem / Escolha do branco

Após o processo de cozedura, e desenforma das peças, segue-se a etapa de observação das mesmas e respetiva validação. Este é um processo bastante minucioso, designado pela escolha do branco, em que são estabelecidos critérios internos para que seja realizada a sua validação.

Nesta fase de escolha, são avaliados diversos aspetos visuais, que podem ser considerados defeitos e consequentemente impedir que o produto avance para a fase seguinte. Geralmente, as peças são separadas em peças de primeira, segunda e terceira, tendo em conta o tipo de defeito que estas apresentem. Caso sejam defeitos ligeiros é comum que estas sejam classificadas como peças de primeira, no entanto se forem defeitos mais perceptíveis, geralmente, classificam-se como peças de segunda e terceira, dependendo se posteriormente for aplicado um tipo de decoração na zona do defeito que tape o defeito existente, por exemplo um decalque.

Para além da identificação de defeitos, existe ainda a possibilidade de reverter alguns deles, como poros, “pintas” de contaminações, entre outros, através das chamadas papas de recuperação, feitas à base de vidro, água e chacota em pó, que depois de aplicadas nas peças são recozidas a 1400 °C. Nesta etapa é ainda feita a esmerilagem, que não é mais do que o polimento da zona que esteve em contacto com as placas de enforma durante a cozedura. O recurso ao esmeril, tem como objetivo remover a rugosidade e suavizar essas zonas, por exemplo os fretes.

1.3.9. Decoração

A partir do momento em que as peças se encontram devidamente escolhidas e validadas, é possível passar à fase de decoração, em que são conferidos todos os elementos decorativos que se pretende. A decoração pode ser conferida através de tintas, decalques ou por filagem.

No caso das tintas utilizadas na Porcel, estas são todas desenvolvidas em laboratório e devidamente testadas, nestas estão incluídas as tintas reativas, sendo que a respetiva aplicação pode ser realizada a pincel, esponja ou pistola, dependendo do efeito que se pretende obter.

Para além da utilização de tintas, é também muito frequente o recurso a decalques como forma de decoração de peças. Os decalques são produzidos em folhas próprias por serigrafia, em que lhes é conferida uma camada de cola, que permite posteriormente a aderência dos mesmos nas peças. Geralmente, cada folha é composta por vários decalques, também designados de motivos, sendo que a aplicação destes,

representada na Figura 16, consiste em humedecer a folha que contém o motivo a aplicar e com a ajuda de uma borracha sobrepô-lo na peça de forma a evitar a formação de bolhas de ar na interface peça, decalque.



Figura 16 - Aplicação de decalques

Uma das características que distingue a empresa em questão é a aplicação de metais preciosos nas peças, entre eles ouro e platina. Este é um trabalho exclusivamente manual, como se pode observar da Figura 17, e consiste em aplicar este tipo de metais em partes específicas da peça, por exemplo bordo de pratos, asas de chávenas, peças decorativas, entre outras.



Figura 17 – Filagem com metais preciosos

É muito frequente, a combinação dos diferentes tipos de decoração, por exemplo, a aplicação de tintas, independentemente do método, e posteriormente filagem, ou mesmo a aplicação de um decalque e por fim filagem.

1.3.10. Forno Decoração

Da mesma forma que existem vários tipos de decoração possíveis de aplicar, também existem diferentes cozeduras das respetivas decorações, tendo em conta o efeito que se pretende obter. A nível de cozedura da decoração é possível dividir esta em dois tipos distintos: *in - glaze* e *on - glaze*.

Geralmente a decoração *in - glaze* ocorre a cerca de 1200 °C, sendo que nesta decoração é aplicada sobre peças já vidradas, e dessa mesma forma vão penetrar na camada de vidro sem conferir qualquer tipo de textura. Já a decoração *on - glaze* ocorre a cerca de 800 °C, e dessa forma a decoração não penetra na camada de vidro, conferindo textura e rugosidade na peça, tal como muitas vezes se pretende, no entanto torna-se menos resistente.

1.3.11. Escolha / Embalagem

Após o processo de decoração e antes da respetiva embalagem, as peças têm de passar por uma última fase de escolha, de forma a detetar possíveis defeitos que possam ter sido provocados durante o processo de decoração. Para tal, recorre-se a amostras padrão como forma de comparação e identificação dos mesmos, a partir do momento em que as peças são escolhidas é possível passar à embalagem.

A embalagem das peças, representada na Figura 18, deve ser um processo bastante cuidado tendo em conta a sensibilidade das mesmas. Este processo depende de diversos fatores, a embalagem depende da coleção, da peça em questão ou mesmo de exigências de clientes. Geralmente, as peças são devidamente protegidas com plásticos de bolhas ou papel que pode ser personalizado ou não, e de seguida colocadas em caixas devidamente etiquetadas com a referência da peça em questão, sendo que o número de peças por caixa também pode variar.



Figura 18 - Embalagem de peças

1.3.12. Expedição

A expedição é considerada a última fase de todo o processo, tendo em conta que é nesta que são preparadas as encomendas e encaminhadas para o respetivo destino.

As peças já devidamente embaladas na secção anterior seguem para a expedição onde são colocadas em caixas, representadas na Figura 19, tendo em conta a encomenda solicitada, assim como o meio de transporte. Tendo em conta o meio de

transporte que irá ser utilizado, marítimo, terrestre ou aéreo a forma como é feito o empacotamento das embalagens pode variar. Como tal são estabelecidos critérios, em que as caixas que contém as embalagens, são empilhadas em paletes, que regra geral devem apresentar uma altura máxima de 2,20 m, e um peso bruto de 500 Kg. Adicionalmente, são devidamente etiquetadas com as informações da encomenda assim como do cliente e por fim é colocado um filme e plástico de proteção.



Figura 19 - Expedição de encomendas

1.4. Vidrados cerâmicos

Existem inúmeros vidrados cerâmicos possíveis na indústria de louça utilitária e decorativa, alguns apenas para fins decorativos, outros com superfícies que apresentam determinadas características, como por exemplo a impermeabilidade e textura, para uso funcional. Entre os tipos de vidrados mencionados, é possível obter características mate, foscas e ainda cristalinas, sendo que no presente trabalho abordar-se-ão os vidrados cristalinos.

Os vidrados cristalinos são extremamente atrativos para quem os observa, basta uma simples movimentação da peça em direção à luz para que estes se manifestem. Obter este tipo de cristais não é de todo fácil e deve ter-se consciência que a formação destes não é uniforme, e consequentemente o efeito decorativo numa peça também não será. A obtenção destes cristais, é mais do que algo técnico, pois é necessário perceber o conceito de cristal, como é que este se desenvolve, a composição do vidrado que lhe irá dar origem, assim como cada composto reage à temperatura de fusão. O recurso a vidrados cristalinos acontece, essencialmente, na porcelana, de forma a obter brilho e suavidade que noutros materiais cerâmicos, como por exemplo o grés, não é possível.

A preparação deste tipo de vidrados não é de todo um processo complexo, no entanto existem inúmeros aspetos que se deve ter em conta. Este processo pode ser dividido em duas fases distintas, em que primeiramente é feita a dosagem das matérias-primas a utilizar, e numa segunda fase é efetuada a homogeneização das mesmas,

sendo que os métodos de homogeneização podem variar mediante o efeito que se pretende obter, existindo diversos métodos possíveis, entre eles o moinho de bolas, moinho de rolos, varinha ou simplesmente através do uso de espátula. Tendo em conta a composição dos vidrados, estes podem ser classificados como vidrados em cru ou de fritas. No caso dos vidrados em cru, os mais utilizados em peças de porcelana, são compostos por misturas de granulometria fina, e são aplicados na forma de suspensão. Durante o processo de cozedura, onde são atingidas temperaturas superiores a 1200 °C, estes fundem e aderem à peça, sendo que é na fase de arrefecimento que adquirem o aspeto vítreo. Já os vidrados de fritas, apresentam na sua constituição as designadas “fritas”, que consistem, essencialmente, numa mistura de matérias-primas de natureza vítrea, que são obtidas por fusão, a temperaturas bastante elevadas, que podem atingir os 1500 °C, e posterior arrefecimento. [7]

Os vidrados, que têm como base as “fritas”, são utilizados em peças cuja temperatura de cozedura não excede os 1200 °C. Estas são essencialmente constituídas por óxido de potássio (K_2O), óxido de sódio (Na_2O), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio/alumina (Al_2O_3), óxido de boro (B_2O_3) e óxido de silício (SiO_2). No que diz respeito à composição dos vidrados, os respetivos constituintes podem assumir diversas funções, sendo que as fritas, quando utilizadas, atuam como fundentes e conferem a estrutura básica do vidrado. Além disso, podem ainda ser adicionados materiais opacificadores, como por exemplo silicato de zircónio ($ZrSiO_4$), também conhecido como zircão, ou óxido de titânio (TiO_2). Este efeito ocorre quando a fase vítrea apresenta heterogeneidades e ao incidir luz ocorrem fenómenos de difusão, reflexão, assim como refração. [7]

É ainda possível obter efeitos mate nas peças, recorrendo a matérias-primas matificantes, por dois métodos. Primeiramente, através da fusão incompleta de matérias-primas, geralmente alumina, ou através da desvitrificação de materiais cristalinos na fase de arrefecimento, geralmente é possível recorrer a carbonato de cálcio ($CaCO_3$), dolomite, wollastonite ou óxido de zinco (ZnO). Este efeito deve-se à presença de rugosidade na superfície das peças, que geralmente não é visível a olho nu, mas a necessária para que através de fenómenos de reflexão de luz seja visível tal efeito. Muitas vezes deseja-se obter determinados efeitos através de vidrados corados, tal é possível por diversas vias, entre elas a adição de soluções de iões cromóforos, na maioria das vezes, metais de transição (Cr, Cu, Fe, Co, Ni, Mn, U e V). [7] [8]

1.4.1. Cristais

Desde os primórdios da terra que é visível a formação de cristais, um exemplo comum do quotidiano é a formação de grãos de sal. De forma a perceber melhor este processo, é possível definir um cristal como um sólido, em que os seus constituintes, átomos, moléculas ou mesmo iões, se encontram organizados em padrões tridimensionais recorrentes. Estes podem formar-se em diversas situações, desde o arrefecimento de soluções ou evaporação sob certas condições de temperatura e pressão. O padrão de crescimento num vidro cristalino segue a tendência da formação, por exemplo, de gelo, ou seja, começa num ponto de nucleação, espalhando-se de forma ordenada. [8]

O processo de cristalização pode ser dividido em duas fases distintas, nucleação e crescimento do cristal. Estas podem ser definidas como o processo térmico e cinético no qual a fase amorfa, neste caso o vidro, é transformada numa fase sólida estável, que apresenta uma geometria ordenada e regular. O processo de ordenação ocorre devido a uma redução de energia que acontece quando o vidro fundido é arrefecido abaixo da sua temperatura, sendo este fenómeno conhecido como desvitrificação, uma vez que representa algo que é oposto à natureza do vidro. Já na fase de nucleação, pequenas “sementes” ou núcleos cristalinos desenvolvem-se dentro do vidro, seguido de um aumento do aquecimento a uma temperatura elevada, em que ocorre o crescimento do cristal. [9]

A nucleação pode ser homogénea, quando os núcleos surgem devido à própria composição na ausência de limites estranhos, ou pode ser heterogénea, quando as fases cristalinas se desenvolvem a partir de limites estranhos, como por exemplo bordas de grão ou interfaces. Inicialmente, este era considerado como o causador de inúmeros defeitos, passando mais tarde a ser o ponto de partida para a obtenção de vidrados com propriedades únicas. [9]

Termodinamicamente, a nucleação envolve uma diminuição de energia livre do sistema, sendo que quanto mais favorecido for o processo de nucleação, maior será a energia libertada com a formação de “sementes”. Do ponto de vista cinético, tal como se pode observar na Figura 20, as taxas de nucleação e cristalização em função da temperatura, apresentam dois intervalos máximos distintos. A taxa de nucleação é dependente quer da probabilidade de se formarem núcleos estáveis, quer da difusão dos átomos que são necessários para que o núcleo se desenvolva, sendo que a etapa de crescimento do cristal só ocorre quando os respetivos núcleos estão devidamente formados no vidro. Assim como a nucleação, também a taxa de cristalização atinge um

máximo, em que após este, a cristalização deixa de ocorrer, tal deve-se, essencialmente, à dificuldade de dissipar o calor libertado pelo sistema. [9]

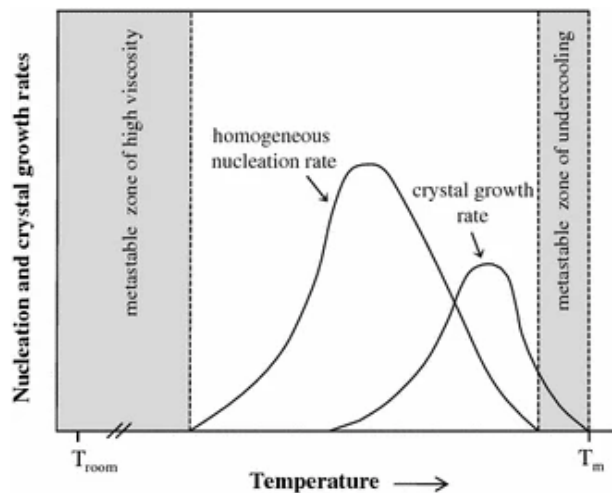


Figura 20 - Variação de nucleação homogênea e taxa de crescimento cristalino com a temperatura num líquido viscoso [9]

1.4.2. Vidrados cristalinos

Tal como mencionado, o foco do presente trabalho recai sobre vidrados cristalinos, sendo que estes podem ser divididos em dois tipos distintos, vidrados microcristalinos e vidrados macrocristalinos.

Os vidrados microcristalinos, apresentam uma enorme quantidade de cristais, no entanto apenas são visíveis a partir de aparelhos de ampliação, praticamente toda a massa é considerada cristalina, apenas com pequenas quantidades de vidro presentes no suporte. Quando se faz incidir luz na superfície de um vidro microcristalino, esta reflete e espalha-se em todas as direções. Estes tipos de microcristais podem ser obtidos quer por cozedura com atmosfera oxidante quer redutora, e são geralmente, potenciados pela presença de óxido de zinco, titânio e rutilo. Já os vidrados macrocristalinos, possuem uma grande variedade de formas e tamanhos, sendo possível observá-los a olho nu. Estes podem ser divididos em três categorias diferentes: vidrados cristalinos de baixa temperatura; vidrados aventurinados e cristais individuais de grandes dimensões. [8]

I. Vidrados cristalinos de baixa temperatura

Este grupo de cristais é obtido a temperaturas relativamente baixas, não havendo necessidade de que esta atinja o ponto de fusão. Atingida a temperatura máxima, desliga-se o forno, seguindo-se para o arrefecimento. [8]

II. Vidrados Aventurinados

A denominação “aventurinado” é proveniente da mineralogia, e refere-se a um tipo de feldspato que contém na sua composição hematite (Fe_2O_3). A maioria destes vidrados apresenta, aproximadamente 15 % de ferro, no entanto é possível conter outros óxidos, como por exemplo, óxidos de cromo, urânio, níquel, ou mesmo, de cobalto. [8]

Com este tipo de vidrados cristalinos obtêm-se cristais singulares, geralmente, com um tamanho reduzido, mas separados, portanto fáceis de detetar. A formação dos cristais ocorre quando existe um excesso de pelo menos um dos óxidos metálicos presentes na composição do vidrado, tendo em conta que se conseguem dissolver durante a cozedura. Uma vez que durante a cozedura o vidrado liquefaz-se, na fase posterior, de arrefecimento, a capacidade do vidrado se manter líquido é menor, e o excesso de óxido metálico deposita-se sob a forma de cristais na matriz vítrea. A fase de arrefecimento é, geralmente, lenta de forma que os cristais cresçam. [8]

III. Cristais individuais de grandes dimensões

Os cristais de grandes dimensões são os mais comuns, e podem apresentar-se sob diversas formas possíveis. A obtenção destes é relativamente fácil, conseguindo assim obter uma grande quantidade dos mesmos, mas difícil obter uma quantidade controlada. Neste tipo de vidrados, muitas vezes um único cristal que apresenta uma forma bem delineada pode não ser um cristal singular, mas um arranjo bem ordenado de pequenos cristais, dependendo dos parâmetros de cozedura, tempo e temperatura, que são aplicados. [8]

1.5. Técnicas de Caracterização

De forma a caracterizar os materiais cerâmicos existentes assim como os vidrados desenvolvidos diversas técnicas de caracterização, entre elas a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). Como tal, é importante perceber os conceitos básicos de cada uma das técnicas utilizadas.

1.5.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite a obtenção de espectros de infravermelho, a partir da absorção de radiação eletromagnética característica da natureza das ligações químicas existentes na amostra

a analisar. O espectrómetro permite obter resultados na zona do infravermelho – médio, definido no intervalo dos $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de FTIR representa a absorvância ou a transmitância em função do número de onda. [10] [11]

Um dos requisitos para que ocorra atividade no infravermelho, levando assim à absorção de radiação, é a alteração do momento dipolar da molécula ou grupo funcional, e consequentemente na vibração da mesma. O movimento molecular que resulta da vibração característica da molécula é descrito por graus de liberdade internos que podem ser determinados por a partir de $3n-6$ (para moléculas não lineares) e $3n-5$ (para moléculas lineares) em que n corresponde ao número de átomos da molécula. Os modos normais podem ser reflexo de deformações angulares ou de deformações por estiramento. [12]

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode ser trabalhada com o modulo de refletância total atenuada (ATR). Este é um método por contacto que envolve um cristal com alto índice de refração e excelentes propriedades de transmissão. Esta é uma técnica extremamente vantajosa, pois é não destrutiva, rápida e não requer preparação prévia das amostras. É utilizada para obter espectros de infravermelho de superfícies ou materiais muito espessos ou altamente adsorventes. [13]

1.5.2. Espectroscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM), que se encontra na maioria das vezes agregada a um módulo de espectrómetro de raios X (EDS), tem como objetivo fornecer informações à cerca das características da superfície da amostra (topografia), a forma e tamanho das partículas que constituem a amostra (morfologia), os respetivos elementos e quantidades relativas (composição), bem como os átomos dispostos na amostra (informação cristalográfica).[14] [15]

Para tal, é gerado um feixe de eletrões de alta energia, as lentes eletromagnéticas focam o feixe gerado, enquanto as bobinas de deflexão desviam o feixe que varre a superfície da amostra para que os detetores sejam capazes de diferenciar os eletrões resultantes. Desta forma, a interação do feixe com amostra permite obter o sinal e consequentemente a imagem. Esta interação pode resultar na emissão de diferentes tipos de eletrões, mediante o tipo de dispersão, que pode ser elástica, quando a trajetória do eletrão dentro da amostra altera, mas a energia e velocidade permanecem constantes, e inelástica quando a trajetória do eletrão incidente é apenas ligeiramente

perturbada, no entanto a energia é perdida com a transferência de energia para a amostra. Desta forma, é possível obter eletrões secundários (SE) com baixa energia, de 2 a 50 eV, quando a dispersão é inelástica e eletrões retrodifundidos (BSE) com energia mais alta, superior a 50 eV, quando a dispersão é elástica.[14] [15] [16]

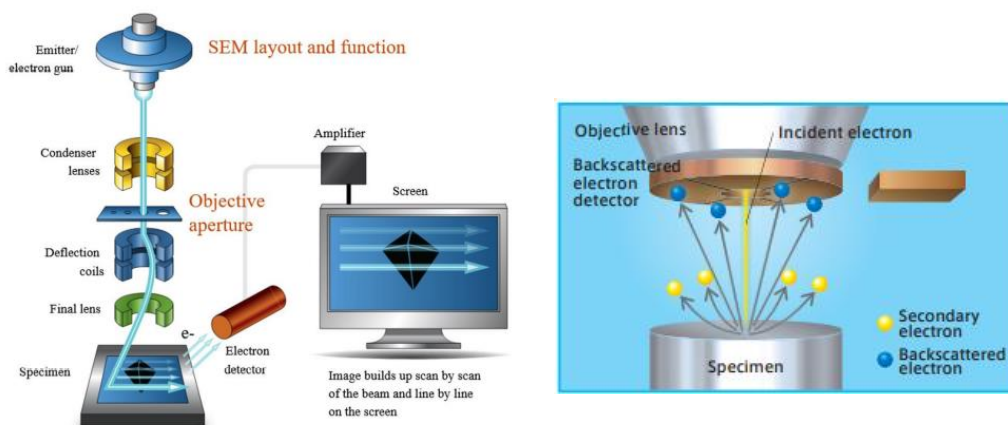


Figura 21 - Esquematização do funcionamento do microscópio eletrónico de varrimento (SEM) [14] [16]

1.5.3. Difração de raios X (DRX)

Os métodos de difração de raios X são extremamente vantajosos e eficazes na determinação da estrutura cristalina dos materiais. Estes permitem identificar compostos químicos a partir da respetiva estrutura cristalina, não das composições. Isto implica que diferentes compostos ou fases com a mesma composição podem ser detetados e identificados. Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda na ordem de 1 Å, que se encontra na mesma escala das distâncias atómicas, o que permite que a difração ocorra.[15] [17]

Para que ocorra o fenómeno de difração é necessário ter um material cristalino, caso não tenha não é possível obter picos nem fenómeno de difração. A interferência construtiva ocorre quando a distância entre as camadas é igual a um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ). Para um conjunto de planos paralelos de átomos separados por uma distância (d), tal como se pode observar na Figura 22, ocorre interferência construtiva se for satisfeita a lei de Bragg. Desta forma, um conjunto de planos gera um pico de difração num determinado ângulo θ , enquanto o espaço entre os planos define a posição de cada pico.[15] [17] [18]

A lei de Bragg, é descrita pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2)$$

em que n é um número natural que representa a ordem de difração, λ o comprimento de onda de raios X, d é o espaço entre os planos de átomos e θ o ângulo entre o feixe incidente e a superfície cristalina. [15]

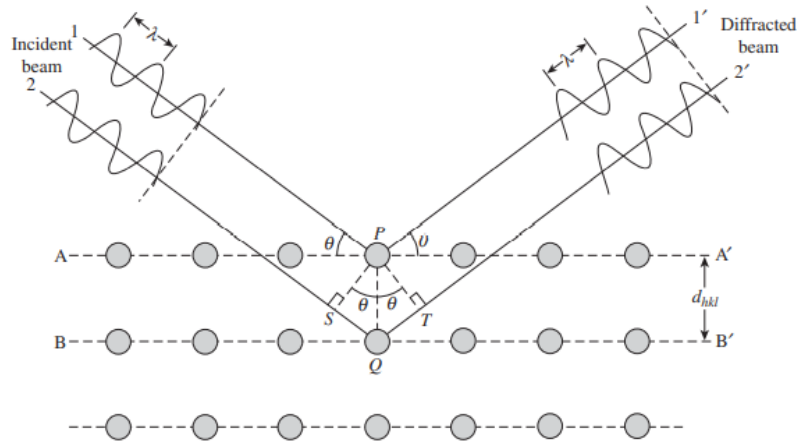


Figura 22 - Esquemática da difração de raios X com interferência construtiva [15]

Esta é uma técnica muito utilizada em análise estrutural e extremamente vantajosa, pois é considerado um método não destrutivo, que fornece informações bastante detalhadas acerca da estrutura molecular e arranjo supramolecular no estado sólido. É utilizada de forma a obter a chamada impressão digital de materiais cristalinos, pois permite ter conhecimento da posição dos átomos, comprimentos de ligação, ângulos de torção e ainda a flexibilidade da molécula. [17]

Capítulo 2

Procedimento Experimental

2. Procedimento Experimental

De forma a desenvolver novos revestimentos em porcelana, foram realizados diversos ensaios com diferentes matérias-primas e diferentes percentagens das mesmas. Além disso, foram ainda realizados ensaios de reprodutibilidade que consistiram na avaliação de fatores que influenciam quer o processo de produção, quer o resultado final.

O presente capítulo descreve todos os materiais utilizados ao longo do trabalho, assim como as respetivas metodologias. De forma a facilitar todo o processo de desenvolvimento de vidrados, este foi dividido em quatro fases distintas, representadas no seguinte esquema:



2.1. Investigação

Numa primeira fase foram realizados ensaios isolados com algumas das matérias-primas utilizadas (composto x) no desenvolvimento das composições dos novos vidrados, de forma a perceber que funções poderiam assumir. Para tal, estabeleceu-se uma composição base, igual para todos os ensaios isolados, apresentada na Tabela 2. Foi utilizado como solvente, a água e o médio de água (2-(2-butoxietóxi) etanol). Como formador de rede utilizou-se vidro de alta cozedura (SiO_2). Na composição base apenas a soma dos compostos sólidos deve ser igual a 100 %.

Tabela 2 - Composição base para vidrados

Composto	% (m / m)
Água (l)	65
Médio de Água (l)	15
Vidro alta cozedura (1400 °C) (s)	35
Composto x (s)	65

2.2. Preparação / Aplicação de vidrados

O processo de preparação de vidrados consistiu na pesagem das matérias-primas, tendo em conta as composições desenvolvidas, e respetiva homogeneização das mesmas por diversos métodos possíveis como espátula, varinha ou moinho de rolos. Além dos compostos utilizados na composição base do vidrado, foram utilizadas diversas matérias-primas, desde corantes, opacificadores, matificantes a desvitrificantes, previamente testados, representadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Matérias-primas utilizadas nos ensaios realizados

Matéria-prima
Óxido de ferro
Óxido de cobalto
Rutilo
Carbonato de magnésio (MgCO_3)
Carbonato de magnésio (magnesite)
Carbonato de bário
Carbonato de cálcio
Pentóxido de vanádio
CT1890
Óxido de zinco
Óxido de titânio
Óxido de estanho

Após a preparação, estes foram aplicados em peças de produção da Porcel, já vidradas e cozidas, e levadas posteriormente a recozer, a cerca de 1400 °C, em atmosfera redutora, cerca de 12 h. Para além do desenvolvimento de novas composições, também foram testados diferentes métodos de aplicação dos vidrados, desde pincel a esponjas com diferentes aberturas, assim como diferentes técnicas, sendo que a aplicação dos vidrados foi feita totalmente de uma forma manual, com recurso a pincel e esponja.

