



**Universidade
Aveiro
2018**

de Departamento de Química

**Rita Rodrigues
Pereira**

**Implementação de protocolos de monitorização de
parâmetros de qualidade em produtos e matérias
primas de um colorífico**



**Universidade de
Aveiro
2018**

Departamento de Química

**Rita Rodrigues
Pereira**

**Implementação de protocolos de monitorização de
parâmetros de qualidade em produtos e matérias-
primas de um colorifício**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Labrincha Baptista, Professor Associado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Associado da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João António Labrincha Baptista

Professor Associado com Agregação na Universidade de Aveiro

Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes

Professor Auxiliar na Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao professor Dr. João Labrincha pela grande ajuda, disponibilidade e compreensão que demonstrou ao longo do trabalho.

A todos os colaboradores da Torrecid Portugal pelo apoio demonstrado e por todas as oportunidades que me foram dadas para a realização deste trabalho.

palavras-chave

Vidrado cerâmico, controlo de qualidade, defeito, matéria-prima, produto acabado.

resumo

No presente trabalho são desenvolvidas metodologias de controlo de qualidade de matérias-primas e produtos finais na operação de um colorifício cerâmico. São estabelecidos os parâmetros a monitorizar, assim como o procedimento mais indicado, com o objetivo de minimizar problemas na produção e oferecer-lhes uma resolução, caso seja necessário.

No âmbito do trabalho foram implementados todos os procedimentos de controlo de fritas, de grande parte dos corantes e de algumas matérias-primas, cujo controlo não era efetuado.

A organização do departamento de controlo de qualidade e do parque de armazenamento de matérias-primas são também temas trabalhados, criando estratégias para evitar falhas e perda de informação.

Por último, discute-se a resolução de um problema técnico complexo, que exige uma análise mais detalhada de caracterização de produtos e matérias-primas, de forma a oferecer ao cliente uma solução e a eliminar o problema em futuras produções.

keywords

Ceramic glaze, quality control, defects, raw material, product

abstract

In the present work, quality control methodologies for raw materials and final products are developed in the operation of a factory in the ceramic glazes industry. The parameters to be monitored, as well as the most appropriate procedure, are established in order to minimize production problems and provide them a resolution, if necessary.

In this work, all the control procedures for frits were implemented, as well as for most of the dyes and some raw materials, which were not controlled.

The organization of the quality control department and the raw materials storage park are also topics discussed, creating strategies to avoid mistakes and loss of information.

Finally, it is discussed the resolution of a complex technical problem, which requires a more detailed analysis and characterization of products and raw materials, in order to offer the customer a solution and eliminate the problem in future productios.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	v
Nomenclatura	vi
Enquadramento e Objetivos	vii
1. Introdução.....	1
1.1 Vidrados Cerâmicos: objetivo, mercado, aplicações	1
1.2 Classificação	2
1.3 Formulação de vidrados cerâmicos	5
1.4 Processo de produção	8
1.5 Defeitos Comuns	13
1.6 Reaproveitamento.....	16
2. Metodologia experimental de controlo.....	17
2.1 Moagem	17
2.2 Medição de granulometria	18
2.3 Descarga	20
2.4 Densidade	20
2.5 Viscosidade.....	21
2.6 Balança de Secagem	22
2.7 Cacharreta.....	23
2.8 Malgada	23
2.9 Espalhamento e Escorrimento	24
2.10 Coeficiente de Dilatação Térmica (CDT)	25

2.11	Partículas Magnetizáveis.....	26
2.12	Colorimetria	27
2.13	Serigrafia.....	28
2.14	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	28
2.15	Espetroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDS).....	29
2.16	Fluorescência de raios X (FRX).....	29
2.17	Difração de raios X (DRX)	29
3.	Trabalho Realizado.....	30
3.1	Controlo de Matérias-primas	30
3.2	Controlo de Fritas	35
3.3	Controlo de Corantes	38
3.4	Controlo de Aditivos	39
3.5	Controlo de Produtos	40
3.6	Análise de problemas técnicos.....	46
4.	Conclusão	56
5.	Referências	57
6.	Anexo A – Resultados das análises de EDS e FRX	59

Índice de Figuras

Figura 1 – Aspeto de um vidro mate (A), transparente (B) e opaco (C).	4
Figura 2 – Equipamento para produção de vidros em composto.	9
Figura 3 – Moinho de bolas industrial.	10
Figura 4 – Descarga de um moinho, passagem pelo peneiro de descarga (P2) e pelo eletroímã (E4).	11
Figura 5 – Diluidor (à esquerda), tina (ao centro) e cisterna (à direita).	12
Figura 6 – Diósna em y para produção de misturas.	12
Figura 7 – Picado em vidro opaco de revestimento (A). Picado em vidro opaco de revestimento por contaminação com carbonilhas (B). Imagem obtida no microscópio ótico (ampliação 5x).	14
Figura 8 – Pinta preta em vidro mate de revestimento.	14
Figura 9 – Fendilhamento.	15
Figura 10 – Empeno de uma peça.	16
Figura 11 – Moinho de laboratório com bolas de alumina.	17
Figura 12 – Moinho rotativo de laboratório.	18
Figura 13 – Cone de sedimentação e peneiro para medição do resíduo.	19
Figura 14 - Coulter LS Variable Speed Fluid Module Plus.	19
Figura 15 – Picnómetro.	20
Figura 16 – Viscosímetro do tipo Taça Ford.	21
Figura 17 – Viscosímetro do tipo Gallenkamp.	22
Figura 18 – Balança de secagem.	22
Figura 19 – Cacharreta.	23
Figura 20 – Malgada de um vidro transparente.	24
Figura 21 – Botões de escorrimento (à esquerda) e botões de espalhamento (à direita). ...	25
Figura 22 – Provetes cozidos numa camada de alumina (à esquerda), Struers LaboPol-5 para rebarbar provetes (ao centro) e comparação entre provete por rebarbar e provete rebarbado (à direita).	26
Figura 23 – Dilatómetro Bahr Thermo Analyse para medição de CDT.	26
Figura 24 – Colorímetro BYK Gardner color-guide 45/0.	27
Figura 25 – Quadro serigráfico e raclette.	28
Figura 26 – Controlo de granilha em vidro (reprovado).	32

Figura 27 – Cacharreta de controlo de vidro mate de grés porcelânico com diferença de opacidade.....	34
Figura 28 - Alteração de fritas em vidrados para análise de rentabilidade de cor.	36
Figura 29 – Controlo de frita mate corado.	38
Figura 30 – Controlo de corante com diferença de cor em vidro transparente de revestimento..	39
Figura 31 -Campânula para vidragem em linha.	42
Figura 32 – Controlo de vidro mate de grés porcelânico com diferença de tom.	43
Figura 33 – Controlo de granilha de grés porcelânico em serigrafia de cola.	44
Figura 34 – Controlo de granilha de grés porcelânico suspensa em veículo.	45
Figura 35 – Controlo de tinta serigráfica corada para aplicação em revestimento.	46
Figura 36 - Análise SEM de um ponto brilhante no mate preto de revestimento.	48
Figura 37 - Análise SEM de um ponto brilhante em controlo de frita.	48
Figura 38 - Análise SEM de um picado.	49
Figura 39 -Análise de DRX do resíduo retido no peneiro.....	49
Figura 40 – Comparação entre as composições do vidrado e do defeito (analisado em EDS).	50
Figura 41 – Comparação entre a composição do defeito e da frita FM1.	51
Figura 42 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FM2.	51
Figura 43 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FM3.	52
Figura 44 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FM4.	52
Figura 45 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FC5.	53
Figura 46 – Comparação entre a composição do defeito e a composição média das fritas. 54	
Figura 47 – Distribuição granulométrica da amostra com defeito e das amostras da moagem de ensaio.....	55

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Temperatura de cozedura e percentagem de absorção de água para cada tipo de pasta [4].	2
Tabela 2 – Resultados de controlo de humidade em várias matérias-primas.....	30
Tabela 3 – Resultados de controlo de partículas magnetizáveis em diferentes matérias-primas	33
Tabela 4 – Composição obtida para o resíduo (FRX), vidro (EDS) e defeito (EDS).	59
Tabela 5 – Composição obtida para a frita FM1 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).....	59
Tabela 6 - Composição obtida para a frita FM2 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).....	60
Tabela 7 - Composição obtida para a frita FM3 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).....	60
Tabela 8 - Composição obtida para a frita FM4 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).....	61
Tabela 9 - Composição obtida para a frita FC5 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).....	61

Nomenclatura

Símbolo	Descrição	Unidades
H_{bs}	Percentagem de humidade em base seca	%
H_{bh}	Percentagem de humidade em base húmida	%
α	Coefficiente de dilatação térmica	°C ⁻¹
ΔD	Varição de comprimento	cm
ΔT	Varição de temperatura	°C
D	Comprimento da amostra	cm
ΔE	Diferença de cor global	
ΔL	Diferença de luminosidade	
Δa	Diferença de vermelho a verde	
Δb	Diferença de amarelo a azul	

Enquadramento e Objetivos

Um colorifício cerâmico é uma unidade industrial que se dedica à produção de vidrados cerâmicos, sendo fornecedora da indústria cerâmica. O processo de venda de um produto inicia-se com o seu desenvolvimento em laboratório. Uma vez definida a sua composição e aprovação do mesmo, o vidro é produzido e o seu percurso antes da entrega ao cliente termina no laboratório, no departamento de qualidade, onde é avaliado tendo em conta o produto aprovado.

O bom funcionamento do departamento de qualidade é de extrema importância na rentabilidade de uma empresa, pois determina a eficiência do processo produtivo, a rapidez de resposta ao cliente e um bom serviço ao mesmo.

O objetivo do presente trabalho foca-se na criação de procedimentos de controlo de matérias-primas e produtos acabados, e melhoramentos nos procedimentos já existentes. Foram feitas alterações nos procedimentos existentes no sentido de os tornar mais robustos e rentáveis, com vista a reduzir o número de problemas em produção, por antecipação de falhas de matérias-primas e, conseqüentemente, para reduzir o número de reclamações, melhorando o serviço ao cliente.

Relativamente ao controlo de matérias-primas à chegada, o trabalho pretende tornar os procedimentos mais rigorosos, para que seja possível, com rapidez, detetar não conformidades nos materiais à chegada. Desta forma, é possível evitar instabilidades na produção e a necessidade de correções nos produtos acabados.

No controlo de material à saída, o trabalho desenvolvido visa acelerar o processo, tornando mais rápida a resposta no caso de não conformidade do produto, procedendo rapidamente à sua correção ou nova produção, caso seja necessário.

A análise de problemas técnicos é necessária quando não é detetado o problema no controlo de matérias-primas à chegada ou de produtos à saída, sendo apenas detetado em produção, no cliente. Nesse caso é necessário resolver o problema para que possa prosseguir a produção, no cliente, e de seguida determinar a origem do mesmo, para que não se repita em futuras produções.

1. Introdução

1.1 Vidrados Cerâmicos: objetivo, mercado, aplicações

A aplicação de vidrados em materiais cerâmicos prende-se com o facto de um material cerâmico não conseguir satisfazer os requisitos de superfície que oferece um vidrado cerâmico. Por se tratar de um material poroso, o corpo cerâmico não vidrado não tem características práticas suficientemente satisfatórias, principalmente ao nível da impermeabilidade. Assim, os vidrados surgem como um meio de impermeabilização do suporte cerâmico. Para além disso, um material cerâmico em que não seja aplicado vidrado carece de resistência mecânica, está mais suscetível a erosão, e é esteticamente menos apelativo, o que pode ser decisivo na sua escolha pelo consumidor [1]. Assim, ao revestir o material cerâmico com um vidrado é possível otimizar separadamente as características dos dois, conferindo ao produto final melhores propriedades [2].