É possível observar, no esquema presente na Figura 23, os diferentes passos que a preparação e aplicação que um vidrado segue:

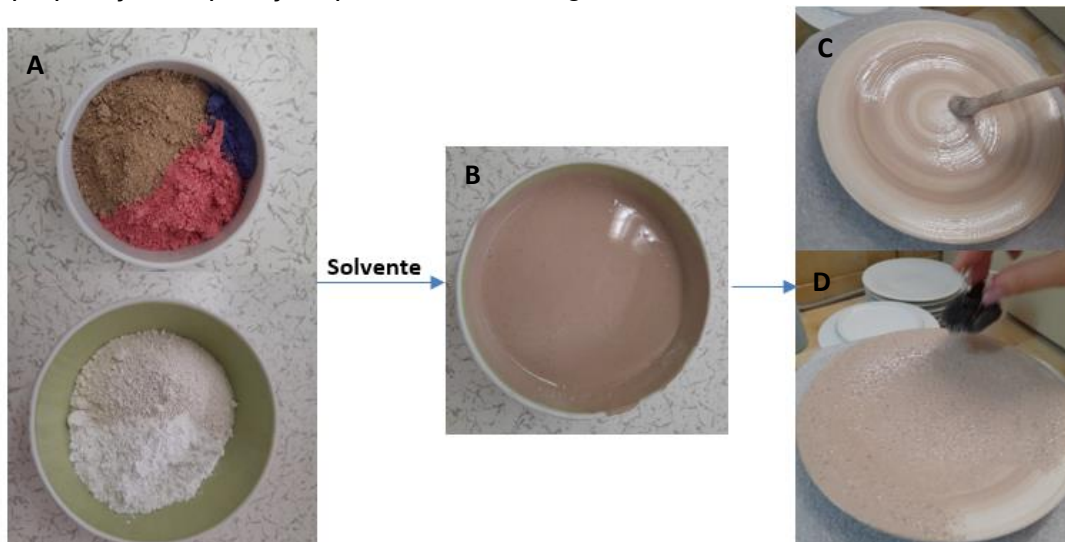


Figura 23 - Preparação e aplicação de vidrados: **A** - pesagem das matérias-primas; **B** - Homogeneização; **C** - Aplicação com pincel; **D** - Aplicação com esponja

2.3. Reprodutibilidade

Numa fase posterior, foram realizados ensaios de reprodutibilidade nos vidrados desenvolvidos que apresentavam um maior potencial a nível de mercado, de forma a avaliar as condições para a reprodução à macroescala e consequentemente aprovar um vidro cristalino. Nesta fase, foram avaliados parâmetros como existência de crackle, resistência à máquina de lavar, cozedura, recuperação e recozedura.

2.3.1. Craquelé

Com o intuito de avaliar se uma peça apresenta craquelé, ou seja, fissuras nos vidrados derivadas de choques térmicos ou diferentes coeficientes de dilatação, estas passaram por ensaios em que foram submetidas a condições extremas, sendo estes cruciais em louça utilitária. Para tal, as peças foram colocadas, primeiramente, na mufla cerca de 45 minutos a uma temperatura de 200 °C, passado este tempo foram retiradas da mufla e colocadas num banho de água com gelo, com uma temperatura entre os 5 °C e os 15 °C, cerca de 5 minutos. Este processo é realizado 3 vezes consecutivas de forma a garantir a resistência e não formação de fissuras nas peças.

2.3.2. Máquina de lavar

Adicionalmente, foram realizados ensaios de forma a avaliar a resistência do vidro desenvolvido às altas temperaturas e ação de detergentes de uma máquina de lavar louça. Para tal, foi necessário preparar um banho termostático, a $97\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, com uma solução 0,3 % de detergente alcalino em pó, simulando assim condições a que as peças.

Para o ensaio, foram seleccionadas quatro peças da mesma referência, em que uma delas é considerada como amostra padrão e não é sujeita a ensaio, sendo que as peças foram observadas antes do ensaio de forma a garantir que todas elas apresentam o mesmo aspeto visual que a amostra padrão, como brilho e intensidade de cores. Antes de serem introduzidas no banho, foi necessário limpar devidamente com álcool etílico, de forma a garantir que não haja contaminação do banho que possa influenciar o resultado. De seguida, foram colocadas no banho termostático durante 6 h. Passado o tempo indicado, as peças foram retiradas, friccionadas de imediato com um pano de algodão branco e passadas por água fria de forma a remover o detergente que possam ter.

Por fim, as peças foram analisadas e comparadas com a amostra padrão, assim como os panos de algodão utilizados na fricção de cada peça, com o intuito de verificar se ocorreram falhas na pigmentação do vidro após o ensaio.

2.3.3. Cozedura

A cozedura de vidrados é das etapas de reprodutibilidade mais importantes para a aprovação destes. Como tal, foi necessário estabelecer padrões de cozedura, tendo em conta os diferentes fornos e posições. Desta forma, foram colocadas a cozer peças com o respetivo vidrado nos diferentes fornos existentes (forno A, forno C e forno D), variando o número de injetores de gás e posição dos mesmos de forno para forno, tal como representado na Figura 24:

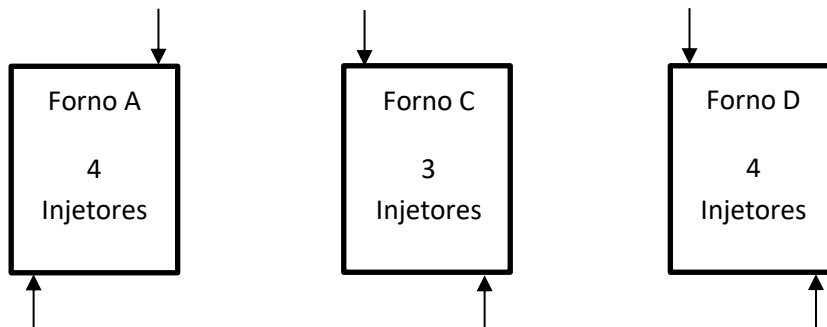


Figura 24 - Esquema dos diferentes fornos (A, C, D). Setas representam as posições dos injetores

Cada forno é composto por duas vagonas com 12 posições diferentes (Figura 25), em que cada posição apresenta temperaturas diferentes entre si, como tal, foram colocados a cozer 12 peças, da mesma referência, nas diferentes posições. Tal como se pode observar na Figura 25, as posições 5,6,11 e 12 são referentes à primeira vagona que entra no forno, também designada vagona da chaminé. Já as restantes posições, 1,2,3,4,7,8,9 e 10 correspondem à segunda vagona, que não é mais do que a vagona da porta, uma vez que é a última a entrar. Além disso, o layout das vagonas diferencia ainda dois patamares, o patamar base, que tal como o nome indica não é mais do que a base da vagona e o patamar superior.

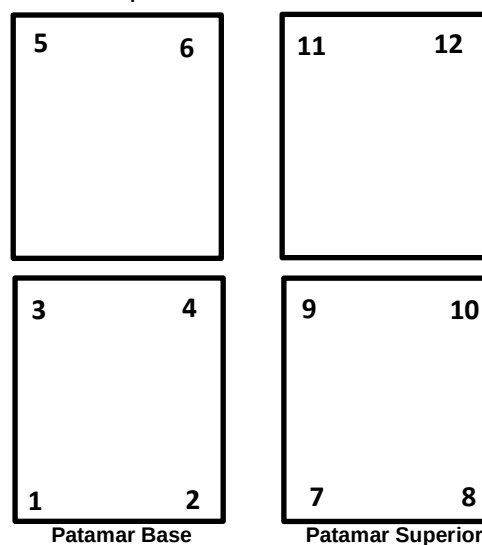


Figura 25 - Esquematisação das posições da vagona

Adicionalmente, foi feito um controlo da temperatura seguindo o princípio da medição dos anéis de Buller. Este princípio consiste em colocar anéis feitos à base de material cerâmico refratário nas diferentes posições, junto das peças, tendo em conta a temperatura a que foram sujeitos em cada posição implica uma retração diferente de anel para anel. Para o presente trabalho foram utilizados anéis de Buller Nº 73 (1280 °C aos 1440 °C), Mantec Technical ceramics.

Após a cozedura, já arrefecidos, foram colocados no medidor (Figura 26), a medição foi feita através do ponteiro que mede o encolhimento do anel, que foi convertida no valor que corresponde à temperatura, recorrendo à tabela de referência (Anexo1).

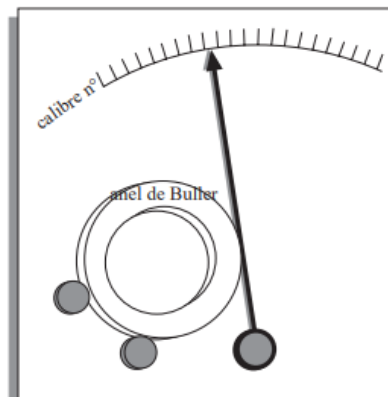


Figura 26 - Princípio de medição de anéis de Buller [3]

2.3.4. Recuperação / Recozedura

Após a cozedura dos vidrados, muitas vezes são obtidos resultados fora do estabelecido como padrão, derivadas quer do processo de cozedura, quer da aplicação do vidrado. Como tal torna-se necessário recuperar as peças não conformes

A recuperação das peças consistiu em aplicar uma nova camada de vidrado em toda a peça e levar a recozer, a 1400 °C em atmosfera redutora, cerca de 12h, de forma a obter resultados dentro do estabelecido, é importante frisar que nem sempre é possível e pode ser necessário descartar peças.

2.4. Caraterização

A última etapa do processo passa por caraterizar quer os materiais a revestir quer os vidrados desenvolvidos e aprovados através de técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX).

2.4.1. FTIR-ATR

Foram efetuadas análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), no laboratório da FCUP | DQB - Lab & Services. Para tal recorreu-se ao equipamento PerkinElmer, modelo Spectrum Two (módulo de ATR). Para a obtenção dos resultados foram realizados quatro scans por espectro.

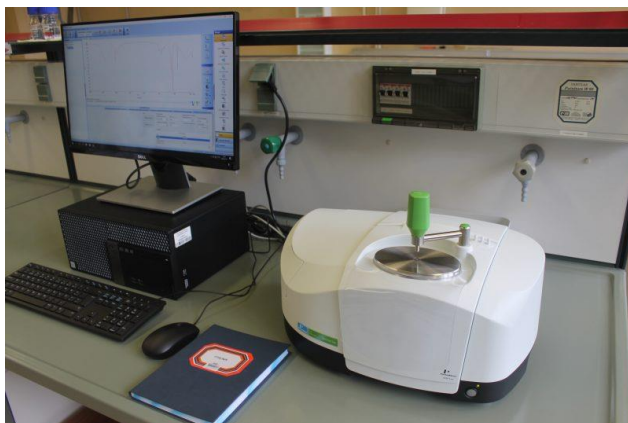


Figura 27 - Equipamento FTIR-ATR



Figura 28 - Amostra FTIR-ATR (0,5 - 1 cm)

As análises foram realizadas com amostras de porcelana em biscuit, cozida a 1400 °C, de porcelana revestida com vidro, assim como amostras revestidas com o vidrado desenvolvido. As amostras utilizadas foram obtidas através de peças de produção da Porcel, assim como amostras em que foi aplicado e cozido o vidrado em questão. Para tal, estas foram devidamente partidas com tamanhos entre os 0,5 e 1 cm.

2.4.2. SEM / EDS

Adicionalmente, foram realizadas análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), no laboratório da FCUP | DGAOT, recorrendo ao FlexSEM 1000 - HITACHI. Para tal foi necessário preparar previamente as amostras a analisar, da porcelana, porcelana com vidro e por fim porcelana revestida com o vidrado desenvolvido. Numa primeira fase, foram obtidas amostras com aproximadamente 1 cm, a partir de peças de produção da Porcel. Posteriormente, foi necessário proceder ao embutimento a frio em resina, tal como representa a Figura 29, a amostra é colocada num suporte modelo em policloreto de vinil (PVC), que foi preenchido com 25 g de solução de resina sintética constituída por resina e 3 g de endurecedor (Epofix).

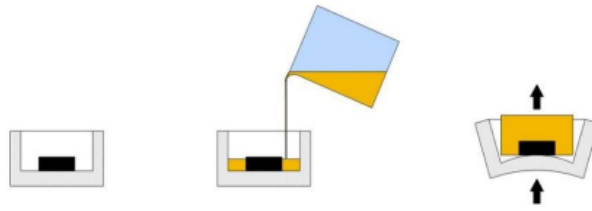


Figura 29 - Preparação de amostras para SEM por embutimento de resina [19]

Posteriormente, passado o tempo necessário para o endurecimento da resina, aproximadamente 24 h, e respetiva desmoldagem, tendo-se obtido as amostras representadas na Figura 30. De forma a eliminar imperfeições, o suporte de resina com a amostra foi devidamente polido com uma lixa de 1000 μm , tal como mostra a Figura 31.

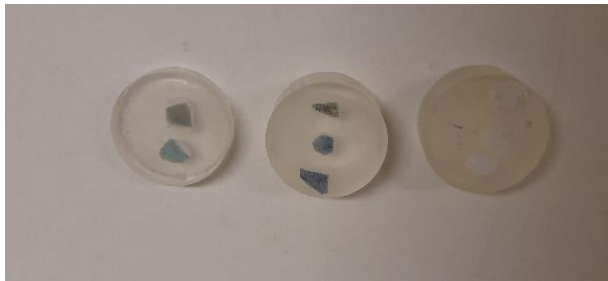


Figura 30 - Amostras para SEM por embutimento de resina



Figura 31 - Lixa de água (1000 μm)

Posteriormente, foi conferido um revestimento às amostras, de forma a melhorar a condutibilidade e desta forma obter imagens de melhor qualidade. Neste caso concreto, foi conferida uma camada de ouro na superfície das amostras, durante 90 segundos, recorrendo ao equipamento representado na Figura 32. Uma alternativa ao revestimento de ouro é o revestimento das amostras com carbono.

Para além da obtenção de imagens por microscopia eletrónica de varrimento, foram ainda obtidos espetros, para as mesmas amostras, a partir do módulo de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da marca Bruker.



Figura 32 - Equipamento para recobrimento das amostras com ouro

2.4.3. XRD

Por fim, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), com recurso ao difratómetro Rigaku SmartLab com radiação Cu K α e $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, no laboratório da FCUP | DFA – instituto de materiais avançados, nanotecnologia e fotónica. Para a análise das amostras não foi necessário realizar uma preparação prévia, apenas a obtenção das mesmas, a partir de peças de produção, com tamanho de aproximadamente 2 cm.



Figura 33 – Equipamento XRD [20]



Figura 34 – Amostra para XRD ($\approx 2 \text{ cm}$)

Na obtenção dos difratogramas, foram realizados dois varrimentos, um primeiro scan rápido, num intervalo de varrimento (2θ) entre os 5 e 90°, e um segundo scan, mais lento num intervalo entre os 10 e 60 / 80°.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

3.1. Controlo de cozedura

A cozedura é das etapas mais críticas e mais difíceis de controlar no desenvolvimento de vidrados. Como tal, foi feito o controlo de parâmetros que podem influenciar o resultado final, como o tipo de forno, a temperatura nas diferentes posições da vagona, assim como a atmosfera.

Numa primeira fase foi obtido o Gráfico 1, que representa a temperatura (°C) em função do tempo (h). Este apresenta a curva de cozedura referente ao forno A, no entanto as curvas de cozedura dos restantes fornos não apresentam diferenças significativas. Tal com se pode observar nos resultados apresentados a cozedura tem uma duração de aproximadamente 12 h, sendo que a fase em que ocorre a redução se encontra assinalada a vermelho. Esta inicia-se quando se atinge os 1070 °C, passado 4 h do início da cozedura, e termina quando se atinge os 1399 °C, em que o período de redução apresenta uma duração relativamente curta, de aproximadamente 2 h.

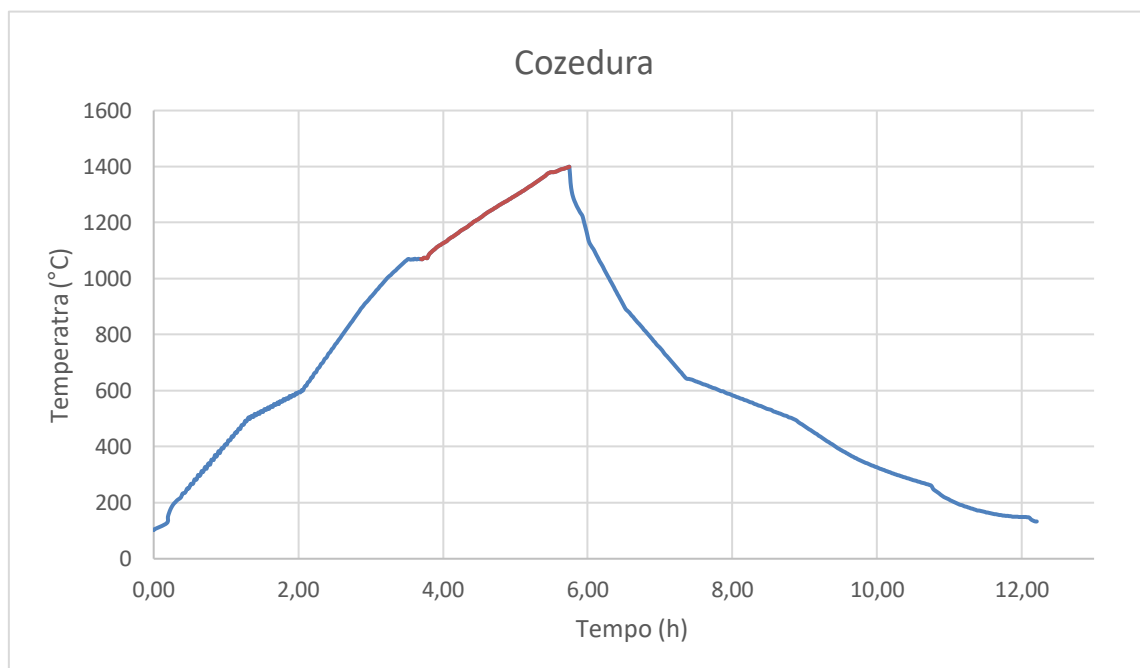


Gráfico 1 - Curva de cozedura (Forno A).

Além disso, para cada forno (A, C e D) foram efetuadas três medições de temperatura distintas, ou seja, três cozeduras distintas, em cada uma das 12 posições através do princípio de anéis de Buller, representadas na Tabela 4, a partir das quais foram obtidos os três gráficos, Gráfico 2, Gráfico 3 e Gráfico 4, referentes ao forno A, forno C e forno D, respetivamente. Tal como se pode observar, a temperatura varia de

posição para posição assim como na mesma posição de cozedura para cozedura. É importante ter em conta que existe sempre um erro associado à medição, no entanto, é possível ter a perceção de que existe de facto uma variação significativa da temperatura, muitas vezes devido à tipologia de carga associada a cada cozedura, sendo que o forno que apresenta uma maior estabilidade na temperatura de cozedura é o forno A. A tipologia de carga pode variar de acordo com as encomendas. Pode ser uma carga maioritariamente de pratos (maior densidade de carga e mobília refratária) e / ou de peças ocas e de maior dimensão (menor densidade de carga e mobília refratária).

Tabela 4 - Medições da temperatura das 12 posições nos fornos A, C e D

Posição	Temperatura (°C)								
	Forno A			Forno C			Forno D		
	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Medição 1	Medição 2	Medição 3
1	1390	1370	1390	1395	1407	1395	1390	1400	1400
2	1407	1407	1400	1370	1360	1375	1370	1365	1370
3	1380	1380	1390	1407	1395	1390	1385	1385	1395
4	1385	1395	1395	1390	1380	1390	1390	1385	1395
5	1395	1400	1395	1380	1375	1380	1360	1375	1385
6	1375	1375	1380	1400	1395	1390	1395	1400	1400
7	1395	1385	1395	1390	1400	1390	1380	1385	1395
8	1400	1407	1400	1380	1385	1375	1375	1380	1375
9	1395	1385	1395	1395	1400	1390	1380	1385	1380
10	1395	1390	1395	1395	1395	1395	1375	1380	1375
11	1395	1390	1395	1390	1400	1385	1375	1380	1380
12	1385	1380	1385	1390	1395	1395	1385	1390	1385

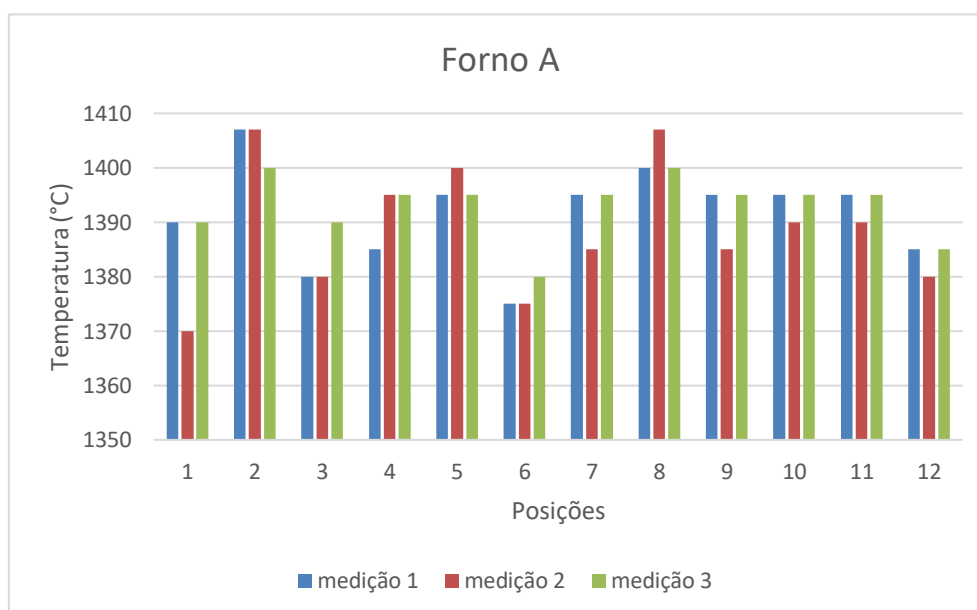


Gráfico 2 - Variação da temperatura com a cozedura nas 12 posições (Forno A)

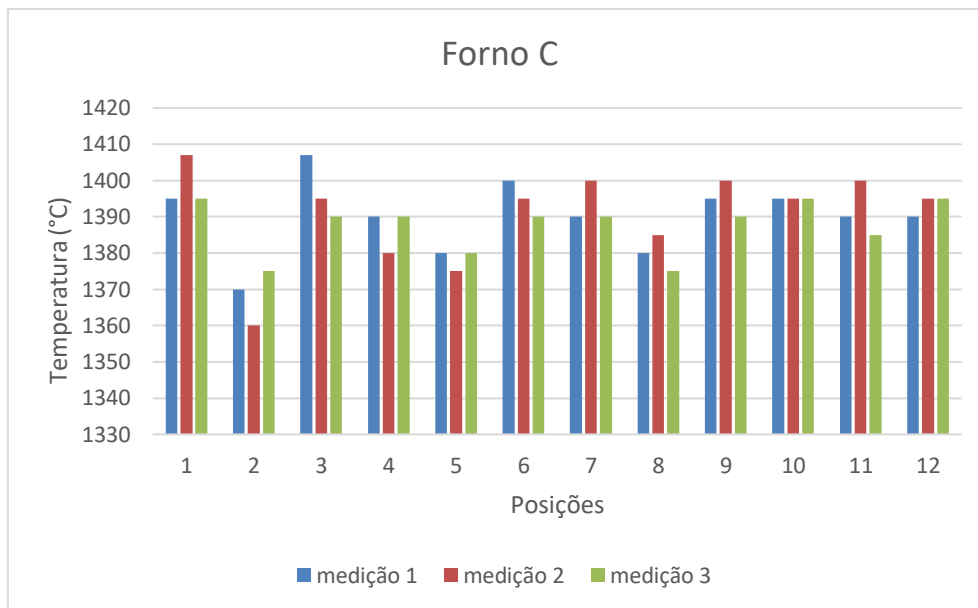


Gráfico 3 - Variação da temperatura com a cozedura nas 12 posições (Forno C)

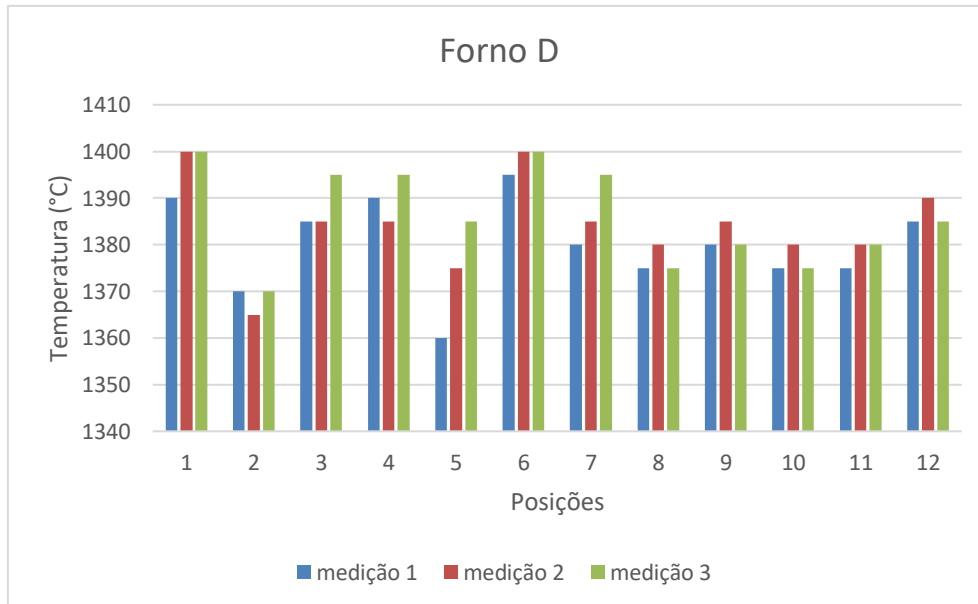


Gráfico 4 - Variação da temperatura com a cozedura nas 12 posições (Forno D)

Para além dos resultados apresentados, foi ainda realizada a análise da medição da atmosfera ao longo da cozedura. Para tal, são retiradas as percentagens de gases (ANEXO 3) presentes na atmosfera durante a cozedura, neste caso monóxido de

carbono (CO) e oxigénio (O₂). A partir destes valores, foi obtido o Gráfico 5 que representa a percentagem de gases presentes na atmosfera ao longo da cozedura.

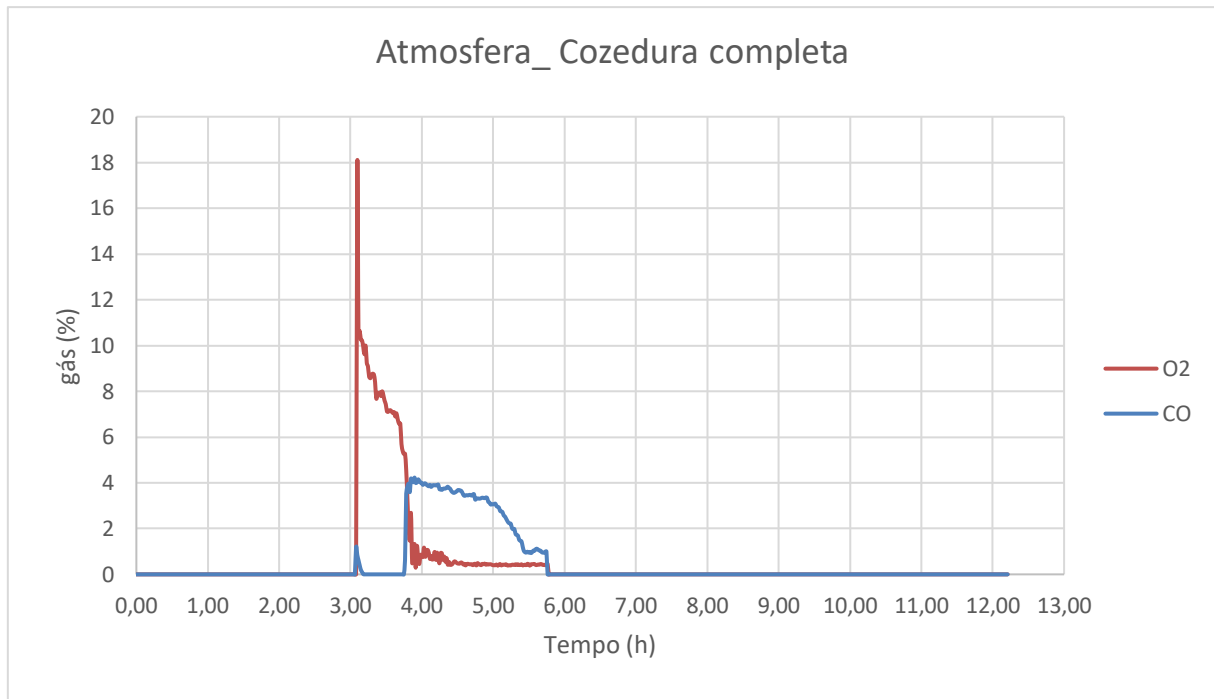


Gráfico 5 - Percentagem de gás na atmosfera durante a cozedura (Forno A)

A partir dos resultados apresentados anteriormente, é possível focar apenas no período de cozedura em que a atmosfera existente é redutora, como se pode observar no Gráfico 6. No início do período de redução tal como esperado observa-se um aumento da percentagem de monóxido de carbono na atmosfera e uma diminuição de oxigénio.

Seria de esperar que a percentagem de oxigénio presente na atmosfera fosse zero, no entanto, apesar de se verificar um decréscimo acentuado, este não apresenta um valor nulo. É importante frisar que existe sempre um erro associado à calibração do analisador, no entanto resume-se apenas a décimas. Além disso, é geralmente estabelecido pelo operador um intervalo de segurança que se reflete também neste desvio do valor esperado, devido às diferenças que existem na tipologia de cargas de cozedura para cozedura.

O final do período de redução começa a observar-se ao atingir os 1300 °C, em que a percentagem de monóxido de carbono começa a decrescer, aproximando-se da percentagem de oxigénio existente na atmosfera.

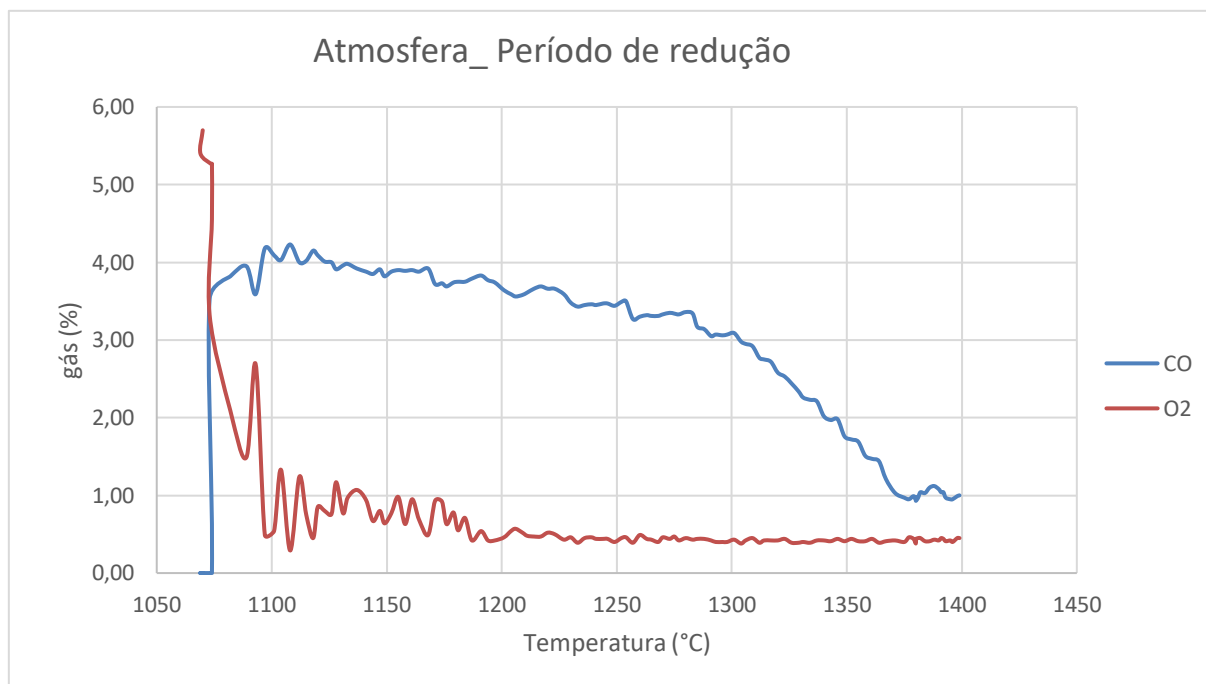


Gráfico 6 - Percentagem de gás na atmosfera no período de redução da cozedura (Forno A)

3.2. Caraterização de material cerâmico

No presente trabalho foi realizada a caraterização dos materiais cerâmicos nos quais foram aplicados os vidrados desenvolvidos. Entre eles a porcelana após cozedura a 1400 °C (biscuit), e porcelana após a aplicação de vidrado transparente e respetiva cozedura (1400 °C).

As amostras de porcelana foram caraterizadas recorrendo a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), no entanto os resultados obtidos (Figura 35) a partir desta técnica não são viáveis, uma vez que a porcelana apresenta na sua constituição essencialmente compostos inorgânicos, não são visíveis bandas no espectro de FTIR-ATR, este apresenta maioritariamente ruído.

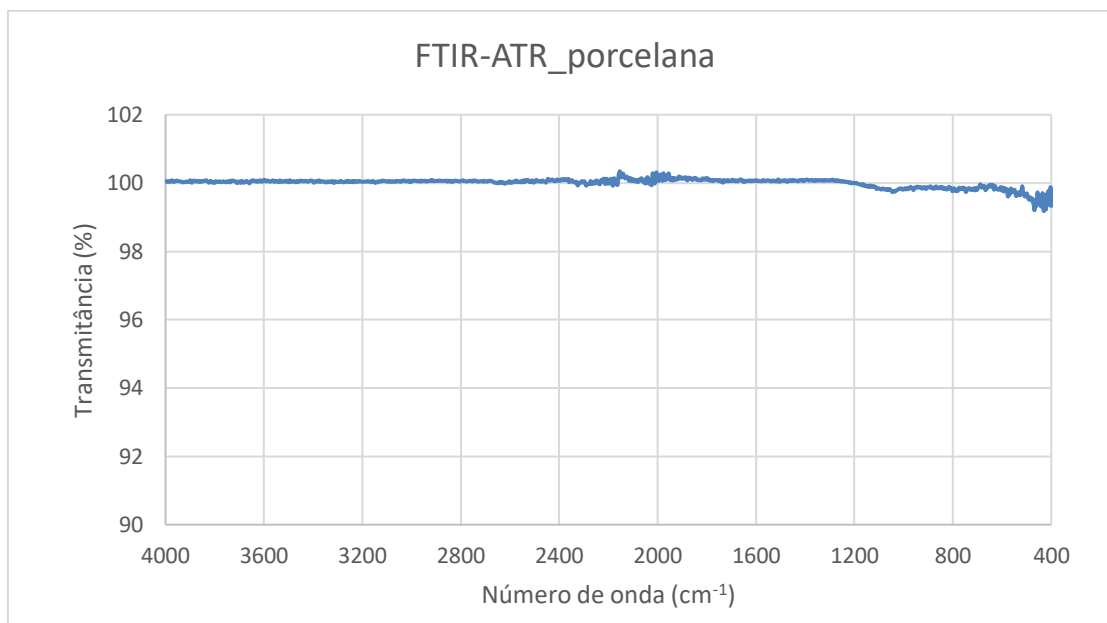


Figura 35 - Espectro de FTIR-ATR correspondente à porcelana (1400 °C)

Adicionalmente, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), tendo-se obtido o difratograma representado na Figura 36, respetivo à amostra de porcelana. Analisando os resultados obtidos é possível identificar três fases distintas da porcelana, Quartzo, Caulinite e Feldspato sódico (albite). A identificação de caulinite é de certa forma anómala na medida em que uma cozedura a 1400 °C proporciona perda dos grupos OH sob a forma de vapor de água.

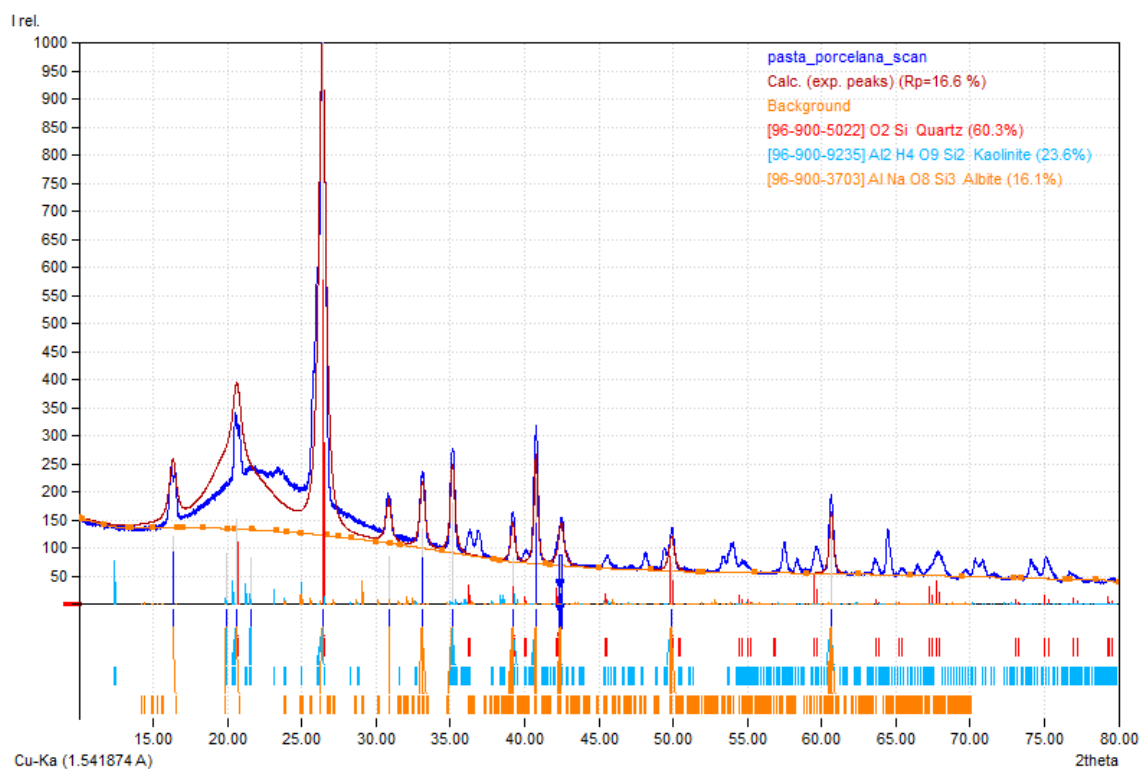


Figura 36 - Difratograma correspondente à porcelana (1400 °C)

Por fim, a pasta de porcelana foi submetida a análises de espectroscopia eletrónica de varrimento (SEM) de forma a caraterizar a morfologia desta após ser submetida à respetiva cozedura (1400 °C). Os resultados obtidos a partir desta técnica não são os melhores, devido, essencialmente, à elevada dispersão eletrónica, que impediu a obtenção de imagens com uma resolução adequada.

No entanto, é possível observar na Figura 37, que a pasta de porcelana não apresenta uma morfologia uniforme, existem zonas com mais relevo que outras. É ainda possível observar que nessas mesmas zonas estão presentes partículas, essencialmente, sob a forma laminar, apesar de pouco nítidas. A técnica de EDS seria fundamental para comprovar a informação obtida a partir da imagem SEM, no entanto, tal como mencionado, não foi possível a obtenção de resultados por EDS.

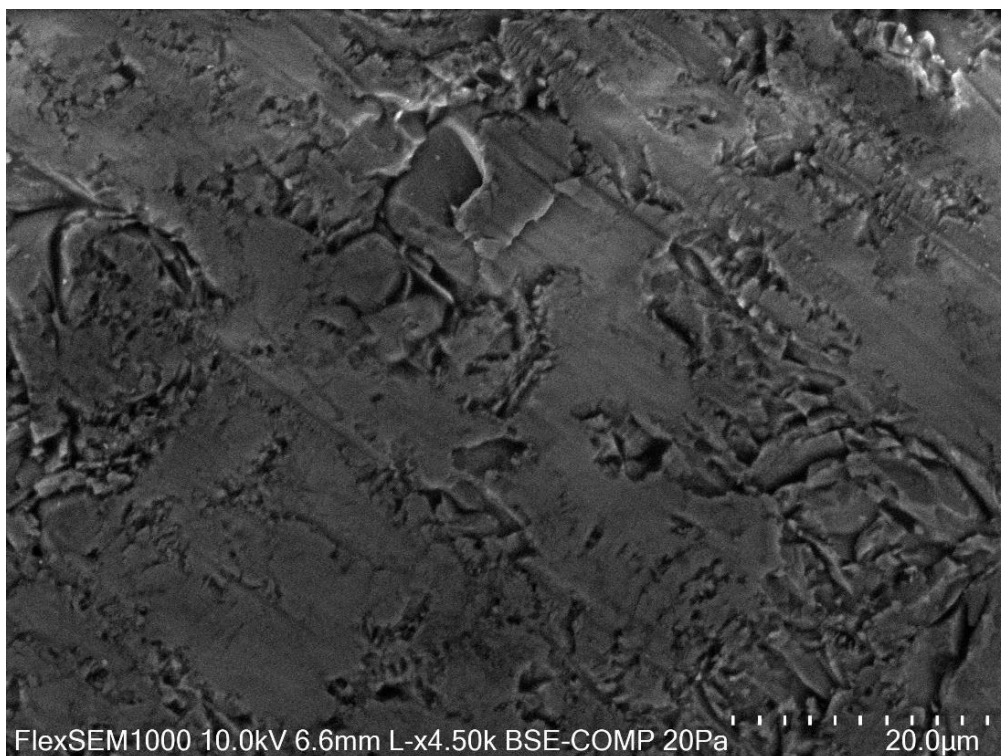


Figura 37 - Imagem SEM da amostra de porcelana (1400 °C)

Além disso, foi ainda realizada a caracterização de uma amostra de porcelana após a aplicação de vidro transparente, que não é mais do que a base na qual é aplicado o vidro cristalino. Para tal recorreu-se à técnica de FTIR-ATR, na qual foi obtido o espectro representado na Figura 38. Neste é possível observar uma banda bastante intensa, no intervalo de 800 a 1200 cm^{-1} , característica da ligação do vidro ($\text{O} - \text{Si} - \text{O}$).

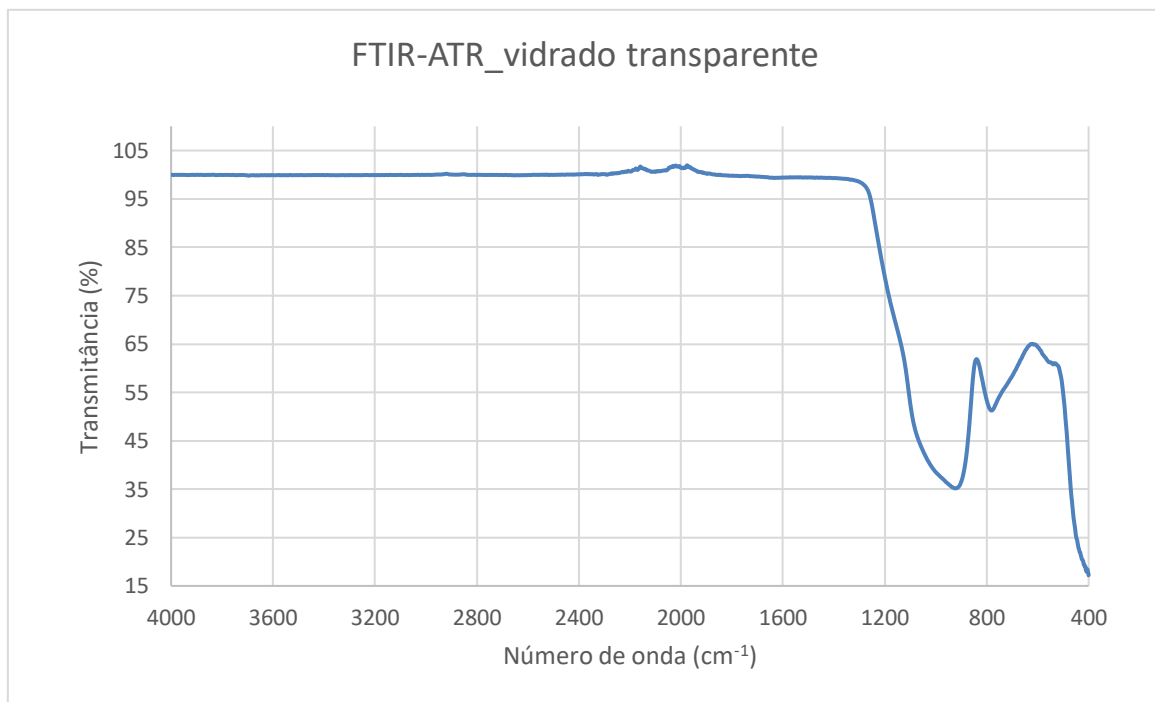


Figura 38 - Espectro de FTIR-ATR correspondente à porcelana com vidro transparente

Para além da caracterização da porcelana foi ainda obtido o difratograma, representado na Figura 39 correspondente ao vidro transparente aplicado na porcelana. O vidro transparente aplicado, segundo análise dos resultados obtidos por XRD apresenta apenas uma fase correspondente ao Quartzo (100 %).

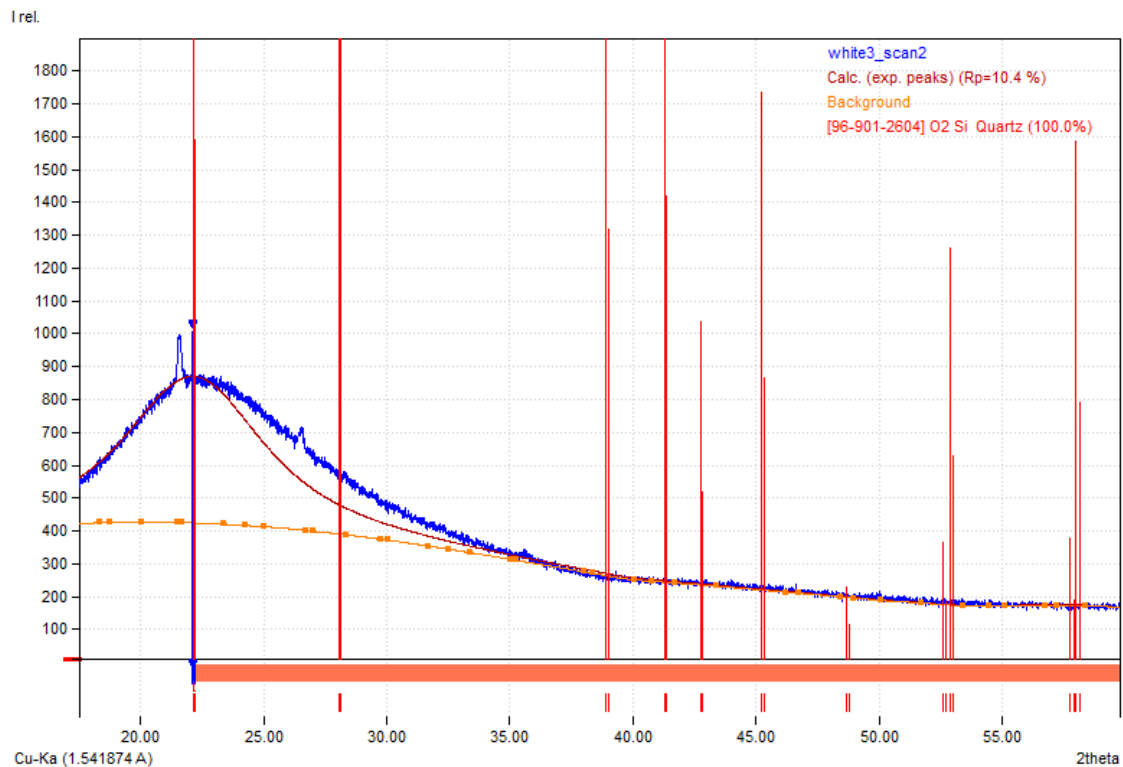


Figura 39 - Difractograma obtido através da amostra de porcelana com revestimento de vidro transparente

Por fim, foram obtidas imagens SEM, da amostra de porcelana revestida com o vidro transparente, tal como se pode observar na Figura 40. A partir dos resultados obtidos, é possível comprovar a presença de um revestimento, neste caso o vidro transparente, uma vez que a morfologia característica da porcelana, referida anteriormente, deixou de ser visível.

No entanto, é possível observar zonas com alguma rugosidade característica da presença de vidro na amostra, uma vez que a aplicação não é uniforme nas peças em questão.

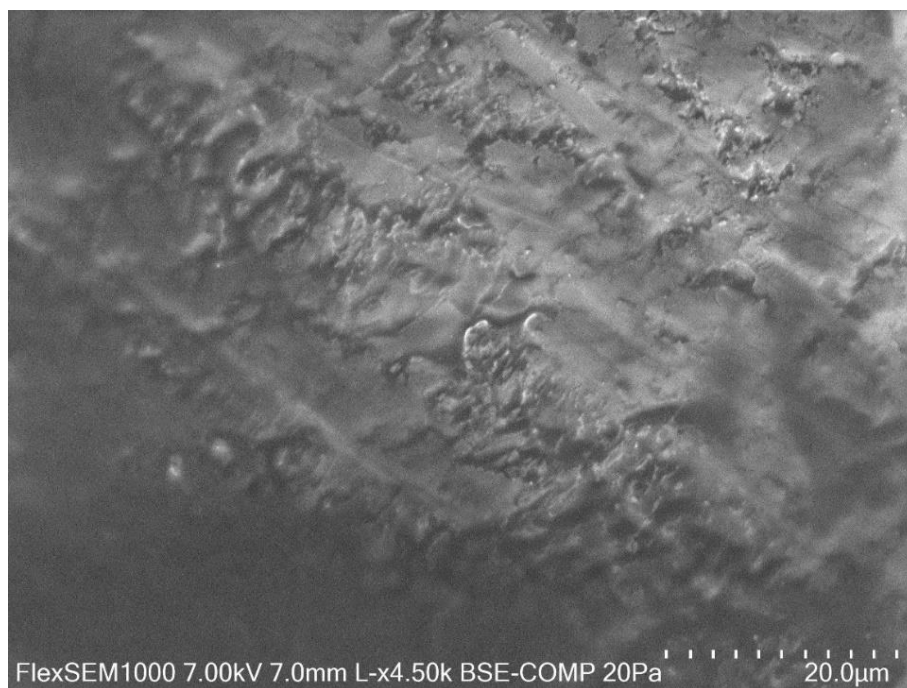


Figura 40 - Imagem SEM da amostra de porcelana com vidrado transparente (1400 °C)

[illegible]

Continuação da Tabela 5 - Composições de vidrados desenvolvidas

[illegible]

Ao analisar as tabelas acima, verifica-se que existem ensaios que apresentam uma composição igual a nível de matérias-primas, no entanto, é importante frisar que as matérias-primas se encontram em percentagens diferentes.