O vidrado deve ser escolhido de acordo com a natureza do cerâmico em que é aplicado. A sua escolha deve ter em conta o coeficiente de dilatação térmica do suporte. O coeficiente de dilatação térmica do vidrado deve ser próximo do suporte, ainda que ligeiramente inferior, para que não haja a formação de fissuras, empenos, ou outro tipo de defeitos no produto final [2]. Para além disso é necessário que a cozedura de ambas as partes se dê num intervalo de temperaturas comum, ou serão observados empenos no produto final que podem ser bastante significativos [1]. Para atenuar diferenças entre as partes, utilizam-se engobes, que têm características intermédias entre o vidrado e o suporte. É aplicada no suporte uma camada de engobe antes da aplicação do vidrado, que permite estabelecer um equilíbrio entre os dois e reduzir a dificuldade em estabelecer o acordo entre o suporte e o vidrado. Além disso, permite reduzir o custo global da aplicação.

Os principais requisitos de um vidrado são a impermeabilidade, resistência mecânica, química e à abrasão. Espera-se também que seja esteticamente apelativo e facilmente lavável, tal como quimicamente inerte, principalmente quando se trata de loiça utilitária, no que diz respeito à libertação de compostos de elevada toxicidade. Por vezes é também necessário que resista a temperaturas bastante elevadas [2]. As características específicas de

um vidro são dependentes da aplicação a que se destinam e do tipo de desafios químicos e mecânicos a que estarão sujeitos.

1.2 Classificação

A formulação de um vidro cerâmico depende da aplicação a que se destina, uma vez que da formulação dependem as suas propriedades. Assim, deve ser formulado de acordo com os requisitos funcionais do produto.

Uma grande parte da produção de vidros destina-se à aplicação em pavimento e revestimento. As formulações não diferem significativamente, mas deve ter-se em conta que as temperaturas de cozedura de cada tipo de produto são relativamente diferentes, sendo as de pavimento mais elevadas. Assim, um vidro formulado para pavimento e cozido numa curva de revestimento terá uma textura mais dura do que na curva de cozedura original. Os requisitos funcionais para cada uma destas áreas são também distintos. Como se pode esperar, os requisitos funcionais para pavimento são mais exigentes, uma vez que são materiais que estão mais sujeitos a abrasão, cargas mecânicas e ataques químicos. As grandes diferenças observadas entre peças de revestimento e pavimento são a porosidade e a absorção de água. Podem destacar-se três tipos de pasta: porosa, de grés e grés porcelânico. Por esta ordem, há uma tendência decrescente de absorção de água e porosidade, pelo que há também uma tendência crescente de resistência da peça. O mesmo se observa para faiança, grés de loiça e porcelana, respetivamente, como se explica de seguida [3]. Na Tabela 1 estão representadas as temperaturas de cozedura e percentagens de absorção de água comuns para cada tipo de produto [4].

Tabela 1 – Temperatura de cozedura e percentagem de absorção de água para cada tipo de pasta [4].

Tipo	Temperatura de cozedura (°C)	Absorção de Água (%)
Bicozedura	1020 - 1080	-
Monoporosa	1100 - 1140	16 - 18
Grés	1160 - 1190	0,5 - 3
Grés Porcelânico	1180 - 1210	< 0,5
Faiança	1000 - 1040	16 - 18
Grés de Loiça	1140 - 1180	0,3 - 5

Sanitário	1200 - 1250	-
Porcelana	1360 - 1400	< 0,5

As loiças utilitária e decorativa são um exemplo semelhante ao pavimento e revestimento, respetivamente. Visualmente, não são observadas grandes diferenças, mas a nível de resistência mecânica são produtos muito distintos. Neste grupo pode fazer-se a distinção também como faiança, grés e porcelana. A faiança é usada na loiça decorativa, sendo caracterizada por ter melhores características estéticas, mas inferiores propriedades de resistência. Para a loiça utilitária utiliza-se pasta de grés, que tem características mecânicas significativamente superiores. Tratam-se de peças com muito menor porosidade e maior resistência química, ao choque mecânico e térmico, uma vez que delas se pretende superior durabilidade. Na loiça utilitária há uma preocupação adicional, uma vez que há contacto com alimentos: desta forma, não podem estar presentes na composição do vidro compostos que possam ser transferidos para o exterior do mesmo e dissolver-se nos alimentos, em especial se forem nocivos ou tóxicos, como é o caso do chumbo [1].

No caso da loiça sanitária, deve dar-se máxima importância à resistência química e à abrasão, uma vez que são produtos que estão sujeitos a bastante uso e contacto com produtos quimicamente agressivos e dos quais é esperada elevada durabilidade [1].

A classificação do vidro é normalmente feita tendo em conta o seu aspeto. Podem dividir-se os vidrados em três principais tipos: opaco, transparente e mate. Poderão depois ser aplicados acabamentos, usando discos, granilhas ou tintas.

Na Figura 1 podem observar-se as principais diferenças entre os três tipos de vidro referidos anteriormente. À esquerda pode observar-se um vidro mate, cuja principal característica é a ausência de brilho. Entre um vidro transparente e um vidro opaco pode observar-se a diferença de opacidade na parte inferior das peças, de onde a camada de engobe foi retirada, e o vidro está em contacto direto com o suporte.



Figura 1 – Aspeto de um vidro mate (A), transparente (B) e opaco (C).

É importante referir também as principais características de um engobe. Na Figura 1 pode observar-se o aspeto do engobe na parte lateral das peças, onde não houve aplicação de vidro. O engobe pode ser visto como uma camada intermédia entre o suporte e o vidroado propriamente dito, devendo ter características intermédias entre os dois. O engobe é usado com o intuito de cobrir a cor do substrato que pode ser significativamente diferente da do vidro a aplicar, e de disfarçar possíveis defeitos presentes no suporte. Para além disso, evita interações indesejadas entre o vidro e o suporte e auxilia na impermeabilização da peça depois da cozedura [5]. É também muito útil, como já referido anteriormente, para fazer a ligação e o acordo entre o vidroado e o suporte, funcionando como uma camada intermédia entre os dois e atenuando as diferenças entre os mesmos, nomeadamente em termos de expansão térmica. Outro aspeto interessante economicamente na aplicação do engobe é o facto de ser possível a aplicação de uma camada de vidro de menor espessura para que se consiga o mesmo efeito estético. Uma vez que as matérias-primas que fazem parte da composição do engobe são mais baratas do que as do vidro final, a utilização do engobe pode tornar o custo da peça final mais baixo [5]. A grande diferença de preço entre um engobe e um vidro final deve-se à quantidade de frita utilizada, uma vez que se trata de uma matéria-prima cara que está muitas vezes presente em grandes quantidades nos vidros, e não tanto nos engobes. Para além disso, a formulação de um engobe não requer a utilização de matérias-primas tão puras como na formulação de uma base vítrea. Ainda que cause um aumento do custo, a utilização de fritas em engobes tem vantagens, uma vez que permite controlar a porosidade dos mesmos [5], e até corrigir defeitos causados por diferenças na dilatação térmica do vidro e do suporte, como empenos [6]. Ainda assim, a introdução de fritas aumenta a fusibilidade do engobe, o que pode trazer problemas. A sua proporção

relativamente às restantes matérias-primas menos fusíveis deve ser pesada tendo em conta que o material se torna mais caro com o aumento da quantidade de frita introduzida, bem como menos opaco, o que pode mesmo fazer com que o engobe não mascare a cor do suporte [7]. Ainda assim, o aumento da quantidade de material fundente evita que haja o aparecimento de manchas por absorção de água [8].

1.3 Formulação de vidrados cerâmicos

A composição de vidrados cerâmicos consiste numa mistura de fritas, matérias-primas cruas, aditivos e corantes. A quantidade de cada um destes dependerá das características pretendidas para o vidro.

Fritas consistem numa mistura de matérias-primas que são fundidas a elevadas temperaturas (1400°C a 1500°C) e posteriormente arrefecidas bruscamente por ação do ar ou água [9]. Apesar do processo de produção de fritas ser relativamente dispendioso, o que pode levantar dúvidas quanto à rentabilidade da sua utilização, o uso das mesmas traz vantagens relativamente ao uso das matérias-primas cruas. As matérias-primas cruas fundem a temperaturas mais elevadas do que as fritas por si compostas, o que permite a formulação de vidrados com melhores propriedades mecânicas e químicas, conjugando fritas e matérias-primas cruas na formulação. Além disso, a utilização de fritas confere maior estabilidade, devido à maior homogeneidade nas dimensões das partículas e à ausência de reações durante a cozedura das peças, como reações de decomposição [10].

A seleção de fritas para a formulação de um vidrado depende das características que se pretendem para o mesmo. Dependendo da sua composição, as fritas podem ser mais ou menos fusíveis e, como tal, dar origem a vidrados com diferentes graus de opacidade e dureza. São divididas normalmente de acordo com o seu aspeto, em mates, transparentes, opacas e de engobe ou de acordo com algumas propriedades, como fritas corretoras, que têm valores de coeficiente de dilatação térmica baixos.

Quanto às restantes matérias-primas podem dividir-se em plásticas e não plásticas. Das matérias-primas plásticas devem destacar-se o caulino e a argila, que funcionam como

agentes suspensores. Quanto às matérias-primas não plásticas destacam-se a alumina e a sílica, que são compostos menos fusíveis do que os anteriormente referidos [9].

Uma das matérias-primas mais importantes na formulação de um vidro cerâmico é a sílica (SiO_2), podendo ser considerado o principal constituinte dos mesmos, e classificado como óxido formador de rede. Apesar de ter um papel muito importante na formação da estrutura do vidro, a sua temperatura de fusão é bastante elevada, pelo que a quantidade usada deve ter isso em conta [2]. Para vidrados a aplicar em pavimento a sua quantidade pode ser superior, uma vez que as temperaturas de cozedura são superiores e, como tal, será possível fundir uma maior quantidade de sílica. Como já referido anteriormente, a presença de sílica no produto confere-lhe superior resistência mecânica e química [9].

A alumina é uma matéria-prima de grande importância, que está presente na grande maioria dos vidrados, sendo um material altamente refratário. Pode ser classificado como um estabilizador da rede [9]. A sua principal função é a de endurecer o produto, tornando-o mais resistente química e mecanicamente. Pode também ser usada com o objetivo de retirar brilho ao vidro ou corrigir o seu coeficiente de dilatação [10].

Como matérias-primas reguladoras da fusibilidade do vidro podem destacar-se os feldspatos sódico, potássico e de lítio, por ordem crescente de fusibilidade. Cada um destes feldspatos tem intervalos de temperatura de fusão distintos e, portanto, podem atuar como fundentes ou endurecedores, dependendo da temperatura de cozedura dos vidros em que se inserem. A nefelina é da família dos feldspatos, sendo um mineral rico em sódio e potássio [2].

O silicato de zircónio é um composto muito usado por funcionar como opacificante bastante ativo. Ainda assim, pelo facto do seu preço ter tendência a aumentar, tenta-se cada vez mais substituir este composto por outros que possam ter o mesmo papel [10]. Na opacificação do vidro pode destacar-se uma outra vantagem na utilização de fritas, uma vez que a introdução de silicato de zircónio como parte de uma fritas se mostra mais eficaz do que a introdução de uma quantidade equivalente do mesmo componente na moagem, a cru. Assim, pode reduzir-se a quantidade de silicato de zircónio para obter igual poder opacificante [11].

Incluídas nas matérias-primas plásticas, estão as que têm o maior impacto nas características reológicas do vidro depois de moído. Entre elas estão o caulino, a argila e a bentonite. Estas matérias-primas têm como principal objetivo melhorar a estabilidade da

suspensão, evitando a sedimentação das partículas mais densas e maiores. A bentonite tem a particularidade de ter características reológicas bastante distintas dos restantes materiais, podendo aumentar significativamente a viscosidade do vidro. Como tal, deve ser usada em pequenas quantidades [10].

É importante referir que se utilizam matérias-primas com diferentes graus de pureza. Desta forma, devem escolher-se os mais puros para a composição de vidros com características estéticas e técnicas mais exigentes, como vidros opacos e transparentes, em que os defeitos são mais evidentes. As matérias-primas com graus de pureza mais baixos são geralmente usadas na formulação de engobes, cuja exigência é menor.