3.3.1. Vidrados Cristalinos Aprovados

Face às 49 composições desenvolvidas, os resultados das mesmas foram analisados pela equipa de Design da Porcel, em que foi feita uma seleção dos que apresentam um maior potencial, tendo em conta as tendências de mercado, aqueles que melhor se inserem na imagem de marca Porcel, assim como os que apresentam um aspeto visual que mais se destacam. Desta forma, foram estabelecidos três grupos distintos (A, B e C), tendo em conta as características de cada vidrado cristalino.

O grupo A é constituído pelos ensaios estabelecidos como 16, 25 e 42, representados na Figura 41.

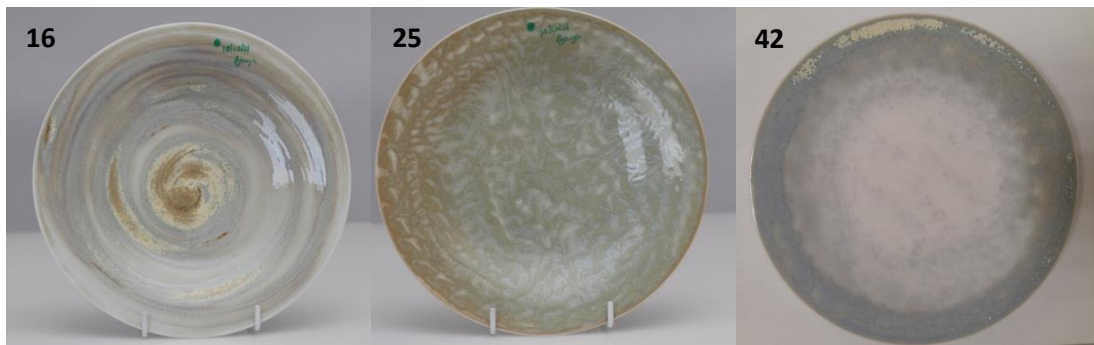


Figura 41 - Vidrados cristalinos Grupo A (ensaios 16, 25 e 42).

O grupo B é constituído pelos ensaios estabelecidos como 26, 27 e 28, representados na Figura 42.

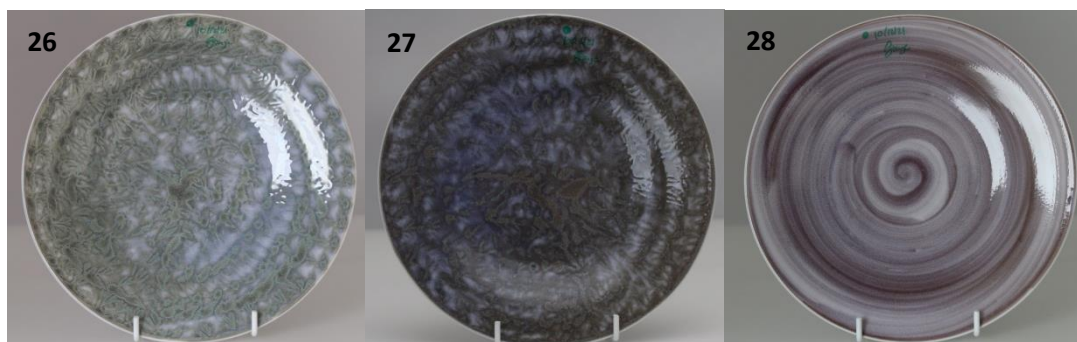


Figura 42 - Vidrados cristalinos Grupo B (ensaios 26, 27, 28).

O grupo C é constituído pelos ensaios estabelecidos como 34, 39 e 44, representados na Figura 43.

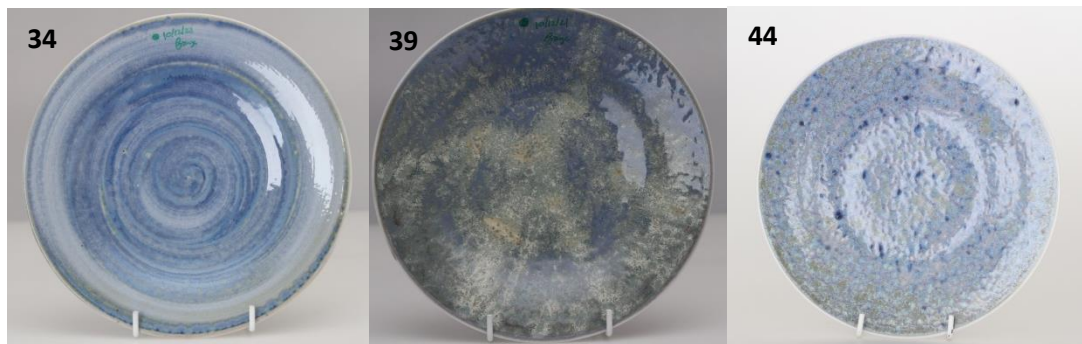


Figura 43 - Vidrados cristalinos Grupo C (ensaios 34, 39, 44).

Tendo em conta os grupos apresentados na secção anterior com os vidrados que apresentam um maior potencial, foram seleccionados pela Porcel o vidrado designado como 42 e o vidrado 44 com o intuito de avaliar a reprodutibilidade dos mesmo à macro escala. Tal como mencionado anteriormente, de forma a avaliar a reprodutibilidade dos vidrados desenvolvidos, assim como avaliar a viabilidade dos mesmos para posterior implementação, foram realizados vários ensaios para cada um dos vidrados seleccionados.

3.3.1.1. Vidrado 42 A

No processo de desenvolvimento do vidrado 42, de forma a realizar os ensaios de reprodutibilidade, foram obtidas várias peças da mesma referência com a mesma aplicação de vidrado. O primeiro aspeto a ser avaliado no desenvolvimento de vidrados foi a presença de craquelé. A existência ou ausência deste determina se é possível avançar para os restantes ensaios de reprodutibilidade. Uma vez que o vidrado 42, após ser submetido ao choque térmico, apresentou fissuras bastante salientes, torna-se impossível prosseguir para os restantes ensaios de reprodutibilidade e posterior implementação. Neste caso concreto, tentou perceber-se o que poderia estar na causa da existência de craquelé. Para tal, considerou-se a composição original, do vidrado 42 que se encontra na Tabela 6, e partiu-se para duas novas composições, 42 A e 42 B, de forma a verificar o que poderia provocar craquelé.

Tabela 6 - Composições dos vidrados (42, 42 A, 42 B)

Vidrado 42	
EP230T	
CoO	
CT1890	
Rutilo	
MgCo₃	
Vidrado 42 A	Vidrado 42 B
EP230T	EP230T
CoO	CoO
CT1890	CT1890
Rutilo	MgCo₃

Tendo em conta as composições estabelecidas como 42 A e 42 B, obtiveram-se os resultados presentes na Figura 44 e na Figura 45, respetivamente. Após serem submetidos ao choque térmico, verificou-se que quer o vidrado 42 A, quer o vidrado 42 B não apresentam formação de fissuras. Desta forma, é possível concluir que o Rutilo e o Carbonato de Magnésio presentes em simultâneo no vidrado provocam craquelé, o que não acontece se estiverem presentes isoladamente.



Figura 44 - Vidrado cristalino 42 A

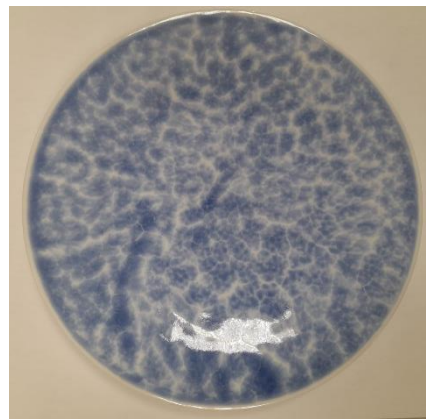


Figura 45 - Vidrado cristalino 42 B

Perante os resultados apresentados, e tendo em conta os critérios de aprovação, o vidrado designado 42 A foi considerado aprovado. A aplicação deste foi testada de duas formas distintas, recorrendo a pistola, assim como pincel e esponja. A aplicação à pistola foi testada com diferentes camadas, no entanto o efeito não foi o desejável, tal como mostram os resultados apresentados na Tabela 7. Desta forma, ficou estabelecida a aplicação com recurso a pincel e esponja, de forma a obter o efeito pretendido.

Tabela 7 - Resultados da aplicação do vidrado 42 A à pistola

Ensaio	Camada aplicada (g)	Resultado	
1	3,00	Sem efeito	
2	5,00	Sem efeito	
3	7,00	Sem efeito	
4	8,00	Sem efeito	
5	11,00	Sem efeito	
6	12,00	Sem efeito	
7	13,00	Sem efeito	

Numa fase seguinte, foram realizados os restantes ensaios de reprodutibilidade, cujo resultados são apresentados na Tabela 8. Tal como se pode analisar na Tabela apresentada, o vidrado 42 A cumpre todos os requisitos de reprodutibilidade.

Tabela 8 - Resultados de ensaios de reprodutibilidade do vidrado 42 A

Ensaio Realizado	Resultado
Máquina lavar louça	Aprovado
Recuperação	Aprovado
Recozedura	Aprovado
Peças verticais e Horizontais*	Aprovado
Cozedura	Aprovado (com restrições)

*Peças verticais (peças altas, como copos e peças decorativas) e horizontais (pratos)

Muitas vezes, são obtidos resultados em que o efeito do vidrado cristalino não se enquadra naquele que foi estabelecido como padrão. No caso do vidrado 42 A foram também obtidos resultados considerados não conformes, tal como se pode observar a Figura 47. Comparativamente à Figura 46, é possível observar a olho nu uma diferença bastante significativa, no efeito da Figura 47, sendo que o resultado não conforme apresenta um tom mais escuro, com um aspeto queimado.



Figura 46 - Resultado conforme do vidrado 42 A

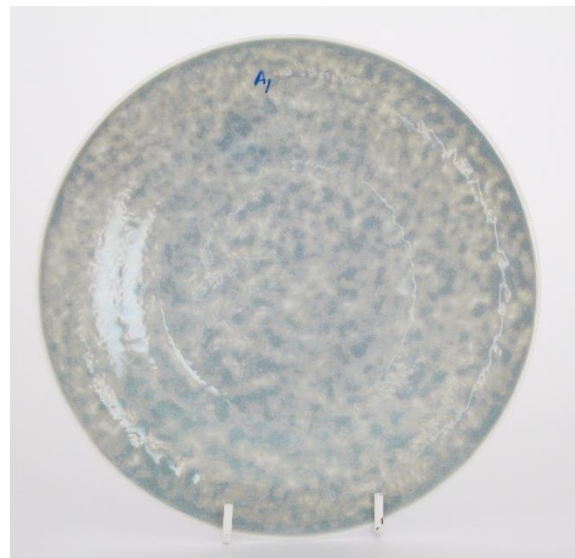


Figura 47 – Resultado não conforme do vidrado 42 A

É importante avaliar os fatores que possam influenciar o resultado final do efeito, como alterações na composição do vidrado, a quantidade de camada aplicada e respetiva aplicação, as condições de cozedura como a temperatura a que cozeu cada prato, assim como o tipo de forno e posição no mesmo. Existe ainda um fator adicional

que pode influenciar o efeito obtido, como a tipologia de carga que vai a cozer juntamente com as peças com o vidrado em questão, ou seja, uma carga não é composta apenas pelo mesmo tipo de vidrado, geralmente este vai numa carga com peças de recuperação, peças em que é realizada a primeira cozedura (biscuit direto), peças vidradas sujeitas à segunda cozedura, assim como peças acabadas de decorar (decorado).

Como tal, é possível observar na Tabela 9, que as condições em que foram produzidos os ensaios representados são similares entre si, variando apenas a posição do forno em que ocorreu a cozedura. Quer a composição do vidrado aplicado, quer a forma de aplicação foram exatamente as mesmas, sendo que a camada aplicada entre resultado conforme e não conforme, varia apenas em 0,31g, não sendo esta uma variação considerada significativa na indústria cerâmica. Os resultados apresentados, foram obtidos a partir do mesmo forno, com a mesma tipologia de carga, no entanto em posições de enfora diferentes, e consequentemente temperaturas diferentes. No caso do vidrado conforme, este cozeu na posição 2 a 1400 °C e o não conforme na posição 1 a 1365 °C.

Tabela 9 - Condições de obtenção dos efeitos representados na Figura 46 e Figura 47

Fator	Resultado conforme (Figura 46)	Resultado não conforme (Figura 47)
Composição	42 A	42 A
Aplicação	Pincel + esponja	Pincel + esponja
Camada	6,56g	6,25g
Forno	A	A
Tipologia de carga	Decorado + Recuperação	Decorado + Recuperação
Temperatura	1400 °C	1365 °C
Posição Forno	2	1

Face aos resultados obtidos, é possível afirmar que a nível de cozedura, os vidrados dificilmente conseguem ser reproduzíveis em todas as posições no forno, desta forma recorre-se ao mapeamento das posições em que se pode efetuar a cozedura de um vidrado específico, tal como se pode observar no esquema apresentado na Figura 48, correspondente ao mapeamento das posições e respetivos fornos em que é viável ou não, a realização da cozedura do vidrado 42 A. Para tal, foram efetuados ensaios nas 12 posições dos diferentes fornos (A, C e D), mantendo os restantes fatores, tal como representado na Tabela 9.

Na Figura 48, encontram-se representadas as posições viáveis para a cozedura com um “✓”, ou seja, que é possível obter um resultado considerado OK. Assim como as posições cuja cozedura não é viável com um “X”, ou seja, é obtido um resultado considerado não OK. Sendo que os resultados representados a azul correspondem ao forno A, a vermelho ao forno C e a verde ao forno D.

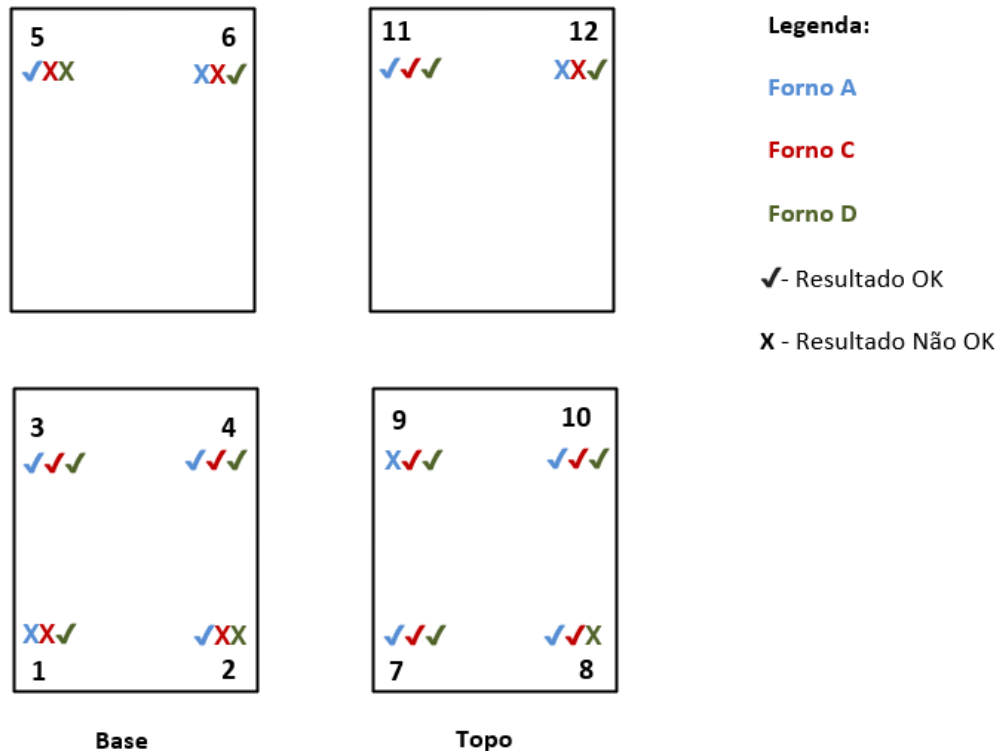


Figura 48 - Posições viáveis e não viáveis para enfora do vidro 42 A

Desta forma é possível afirmar que os fatores presentes na cozedura influenciam o resultado final do efeito que se pretende. No entanto, de forma a complementar os resultados obtidos, e de perceber que tipo de diferenças do ponto de vista químico pudessem existir entre o resultado conforme e o resultado não conforme, recorreu-se a técnicas de caracterização, entre elas FTIR-ATR e SEM. Para além destas, tal como mencionado anteriormente, tinha-se como objetivo a realização de EDS, no entanto devido à elevada dispersão eletrónica, não foi possível a realização desta técnica a partir das amostras disponíveis.

No que diz respeito ao FTIR-ATR, foram obtidos dois espectros, um deles a partir da amostra do efeito conforme (Figura 49) e outro espectro referente à amostra do efeito não conforme (Figura 50). Com esta técnica de caracterização pretendia-se verificar se existiam diferenças significativas entre os dois efeitos, no entanto os resultados obtidos a partir desta técnica não foram os melhores, não sendo possível tirar quaisquer

conclusões, uma vez que nenhum dos espectros apresentam bandas, mas apenas algum ruído.

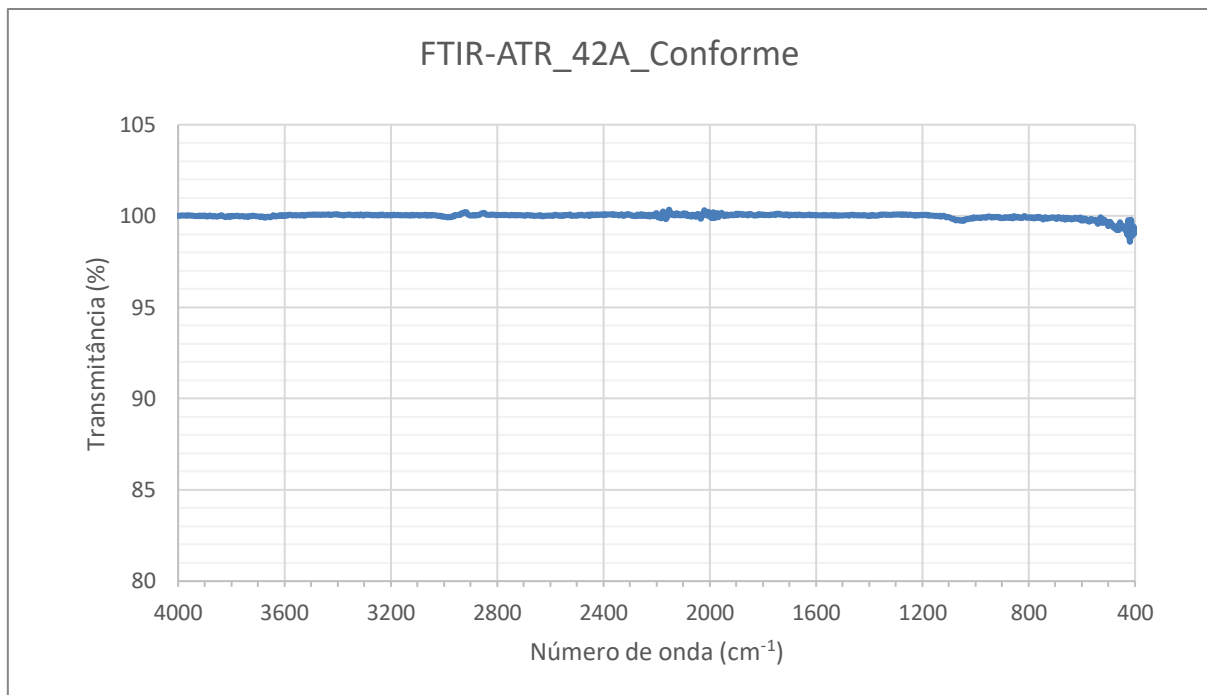


Figura 49 - Espectro de FTIR-ATR correspondente ao efeito conforme do vidrado 42 A

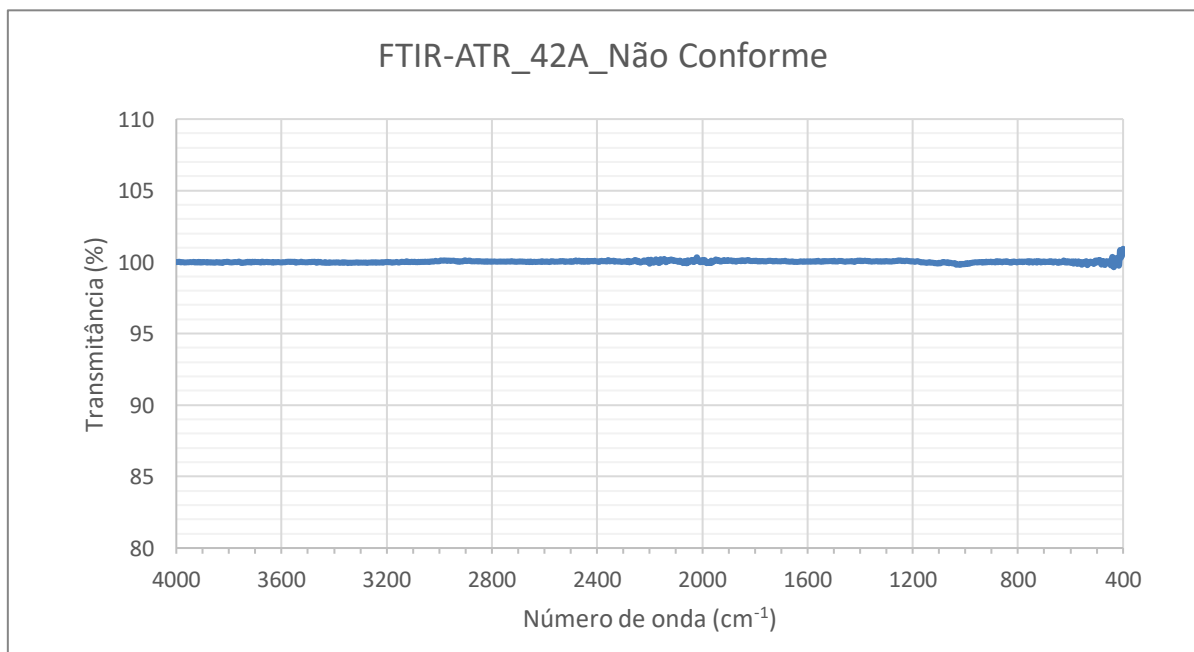


Figura 50- Espectro de FTIR-ATR correspondente ao efeito não conforme do vidrado 42 A

Além das análises de FTIR-ATR, foram obtidas ainda imagens de SEM, a partir das duas amostras, conforme e não conforme, representadas na Figura 46 e Figura 47, respetivamente. É importante frisar que os resultados conseguidos não foram os que se pretendiam devido à elevada dispersão eletrónica. De forma a tentar contornar esse obstáculo e a conseguir obter os melhores resultados, as amostras do vidrado foram colocadas em suportes de resina, devidamente polidas, no entanto sem sucesso. Além disso, foi testada outra via, em que as amostras presentes da resina foram devidamente metalizadas com recurso a ouro, no entanto a camada de ouro depositada não permitiu a obtenção de imagens do vidrado.

A solução mais viável neste caso concreto seria o revestimento com recurso a carbono, no entanto, tendo em conta que a FCUP não tem disponível esse método de revestimento para obtenção de imagens SEM, as amostras foram colocadas no porta amostras, sobre fita de carbono. Desta forma, obtiveram-se os resultados representados na Figura 51 e na Figura 52, referentes à amostra de vidrado conforme e amostra de vidrado não conforme, respetivamente.

Os resultados obtidos não são os melhores, não sendo possível tirar muitas conclusões a partir destes. No entanto, a nível de morfologia das amostras, não são visíveis diferenças consideradas significativas entre os dois vidrados obtidos.

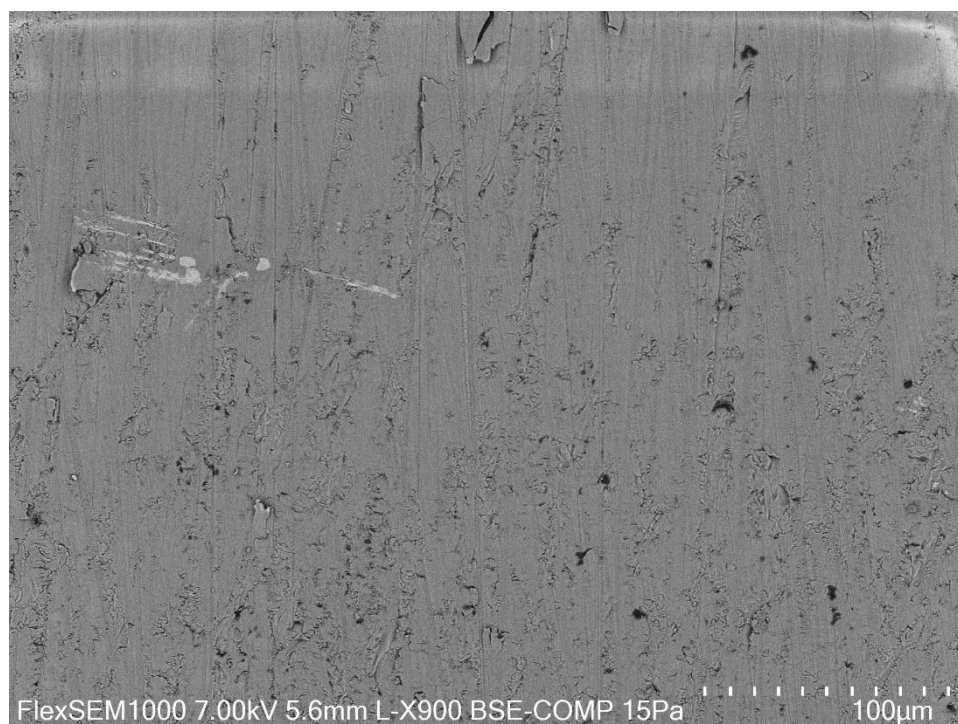


Figura 51 - Imagem SEM correspondente ao efeito conforme do vidrado 42 A

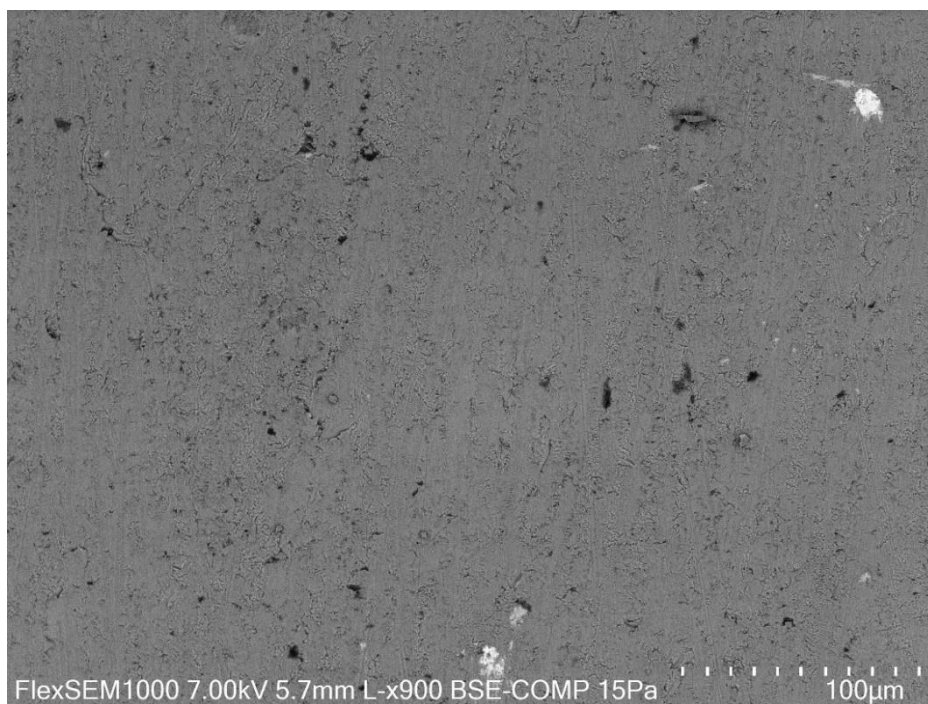


Figura 52 - Imagem SEM correspondente ao efeito não conforme do vidrado 42 A

Contrariamente aos resultados obtidos a partir da técnica de XRD, referentes às amostras mencionadas anteriormente, no caso do vidrado 42 A, não foi possível identificar as diferentes fases, tal como se pode observar na Figura 53.

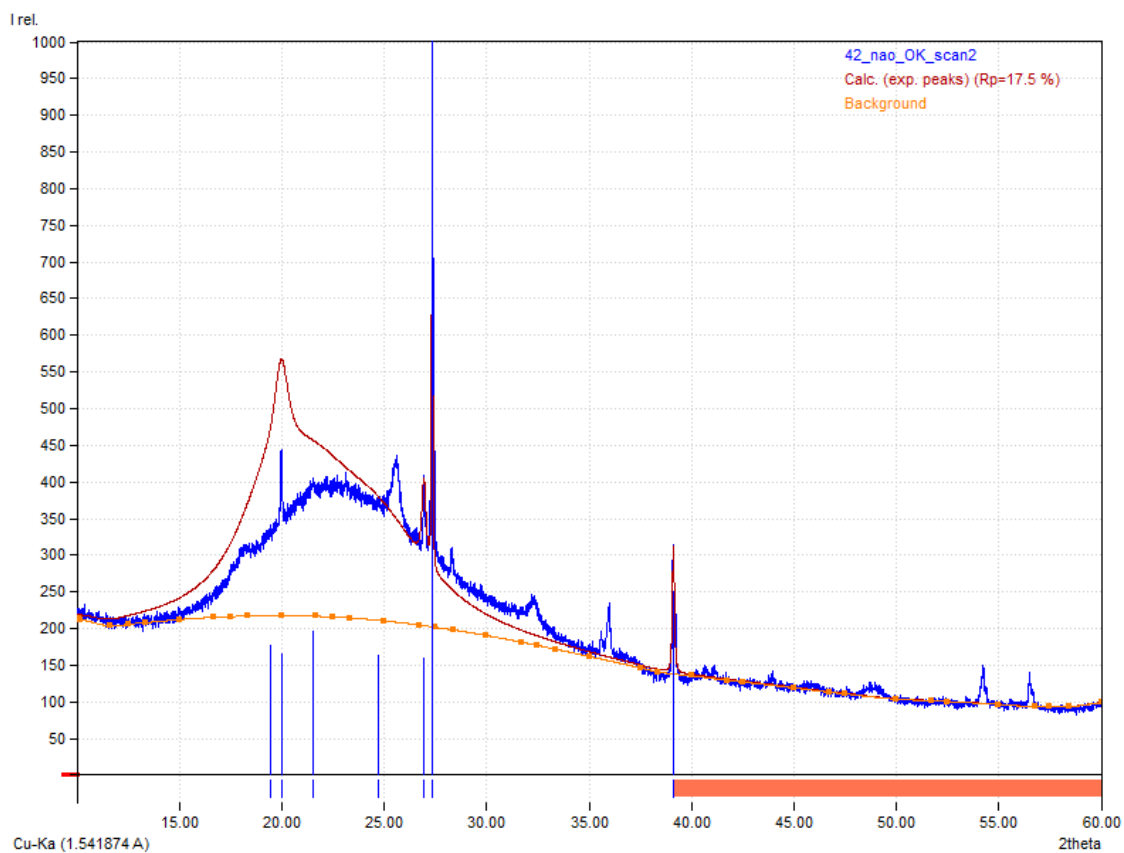


Figura 53 - Difractograma obtido referente ao vidrado 42 A

3.3.1.2. Vidrado 44

O vidrado designado por 44 é o segundo vidrado desenvolvido que apresenta as características necessárias para enquadrar uma decoração Porcel. À semelhança do vidrado 42 A, o processo de desenvolvimento deste seguiu exatamente as mesmas etapas e ensaios de forma a avaliar a sua viabilidade e posterior implementação.

Desta forma, numa primeira fase, o vidrado 44 foi submetido a choques térmicos com o intuito de avaliar a existência ou não de craquelé no mesmo. Após o ensaio, foi possível observar que não ocorreu qualquer formação de fissuras na peça, sendo assim possível avançar para os restantes ensaios de reprodutibilidade, à semelhança do vidrado mencionado anteriormente (vidrado 42 A).

Para os ensaios de reprodutibilidade, foi testada como forma de aplicação uma primeira camada com recurso a pincel e uma segunda camada a esponja. Tendo em conta que o efeito obtido através deste método de aplicação foi bastante favorável, ficou estabelecida para o vidrado em questão a aplicação através de pincel e esponja, tendo sido produzidas várias peças com as mesmas características para seguir com os restantes ensaios de reprodutibilidade. Os ensaios realizados para o vidrado 44 foram exatamente os mesmos que os realizados no vidrado anterior, tendo-se obtido os resultados representados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de ensaios de reprodutibilidade do vidrado 44

Ensaio Realizado	Resultado
Máquina lavar louça	Aprovado
Recuperação	Aprovado
Recozedura	Aprovado
Peças verticais e Horizontais *	Aprovado
Cozedura	Aprovado (com restrições)

*Peças verticais (peças altas, como copos, peças decorativas) e horizontais (pratos)

Tal como mencionado anteriormente, o ponto mais crítico no desenvolvimento de um vidrado é a cozedura, no caso do vidrado 44, foram também obtidos resultados considerados não conformes, tal como seria de esperar. Tal como se pode observar na Figura 54 e na Figura 54, foram obtidos resultados considerados conforme e não conforme, respetivamente.



Figura 54 - Resultado conforme do vidrado 44



Figura 55 - Resultado não conforme do vidrado 44

As condições de obtenção dos resultados apresentados são muito semelhantes às do vidrado anterior, tal como se pode observar na Tabela 11. Ambos os resultados obtidos apresentam exatamente a mesma composição, igual aplicação, e camada aplicada bastante próxima, não sendo considerada significativa a diferença entre os resultados. A nível de cozedura, recorreu-se ao mesmo forno, cuja tipologia de carga em questão era a mesma. As diferenças que se podem considerar, tal como anteriormente, recaem sobre a posição de enforna das peças e consequentemente a temperatura de cozedura em cada uma delas. Sendo a peça considerada conforme obtida na posição 2 do forno, cozida a aproximadamente 1400 °C e a peça não conforme obtida na posição 1 a 1365 °C.

Tabela 11 - Condições de obtenção dos efeitos da Figura 54 e Figura 55

Fator	Resultado Conforme (Figura 54)	Resultado Não conforme (Figura 55)
Composição	44	44
Aplicação	Pincel + esponja	Pincel + esponja
Camada	6,06g	6,00 g
Forno	A	A
Tipologia de carga	Decorado + Recuperação	Decorado + Recuperação
Temperatura	1400 °C	1365 °C
Posição Forno	2	1

É possível afirmar que o vidrado desenvolvido é reproduzível, no entanto com restrições na cozedura tal como seria de esperar. Para o vidrado 44 foi desenvolvido o mapa de enforna que representa as posições em que é viável a cozedura e não viável deste vidrado para os diferentes fornos (A, C e D).

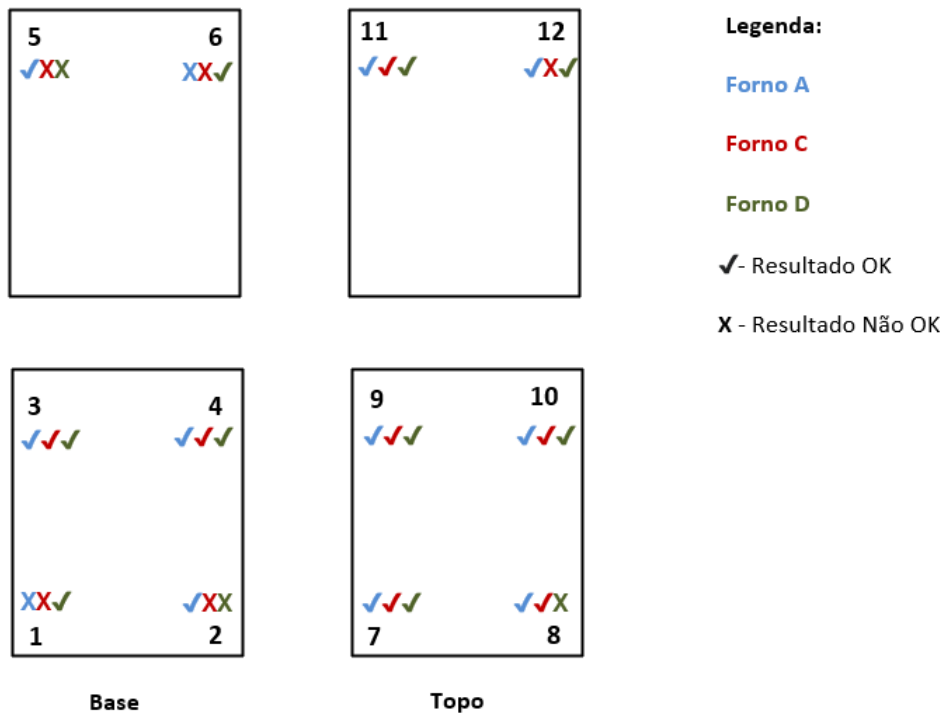


Figura 56 - Posições viáveis e não viáveis para enforna do vidrado 44

Contrariamente ao vidrado 42 A que apresenta um efeito relativamente homogéneo, neste caso, o vidrado 44 apresenta uma zona verde e uma zona azul. Uma vez que a aplicação é efetuada de forma homogénea e é exatamente igual na peça, recorreu-se ao FTIR-ATR de forma a perceber se existiam diferenças entre a amostra da zona verde e a amostra da zona azul.

Desta forma, foram obtidos dois espectros representados na Figura 57 e na Figura 58, correspondentes à amostra azul e verde, respetivamente. Em ambos os espectros é possível observar a banda característica do vidro (O - Si - O) na zona entre os 800 - 1200 cm^{-1} . Além disso, é possível afirmar que a banda presente no espectro obtido a partir da amostra azul é mais intensa do que a banda obtida a partir da amostra verde, o que leva a afirmar que a zona da peça onde é aplicado o vidrado que contém como base mais vidro produz um efeito azul, após a cozedura e, em contrapartida, a zona da peça com menos vidro presente produz um efeito verde.

Assim, é possível afirmar que a base onde é aplicado o vidrado tem influência direta no efeito obtido uma vez que, tal como mencionado no capítulo da introdução, as peças são vidradas com uma primeira camada de vidro transparente manualmente, não sendo possível obter uma camada homogênea de vidro, daí existirem zonas com maior concentração de vidro que outras.

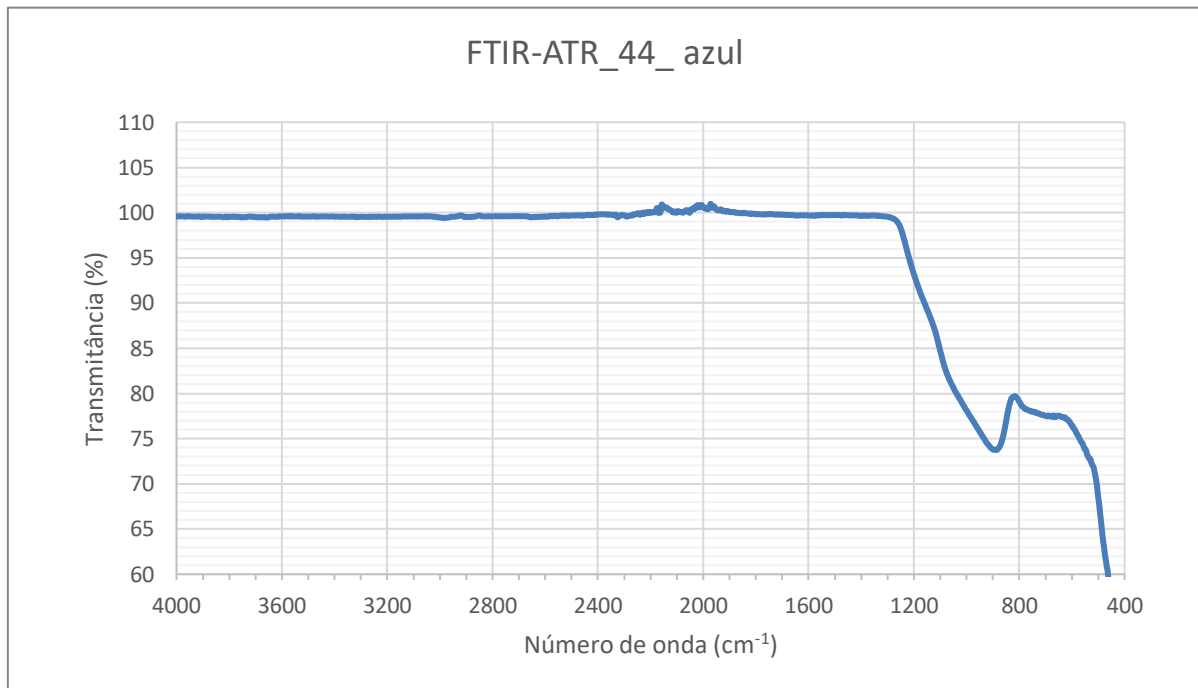


Figura 57 - Espectro de FTIR-ATR obtido para a amostra azul do vidrado 44

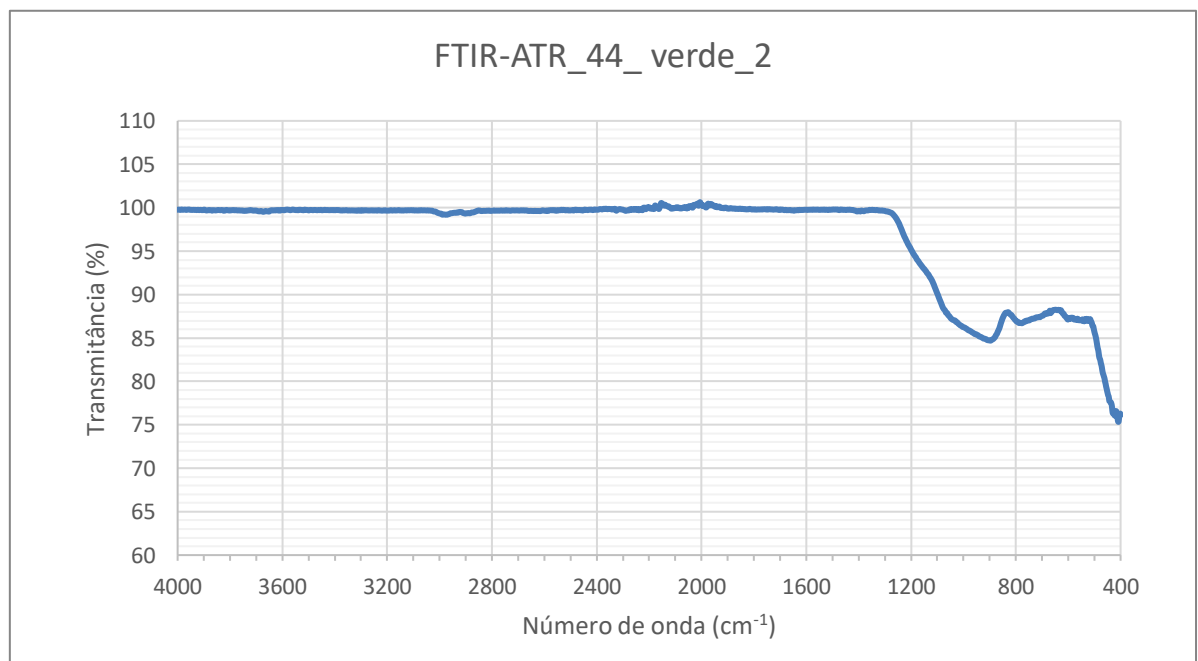


Figura 58 - Espectro de FTIR-ATR obtido para a amostra verde do vidrado 44

De forma a complementar os resultados obtidos a partir do FTIR-ATR foram realizados ensaios em que foi conferida uma camada de vidro transparente em peças com vidro de densidade 1400 g/L e peças com vidro de densidade 1320 g/L. A vidragem destes foi realizada manualmente, sendo que a zona da peça que entra primeiro em contacto com o vidro foi devidamente assinalada, de forma a garantir qual a zona com maior concentração de vidrado.

A partir das peças vidradas anteriormente, foi aplicado o vidrado desenvolvido (vidrado 44), de forma homogénea, seguindo os métodos estabelecidos. Como tal foram obtidos os resultados presentes na Tabela 12. É possível realçar que, face aos resultados apresentados, e tal como seria de esperar tendo em conta os resultados obtidos a partir do FTIR-ATR, quando o vidrado é aplicado sobre uma peça com uma camada de vidro de maior densidade vai obter-se um resultado sem o efeito desejado, em que a peça apresenta um efeito totalmente azul. No entanto, quando o vidrado é aplicado sobre vidro com densidade mais baixa, o efeito obtido é dividido em duas zonas, a zona azul que corresponde à parte da peça que imerge primeiro no vidro e consequentemente apresenta uma maior concentração do mesmo, e a zona verde que surge na última zona a entrar em contacto com o vidrado transparente.

Assim é possível afirmar que os resultados obtidos quer nos ensaios realizados com diferentes densidades que nos resultados obtidos a partir da técnica de FTIR-ATR coincidem e, portanto, complementam-se entre si.

Tabela 12 - Resultados dos ensaios do vidrado 44 com vidro transparente de diferentes densidades

Vidrado transparente	Vidrado cristalino	Resultado
$\rho = 1400 \text{ g/L}$	44	Totalmente azul
$\rho = 1320 \text{ g/L}$	44	Zona Azul (maior concentração de vidro) Zona Verde (menor concentração de vidro)

Adicionalmente, o vidrado 44 foi também ele submetido a técnicas de caracterização como FTIR-ATR e SEM, com o objetivo e à semelhança do estudo feito

com o vidrado anterior, encontrar uma justificação para a existência de resultados não conformes.

Como tal, foi obtido o espectro FTIR-ATR a partir da amostra obtida a partir do resultado não conforme (Figura 55), representado na Figura 59. Comparando o espectro referente à amostra não conforme com os espectros obtidos a partir da amostra conforme (zona azul e zona verde) é possível, de facto, observar a banda característica do vidro, no entanto não os resultados não permitem tirar conclusões que justifiquem o aparecimento de efeitos não conformes.

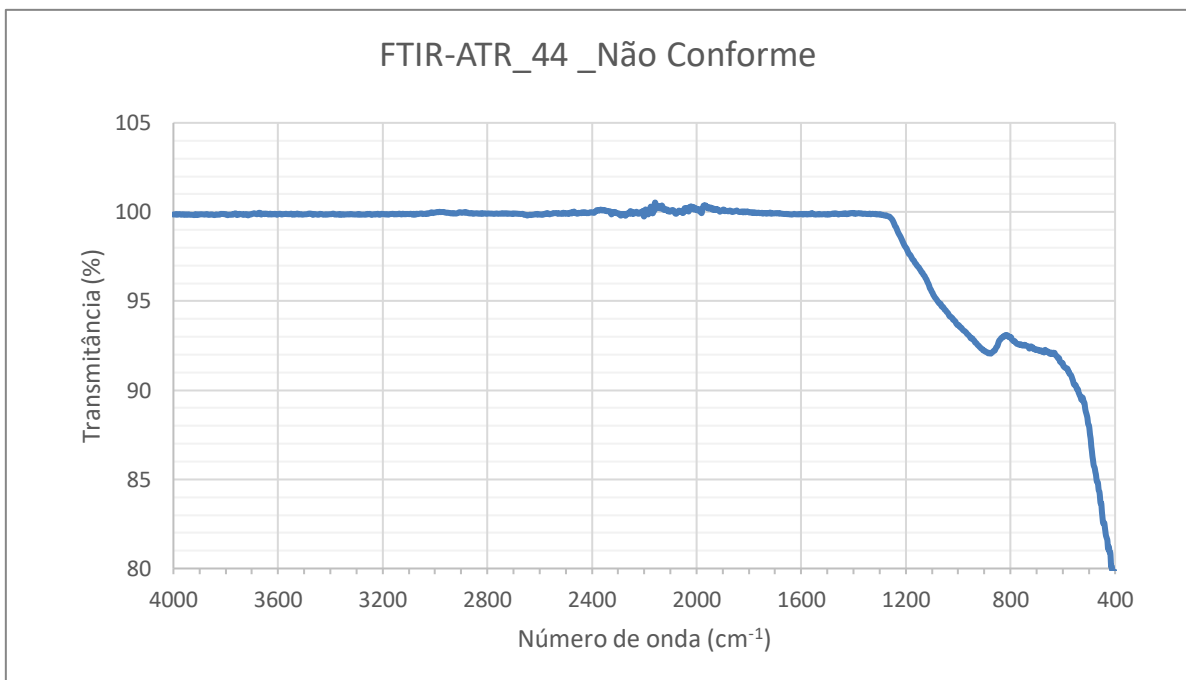


Figura 59 - Espectro de FTIR-ATR correspondente ao efeito não conforme do vidrado 44

No que diz respeito à caracterização por SEM foram também obtidas imagens a partir da amostra conforme e não conforme. Tal como mencionado, os resultados a partir desta técnica não são os melhores, no entanto, é possível observar alguns pormenores na morfologia. A Figura 60 e Figura 61 representa a amostra do vidrado 44 conforme, sendo que é possível identificar pequenos aglomerados na superfície, correspondentes aos aglomerados azuis.