Na seleção das matérias-primas para a formulação de um vidro importa ter em conta a natureza do suporte e a temperatura de cozedura. Se o vidro tiver na sua composição matérias-primas demasiado fusíveis, estas não permitirão a completa desgaseificação do suporte, o que dará origem a defeitos na superfície vidrada (picado, bolhas). Além disso, como já referido, deve ter-se em conta que a dilatação do suporte deve ser próxima da do vidro durante a cozedura, caso contrário este poderá fendilhar ou ganhar empenos [12]. O que define o coeficiente de dilatação térmica do vidro são as contribuições das diversas matérias-primas que o constituem.

Na composição de um vidro cerâmico é usual usar aditivos, cujo objetivo é essencialmente ajustar a reologia do mesmo. A reologia do vidro é um aspeto de elevada importância, pois é determinante na forma como este será aplicado, e no aspeto do produto final. Por vezes não é possível ajustar, apenas usando as matérias-primas descritas anteriormente, a reologia da suspensão. Assim, usam-se aditivos para manipular a viscosidade do vidro relativamente à sua densidade, permitindo que na aplicação seja dada a camada exata de vidro que se pretende. Destes, podem destacar-se o tripolifosfato de sódio, o sal e carboximetilcelulose de sódio. O tripolifosfato de sódio atua como desfloculante, reduzindo a viscosidade da suspensão. Ainda assim, nem todos os vidros têm a mesma capacidade de reagir ao desfloculante, e como tal, a sua quantidade deve ser testada. Para além disso, a viscosidade atinge, a certa altura, um patamar, não sendo possível reduzir mais o seu valor, sendo esse valor variável de vidro para vidro [13].

O sal comum tem o objetivo oposto do tripolifosfato de sódio. A sua adição aumenta a viscosidade do vidro, por serem adicionados iões sódio que favorecem a aglomeração das partículas [13]. A adição de sal a um vidro que tem já na sua composição tripolifosfato de

sódio pode parecer contraditória, uma vez que tem intuitos opostos. Ainda assim, o sal tem outro papel na formulação de um vidrado, relacionado com a secagem do vidrado em linha. Se a secagem do vidrado em linha for demasiado lenta corre-se o risco de se depositarem sobre o mesmo impurezas que afetam a qualidade estética do produto final. Se for possível acelerar a secagem do vidrado evita-se este tipo de contaminações em linha.

A adição de cola, mais concretamente carboximetilcelulose de sódio, tem um papel desfloculante até certo ponto, atingindo a viscosidade um valor mínimo e, aumentando a concentração de cola, o comportamento inverte-se e a viscosidade aumenta. Isto ocorre porque a partir de uma certa concentração de cola, o aumento da viscosidade do meio dispersante, que é composto por água e cola, passa a ser mais acentuado do que a diminuição da viscosidade da suspensão [13]. Um problema que se enfrenta na utilização de cola na formulação de um vidrado é o facto de esta ser um composto orgânico, que está sujeito a decomposição por microrganismos em contacto com a água, que está sempre presente no vidrado moído. Tratando-se de um composto polimérico, a sua decomposição resulta numa diminuição do grau de polimerização da cola e, conseqüentemente, na redução da viscosidade do vidro, que dá origem a defeitos na aplicação. Assim, torna-se essencial a utilização de conservantes na formulação do vidrado, com vista a evitar, ou pelo menos adiar, a decomposição da cola [9].

Observando os produtos cerâmicos finais, no dia-a-dia, constata-se que a grande maioria são produtos corados. Esta coloração é dada por pigmentos cerâmicos, geralmente compostos de óxidos metálicos, que têm na sua composição iões cromóforos [14].

1.4 Processo de produção

O grupo Torrecid foi fundado em 1963, por Federico Michavila Heras, e está neste momento presente em 28 países, com clientes em mais de 130 países. A cultura do grupo assenta em cinco pilares: ética, inovação, qualidade, serviço e *marketing*, com o objetivo de vencer pela inovação e pelo serviço prestado, antecipando tendências de mercado.

A Torrecid Portugal dedica-se à produção de vidrados cerâmicos, não sendo produzidas fritas, matérias-primas ou corantes. A maioria das matérias-primas usadas são fornecidas pelo grupo Torrecid, para produção de vidrados cerâmicos e outros produtos relacionados, que serão descritos em seguida.

Vidros em composto

A produção de um vidro cerâmico começa pela pesagem dos componentes sólidos definidos para a sua formulação, de acordo com as propriedades técnicas e estéticas pretendidas, como discutido anteriormente. Os vidros em composto são misturas de matérias-primas que são vendidos em *big bags* a seco, para posterior moagem no cliente.

A pesagem das matérias-primas é feita num equipamento composto por um conjunto de silos que são carregados com as matérias-primas necessárias à produção do vidro (Figura 2). Na carga dos silos são registados os lotes das matérias-primas utilizadas, por leitura das respetivas etiquetas. A dosagem das matérias-primas é feita automaticamente e é atribuído ao produto um lote, cujos detalhes de produção ficam registados para posterior análise, no caso de haver alguma irregularidade.



Figura 2 – Equipamento para produção de vidros em composto.

Vidros moídos

A produção de um vidro moído começa pela pesagem do vidro composto. A mistura de sólidos obtida sofre um processo de moagem a húmido, num moinho de bolas de alumina com uma distribuição de tamanhos controlada e com uma quantidade de água que deve ser otimizada dependendo do vidro a moer. Esta quantidade de água deve ser a necessária para que haja movimento suficiente dentro do moinho, de forma a tornar a moagem eficiente, mas não demasiada, para que o vidro, depois de moído, possua valores de densidade e

viscosidade superiores aos do momento de aplicação. A quantidade de bolas no moinho é dependente do volume do mesmo, e a dimensão das mesmas deve ter uma distribuição conhecida e otimizada para maximizar a eficiência da moagem [15]. Na Figura 3 pode observar-se um moinho de bolas industrial.

A granulometria do vidro depois de moído depende da dimensão e da quantidade das bolas de alumina utilizadas, da velocidade de rotação do moinho, da granulometria das matérias-primas utilizadas, do tempo de moagem e da percentagem de água adicionada. Este último parâmetro afeta a fluidez da suspensão e conseqüentemente o movimento das bolas de alumina no moinho.



Figura 3 – Moinho de bolas industrial.

O resíduo define-se como a percentagem de sólidos no vidro com uma granulometria superior à da malha do peneiro por onde é passado (0,045 mm ou 0,038 mm). A medição do resíduo, que é representativo da granulometria do vidro, é feita por análise de uma amostra retirada do moinho. Os valores estabelecidos para o resíduo dependem do aspeto pretendido, e o intervalo deve ser definido na etapa de desenvolvimento do vidro. Geralmente os engobes têm granulometrias inferiores (0,5 a 1,5% de resíduo), seguidos dos vidrados mates (1,5 a 3% de resíduo) e transparentes (3,5 a 4% de resíduo), sendo os vidrados opacos (4 a 5% de resíduo) os vidros com granulometrias mais altas. Uma vez que não é

possível aumentar a granulometria das partículas, os tempos de moagem devem ser estimados sempre por defeito, para evitar que a moagem seja excessiva, o que pode mesmo inutilizar o vidro. Nesse caso, uma possível recuperação do vidro passa pela sua atomização, como será discutido mais adiante.

Uma vez ajustada a granulometria do vidro, este pode ser descarregado do moinho, passando por um peneiro que visa separar da suspensão alguns resíduos não moídos, como pedaços de frita ou de matérias-primas mais duras. Por vezes pode ser adicionada água ou desfloculante para facilitar a descarga do moinho, e conseqüentemente, diminuir a quantidade de perdas de vidro no processo. Estas adições devem ter em conta os valores de densidade e viscosidade a que deve ser entregue o vidro. O vidro, após descarga, deve ainda ser passado por ímans, para que sejam retiradas partículas magnetizáveis (em geral ferrosas) que possam estar presentes no mesmo, e que afetarão o aspeto do produto final. Estas partículas podem ser provenientes de contaminações nas matérias-primas ou durante o processo de moagem, pelo que todos os vidros devem ser passados pelos ímans, à exceção de vidros que contenham corantes magnetizáveis. Na Figura 4 pode observar-se o processo de descarga de um moinho, e a passagem do vidro pelo peneiro de descarga (à direita). O vidro é depois passado pelo eletroímã, depois de peneirado, e bombeado para tinas (Figura 5).



Figura 4 – Descarga de um moinho, passagem pelo peneiro de descarga (P2) e pelo eletroímã (E4).

Os vidrados moídos são armazenados em tinas ou diluidores, e entregues ao cliente em tinas ou cisternas (Figura 5).



Figura 5 – Diluidor (à esquerda), tina (ao centro) e cisterna (à direita).

Kits de Corantes e Granilhas

Os corantes e granilhas não são produzidos na empresa, como já referido, sendo estes produtos comprados puros e apenas feitas misturas no local. Sendo alguns destes produtos vendidos puros, uma outra parte das vendas é em forma de *kit*, que consiste numa mistura de corantes, desenvolvida para determinado produto, que deve ser enviada ao cliente homogeneizada, para que não haja variações de cor ao longo da produção. A homogeneização de sólidos é feita em diósnas em y, tanto para corantes como para granilhas, assim como outro tipo de matérias-primas que sejam vendidas sob a forma de mistura.



Figura 6 – Dióсна em y para produção de misturas.

1.5 Defeitos Comuns

O aparecimento de defeitos nas peças vidradas não pode ser associado imediatamente a nenhum dos passos do processo. A causa do defeito deve ser estudada, para que seja eliminada, se possível, e evitada em situações posteriores. Existe uma quantidade considerável de causas que podem originar um defeito, pelo que deve ser feito um estudo cuidadoso da situação para determinar a origem do problema.

Picado

O picado é um defeito que se caracteriza pela depressão pontual da superfície do vidrado, e que pode ter origem em diferentes fases do processo.

Um dos possíveis motivos para o aparecimento de picado é o uso de vidrados com viscosidades demasiado elevadas. Durante a desgaseificação do suporte, a saída das bolhas através do vidrado não consegue ser fechada pelo mesmo. Assim, no local onde se dá a saída da bolha, ficará uma falha no vidrado, pois este está demasiado viscoso para que consiga cobrir o local de passagem da mesma. Esta desgaseificação pode não ser exclusiva do suporte, mas também resultar da decomposição de algumas matérias-primas do vidrado [16]. O picado de aplicação pode também ser resultado de uma incorreta humidificação da peça antes da aplicação do vidrado, o que provoca a existência de zonas com menor aderência, não sendo cobertas com vidro [9]. O mesmo acontece com a presença de poeiras na peça em vidragem.

A presença de impurezas no vidrado pode também dar origem a picados. Um caso interessante é a contaminação de fritas com carbonilhas durante o processo de produção das mesmas. No forno de fusão em que são produzidas as fritas, há acumulação de carvão nos queimadores, que acaba por se libertar e incluir no material fundido, contaminando a frita em produção. A presença destes contaminantes no vidro provoca o aparecimento de um picado geometricamente perfeito no produto final, o que facilita a sua distinção. A partícula de carbono, a temperaturas elevadas, queima, deixando no seu lugar um espaço vazio, com as suas dimensões. Na Figura 7 pode comparar-se o aspeto de um picado comum (*A*) com o aspeto de um picado provocado por uma contaminação com carbonilhas (*B*).

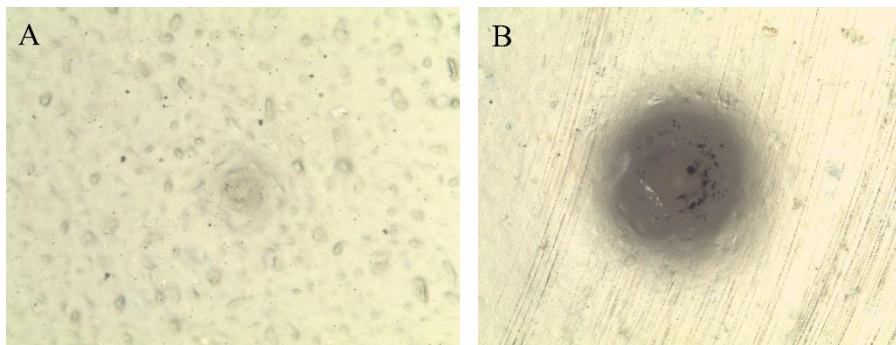


Figura 7 – Picado em vidro opaco de revestimento (A). Picado em vidro opaco de revestimento por contaminação com carbonilhas (B). Imagem obtida no microscópio ótico (ampliação 5x).

Pintas

A presença de pintas pretas no produto final é também um defeito muito frequente, especialmente em vidros mates (Figura 8). O aparecimento deste tipo de defeito deve-se à contaminação de alguma das matérias-primas com metais. Como tal, é essencial passar os vidros pelos ímãs, para que estes defeitos sejam evitados. Ainda assim, é possível que ocorra saturação do ímã ou alguma irregularidade no seu funcionamento, o que provoca o aparecimento de pintas, ainda que todos os procedimentos tenham sido seguidos. Nesse caso, a passagem do vidro novamente pelos electroímãs acaba por remover os compostos que causam o defeito.

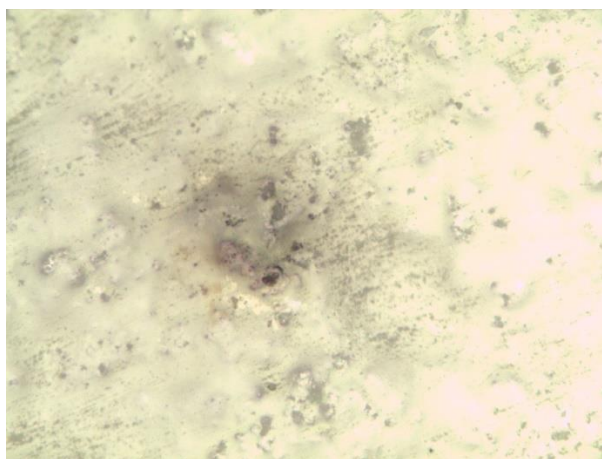


Figura 8 – Pinta preta em vidro mate de revestimento.

Covas

As covas são defeitos que se podem descrever como uma depressão mais ou menos acentuada no vidro. Não se trata de uma depressão acentuada, como se observa no picado, mas sim de uma depressão de maior área, mas menor profundidade. A causa deste tipo de defeito pode estar associada a uma incorreta aplicação do engobe.

Bolhas

A presença de bolhas no vidro está relacionada com problemas de desgaseificação. Visualmente, apresentam-se como pequenas elevações no vidro, que são causadas por bolhas de ar que não conseguiram atravessar o mesmo.

Fendilhamento

A ocorrência de fendilhamento (Figura 9) está geralmente associada à falta de acordo dilatométrico entre o vidro e o suporte. Poderá dever-se à alteração do coeficiente de dilatação térmica do vidro ou do suporte, o que provoca a alteração da dilatação térmica de uma das partes. A resolução deste tipo de problema pode passar, por vezes, pela introdução no vidro de fritas corretoras de coeficiente de dilatação térmica (CDT).

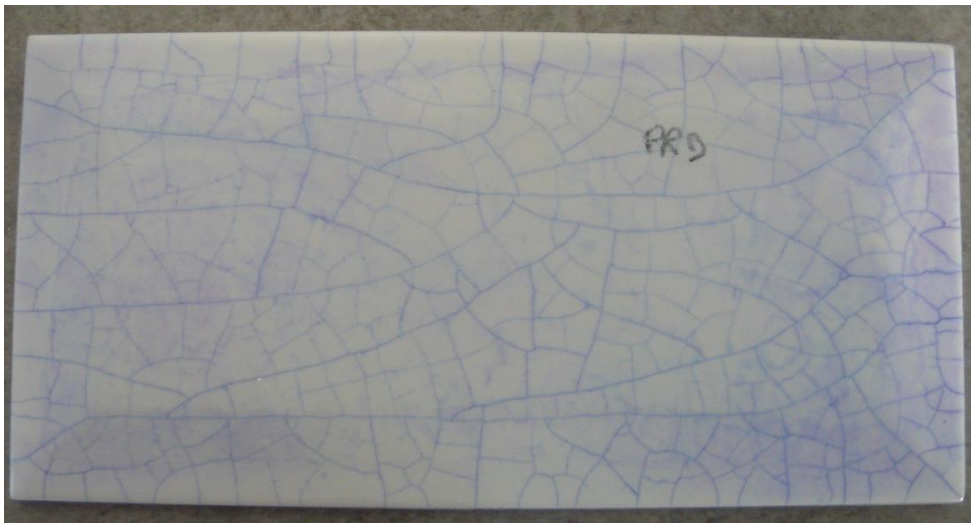


Figura 9 – Fendilhamento.

Empeno

As causas de aparecimento de empenos estão ligadas às que provocam fendilhamento. A falta de acordo dilatométrico entre vidro e suporte pode, em casos mais drásticos, dar origem a empenos côncavos ou convexos, dependendo das diferenças entre os CDT de ambas as partes (Figura 10). É um problema muito comum no caso de suportes pouco espessos.

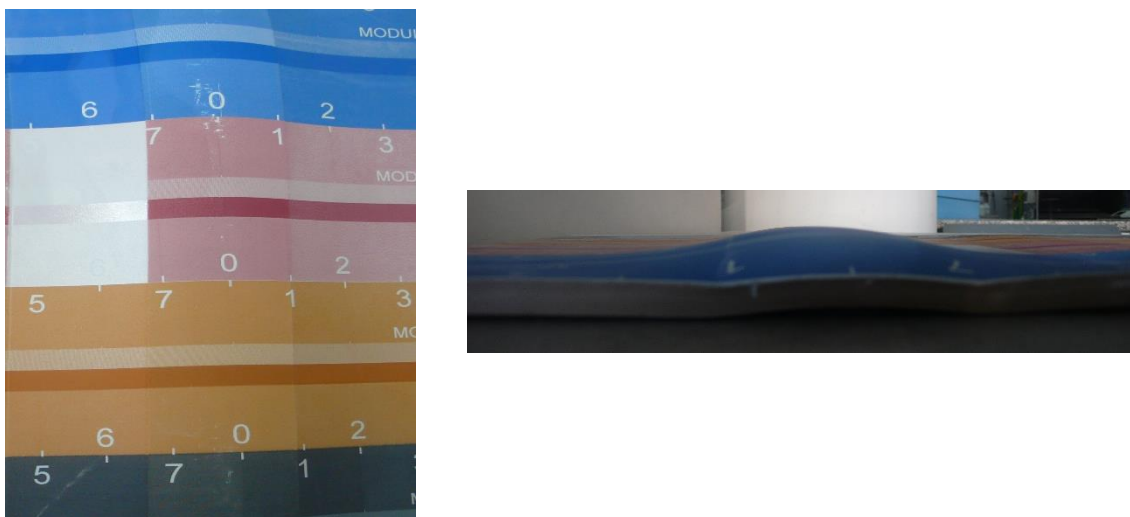


Figura 10 – Empeno de uma peça.

1.6 Reaproveitamento

Após produção dos vidrados, e respetiva moagem, verificam-se por vezes defeitos e problemas que não se despistaram no controlo de matérias-primas. Os casos mais comuns são erros em produção, como moagem excessiva, que dá origem a picados, ou problemas relacionados com alguma das matérias-primas. No caso de os vidros não poderem ser recuperados de outra forma, procede-se à sua secagem e atomização, que permite a sua reutilização como uma nova matéria-prima. As matérias-primas de recuperação são testadas em fórmulas de vidros pelo departamento de melhoria contínua, de forma a reduzir o seu custo e a proceder ao reaproveitamento dos resíduos.

2. Metodologia experimental de controlo

No presente trabalho foram analisados e revistos os procedimentos de controlo existentes na empresa, de forma a otimizar a resposta e eficácia dos mesmos. A importância do controlo de matérias-primas prende-se com o facto de só um controlo antecipado do material à chegada permitir prever possíveis desvios na produção e corrigi-los antes de os mesmos acontecerem. O controlo de produtos permite garantir a satisfação do cliente e a entrega do produto de acordo com o que foi aprovado, despistando algum erro que possa ter ocorrido no processo produtivo.

De seguida descrevem-se os processos de operação em laboratório que permitem fazer a caracterização de matérias-primas e produtos, dependendo da sua natureza.

2.1 Moagem

O processo de moagem em laboratório inicia-se com a pesagem da composição a moer num total de 500 g. A mistura é moída num moinho de jarro com bolas de alumina (Figura 11) com a quantidade de água prevista (geralmente cerca de 36% em base seca do material sólido). A carga de bolas de alumina no moinho deve ser de 580 g. A moagem é feita numa base rotativa (Figura 12), sendo o tempo dependente da quantidade de frita ou matérias-primas de granulometria maior (areias).



Figura 11 – Moinho de laboratório com bolas de alumina.



Figura 12 – Moinho rotativo de laboratório.

2.2 Medição de granulometria

A granulometria do vidro é um parâmetro de elevada importância no seu desempenho, podendo ser causa de defeitos ou diferenças de brilho, principalmente. Assim, deve ser medido em todas as moagens de controlo, para que possam analisar-se os resultados tendo em conta o máximo de variáveis envolvidas.

A determinação do resíduo ou fração de partículas de dimensão superior a determinado valor, pode ser feita de diversas formas. A mais comum e mais prática é a passagem de uma quantidade de sólidos conhecida por um peneiro, geralmente de 45 ou 38 μm , dependendo do vidro (Figura 13). O peneiro de 38 μm é apenas utilizado para vidros crus, ou seja, sem frita, ou para grés de loiça. Os restantes vidros devem ser passados pelo peneiro de 45 μm . Dos sólidos pesados, os que têm uma granulometria superior à da malha do peneiro, são vertidos no cone de sedimentação (Figura 13). Assim, é possível determinar a percentagem de partículas com granulometria superior a 45 ou 38 μm . Se o resíduo estiver dentro dos limites estabelecidos para o vidro em moagem, o moinho pode ser descarregado. Se estiver acima do limite deve moer-se mais tempo. No caso de estar abaixo, a pesagem e a moagem devem ser repetidas, diminuindo o tempo de moagem previamente praticado.

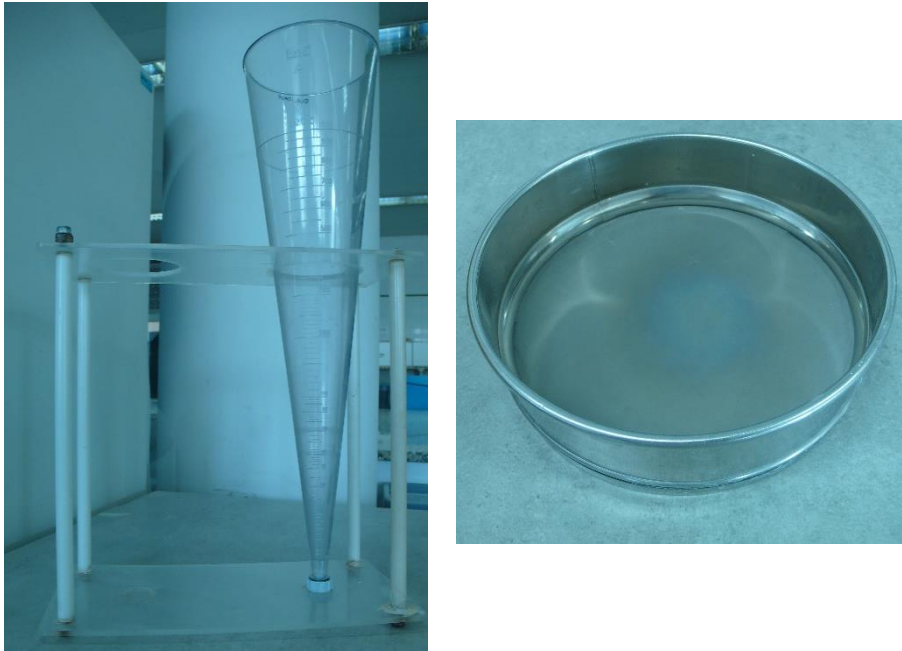


Figura 13 – Cone de sedimentação e peneiro para medição do resíduo.