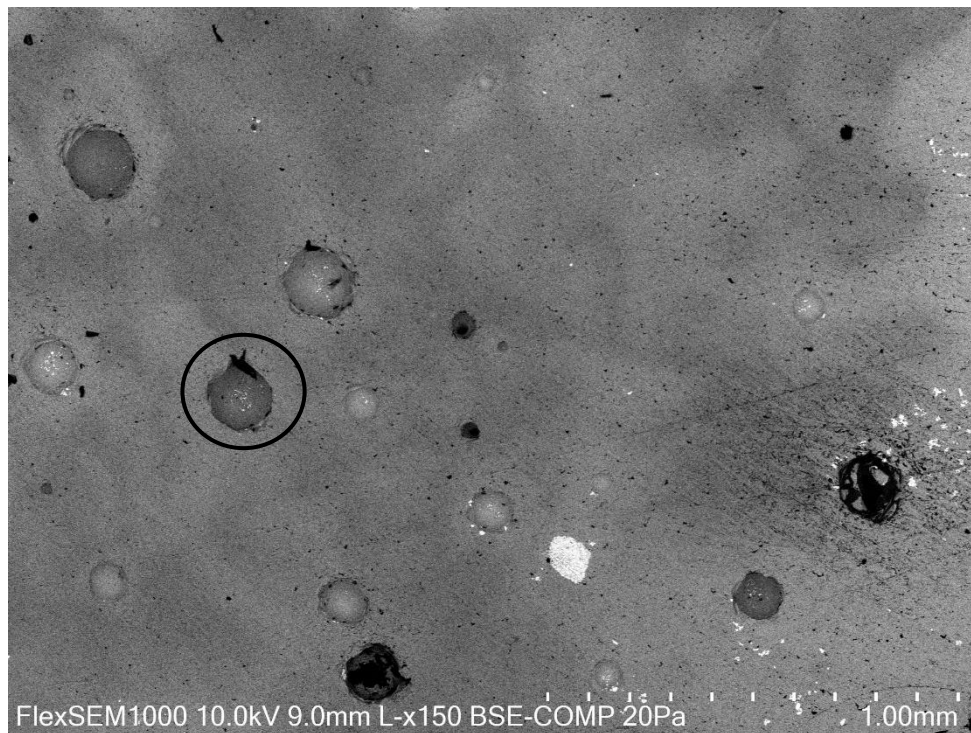


Figura 60 - Imagem SEM correspondente ao efeito conforme do vidrado 44 (1.00 mm)

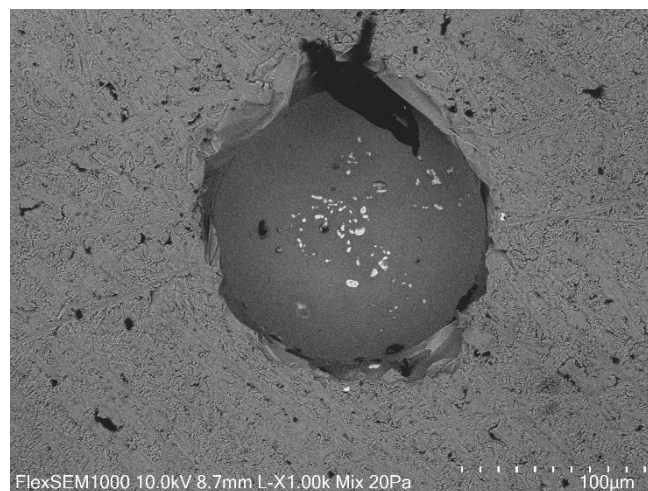


Figura 61 - Imagem SEM correspondente ao efeito conforme do vidrado 44 (100 µm)

Relativamente às imagens SEM referentes à amostra não conforme, representadas na Figura 62 e Figura 63, não foi possível observar diferenças significativas a nível de morfologia comparativamente à amostra conforme representada anteriormente. Neste caso, é igualmente possível identificar aglomerados correspondentes à zona azul apesar de não se encontrarem tão salientes, assim como a formação de microcristais nos mesmos.

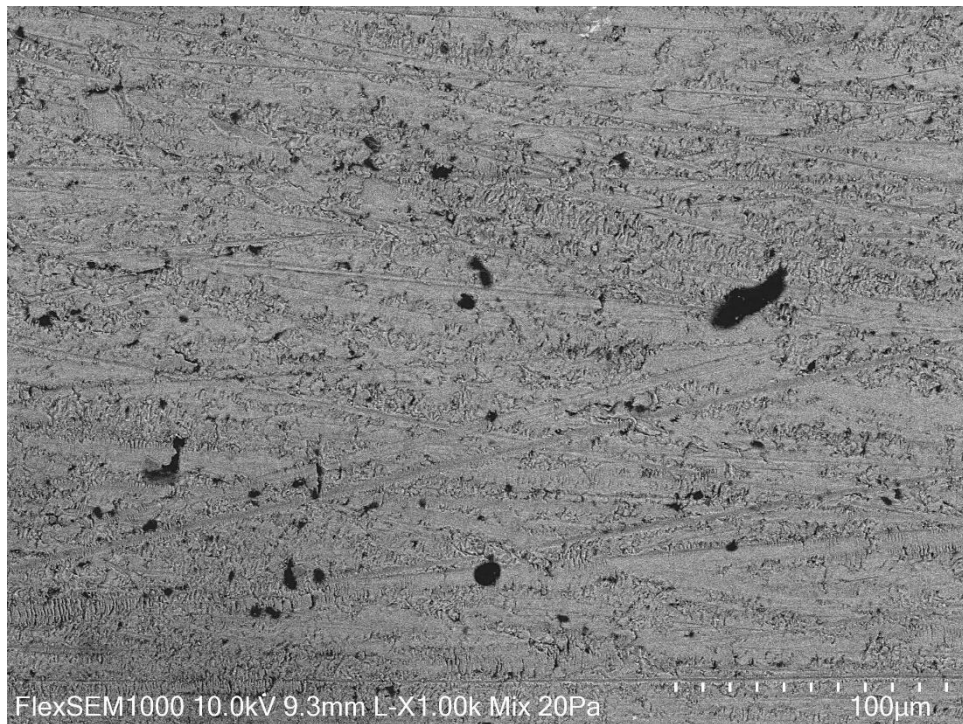


Figura 62 - Imagem SEM correspondente ao efeito não conforme do vidrado 44

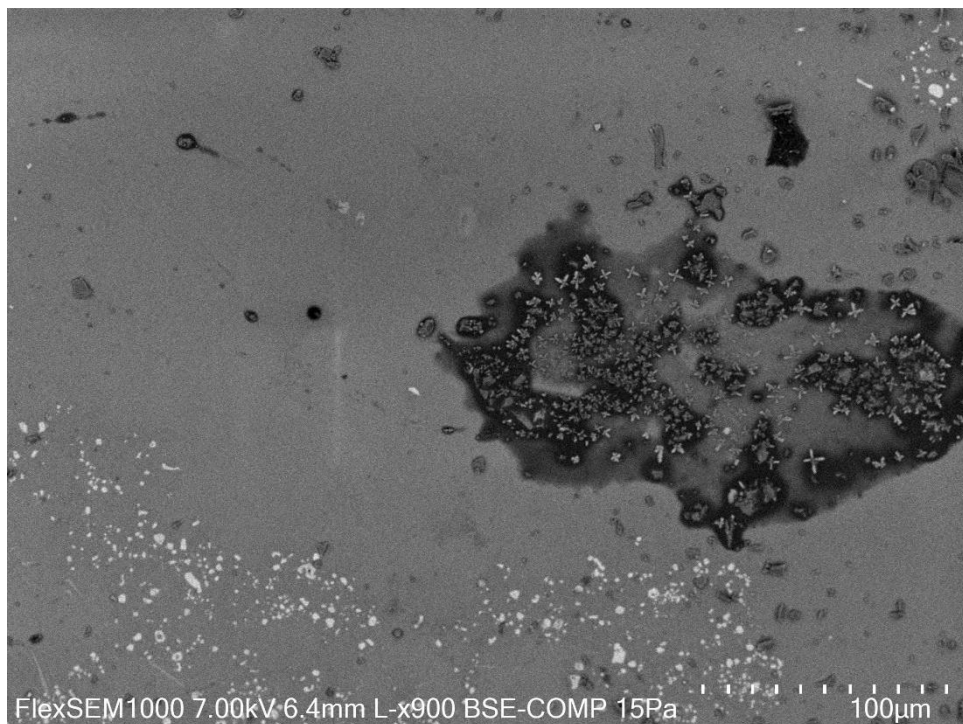


Figura 63 - Imagem SEM correspondente ao efeito não conforme do vidrado 44 (formação de cristais)

No que diz respeito à técnica de XRD, foram obtidos dois difratogramas representados na Figura 64 e na Figura 65 referentes às amostras do vidro 44, zona azul e zona verde, respetivamente. Ao comparar os difratogramas obtidos, é possível observar que os picos identificados são idênticos em ambos os difratogramas, no entanto mais intensos na amostra da zona azul do que na zona verde.

No entanto, e à semelhança do que aconteceu no vidro anterior, não foi possível identificar as possíveis fases existentes em ambas as amostras.

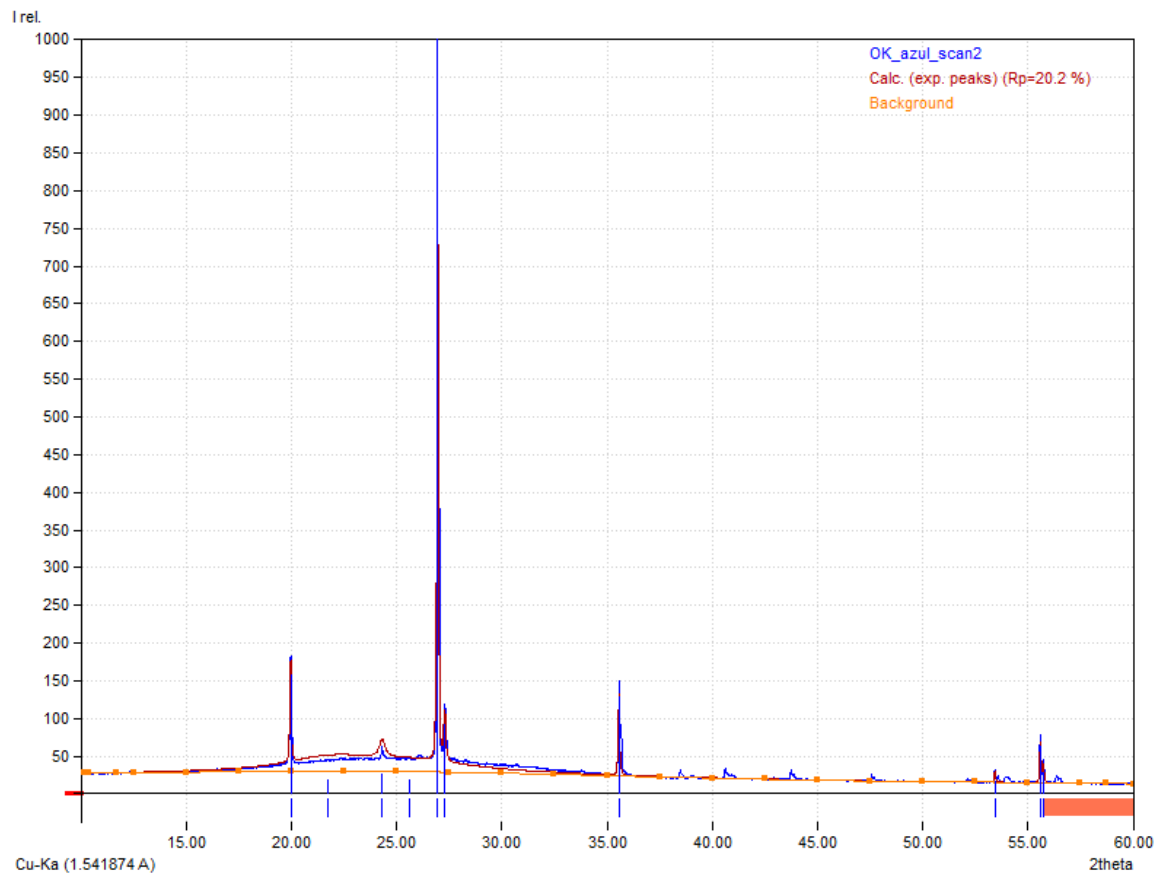


Figura 64 - Difratograma obtido referente ao vidro 44 (zona azul)

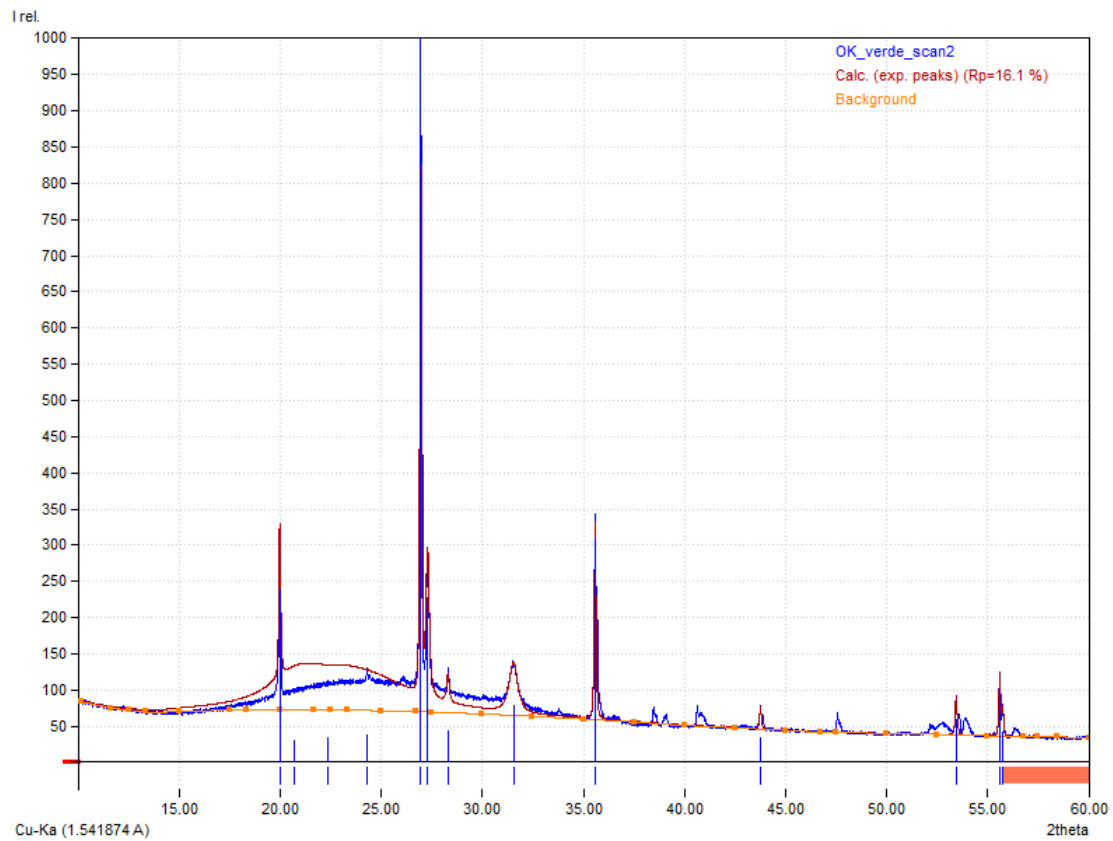


Figura 65 - Difratoograma obtido referente ao vidrado 44 (zona verde)

Capítulo 4

Conclusão

4. Conclusão

A indústria cerâmica, na qual se insere o trabalho realizado, depara-se cada vez mais com solicitações de decorações que se destacam pelos seus efeitos ímpares e invulgares. Como tal, este trabalho teve como objetivo a investigação e desenvolvimento de revestimentos inovadores em porcelana utilitária e decorativa. Este recaiu, essencialmente, no desenvolvimento de vidrados microcristalinos, em que foram desenvolvidas 49 composições distintas, sendo que foram selecionadas 9 delas uma vez que apresentam um efeito potencial para futura implementação. A partir dos 9 resultados potenciais foram selecionados 2, seguindo os critérios da Porcel.

Um dos passos fundamentais para a aprovação de um vidrado cerâmico é a realização de ensaios de reprodutibilidade. Os 2 vidrados selecionados passaram por ensaios para avaliar a existência de craquelé, a resistência à máquina de lavar louça, recuperação, recozedura, peças horizontais e verticais, assim como a cozedura dos mesmos.

Face aos resultados obtidos, concluiu-se que os 2 vidrados selecionados, designados por 42 A e 44, cumprem todos os critérios de aprovação, apresentando assim reprodutibilidade à macro escala. É importante frisar que a nível de cozedura existem restrições no que diz respeito às posições dos diferentes fornos. No caso do vidrado 42 A ficou estabelecido que este apenas é viável no forno A (posições 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10 e 11), forno C (posições 3, 4, 7, 8, 9, 10 e 11) e forno D (posições 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11 e 12). Já o vidrado 44 é reprodutível no forno A (posições 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), forno C (posições 3, 4, 7, 8, 9, 10 e 11) e forno D (posições 1, 3, 4, 7, 9, 10, 11 e 12). Além disso, concluiu-se que a superfície de vidro na qual vai ser aplicado o revestimento desenvolvido apresenta influência no efeito final, principalmente no vidrado 44.

No entanto, foi possível observar algumas variações nos efeitos obtidos, e como tal, recorreu-se a técnicas de caracterização entre elas espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), difração de raios X (DRX), não tendo sido possível obter resultados a partir de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). A partir dos resultados obtidos por estas, apesar de não terem sido os melhores, é possível verificar que não existem alterações químicas durante a cozedura do vidrado cristalino que promovam diferenças nos efeitos, o que permite afirmar que o resultado é influenciado maioritariamente por fatores externos.

Futuramente, seria interessante realizar análise por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) com amostras previamente preparadas com revestimento em carbono, de forma a obter melhores resultados, assim como outras técnicas de caracterização como fluorescência de raios X (XRF).

Face ao trabalho desenvolvido, foram estabelecidos e implementados dois procedimentos operacionais na Porcel, referentes à conceção dos vidrados 42 A e 44, em que, o vidrado 44, será lançado no mercado em setembro de 2023 pela Porcel.

Referências Bibliográficas

- [1] “08c0f6b8d2018635f965d0ac041d25890afdfc53 @ www.porcel.pt.” [Online]. Available: <https://www.porcel.pt/pt/a-porcel/>. [Acesso a: 13/01/2022]
- [2] Philippe Boch and N. Jean-Claude, *Ceramic Materials. Processes, Properties and Applications*, vol. 6, no. 11. 2001.
- [3] M. H. P. C. Canotilho, *Processos de cozedura em cerâmica*. 2003.
- [4] S. R. Bragança, A. Zimmer, and J. Pedrassani, “A review on whitewares terminology and classification,” *Ceramica*, vol. 65, no. 375, pp. 485–497, 2019, doi: 10.1590/0366-69132019653752641.
- [5] F. R. Lalau, A. R. Melo, J. Feltrin, and M. N. S. Faraco, “Estudo da Influência da Dureza da Água Sobre a Defloculação e o Comportamento Reológico de uma Suspensão Cerâmica,” *Cerâmica Ind.*, vol. 21, no. 5–6, pp. 25–34, 2016, doi: 10.4322/cerind.2016.032.
- [6] S. R. Bragança and C. P. Bergmann, “Microestrutura e propriedades de porcelanas (Porcelain microstructure and technical properties),” *Cerâmica*, vol. 50, pp. 291–299, 2004.
- [7] E. Sanches, “Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos Introdução Matérias-Primas para a Fabricação,” vol. 2, pp. 32–40, 1997.
- [8] “Estudo de características reológicas de pastas cerâmicas e propostas de melhoria,” 2017.
- [9] M. Romero, “Glass – ceramic glazes for ceramic tiles : a review,” pp. 553–582, 2012, doi: 10.1007/s10853-011-5981-y.
- [10] J. L. White, “Interpretation of infrared spectra of soil minerals,” *Soil Sci.*, vol. 112, no. 1, pp. 22–31, 1971, doi: 10.1097/00010694-197107000-00005.
- [11] “what-is-ft-ir-spectroscopy @ www.bruker.com.” [Online]. Available: <https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>. [Acesso a: 18/08/2022]
- [12] B. Sint, “Métodos Avançados de Análise Estrutural Métodos Avançados de Análise Estrutural e Morfológica,” 2020.

- [13] H. Buijs, “Infrared Spectroscopy,” *Springer Handbooks*, pp. 607–613, 2006, doi: 10.1007/978-0-387-26308-3_40.
- [14] Carlos M. C. E. Granadeiro, Apontamentos de “Métodos Avançados de Análise Estrutural,” 2020.
- [15] S. Methods, *MATERIALS Introduction to Microscopic*. .
- [16] S. E. Microscope, “P 3 P 12 P 5 P 13 P 8 P 16 P 9 P 17 P 11,” no. C, 2019. [Online]. <https://unicam.hu/files/hitachi-flexsem-1000-pasztazo-lektronmikroszkop/FlexSEM.pdf> [Acesso a: 27/08/2022]
- [17] L. M. C. Silva, Apontamentos de “Métodos Avançados de Análise Estrutural,” “X-Ray Diffraction,” 2021.
- [18] Clara I. B. R. Sousa, Apontamentos de “Nanoquímica”, “Powder X-Ray Diffraction X-Ray Radiation,” 2021.
- [19] T. Issn, “Samples Preparation for Analysis in Scanning Electron Microscopy of Ceramic Tile System,” pp. 44–52.
- [20] “smartlab @ www.rigaku.com.” [Online]. Available: <https://www.rigaku.com/products/xrd/smartlab?index=2>. [Acesso a: 29/07/2022]

ANEXO 1

No presente anexo, encontram-se as tabelas de referência para a medição de anéis de Buller Nº 73 da Mantec (technical ceramics).

Tabela 13 - Medição da temperatura em vidrados com anéis de Buller Nº73

Medição Anel	Temp. ^a (°C)
40	1360
41	1365
42	1370
43	1375
44	1380
45	1385
46	1390
47	1395
48	1400
49	1407
50	1414
51	1420
52	1427
53	1434
54	1440

ANEXO 2

Neste anexo, encontram-se expostos os resultados obtidos para as diferentes composições desenvolvidas.



Figura 66 - Ensaio 1



Figura 67 - Ensaio 2



Figura 68 - Ensaio 3



Figura 69 - Ensaio 4



Figura 70 - Ensaio 5



Figura 71 - Ensaio 6



Figura 72 - Ensaio 7

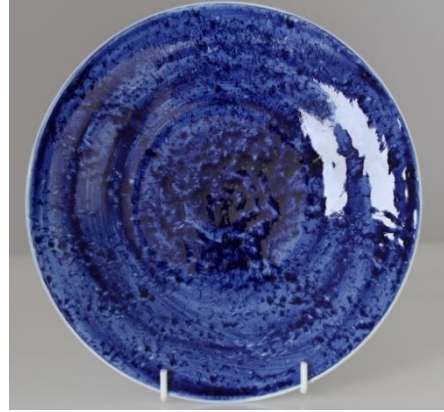


Figura 73 - Ensaio 8



Figura 74 - Ensaio 9



Figura 75 - Ensaio 10



Figura 76 - Ensaio 11



Figura 77 - Ensaio 12



Figura 78 - Ensaio 13



Figura 79 - Ensaio 14

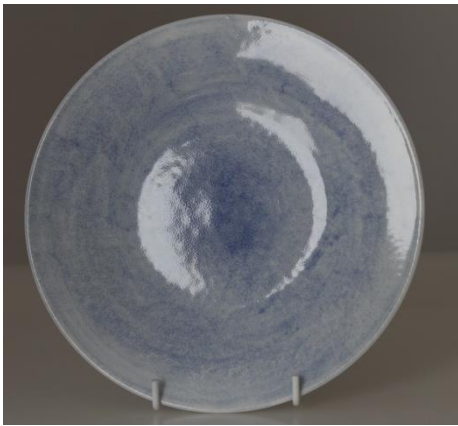


Figura 80 - Ensaio 15



Figura 81 - Ensaio 16



Figura 82 - Ensaio 17

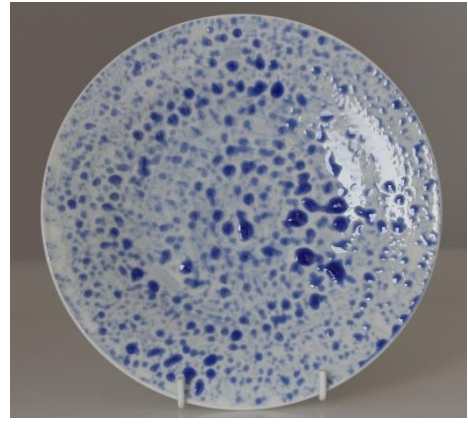


Figura 83 - Ensaio 18

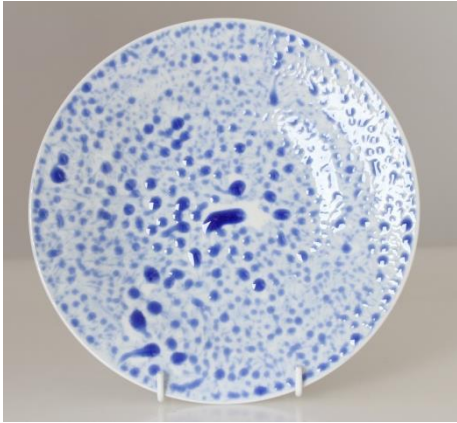


Figura 84 - Ensaio 19



Figura 85 - Ensaio 20



Figura 86 - Ensaio 21



Figura 87 - Ensaio 22



Figura 88 - Ensaio 23



Figura 89 - Ensaio 24



Figura 90 - Ensaio 25



Figura 91 - Ensaio 26



Figura 92 - Ensaio 27



Figura 93 - Ensaio 28



Figura 94 - Ensaio 29



Figura 95 - Ensaio 30



Figura 96 - Ensaio 31



Figura 97 - Ensaio 32

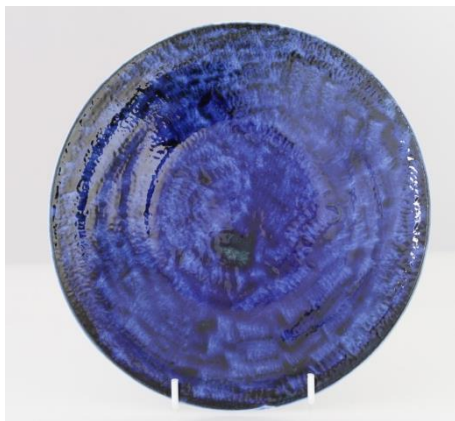


Figura 98 - Ensaio 33



Figura 99 - Ensaio 34



Figura 100 - Ensaio 35



Figura 101 - Ensaio 36



Figura 102 - Ensaio 37



Figura 103 - Ensaio 38



Figura 104 - Ensaio 39



Figura 105 - Ensaio 40



Figura 106 - Ensaio 41



Figura 107 - Ensaio 42



Figura 108 - Ensaio 42A

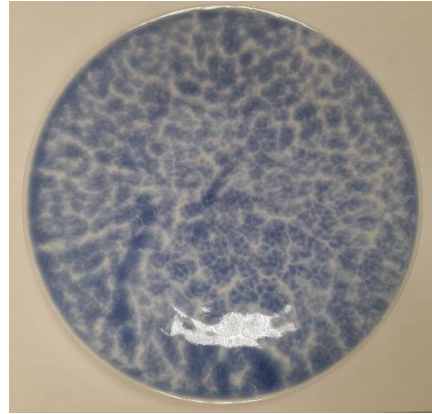


Figura 109 - Ensaio 42 B



Figura 110 - Ensaio 43



Figura 111 - Ensaio 44



Figura 112 - Ensaio 45



Figura 113 - Ensaio 46



Figura 114 - Ensaio 47

ANEXO 3

Dados obtidos a partir do programa “induzir” durante a cozedura do Forno A.