É também possível analisar a granulometria usando o *Coulter LS Variable Speed Fluid Module Plus* (Figura 14). Trata-se de um aparelho que permite medir a distribuição de partículas de uma amostra em suspensão através de dispersão de luz. A análise requer a utilização de uma amostra em estado sólido ou em suspensão e tem como resposta uma curva granulométrica. Apesar de este ser um método mais rigoroso, para efeitos industriais a utilização do peneiro torna-se mais prática e, como tal, a mais utilizada.



Figura 14 - Coulter LS Variable Speed Fluid Module Plus.

2.3 Descarga

Depois de medido o resíduo, a descarga em laboratório faz-se usando um peneiro mais grosseiro do que o usado em produção. O moinho de laboratório é descarregado pelo peneiro para dentro de um recipiente limpo. O objetivo da utilização do peneiro em descarga é a separação de pedaços de frita que não tenham sido moídos ou outro tipo de resíduos provenientes de alguma matéria-prima menos pura.

2.4 Densidade

Um vidrado consiste numa suspensão de sólidos em água. Desta forma, a sua densidade é diretamente proporcional à sua percentagem de sólidos e condiciona a viscosidade. O objetivo é fazer a comparação entre a amostra em controlo e um padrão.

A densidade é medida fazendo uso de um picnómetro (Figura 15). Trata-se de um recipiente metálico com tampa, que tem a capacidade volumétrica de 100 mL e 200 g de massa. O picnómetro deve ser completamente cheio com o vidrado e pesado. A densidade do vidrado, em g/cm^3 , calcula-se por subtração da massa do picnómetro vazio à massa do mesmo contendo o vidrado.



Figura 15 – Picnómetro.

2.5 Viscosidade

A viscosidade é, em geral, medida com uma Taça Ford 5mm (Figura 16) e com o auxílio de um cronómetro. A taça é cheia com a suspensão de vidro, tapando o orifício no fundo do mesmo e cronometrando o tempo desde o instante em que se destapa o orifício até ao instante em que todo o vidro abandona a taça, por ação da gravidade. A fluidez da suspensão é avaliada de acordo com o tempo obtido.



Figura 16 – Viscosímetro do tipo Taça Ford.

Para vidros com viscosidades muito baixas usa-se um viscosímetro de torsão, *Gallenkamp*, que faz a medição da viscosidade em graus (Figura 17). O recipiente é cheio com a suspensão de vidro onde se mergulha o cilindro metálico. O disco graduado é rodado 360° no sentido horário e solta-se. O valor da viscosidade, em graus, corresponde ao valor do ponteiro no instante em que o disco inverte o seu sentido de rotação.



Figura 17 – Viscosímetro do tipo Gallenkamp.

2.6 Balança de Secagem

A balança de secagem, *Mettler Toledo HB43-S Halogen*, é um instrumento que faz a secagem de uma amostra com a finalidade de obter a percentagem de água nela presente. É colocado na balança um prato de alumínio previamente seco na estufa, e tarado. Coloca-se a amostra no prato e espalha-se por toda a superfície do prato para que a secagem seja mais rápida. A balança mede a massa inicial da amostra e regista a sua perda de massa até valor constante. O valor apresentado na balança é a percentagem de massa de amostra perdida, que corresponde à percentagem de água, em base húmida.



Figura 18 – Balança de secagem.

2.7 Cacharreta

O método de aplicação mais comum em controlo é a cacharreta, cujo objetivo é fazer comparação entre vidrados (Figura 19). Trata-se de um instrumento metálico com duas aberturas em que devem ser colocadas as duas amostras de vidro a comparar. A cacharreta é depois arrastada ao longo da peça, deixando uma camada de vidro uniforme. É muito importante que as duas amostras possuam valores semelhante de densidade e viscosidade para que a camada de vidro aplicada de cada uma seja comparável. Estando aplicada a mesma camada de vidro, é possível observar em paralelo as duas amostras para comparar cor, opacidade e brilho.



Figura 19 – Cacharreta.

2.8 Malgada

A malgada é uma aplicação cujo objetivo é detetar defeitos como pintas ou picado. É usada como complemento à cacharreta por se assemelhar mais à aplicação final do vidro e por permitir visualizar uma maior área vidrada. O vidro deve ser aplicado sobre uma peça quente bem limpa, vertendo o vidro por cima da peça para um recipiente que recolha o excedente do vidro. A peça deve ser mantida verticalmente até que toda a camada de vidro aplicada seque, para que não se formem acumulações de vidro na parte inferior da mesma. Pode observar-se o aspeto final de uma malgada na Figura 20.

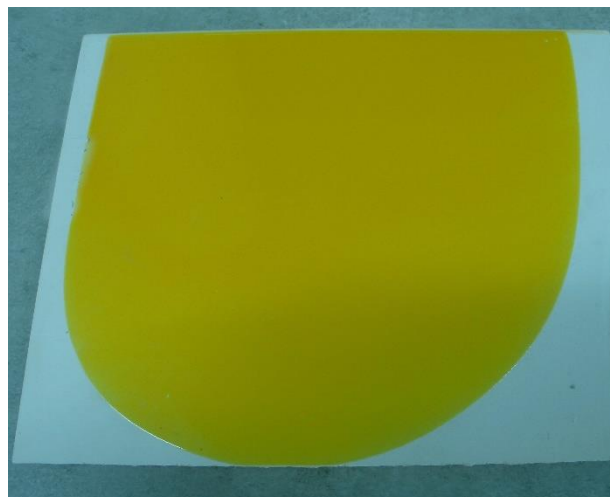


Figura 20 – Malgada de um vidro transparente.

2.9 Espalhamento e Escorrimento

O espalhamento e o escorrimento são testes que visam avaliar a fusibilidade do vidro, sendo técnicas relativamente semelhantes (Figura 21). Usa-se uma peça cozida bem quente, na qual se verte uma quantidade de vidro. Por ação do calor na peça, o vidro perde água e vai secando, até ser possível moldá-lo. Para o espalhamento pesam-se 4,5 g de vidro e molda-se numa esfera que deve ser colocada sob uma peça. Para o escorrimento usam-se peças fresadas com um orifício onde se dá o escorrimento sobre uma escala, e pesam-se 2 g de vidro que são moldadas também numa esfera, mas ligeiramente achatada. Ao cozer, a peça do escorrimento deve estar inclinada, a 45° com a horizontal. A análise é comparativa, pelo que devem sempre cozer-se espalhamentos e escorrimentos de padrão e amostra. A análise do botão de espalhamento é a medição do seu diâmetro, com uma craveira; a análise do escorrimento é a comparação do comprimento de escorrimento na peça dos botões em análise.



Figura 21 – Botões de escorrimento (à esquerda) e botões de espalhamento (à direita).

2.10 Coeficiente de Dilatação Térmica (CDT)

O controlo de coeficiente de dilatação térmica é feito com provetes cilíndricos. O procedimento inicial é semelhante ao do espalhamento e escorrimento, passando também pela secagem do vidro. Para fazer provetes, o vidro seco deve ser moldado em cilindros, garantindo que depois de cozido têm mais de 5 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro. Os provetes são colocados numa peça coberta com alumina em pó, por ser um material extremamente refratário e impedir que os provetes adiram à peça durante a cozedura (Figura 22). Deve ter-se o cuidado de deixar os provetes suficientemente espaçados para que possíveis expansões durante a cozedura não causem aglutinação. Depois de cozidos são rebarbados até possuírem exatamente 5 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro (Figura 22), com uma forma o mais próxima possível da cilíndrica. São colocados num dilatómetro *BAHR Thermo Analyse* (Figura 23), que mede a variação de comprimento sob variação de temperatura.



Figura 22 – Provetes cozidos numa camada de alumina (à esquerda), Struers LaboPol-5 para rebarbar provetes (ao centro) e comparação entre provete por rebarbar e provete rebarbado (à direita).

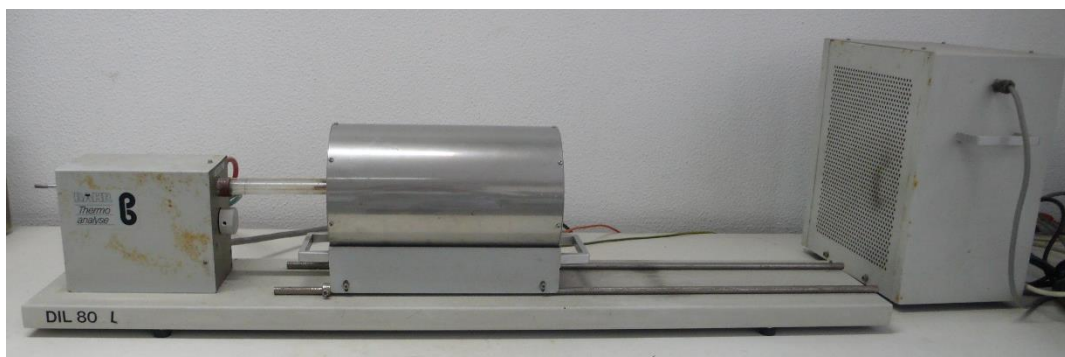


Figura 23 – Dilatómetro BAHR Thermo Analyse para medição de CDT.

2.11 Partículas Magnetizáveis

As partículas magnetizáveis estão maioritariamente presentes em algumas matérias-primas e produzem defeitos como pintas pretas. É importante que a quantidade de partículas magnetizáveis nas matérias-primas seja controlada para que se garanta que não excede os valores acordados com o fornecedor, de forma a evitar a saturação do eletroímã em produção, e conseqüentemente o aparecimento de pintas pretas no produto final.

A determinação da percentagem de partículas magnetizáveis é feita por suspensão em água de 1 kg da matéria-prima em análise, sob agitação, durante 20 minutos, em contacto com um ímã envolto num plástico. O resíduo depositado no plástico é lavado com água para um recipiente que é colocado na estufa até que seque completamente. De seguida, tara-

se o íman, passa-se pelos sólidos retidos, e volta-se a pesar, sendo esta diferença a quantidade de partículas magnetizáveis presentes (por kg) na amostra.

2.12 Colorimetria

O controlo de cor é um aspeto base no controlo de qualidade de um vidro cerâmico. Pode haver variações de cor não só em vidrados corados mas também em vidrados neutros, entenda-se neutro como um vidro sem adição de corantes. A ferramenta utilizada para medir variações de cor é o colorímetro *BYK Gardner color-guide 45/0* (Figura 24), que funciona com um sistema $L^*a^*b^*$. A medição é feita no padrão e na amostra da mesma cacharreta, para garantir igualdade de camada, e devem fazer-se várias medições para obter um resultado médio mais confiável. O colorímetro dá como resposta os valores de L , a e b de cada uma das medições e de ΔL , Δa , Δb e ΔE de cada comparação. Os resultados são apresentados segundo um sistema de eixos (L , a , b), que permite quantificar as diferenças entre padrão e amostra, relativamente a luminosidade e cor. O eixo L corresponde à luminosidade assumindo valores de preto a branco, a de vermelho a verde e b de amarelo a azul. Idealmente, sendo o padrão igual à amostra em controlo, o resultado das diferenças entre cada um dos parâmetros será nula. É depois possível quantificar a diferença a nível global (E) entre as duas cores (Equação 1). Considera-se aceitável uma diferença (ΔE) menor que 1.



Figura 24 – Colorímetro BYK Gardner color-guide 45/0.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{\frac{1}{2}}$$

1

2.13 Serigrafia

A serigrafia é por vezes utilizada em controlo de qualidade de granilhas ou vidros atomizados. O procedimento varia de acordo com o produto a controlar. Um quadro serigráfico é um painel composto por fios, com abertura no local em que se pretende que haja passagem do produto a serigrafar. A abertura da malha dos quadros depende da camada que se pretende aplicar. A peça é colocada por baixo do quadro e a altura do mesmo é regulada até cerca de 5 mm acima da peça. De seguida deita-se o que se pretende serigrafar por cima do quadro, na parte inferior e enchem-se os poros da malha, usando a *raclette* no sentido ascendente, e com o quadro afastado da peça. De seguida, desce-se o quadro e volta-se a passar no sentido descendente rapidamente.

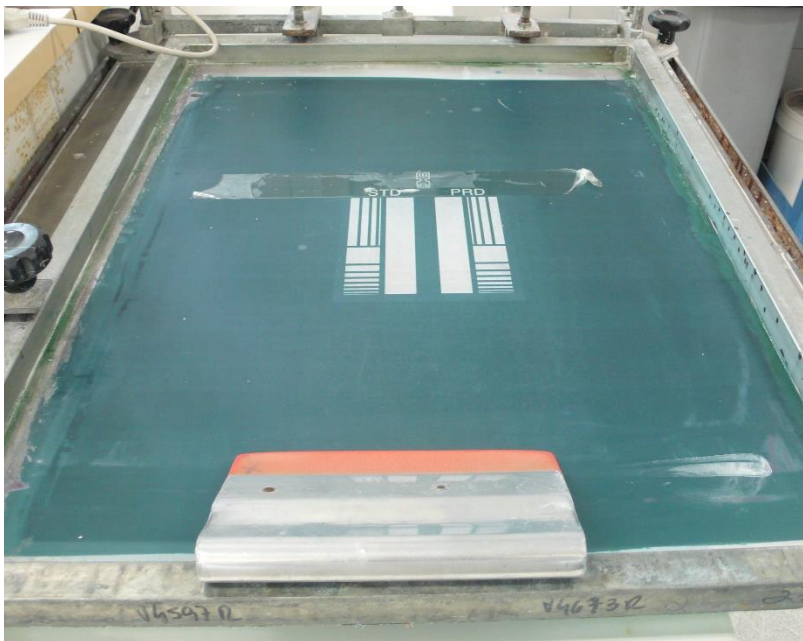


Figura 25 – Quadro serigráfico e raclette.

2.14 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Para análise de defeitos em peças foi usada microscopia eletrónica de varrimento (SEM). O princípio de funcionamento baseia-se na emissão de um feixe de eletrões na direção da amostra e na deteção dos eletrões refletidos pela amostra, que são representativos da morfologia da mesma [17]. O aparelho usado foi *Hitachi SU-70*, com intensidade do feixe de 15,0 kV.

2.15 Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDS)

Espectroscopia de raios X de energia dispersiva é uma técnica que está normalmente associada ao microscópio eletrônico de varrimento (SEM) e que tem como objetivo fazer uma determinação da composição num local específico da amostra, por análise dos raios X emitidos pela amostra quando bombardeada por elétrons [18]. O EDS utilizado (*Bruker Quantax 400 Detector*) está acoplado ao SEM.

2.16 Fluorescência de raios X (FRX)

Para análise de composição usou-se também fluorescência de raios X, técnica na qual são analisadas as radiações emitidas pelos elementos químicos, quando são bombardeadas com raios X. As análises foram feitas num espetómetro de raios X *Axios*.

2.17 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X permite analisar a fase cristalina de uma amostra, ao fazer incidir na mesma um feixe de raios X, recolhendo informação sobre o feixe que sofre difração. É assim possível analisar o carácter cristalino ou amorfo da amostra em estudo. O difratómetro de raios X usado foi *Rigaku Radiation Shield Bruker*.

As últimas quatro análises descritas (SEM, EDS, FRX e DRX) não são usadas de forma rotineira, ao contrário das restantes. Estas últimas foram usadas no âmbito do trabalho para ajudar a detetar a causa de defeitos e desvios na produção.

3. Trabalho Realizado

3.1 Controlo de Matérias-primas

Humidade

É necessário garantir que a humidade das matérias-primas utilizadas não varia significativamente de lote para lote. Se isso ocorrer, a quantidade de matéria pesada variará de moagem para moagem, podendo, em última análise, alterar as características do produto final.

Para a monitorização de humidade utiliza-se a balança de secagem. Tem maior importância em matérias-primas com maior capacidade para absorver água, como argilas e caulinos, sendo também importante medir a humidade em areias, por ser comum serem fornecidas bastante húmidas. O aparelho mede a perda de massa da amostra colocada, face à quantidade total adicionada, que deve ser depois convertida para uma razão em base seca (Equação 2).

$$H_{bs} = \frac{H_{bh}}{100 - H_{bh}} \times 100 \quad 2$$

Não estando disponível uma balança de secagem pode pesar-se uma quantidade superior da matéria-prima em questão (de 100g a 500g) e manter a mesma numa estufa ventilada durante tempo suficiente para que a água presente na mesma evapore. O processo de cálculo é semelhante, mas perde-se rigor no resultado, por este ser afetado por mais fatores externos.

O valor de humidade calculado deve estar dentro de parâmetros de aceitação acordados com o fornecedor, que são variáveis de acordo com a matéria-prima em questão. Na Tabela 2 estão alguns resultados obtidos para o controlo de humidade de várias matérias-primas, e respetivos valores limite estabelecidos.

Tabela 2 – Resultados de controlo de humidade em várias matérias-primas.

Matéria-prima	Humidade Limite (%)	Humidade Experimental (%)
Caulino	11,4	9,7
Areia de Sílica	5,0	4,1
Argila	20,0	12,2

Granulometria

O controlo da granulometria é especialmente importante em matérias-primas como areia, atomizados ou granilhas.

No caso das areias, o tempo de moagem do vidro em composição é, em grande parte, dependente da granulometria da matéria-prima. Assim, a variação da granulometria das matérias-primas pode causar instabilidade no tempo de moagem dos vidros, causando perdas de rentabilidade na produção. A granulometria deste tipo de matérias-primas é apenas controlada por haver variações nos tempos de moagem em laboratório. Ainda assim, essas variações não são suficientemente conclusivas para que se possa atuar sobre o tempo de moagem no moinho industrial, uma vez que estão associados fatores externos, como velocidade de rotação do moinho ou carga de bolas de alumina.

A granulometria das granilhas define as suas propriedades quando aplicadas no produto final. Uma granilha com uma granulometria superior desenvolve efeitos estéticos diferentes ou texturas distintas, como pode ser visto na Figura 26. O controlo da granulometria em granilhas pode ser feito de várias formas, dependendo da aplicação a que a mesma se destina. A granilha pode ser dispersa em vidro ou num veículo e aplicada em cacharreta, ou pode ser aplicada sobre cola aplicada com serigrafia. Em qualquer uma das aplicações referidas, é passada a amostra em controlo com um padrão aprovado pelo cliente. Na Figura 26 apresenta-se uma aplicação à cacharreta de controlo de granilha, aplicada em vidro, com diferença de granulometria. É evidente a diferença de aspeto no produto final, não sendo este recuperável depois de produzido com esta matéria-prima, o que mostra a importância do controlo da mesma antes da produção.



Figura 26 – Controlo de granilha em vidro (reprovado).

Algumas matérias-primas, como sílica e nefelina, que são usadas em grandes quantidades, são fornecidas em cisternas diretamente para o interior de silos. Nesse caso, pode ser feito um primeiro controlo com recurso ao *Coulter LS Variable Speed Fluid Module Plus*, e comparar a curva de distribuição granulométrica da amostra em controlo com os valores padronizados, e aceitar ou recusar a descarga para o silo. Posteriormente, deve ser feito o restante controlo da matéria-prima, de forma a assegurar que os restantes parâmetros se encontram dentro do que é pretendido.

Coeficiente de Dilatação Térmica

O coeficiente de dilatação térmica (CDT) é especialmente importante relativamente ao controlo de matérias-primas, quando estas são parte da composição de vidros para aplicações em isolamentos elétricos. Deve também fazer-se controlo de fritas corretoras de CDT nos vidros em que se inserem. Deve assegurar-se que o CDT se mantém constante e igual aos parâmetros padronizados em cada entrega, ou serão observados defeitos no produto final, como fendas ou empenos.

O coeficiente de dilatação térmica, ou expansão térmica, também designado como CDT ou α , pode ser definido como a dilatação, ΔD , que o material, quando sujeito a uma variação de temperatura ΔT (Equação 3). Da análise dilatométrica podem também extrair-se dados de interesse sobre o material como a temperatura de transformação e temperatura de

amolecimento. A temperatura de transformação corresponde à temperatura à qual o material perde a rigidez e a temperatura de amolecimento à temperatura à qual se começam a formar as primeiras fases líquidas.

$$\alpha = \frac{1}{D} \cdot \frac{\Delta D}{\Delta T} \quad 3$$

O controlo do CDT pode ser feito numa formulação, usando o vidro no qual é usada a matéria-prima em controlo, ou a partir da matéria-prima isolada. Quando o controlo é feito numa formulação é feita uma moagem do vidro usando matérias-primas já controladas e aprovadas, à exceção da matéria-prima a controlar. Para controlar a matéria-prima isolada faz-se uma moagem apenas com o material em questão e uma pequena quantidade de cola, para melhorar a estabilidade da suspensão.

Uma vez feitas as moagens, seca-se parcialmente o vidro, até que fique sólido suficiente para ser moldado. Os provetes obtidos devem ser cozidos de acordo com a mesma curva em que é cozido o vidro. Estes provetes são depois rebarbados até à forma cilíndrica com 5 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro. O CDT é medido no dilatómetro e comparado com um valor padrão.

Partículas Magnetizáveis

A presença de quantidades elevadas de partículas magnetizáveis é dependente da matéria-prima em questão. Ainda assim, é importante manter um controlo regular deste parâmetro para evitar saturação dos eletroímans em produção. Na Tabela 3 estão representados alguns resultados obtidos em controlo de partículas magnetizáveis para algumas matérias-primas e respetivos valores limite acordados com o fornecedor.

Tabela 3 – Resultados de controlo de partículas magnetizáveis em diferentes matérias-primas

Matéria-prima	Partículas Magnetizáveis Limite (%)	Partículas Magnetizáveis Experimental (%)
Caulino	0,99	0
Feldspato	0,15	0,1
Argila	1,3	0,3

Cor, opacidade e dureza

O controlo de cor é feito para todas as matérias-primas, pois possíveis variações de cor ou opacidade nas mesmas podem causar variações de cor significativas no produto final. Assim, seleciona-se um vidro com uma quantidade elevada da matéria-prima em controlo e fazem-se duas moagens laboratoriais, com a matéria-prima a controlar e com o padrão correspondente. Aplicam-se depois os dois vidros, com a mesma densidade e viscosidade, para que se garanta que a camada aplicada é a mesma, com uma cacharreta, aplicando o padrão em paralelo com a amostra a controlar. Diferenças de cor podem ser medidas com o colorímetro, para quantificar a diferença.

Na cacharreta controla-se também a opacidade, pelo que quando esta é feita em peças com engobe, deve ser removida uma parte deste, para que seja possível analisar os dois vidros em paralelo diretamente no suporte, local onde são mais evidentes possíveis variações de opacidade. Na Figura 27 pode observar-se um exemplo de uma cacharreta de controlo de um vidro mate de grés porcelânico com diferença de opacidade. Pode-se verificar que a cor do suporte é mais perceptível do lado direito, o que mostra que o vidrado tem superior transparência.



Figura 27 – Cacharreta de controlo de vidro mate de grés porcelânico com diferença de opacidade.

O controlo da dureza é especialmente importante em matérias-primas como a alumina, cuja função é endurecer o produto final. Se a dureza da alumina fornecida tiver variações, haverá certamente variações de dureza no produto final.

Para o controlo de matérias-primas seleccionaram-se formulações de produção, de acordo com a matéria-prima a controlar, obedecendo aos critérios seguintes. Optou-se por usar uma fórmula em que a matéria-prima em controlo era usada numa quantidade significativa, o que exclui à partida grande parte dos vidros transparentes e opacos, por terem maior quantidade de frita e, conseqüentemente, menor quantidade de matérias-primas cruas. De entre as fórmulas seleccionadas, deu-se preferência a vidros mates, em detrimento de engobes, uma vez que a elevada dureza dos engobes pode, por vezes, ocultar alguma diferença, ainda que as quantidades de matérias-primas sejam normalmente superiores em engobes. Por fim, foi minimizada a quantidade de componentes na fórmula, para diminuir o tempo de resposta de controlo. Seleccionaram-se, seguindo os passos descritos, as fórmulas que seriam mais indicadas para controlar cada matéria-prima.