Tabela 14 - Parâmetros obtidos na cozedura do Forno A

Temperatura (°C)	Tempo (s)	% CO	% O ₂
102	0	0,00	0,00
104	0	0,00	0,00
127	649	0,00	0,00
150	708	0,00	0,00
164	768	0,00	0,00
175	827	0,00	0,00
184	889	0,00	0,00
191	948	0,00	0,00
197	1008	0,00	0,00
201	1067	0,00	0,00
206	1129	0,00	0,00
210	1188	0,00	0,00
213	1249	0,00	0,00
216	1308	0,00	0,00
221	1370	0,00	0,00
232	1429	0,00	0,00
234	1489	0,00	0,00
235	1548	0,00	0,00
242	1610	0,00	0,00
251	1669	0,00	0,00
250	1729	0,00	0,00
257	1788	0,00	0,00
267	1850	0,00	0,00
266	1909	0,00	0,00
269	1969	0,00	0,00
283	2029	0,00	0,00
281	2088	0,00	0,00
285	2150	0,00	0,00
299	2209	0,00	0,00
295	2268	0,00	0,00
300	2330	0,00	0,00
313	2390	0,00	0,00
309	2449	0,00	0,00
318	2509	0,00	0,00
328	2568	0,00	0,00
321	2630	0,00	0,00
336	2689	0,00	0,00
341	2748	0,00	0,00
336	2810	0,00	0,00
353	2870	0,00	0,00
353	2929	0,00	0,00
353	2988	0,00	0,00
370	3050	0,00	0,00
364	3109	0,00	0,00
371	3169	0,00	0,00
384	3228	0,00	0,00
377	3290	0,00	0,00
390	3349	0,00	0,00
396	3409	0,00	0,00
394	3468	0,00	0,00
405	3527	0,00	0,00
409	3589	0,00	0,00
408	3648	0,00	0,00
422	3707	0,00	0,00
422	3769	0,00	0,00

425	3829	0,00	0,00
437	3888	0,00	0,00
435	3947	0,00	0,00
443	4009	0,00	0,00
451	4069	0,00	0,00
449	4128	0,00	0,00
459	4188	0,00	0,00
465	4247	0,00	0,00
463	4309	0,00	0,00
476	4368	0,00	0,00
478	4428	0,00	0,00
479	4489	0,00	0,00
492	4549	0,00	0,00
490	4608	0,00	0,00
497	4667	0,00	0,00
505	4728	0,00	0,00
499	4787	0,00	0,00
508	4847	0,00	0,00
510	4906	0,00	0,00
506	4966	0,00	0,00
517	5028	0,00	0,00
512	5087	0,00	0,00
516	5147	0,00	0,00
522	5208	0,00	0,00
517	5267	0,00	0,00
526	5327	0,00	0,00
527	5387	0,00	0,00
524	5446	0,00	0,00
534	5508	0,00	0,00
531	5567	0,00	0,00
533	5627	0,00	0,00
540	5686	0,00	0,00
535	5748	0,00	0,00
543	5808	0,00	0,00
545	5867	0,00	0,00
542	5927	0,00	0,00
552	5986	0,00	0,00
549	6048	0,00	0,00
551	6107	0,00	0,00
558	6167	0,00	0,00
552	6226	0,00	0,00
562	6288	0,00	0,00
561	6347	0,00	0,00
561	6407	0,00	0,00
570	6466	0,00	0,00
565	6528	0,00	0,00
572	6587	0,00	0,00
573	6647	0,00	0,00
571	6706	0,00	0,00
581	6768	0,00	0,00
576	6827	0,00	0,00
582	6887	0,00	0,00
585	6946	0,00	0,00
582	7008	0,00	0,00
591	7067	0,00	0,00
588	7127	0,00	0,00
593	7186	0,00	0,00
596	7248	0,00	0,00
594	7307	0,00	0,00
602	7367	0,00	0,00
600	7426	0,00	0,00
610	7487	0,00	0,00
617	7546	0,00	0,00
618	7606	0,00	0,00
629	7665	0,00	0,00

632	7727	0,00	0,00
638	7786	0,00	0,00
647	7846	0,00	0,00
648	7905	0,00	0,00
659	7967	0,00	0,00
664	8026	0,00	0,00
666	8086	0,00	0,00
677	8145	0,00	0,00
681	8207	0,00	0,00
686	8266	0,00	0,00
695	8326	0,00	0,00
698	8385	0,00	0,00
704	8447	0,00	0,00
713	8506	0,00	0,00
716	8566	0,00	0,00
721	8625	0,00	0,00
731	8687	0,00	0,00
735	8746	0,00	0,00
740	8806	0,00	0,00
748	8865	0,00	0,00
752	8927	0,00	0,00
759	8986	0,00	0,00
766	9046	0,00	0,00
770	9105	0,00	0,00
777	9167	0,00	0,00
783	9227	0,00	0,00
788	9286	0,00	0,00
795	9346	0,00	0,00
801	9407	0,00	0,00
807	9467	0,00	0,00
813	9526	0,00	0,00
819	9585	0,00	0,00
825	9647	0,00	0,00
831	9707	0,00	0,00
837	9766	0,00	0,00
843	9826	0,00	0,00
848	9885	0,00	0,00
855	9947	0,00	0,00
861	10006	0,00	0,00
867	10066	0,00	0,00
873	10125	0,00	0,00
879	10187	0,00	0,00
885	10246	0,00	0,00
892	10306	0,00	0,00
897	10365	0,00	0,00
902	10425	0,00	0,00
908	10484	0,00	0,00
913	10544	0,00	0,00
917	10603	0,00	0,00
922	10665	0,00	0,00
927	10724	0,00	0,00
933	10784	0,00	0,00
937	10843	0,00	0,00
942	10905	0,00	0,00
947	10964	0,00	0,00
952	11024	0,00	0,00
958	11083	1,19	17,86
962	11145	0,84	10,44
967	11204	0,62	10,64
973	11264	0,40	10,26
977	11323	0,20	10,22
982	11385	0,10	9,95
987	11444	0,01	9,62
992	11504	0,00	10,00
997	11563	0,00	9,24

1002	11623	0,00	9,09
1006	11682	0,00	8,64
1010	11742	0,00	8,57
1013	11802	0,00	8,71
1018	11863	0,00	8,77
1022	11922	0,00	8,73
1026	11982	0,00	8,40
1029	12041	0,00	7,68
1034	12103	0,00	7,93
1038	12162	0,00	7,88
1042	12222	0,00	7,95
1046	12281	0,00	7,79
1050	12343	0,00	8,00
1054	12402	0,00	7,82
1058	12462	0,00	7,59
1062	12521	0,00	7,43
1065	12583	0,00	7,12
1069	12640	0,00	7,10
1070	12700	0,00	7,16
1068	12759	0,00	7,17
1068	12821	0,00	7,11
1069	12880	0,00	7,05
1068	12940	0,00	7,09
1071	12999	0,00	6,90
1069	13061	0,00	7,04
1069	13120	0,00	6,79
1071	13180	0,00	6,58
1069	13252	0,00	6,59
1070	13314	0,00	5,70
1069	13373	0,00	5,40
1074	13432	0,00	5,26
1074	13494	0,00	5,27
1074	13553	0,63	4,55
1073	13613	3,53	3,32
1082	13672	3,82	2,09
1089	13732	3,95	1,49
1093	13791	3,59	2,69
1097	13850	4,18	0,49
1101	13912	4,09	0,54
1104	13971	4,03	1,33
1108	14031	4,23	0,29
1112	14090	4,00	1,24
1115	14152	4,02	0,75
1118	14211	4,15	0,45
1120	14270	4,09	0,85
1123	14332	4,01	0,80
1126	14391	4,00	0,76
1128	14451	3,91	1,17
1131	14510	3,96	0,77
1133	14572	3,98	0,97
1137	14631	3,92	1,07
1141	14690	3,88	0,94
1144	14752	3,85	0,67
1147	14811	3,91	0,80
1149	14871	3,82	0,64
1152	14932	3,88	0,77
1155	14991	3,90	0,98
1158	15051	3,89	0,63
1161	15110	3,90	0,95
1164	15172	3,88	0,69
1168	15231	3,92	0,49
1171	15291	3,72	0,93
1174	15350	3,73	0,92
1176	15411	3,69	0,63
1179	15471	3,74	0,78

1181	15530	3,75	0,55
1184	15592	3,75	0,71
1187	15651	3,79	0,42
1191	15711	3,83	0,54
1194	15772	3,77	0,42
1197	15831	3,74	0,42
1201	15891	3,64	0,46
1204	15950	3,59	0,54
1206	16012	3,56	0,57
1209	16071	3,58	0,52
1211	16130	3,61	0,48
1214	16192	3,66	0,47
1217	16251	3,69	0,47
1220	16311	3,66	0,52
1223	16370	3,66	0,50
1227	16432	3,59	0,43
1230	16491	3,48	0,46
1233	16551	3,43	0,39
1236	16610	3,45	0,45
1239	16672	3,46	0,46
1241	16732	3,45	0,44
1244	16792	3,47	0,44
1246	16851	3,47	0,44
1249	16913	3,44	0,40
1252	16972	3,49	0,45
1254	17032	3,50	0,46
1257	17091	3,27	0,39
1260	17153	3,30	0,49
1263	17212	3,32	0,44
1265	17272	3,31	0,43
1268	17331	3,31	0,40
1270	17393	3,33	0,46
1273	17452	3,35	0,44
1275	17512	3,34	0,47
1277	17571	3,33	0,42
1280	17633	3,36	0,45
1283	17692	3,34	0,43
1285	17752	3,17	0,44
1288	17811	3,14	0,44
1291	17873	3,05	0,42
1293	17932	3,07	0,40
1296	17992	3,06	0,40
1298	18048	3,07	0,40
1301	18110	3,09	0,43
1304	18170	2,98	0,38
1306	18229	2,95	0,42
1309	18288	2,92	0,45
1312	18350	2,77	0,39
1314	18409	2,75	0,42
1317	18469	2,72	0,42
1320	18528	2,58	0,42
1323	18590	2,53	0,44
1326	18649	2,44	0,39
1329	18709	2,34	0,39
1331	18769	2,26	0,40
1334	18828	2,23	0,39
1337	18890	2,21	0,42
1340	18949	2,02	0,42
1343	19009	1,97	0,41
1346	19068	1,98	0,44
1349	19130	1,76	0,41
1352	19189	1,72	0,44
1355	19249	1,69	0,41
1358	19308	1,51	0,41
1361	19370	1,47	0,44

1364	19429	1,44	0,39
1367	19489	1,21	0,41
1371	19545	1,03	0,42
1375	19607	0,97	0,40
1377	19666	0,95	0,46
1379	19726	0,99	0,44
1380	19785	0,95	0,38
1380	19847	0,98	0,44
1380	19906	0,93	0,44
1381	19966	0,97	0,45
1382	20025	1,04	0,45
1384	20087	1,03	0,41
1386	20146	1,10	0,41
1388	20206	1,12	0,43
1390	20265	1,08	0,42
1391	20327	1,04	0,45
1392	20386	1,04	0,44
1393	20446	0,97	0,41
1395	20505	0,95	0,42
1396	20567	0,95	0,40
1398	20626	0,99	0,45
1399	20686	1,00	0,45
1343	20745	0,00	0,00
1311	20806	0,00	0,00
1293	20866	0,00	0,00
1280	20925	0,00	0,00
1270	20986	0,00	0,00
1260	21046	0,00	0,00
1252	21105	0,00	0,00
1244	21166	0,00	0,00
1236	21226	0,00	0,00
1230	21285	0,00	0,00
1222	21346	0,00	0,00
1205	21406	0,00	0,00
1188	21467	0,00	0,00
1172	21526	0,00	0,00
1154	21586	0,00	0,00
1136	21644	0,00	0,00
1125	21705	0,00	0,00
1118	21765	0,00	0,00
1111	21826	0,00	0,00
1105	21885	0,00	0,00
1097	21945	0,00	0,00
1088	22006	0,00	0,00
1080	22065	0,00	0,00
1072	22125	0,00	0,00
1063	22186	0,00	0,00
1056	22245	0,00	0,00
1049	22304	0,00	0,00
1041	22366	0,00	0,00
1032	22425	0,00	0,00
1024	22484	0,00	0,00
1016	22546	0,00	0,00
1008	22605	0,00	0,00
1001	22664	0,00	0,00
992	22726	0,00	0,00
985	22785	0,00	0,00
977	22844	0,00	0,00
969	22906	0,00	0,00
960	22965	0,00	0,00
953	23024	0,00	0,00
944	23086	0,00	0,00
937	23145	0,00	0,00
929	23204	0,00	0,00
921	23265	0,00	0,00

913	23325	0,00	0,00
905	23384	0,00	0,00
897	23443	0,00	0,00
890	23503	0,00	0,00
886	23564	0,00	0,00
882	23623	0,00	0,00
878	23682	0,00	0,00
872	23744	0,00	0,00
867	23803	0,00	0,00
863	23862	0,00	0,00
857	23924	0,00	0,00
852	23983	0,00	0,00
847	24042	0,00	0,00
842	24104	0,00	0,00
838	24163	0,00	0,00
833	24222	0,00	0,00
828	24284	0,00	0,00
823	24343	0,00	0,00
817	24402	0,00	0,00
813	24464	0,00	0,00
808	24523	0,00	0,00
803	24582	0,00	0,00
798	24643	0,00	0,00
793	24703	0,00	0,00
788	24762	0,00	0,00
783	24823	0,00	0,00
777	24883	0,00	0,00
773	24944	0,00	0,00
767	25003	0,00	0,00
762	25063	0,00	0,00
758	25124	0,00	0,00
754	25183	0,00	0,00
749	25243	0,00	0,00
744	25304	0,00	0,00
738	25363	0,00	0,00
732	25422	0,00	0,00
727	25484	0,00	0,00
723	25543	0,00	0,00
718	25602	0,00	0,00
713	25664	0,00	0,00
708	25723	0,00	0,00
703	25782	0,00	0,00
698	25844	0,00	0,00
693	25903	0,00	0,00
688	25962	0,00	0,00
683	26023	0,00	0,00
678	26083	0,00	0,00
673	26142	0,00	0,00
668	26203	0,00	0,00
664	26263	0,00	0,00
658	26322	0,00	0,00
653	26384	0,00	0,00
648	26441	0,00	0,00
644	26500	0,00	0,00
642	26561	0,00	0,00
642	26621	0,00	0,00
641	26680	0,00	0,00
640	26741	0,00	0,00
639	26801	0,00	0,00
637	26860	0,00	0,00
635	26921	0,00	0,00
633	26981	0,00	0,00
632	27040	0,00	0,00
630	27102	0,00	0,00
629	27161	0,00	0,00

627	27220	0,00	0,00
625	27282	0,00	0,00
623	27341	0,00	0,00
622	27400	0,00	0,00
621	27462	0,00	0,00
619	27521	0,00	0,00
618	27580	0,00	0,00
615	27642	0,00	0,00
614	27701	0,00	0,00
612	27760	0,00	0,00
610	27822	0,00	0,00
609	27881	0,00	0,00
608	27940	0,00	0,00
606	28002	0,00	0,00
604	28061	0,00	0,00
602	28120	0,00	0,00
600	28181	0,00	0,00
598	28241	0,00	0,00
598	28300	0,00	0,00
597	28361	0,00	0,00
594	28421	0,00	0,00
592	28480	0,00	0,00
590	28541	0,00	0,00
589	28601	0,00	0,00
588	28662	0,00	0,00
586	28721	0,00	0,00
584	28781	0,00	0,00
582	28842	0,00	0,00
581	28901	0,00	0,00
579	28961	0,00	0,00
577	29020	0,00	0,00
576	29081	0,00	0,00
574	29141	0,00	0,00
572	29202	0,00	0,00
571	29261	0,00	0,00
570	29321	0,00	0,00
567	29382	0,00	0,00
566	29441	0,00	0,00
565	29500	0,00	0,00
563	29562	0,00	0,00
561	29621	0,00	0,00
559	29680	0,00	0,00
558	29742	0,00	0,00
557	29801	0,00	0,00
554	29860	0,00	0,00
552	29922	0,00	0,00
551	29981	0,00	0,00
549	30040	0,00	0,00
547	30101	0,00	0,00
546	30161	0,00	0,00
545	30220	0,00	0,00
543	30281	0,00	0,00
541	30341	0,00	0,00
539	30402	0,00	0,00
537	30461	0,00	0,00
535	30521	0,00	0,00
534	30582	0,00	0,00
533	30641	0,00	0,00
532	30701	0,00	0,00
530	30762	0,00	0,00
527	30821	0,00	0,00
525	30881	0,00	0,00
524	30942	0,00	0,00
522	31001	0,00	0,00
521	31060	0,00	0,00

519	31122	0,00	0,00
518	31181	0,00	0,00
516	31240	0,00	0,00
514	31302	0,00	0,00
512	31361	0,00	0,00
511	31420	0,00	0,00
510	31481	0,00	0,00
508	31541	0,00	0,00
505	31602	0,00	0,00
504	31661	0,00	0,00
503	31721	0,00	0,00
501	31780	0,00	0,00
499	31838	0,00	0,00
497	31898	0,00	0,00
495	31957	0,00	0,00
492	32018	0,00	0,00
488	32078	0,00	0,00
485	32137	0,00	0,00
482	32199	0,00	0,00
480	32258	0,00	0,00
477	32317	0,00	0,00
474	32378	0,00	0,00
471	32438	0,00	0,00
468	32497	0,00	0,00
465	32559	0,00	0,00
462	32618	0,00	0,00
460	32677	0,00	0,00
457	32738	0,00	0,00
454	32798	0,00	0,00
451	32859	0,00	0,00
448	32918	0,00	0,00
446	32978	0,00	0,00
443	33039	0,00	0,00
439	33098	0,00	0,00
437	33158	0,00	0,00
434	33219	0,00	0,00
431	33278	0,00	0,00
428	33338	0,00	0,00
425	33399	0,00	0,00
422	33458	0,00	0,00
419	33518	0,00	0,00
417	33579	0,00	0,00
414	33638	0,00	0,00
411	33698	0,00	0,00
409	33759	0,00	0,00
406	33818	0,00	0,00
403	33878	0,00	0,00
400	33937	0,00	0,00
397	33996	0,00	0,00
394	34056	0,00	0,00
392	34117	0,00	0,00
389	34176	0,00	0,00
387	34236	0,00	0,00
384	34297	0,00	0,00
382	34356	0,00	0,00
380	34416	0,00	0,00
377	34475	0,00	0,00
375	34536	0,00	0,00
372	34596	0,00	0,00
370	34655	0,00	0,00
367	34716	0,00	0,00
365	34776	0,00	0,00
363	34837	0,00	0,00
360	34896	0,00	0,00
359	34956	0,00	0,00

356	35015	0,00	0,00
354	35076	0,00	0,00
352	35136	0,00	0,00
350	35195	0,00	0,00
348	35256	0,00	0,00
346	35316	0,00	0,00
344	35377	0,00	0,00
342	35436	0,00	0,00
341	35496	0,00	0,00
339	35557	0,00	0,00
337	35616	0,00	0,00
335	35676	0,00	0,00
333	35735	0,00	0,00
332	35796	0,00	0,00
330	35856	0,00	0,00
328	35915	0,00	0,00
327	35976	0,00	0,00
325	36036	0,00	0,00
323	36095	0,00	0,00
321	36156	0,00	0,00
320	36216	0,00	0,00
318	36275	0,00	0,00
317	36334	0,00	0,00
315	36394	0,00	0,00
313	36455	0,00	0,00
312	36514	0,00	0,00
310	36574	0,00	0,00
309	36633	0,00	0,00
307	36694	0,00	0,00
305	36754	0,00	0,00
304	36815	0,00	0,00
302	36874	0,00	0,00
301	36934	0,00	0,00
299	36993	0,00	0,00
298	37054	0,00	0,00
297	37114	0,00	0,00
295	37175	0,00	0,00
294	37234	0,00	0,00
292	37294	0,00	0,00
291	37355	0,00	0,00
290	37414	0,00	0,00
288	37474	0,00	0,00
287	37533	0,00	0,00
286	37594	0,00	0,00
284	37654	0,00	0,00
283	37713	0,00	0,00
281	37774	0,00	0,00
280	37834	0,00	0,00
279	37893	0,00	0,00
278	37954	0,00	0,00
276	38014	0,00	0,00
275	38073	0,00	0,00
274	38135	0,00	0,00
272	38194	0,00	0,00
271	38253	0,00	0,00
270	38315	0,00	0,00
269	38374	0,00	0,00
267	38433	0,00	0,00
266	38494	0,00	0,00
265	38554	0,00	0,00
263	38615	0,00	0,00
262	38674	0,00	0,00
257	38734	0,00	0,00
249	38793	0,00	0,00
245	38854	0,00	0,00

242	38913	0,00	0,00
239	38975	0,00	0,00
236	39034	0,00	0,00
233	39093	0,00	0,00
229	39155	0,00	0,00
226	39214	0,00	0,00
223	39273	0,00	0,00
220	39335	0,00	0,00
218	39394	0,00	0,00
216	39453	0,00	0,00
214	39515	0,00	0,00
212	39574	0,00	0,00
209	39633	0,00	0,00
207	39695	0,00	0,00
205	39754	0,00	0,00
203	39813	0,00	0,00
201	39875	0,00	0,00
199	39934	0,00	0,00
197	39993	0,00	0,00
195	40055	0,00	0,00
193	40114	0,00	0,00
192	40173	0,00	0,00
191	40234	0,00	0,00
189	40294	0,00	0,00
187	40353	0,00	0,00
186	40415	0,00	0,00
185	40474	0,00	0,00
183	40533	0,00	0,00
182	40594	0,00	0,00
180	40654	0,00	0,00
179	40713	0,00	0,00
178	40774	0,00	0,00
176	40834	0,00	0,00
175	40893	0,00	0,00
173	40954	0,00	0,00
172	41014	0,00	0,00
172	41073	0,00	0,00
171	41134	0,00	0,00
170	41194	0,00	0,00
169	41255	0,00	0,00
168	41314	0,00	0,00
167	41374	0,00	0,00
165	41435	0,00	0,00
165	41494	0,00	0,00
164	41553	0,00	0,00
163	41615	0,00	0,00
162	41674	0,00	0,00
161	41731	0,00	0,00
160	41792	0,00	0,00
159	41851	0,00	0,00
159	41911	0,00	0,00
158	41972	0,00	0,00
157	42031	0,00	0,00
156	42091	0,00	0,00
156	42150	0,00	0,00
155	42212	0,00	0,00
154	42271	0,00	0,00
154	42330	0,00	0,00
153	42392	0,00	0,00
153	42451	0,00	0,00
153	42510	0,00	0,00
152	42571	0,00	0,00
152	42631	0,00	0,00
151	42690	0,00	0,00
150	42751	0,00	0,00

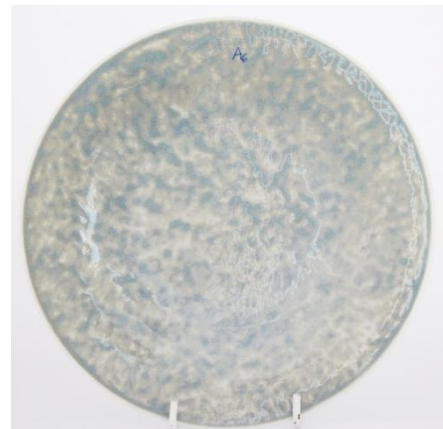
150	42811	0,00	0,00
150	42870	0,00	0,00
150	42931	0,00	0,00
150	42991	0,00	0,00
149	43050	0,00	0,00
149	43112	0,00	0,00
149	43171	0,00	0,00
149	43230	0,00	0,00
149	43292	0,00	0,00
149	43351	0,00	0,00
149	43410	0,00	0,00
148	43472	0,00	0,00
148	43531	0,00	0,00
146	43590	0,00	0,00
141	43652	0,00	0,00
138	43711	0,00	0,00
136	43770	0,00	0,00
134	43832	0,00	0,00
133	43891	0,00	0,00
133	43950	0,00	0,00