Fusibilidade

O controlo da fusibilidade pode ser feito com recurso aos botões de espalhamento e escorrimento anteriormente referidos. O aumento do diâmetro do botão de espalhamento ou do comprimento do botão de escorrimento mostra o aumento da fusibilidade do vidro e vice versa. A título de exemplo, um aumento de fusibilidade numa matéria-prima causa um aumento de fusibilidade no vidro que a contém, o que poderá causar diferenças de brilho ou picados. O controlo é feito em paralelo com o padrão e a análise é apenas comparativa.

3.2 Controlo de Fritas

A facilidade de um vidro desenvolver determinada cor é altamente dependente da sua composição. No desenvolvimento de uma base deve ter-se em conta o trabalho final que se pretende desenvolver com a mesma. A maioria dos vidros produzidos são vendidos a neutro e posteriormente corados. A composição da base deve ser favorável ao desenvolvimento das cores pretendidas. Para além disso, a decoração de peças é muitas vezes feita em impressão digital. A rentabilidade nesta forma de aplicação é também bastante afetada pela composição da base. Certos vidros, por terem composições mais ricas em alguns componentes, não

permitem desenvolver certas cores de forma tão rentável. Uma vez que as fritas são misturas de matérias-primas, são estas as mais propícias a originar variações de rentabilidade no desenvolvimento de cor ao longo da produção, o que deve ser tido em conta no processo de controlo das mesmas. Na Figura 28 pode ver-se uma peça com três vidrados diferentes (A, B e C), aplicados à cacharreta, sobre a qual foram impressas barras de cor por processo digital. Entre os três vidrados foram apenas substituídas fritas nas suas composições. Pode observar-se uma diferença na rentabilidade do azul, sendo a frita A mais rentável. Quanto aos rosas pode observar-se que a frita A tem uma rentabilidade de cor para o rosa praticamente nula, o que pode sugerir que se trate de uma frita rica em zinco. No laranja pode observar-se uma rentabilidade maior em A do que em B e C e no preto pode ver-se uma tonalidade mais azulada para A e mais acastanhada para B e C.

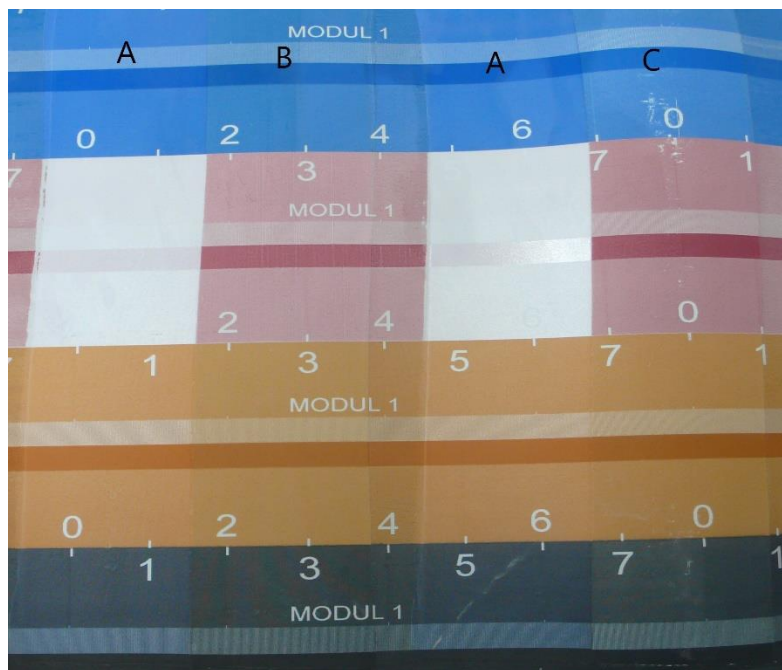


Figura 28 - Alteração de fritas em vidrados para análise de rentabilidade de cor.

O controlo de fritas tem algumas semelhanças com o das restantes matérias-primas. A formulação usada para o controlo de cada uma das fritas foi estudada tendo em conta uma série de fatores. A fração de frita na fórmula deve ser suficientemente elevada para que possíveis diferenças sejam evidentes. O número de componentes na fórmula deve ser o mais reduzido possível, para que seja possível reduzir o tempo de resposta do controlo. A formulação e condições de aplicação devem ser ajustadas de forma a que não se observem defeitos de aplicação, ou outro tipo de anomalias que não sejam causadas pelo material em

controle. Neste procedimento não se incluem fritas corretoras de CDT, que são controladas em formulação num vidro que tenha sido desenvolvido com as mesmas.

A curva de cozedura usada para o controle de cada frita deve ser ajustada às aplicações a que se destina. A título de exemplo, uma frita mate de revestimento, quando cozida numa curva de pavimento poderá não desenvolver aspeto mate, uma vez que as temperaturas de cozedura mais elevadas farão com que uma maior quantidade do material sofra fusão.

Usando a frita em controle e o padrão, fazem-se moagens com a composição estabelecida para a frita em questão, até obter um resíduo de 1,5 a 3% para fritas mates, 3 a 5% para fritas opacas e transparentes e 0,5 a 1,5% para fritas de engobes. É importante que o resíduo de ambas as moagens (padrão e amostra) esteja próximo, uma vez que a granulometria do vidro terá impacto no seu aspeto e textura. Valores baixos de resíduo podem ainda dar origem a picados que não são provenientes da natureza da frita, mas sim da granulometria do vidro. Os valores de densidade e viscosidade devem também coincidir, para que não se observem diferenças na camada aplicada, que impedem de despistar diferenças de opacidade.

O controle deve ser feito em cacharreta, para comparação de cor, opacidade e dureza. Para o controle da rentabilidade de cor estudaram-se várias alternativas. Uma delas seria imprimir de forma digital, sobrepostas às cacharretas, barras de cor, de forma a que seja possível observar, para uma mesma amostra, o comportamento dentro e fora das barras de cor. Concluiu-se que não seria viável, por trazer algumas dificuldades logísticas. Tendo em conta a quantidade de fritas a controlar, seria necessário um uso muito regular da impressora, que nem sempre está disponível. A impressão de barras de cor tem a clara vantagem de comparar, numa área relativamente reduzida, a rentabilidade das cores principais. Outra alternativa que permitiria tirar conclusões semelhantes seria corar o padrão e as amostras em controle com uma seleção de corantes que representassem as principais cores. Ainda assim, isso implicaria a utilização de uma grande quantidade de peças. Por exclusão de partes, optou-se por analisar a rentabilidade de cada cor para todas as fritas controladas, de forma a concluir qual seria o corante mais indicado para o controle de cada uma. Nesta análise, teve-se em conta a composição química do corante e da frita em questão.

Na Figura 29 mostra-se o controle de uma frita mate rica em cálcio e zinco corada com a seleção de corantes (de 1 a 6) que foi feita para controle. A partir dos resultados

observados e da composição da frita, opta-se por controlar esta frita corada com o corante 3, pois a relação cálcio/zinco tem uma grande influência na rentabilidade do rosa e é o corante em que apresenta superior instabilidade.



Figura 29 – Controlo de frita mate corada.

Para além das cacharretas, devem aplicar-se malgadas das amostras em controlo, para analisar defeitos como picados e pintas, que só são visíveis em superfícies maiores do que a superfície ocupada pela cacharreta.

3.3 Controlo de Corantes

O controlo de cor, no caso dos corantes, faz-se normalmente usando um vidro transparente, que é corado com o padrão e amostra em controlo. A quantidade de corante utilizada depende da sua cor. Os vidros são aplicados em paralelo, em cacharreta, e em malgadas, para que se possam analisar eventuais picados, causados por impurezas presentes nas amostras em controlo.

Na cacharreta deve ser analisada a diferença de cor (tonalidade e intensidade), tanto visualmente como por colorimetria. Por vezes, uma variação de tonalidade que é detetável visualmente, pode ter um valor de ΔE aceitável, segundo o limite máximo de 1, estabelecido anteriormente. Nas malgadas deve verificar-se que não há um picado mais significativo na amostra em controlo relativamente ao padrão. Um problema de picado num único corante pode dar origem à completa inutilização de um vidro, quando corado com o mesmo, pelo

que a análise do picado deve ser muito rigorosa. Na Figura 30 pode ser observada uma peça de controlo de corante com diferença de intensidade de cor.



Figura 30 – Controlo de corante com diferença de cor em vidro transparente de revestimento..

3.4 Controlo de Aditivos

Os aditivos reguladores de reologia, desfloculante e sal, são fornecidos no estado sólido, para inserir no vidrado no início de moagem, e em estado líquido, para utilizar após a moagem. O controlo destes aditivos em estado sólido é feito de forma semelhante ao controlo de uma matéria-prima. São feitas duas moagens variando o aditivo em questão, acertam-se as densidades das duas para o mesmo valor e verificam-se os valores de viscosidade. Espera-se que as condições não se alterem entre as duas moagens. Para aditivos em estado líquido, usa-se um vidro de produção, pesa-se a mesma quantidade para dois recipientes e adiciona-se em cada um deles uma mesma quantidade do aditivo em questão e do respetivo padrão, agitando bem. A variação no valor de viscosidade de cada uma das amostras deve ser a mesma.

O controlo do conservante difere do controlo dos restantes aditivos, por ter uma finalidade diferente. Uma vez que a função do conservante é retardar a degradação da cola presente no vidro, o controlo do conservante tem uma duração superior à dos restantes aditivos. No caso do conservante, fazem-se moagens de um vidrado usando o padrão e a amostra do conservante a controlar. Uma vez feitas as moagens e acertadas as densidades, é necessário medir as viscosidades de cada um dos vidrados em estudo. De seguida, reservam-se as amostras em teste num local quente, tendo o cuidado de ir adicionando água para que não percam toda a água. O objetivo de manter as amostras nestas condições é a aceleração

do processo de degradação, para que seja possível ter resultados conclusivos mais rapidamente. É importante que a amostra e o padrão sejam mantidas em condições semelhantes para que seja razoável fazer comparação entre as mesmas. De semana a semana é necessário registrar a viscosidade de cada uma das amostras, com igual densidade, e fazer uma cacharreta de cada uma das mesmas, riscando o vidro com um x-ato enquanto este ainda se encontra húmido. Depois de cozida a peça, se alguma das amostras tiver perdido cola, o vidro terá dificuldade em fechar onde o corte foi feito, e o corte abrirá, por falta de adesão do vidro à peça.

3.5 Controlo de Produtos

Os produtos expedidos não são apenas vidros moídos. Os vidros podem ser vendidos em composto, que consiste apenas na mistura dos sólidos antes da moagem, sendo depois moídos pelo cliente. Para além disso, são expedidos corantes, puros ou em *kit*, que consiste numa mistura de corantes. São também vendidas granilhas, tanto puras como em mistura, a seco, ou em suspensão num veículo, tintas serigráficas e esmaltes.

O controlo de cada produto difere de acordo com a sua natureza, as suas principais propriedades e a sua propensão para alguns defeitos. Evidentemente, varia também com os padrões de exigência do cliente a que se destina.

Vidros em composto

O controlo de vidros em composto é feito antes da sua produção, e funciona como uma confirmação do controlo de matérias-primas. São seleccionadas as matérias-primas a usar na composição do vidro e são tiradas amostras de cada uma delas, registando os respetivos lotes. As matérias-primas em questão são reservadas para a produção do vidro em controlo, nas quantidades necessárias. Usando as amostras retiradas é feita uma moagem em laboratório do vidro em questão, que é comparada em cacharreta com o padrão aprovado pelo cliente. No caso de se tratar de um vidro opaco ou transparente são aplicadas também malgadas para detetar possíveis picados ou pintas. As peças de controlo devem ser do cliente e cozidas de acordo com o ciclo industrial. Uma vez aprovado o vidro, são pesadas as matérias-primas dos lotes aprovados e o vidro é produzido. Se forem detetadas diferenças relativamente ao padrão é necessário que se detete qual das matérias-primas está a dar origem

ao problema e esse lote deve ser substituído por outro, devendo ser repetido o controlo em laboratório.