ANEXO 4

Resultados obtidos para o vidrado 42 A, nas diferentes posições do forno A:



A 5



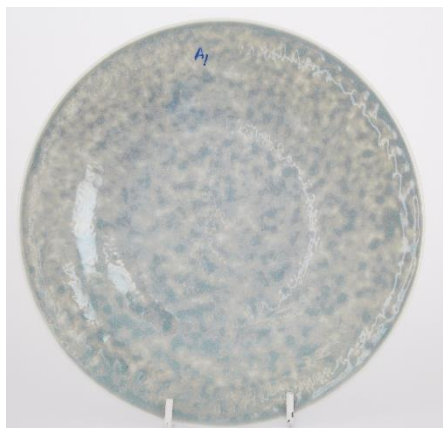
A 6



A 3



A 4



A 1

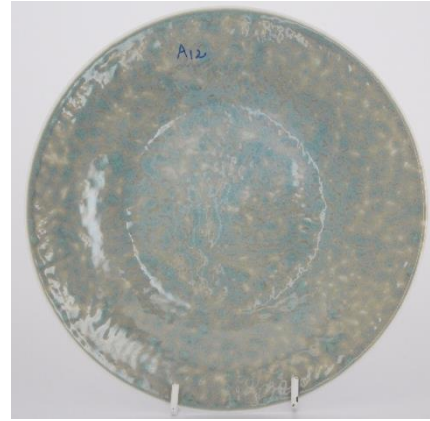


A 2

Patamar Base



A 11



A 12



A 9



A 10



A 7



A 8

Patamar Superior

ANEXO 5

Resultados obtidos para o vidrado 42 A, nas diferentes posições do forno C:



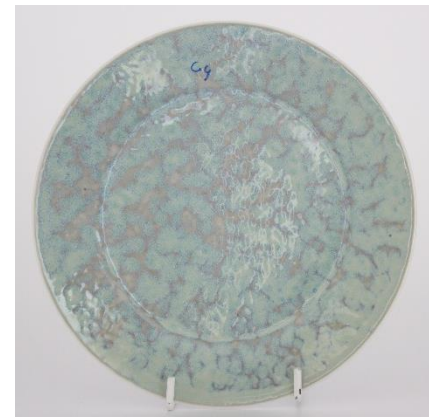
C 5



C 6



C 3



C 4



C 1



C 2

Patamar Base



C 11



C 12



C 9



C 10



C 7



C 8

Patamar Superior

ANEXO 6

Resultados obtidos para o vidrado 42 A, nas diferentes posições do forno D:



D 5



D 6



D 3



D 4



D 1



D 2

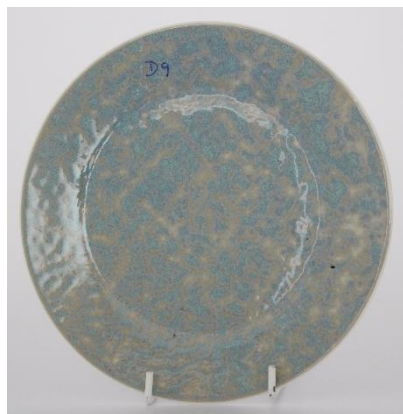
Patamar Base



D 11



D 12



D 9



D 10



D 7



D 8

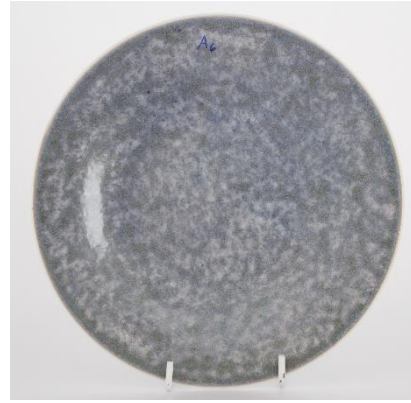
Patamar Superior

ANEXO 7

Resultados obtidos para o vidrado 44, nas diferentes posições do forno A:



A 5



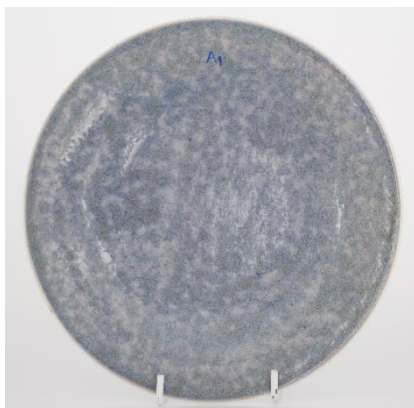
A 6



A 3



A 4

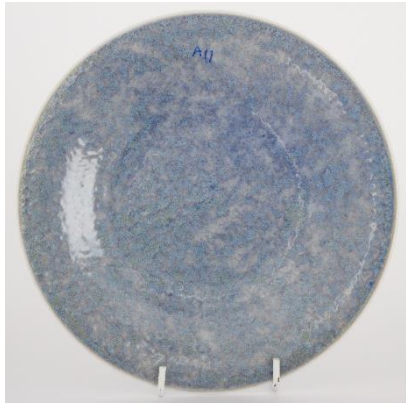


A 1

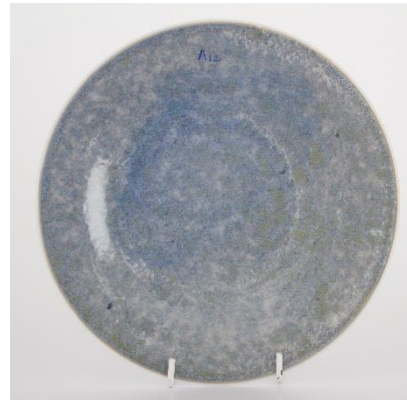


A 2

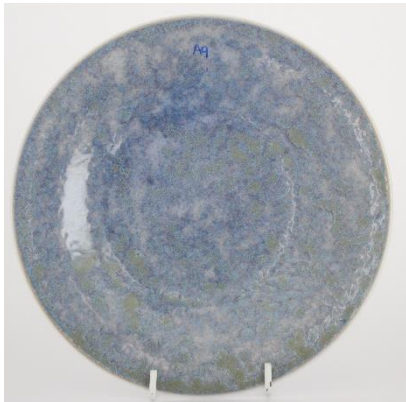
Patamar Base



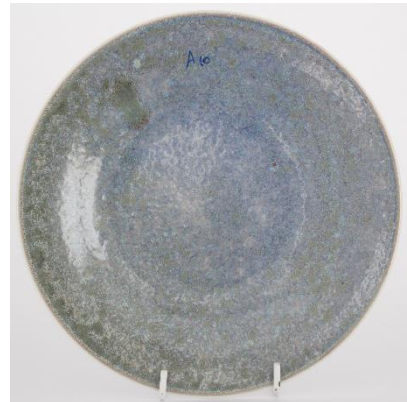
A 11



A 12



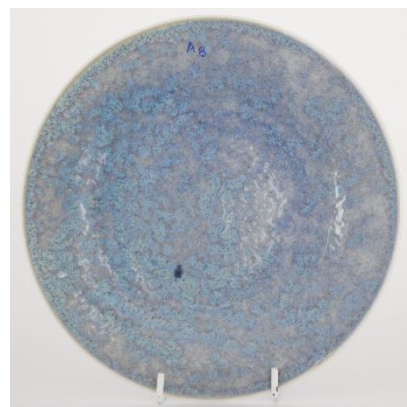
A 9



A 10



A 7



A 8

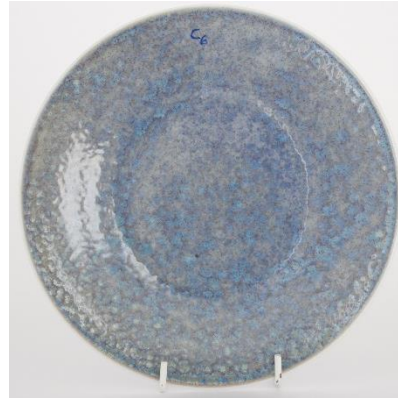
Patamar Superior

ANEXO 8

Resultados obtidos para o vidrado 44, nas diferentes posições do forno C:



C 5



C 6



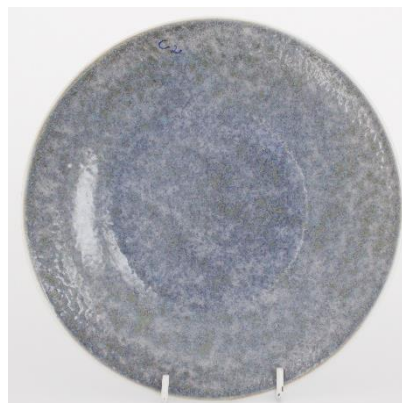
C 3



C 4

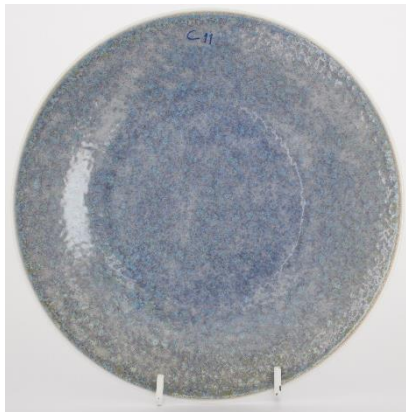


C 1



C 2

Patamar Base



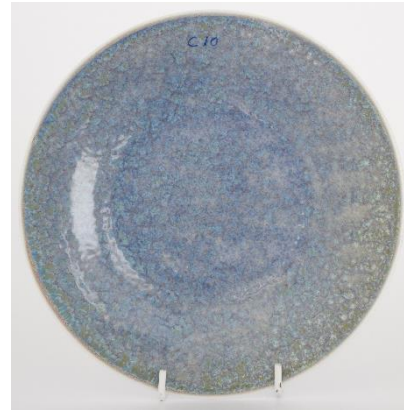
C 11



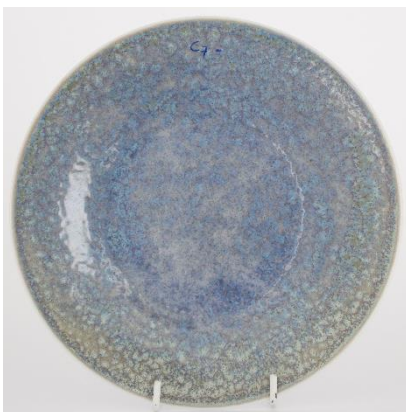
C 12



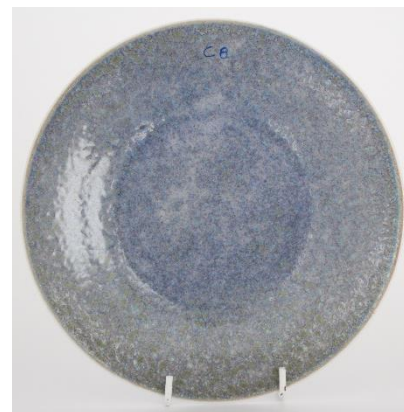
C 9



C 10



C 7

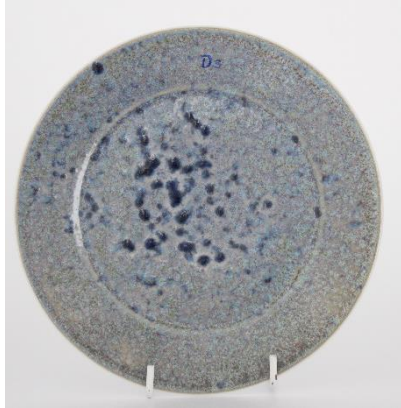


C 8

Patamar Superior

ANEXO 9

Resultados obtidos para o vidrado 44, nas diferentes posições do forno D:



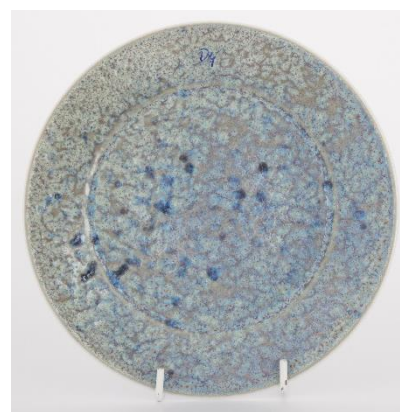
D 5



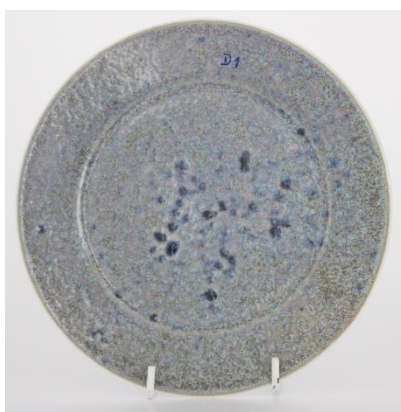
D 6



D 3



D 4

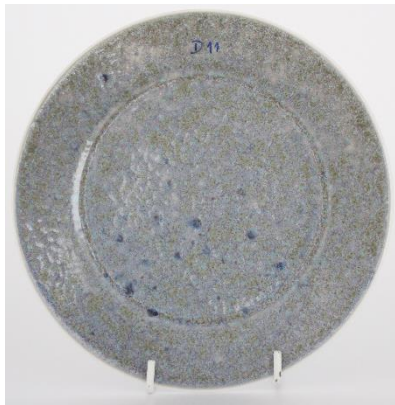


D 1

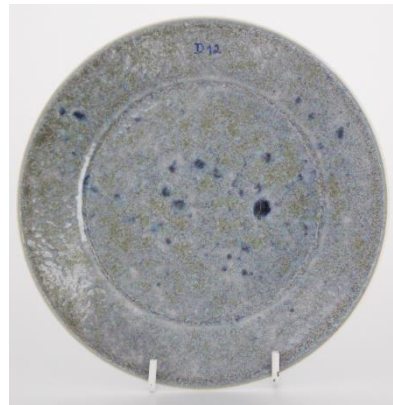


D 2

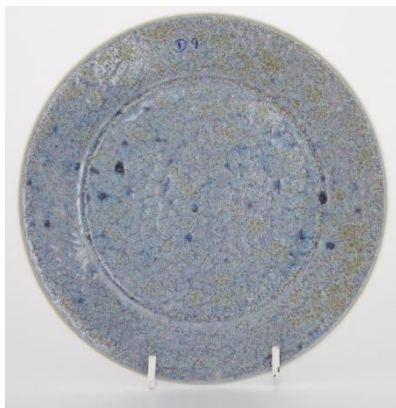
Patamar Base



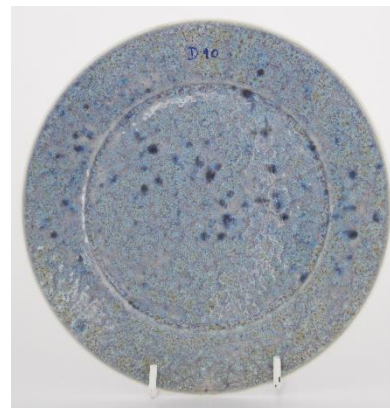
D 11



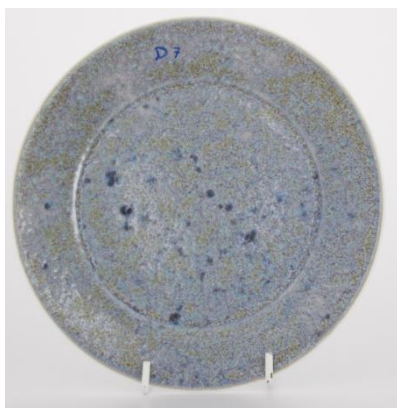
D 12



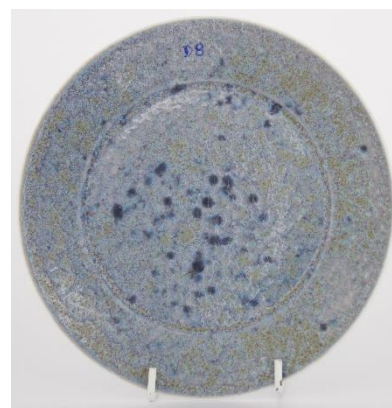
D 9



D 10



D 7



D 8

Patamar Superior

ANEXO 10

Procedimento operacional implementado para a conceção do vidrado cristalino 42 A:

	PROCEDIMENTO OPERAÇÃO	14-06-2022
		Pág.: 1 de 2
-PO	Conceção da Decoração 42A	

Objetivo

Este procedimento destina-se a orientar o modo de conceção e produção da decoração de alto fogo denominada 42 A.

Campo de Aplicação

Aplica-se a toda a louça vidrada, decorada à esponja.

Modo Operatório**1 – Preparação de Tinta**

1.1. É da responsabilidade do laboratório a preparação da tinta, de acordo com o 7.17 - PO e ainda a gestão de stocks das tintas em pó.

2- Preparação da Louça

É utilizada louça vidrada devidamente limpa de acordo com a tabela em Anexo 1.

3 – Aplicação de Tinta a esponja

3.1 Com pincel aplica-se uma camada de tinta, de acordo com padrão.

3.2 Utiliza-se a esponja Ref^o 30PPI (**Figura1**), seca e limpa. Mergulha-se a esponja na tinta e aplicam-se vários toques sob a peça, deixando uma camada homogênea.



Figura1- Esponja para aplicação.

3.3. Garantir secagem – tinta deverá ser aplicada num dia e enfiada no dia seguinte.

3.4. Os bordos das peças têm que ficar brancos, visto que a tinta é muito fusível (base de azul alto fogo) e pode escorrer.

4 – Validação

Validar a aplicação enviando para cozer, cerca de 10 peças representativas da produção diária em alto-fogo.

Emitido (QAS):	Verificado:	Aprovado:	Edição: 0
----------------	-------------	-----------	-----------

	PROCEDIMENTO OPERAÇÃO	14-06-2022
		Pág.: 2 de 4
-PO	Concepção da Decoração 42A	

5 – Enforna de Vidrado

5.1 Enforna de acordo com a **Figura2**.

5.2. Procedimento igual à enforna de louça decorada: porta do forno **aberta até aos 400 °C**.

5.3. Atenção ao azul de alto-fogo, deixar margem de 15cm da louça branca para evitar louça manchada/azulada.

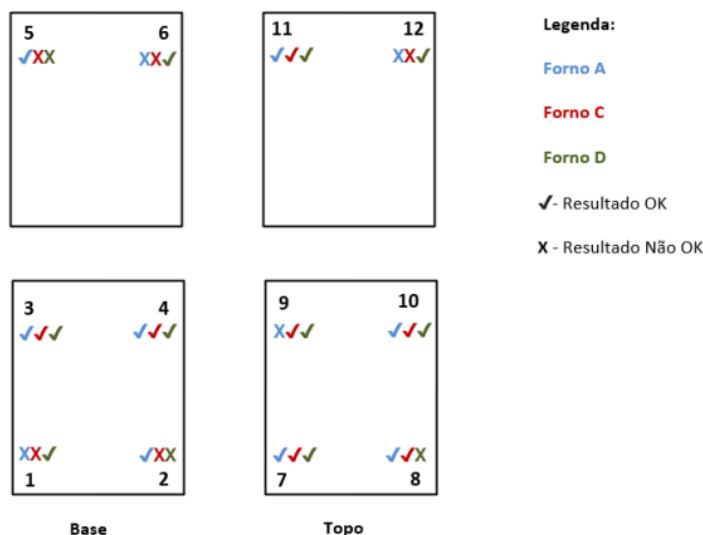


Figura2 - Posições de enforna do vidrado.

6 – Escolha

Após a cozedura, a louça é escolhida de acordo com os padrões e enviada para a decoração conforme planeamento para aplicação de remate e filagens de ouro.

7– Recuperação/ Recozeduras

7.1 Após a cozedura de alto-fogo, as peças que apresentem defeitos na **zona decorada**, como:

- Manchas azuis ou peça mais azulada: dar uma camada de reativo a pincel e a seguir esponjar e recozer em alto-fogo.

7.2 Nas peças que apresentem **apenas** defeitos de branco deve-se recuperar o branco normalmente, e de seguida recozer em alto-fogo.

NOTA: Em todas as Recozeduras/ Recuperações as peças têm que ser enformadas em zonas arejadas/abertas, NÃO podem cozer no interior e /ou tapadas; caso enformem sem circulação de ar, o reativo ferveilha!

Emitido (QAS):	Verificado:	Aprovado:	Edição: 0
----------------	-------------	-----------	-----------

ANEXO 11

Procedimento operacional implementado para a conceção do vidrado cristalino 44:

	PROCEDIMENTO OPERAÇÃO	14-06-2022
		Pág.: 1 de 3
-PO	Conceção da Decoração 44	

Objetivo

Este procedimento destina-se a orientar o modo de concepção e produção da decoração de alto fogo denominada 44.

Campo de Aplicação

Aplica-se a toda a louça vidrada, decorada à esponja.

Modo Operatório**1 – Preparação de Tinta**

- 1.1. É da responsabilidade do laboratório a preparação da tinta, de acordo com o 7.17 - PO e ainda a gestão de stocks das tintas em pó.
- 1.2. Após a preparação num copo deve-se homogeneizar a mistura com varinha eléctrica N°2 durante 1 minuto. Colocar sempre a tampa, para que a mistura não seque.

2- Preparação da Louça

É utilizada louça vidrada devidamente limpa de acordo com a tabela em Anexo 1.

3– Aplicação de Tinta a esponja

- 3.1 Com pincel aplica-se uma camada de tinta, de acordo com padrão.
- 3.2 Utiliza-se a esponja Refª 30PPI (**Figura1**), seca e limpa. Mergulha-se a esponja na tinta e aplicam-se vários toques sob a peça, deixando uma camada homogénea.



Figura1- Esponja para aplicação.

- 3.3. Garantir secagem – tinta deverá ser aplicada num dia e envernada no dia seguinte.
- 3.4. Os bordos das peças têm que ficar brancos, visto que a tinta é muito fusível (base de azul alto fogo) e pode escorrer.

4 – Validação

Validar a aplicação enviando para cozer, cerca de 10 peças representativas da produção diária em alto-fogo.

Emitido (QAS):	Verificado:	Aprovado:	Edição: 0
----------------	-------------	-----------	-----------

	PROCEDIMENTO OPERAÇÃO	14-06-2022
		Pág.: 2 de 5
-PO	Concepção da Decoração 44	

5 – Enforna de Vidrado

5.1 Enforna de acordo com a **Figura2**.

5.2. Procedimento igual à enforna de louça decorada: porta do forno ***aberta até aos 400°C***

5.3. Atenção ao azul de alto-fogo, deixar margem de 15cm da louça branca para evitar louça manchada/azulada.

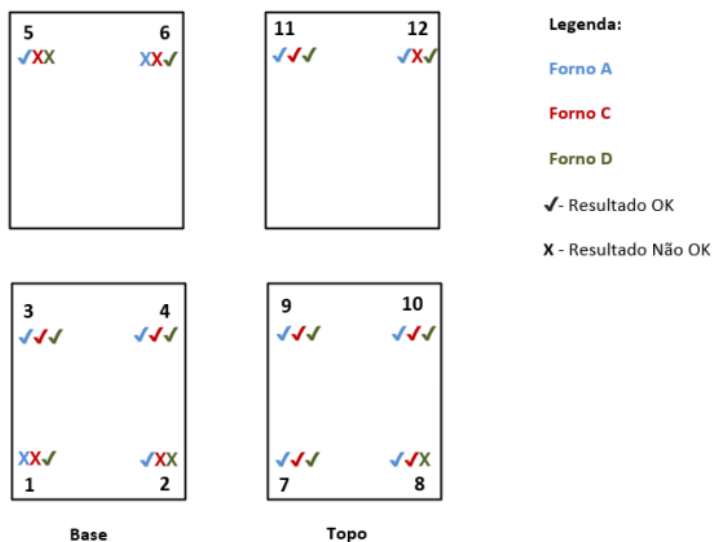


Figura2 - Posições de enforna do vidrado.

6 – Escolha

Após a cozedura, a louça é escolhida de acordo com os padrões e enviada para a decoração conforme planeamento para aplicação de remate e filagens de ouro.

7– Recuperação/ Recozeduras

7.1 Após a cozedura de alto-fogo, as peças que apresentem defeitos na **zona decorada**, como:

- Manchas azuis ou peça mais azulada: dar uma camada de reativo a pincel e a seguir esponjar e recozer em alto-fogo.
- O efeito mantém-se com uma recozedura. Pode recozer até duas vezes no Forno A.

7.2 Nas peças que apresentem **apenas** defeitos de branco deve-se recuperar o branco normalmente, e de seguida recozer em alto-fogo.

NOTA: Em todas as Recozeduras/ Recuperações as peças têm que ser enformadas em zonas arejadas/abertas, NÃO podem cozer no interior e /ou tapadas; caso enformem sem circulação de ar, o reactivo ferveilha!

Emitido (QAS):	Verificado:	Aprovado:	Edição: 0
----------------	-------------	-----------	-----------

	PROCEDIMENTO OPERAÇÃO	14-06-2022
		Pág.: 3 de 3
-PO	Conceção da Decoração 44	

8- Considerações

O reativo 44 é *sensível* à camada de vidrado branco base.

Referências que são vidradas com maior densidade de vidro branco, como por exemplo as bandejas malachite, o resultado do reativo é mais azulado; logo, dever-se-á dar mais camada.

A zona da peça que está mais tempo em contato com o vidro na vidragem por imersão, resultará em tons mais azulados do que verdes.

Emitido (QAS):	Verificado:	Aprovado:	Edição: 0
----------------	-------------	-----------	-----------