Vidros moídos

A produção de vidros moídos começa pela produção do vidro em composto, mas o processo de controlo não é o mesmo. O vidro é produzido sem que seja feito o controlo das matérias-primas usadas, como visto para os vidros vendidos em composto. O controlo de vidros moídos é feito após moagem dos mesmos.

Após a moagem do vidro até ao valor de resíduo que se pretende, este é descarregado, peneirado e é retirada uma amostra para controlo. Em alguns vidros, a amostra pode ser tirada antes de este ser peneirado, por serem vidros menos suscetíveis a contaminações ou vidros em que estas sejam menos visíveis, como mates e engobes e acabamentos transparentes, vulgarmente designados por discos. Em primeiro lugar, verificam-se as condições de densidade e viscosidade, para garantir que estão dentro dos valores acordados com o cliente.

É armazenado em laboratório um padrão de cada um dos vidros vendidos, devidamente fechado, para que não perca água. Esse padrão deve ser agitado, para que se garanta que a suspensão está homogénea, uma vez que estes padrões podem ser mantidos inutilizados durante grandes períodos de tempo, durante os quais podem sedimentar, por degradação da cola.

A amostra em controlo deve ser colocada à mesma densidade e viscosidade que o padrão, por adição de água ou de aditivos controladores de reologia, já indicados anteriormente. É então feito o controlo da amostra em paralelo com o padrão. Quando o padrão está já bastante degradado, controla-se também a amostra em paralelo com uma última entrega aprovada do mesmo vidro. O controlo com a última entrega faz-se porque, quando o padrão está já bastante degradado torna-se difícil garantir que a camada de vidro de padrão e amostra seja semelhante, o que impossibilita a comparação das duas.

O tipo de aplicação no controlo depende da natureza do vidro e da exigência do cliente. Em vidros de pavimento e revestimento deve ser feita a cacharreta comparativa entre o padrão, ou a última entrega, e a amostra. Se o vidro for aplicado sobre engobe, a peça de controlo deve ter engobe aplicado, e é removida uma parte do mesmo para facilitar a deteção de diferenças de opacidade. A peça onde se faz o controlo deve ser fornecida pelo cliente a

que se destina o produto e deve ser cozida no forno do cliente, de acordo com o ciclo industrial praticado. No caso de se tratar do controlo de um engobe a peça não deverá ter engobe aplicado e deve ser passada uma cacharreta de um vidro transparente fazendo 90° com a cacharreta do engobe, pois possíveis diferenças podem ser acentuadas pela mesma. Para o controlo de discos, no caso de serem neutros, deve passar-se uma base (mate ou opaca), escura e sobre esta o controlo do disco. No caso de um disco corado, o procedimento é o mesmo, mas deve ser utilizada uma base neutra.

Para vidros opacos, transparentes e alguns mates, para além do controlo em cacharreta deve ser feito um controlo em malgada, para detetar a presença de picados ou pintas, provocados por alguma possível contaminação. Pode também ser necessário fazer aplicação de algumas peças completas em linha, à campânula, em substituição das malgadas (Figura 31). Esta aplicação em linha faz-se por vezes com o vidro corado, para acentuar possíveis defeitos.



Figura 31 -Campânula para vidragem em linha.

Em vidros de faiança ou loiça de grés a aplicação é feita em malgada do padrão em paralelo com a amostra, também em peças fornecidas pelo cliente. Por vezes fazem-se cacharretas em peças de bicozedura, no caso de faiança, ou de grés porcelânico no caso de grés de loiça, por ser mais fácil detetar diferenças em paralelo, na cacharreta. Ainda que neste caso as peças não sejam do cliente a que se destina o produto, devem ser cozidas de acordo com o ciclo industrial praticado.

Depois de cozidas as peças analisam-se diferenças de cor e de opacidade, e procedem-se aos acertos necessários, com corantes ou silicato de zircónio. O acerto é simulado usando o vidro de produção e adicionando quantidades conhecidas de corante ou silicato de zircónio relativamente a uma quantidade de vidro seco. Cada hipótese de acerto é passada em paralelo com o padrão e, uma vez aprovada uma das hipóteses, são feitos os cálculos para acertar cada uma das tinas, tendo em conta o peso de vidro húmido que cada uma contém e a sua densidade. Depois do acerto realizado volta a controlar-se uma amostra de cada uma das tinas com o padrão e com as restantes amostras. Na Figura 32 pode ver-se o exemplo de um vidrado mate de grés porcelânico com diferença de tonalidade.



Figura 32 – Controlo de vidro mate de grés porcelânico com diferença de tom.

Se forem detetadas pintas ou picados o vidro volta a ser peneirado e passado aos eletroímans, voltando depois a ser controlado.

Kits de corantes

Na produção dos *kits* de corantes, depois de feita a homogeneização da mistura, é retirada uma amostra, que é usada para controlo. Neste caso os padrões são armazenados na forma sólida e, usando o vidro ao qual se destina o *kit*, pesa-se a quantidade definida no desenvolvimento do produto para cada um dos vidros, padrão e amostra. Para pavimento e revestimento faz-se aplicação com cacharreta enquanto para *tableware* se usa malgada. Na

eventualidade de ser necessário proceder a acertos, estes são feitos a partir da amostra retirada na produção. Por vezes, antes de realizar o acerto no material produzido, retira-se uma outra amostra, para despistar a possibilidade de a mistura estar mal homogeneizada.

Granilhas

É necessário controlar as granilhas vendidas a seco, quando se trata de uma mistura de várias. Tal como nos *kits* de corantes, as diferentes granilhas são pesadas nas quantidades definidas no desenvolvimento do produto, a mistura é homogeneizada em diósnas e é retirada uma amostra para controlo. Usando uma peça do cliente, previamente aquecida, é passada uma galga da base correspondente à granilha e, usando um painel serigráfico de 27 fios, aplica-se cola na peça, de forma a que esta fique tanto sobre o vidro aplicado como diretamente sobre o suporte (ou engobe). De seguida, e sem que a cola seque, espalha-se o padrão e a amostra em controlo em paralelo por cima da cola, retirando depois o excesso. Depois de cozido, deve verificar-se em ambas a mesma fusibilidade e a mesma granulometria, tanto na base como diretamente no suporte. Na Figura 33 está representado um controlo de uma granilha de grés porcelânico vendida a seco, e aplicada sobre uma serigrafia de cola.

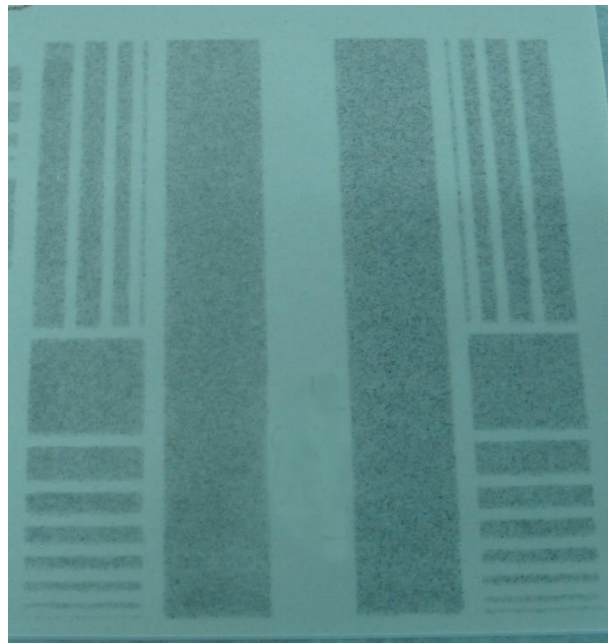


Figura 33 – Controlo de granilha de grés porcelânico em serigrafia de cola.

Granilhas em suspensão

As granilhas podem ser vendidas a seco ou suspensas num veículo, geralmente um óleo que, idealmente, as mantém em suspensão. Em produção são preparadas por pesagem do óleo e da granilha e posterior agitação. É retirada uma amostra e passada em paralelo com o padrão, tendo o cuidado de assegurar que não há granilha sedimentada em nenhum dos dois. O controlo é feito em cacharreta, que deve ser aplicada sobre uma base escura e diretamente sobre o suporte ou engobe (Figura 34). Depois de cozida, deve verificar-se a mesma quantidade de granilha em ambas, a mesma fusibilidade e a mesma granulometria.

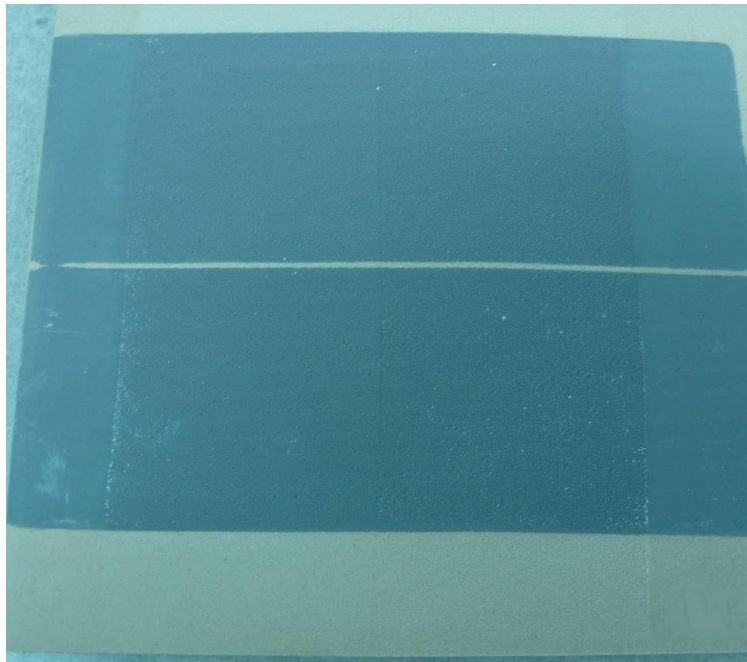


Figura 34 – Controlo de granilha de grés porcelânico suspensa em veículo.

Tintas serigráficas

As tintas serigráficas são preparadas da mesma forma que as granilhas e *kits* de corantes, em termos de produção, mas o controlo é feito de forma diferente. É necessário aplicar uma base na peça, de forma semelhante. A tinta é dispersa num veículo e serigrafada totalmente por cima da base, ao contrário dos casos anteriores. O quadro sobre o qual é serigrafada depende da tinta em questão. No caso de se tratar de uma tinta neutra deve passar-se numa tela de 32 fios e no caso de ser corada de 68 fios. Deve ter-se o cuidado de manter a distância certa entre a tela e a peça para que a quantidade de tinta descarregada seja a

indicada. Na Figura 35 visualiza-se o controlo de uma tinta serigráfica corada para aplicação em peças de revestimento.

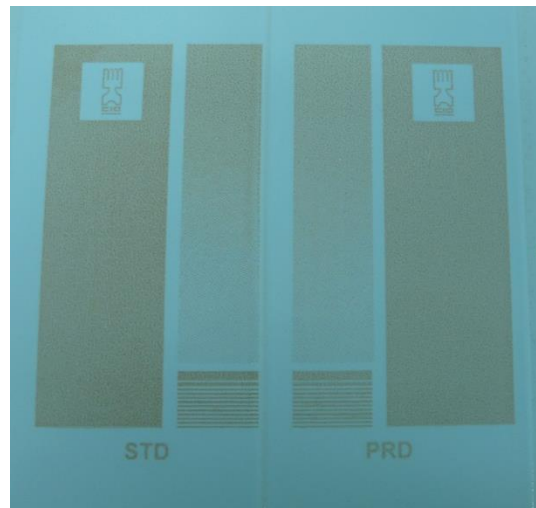


Figura 35 – Controlo de tinta serigráfica corada para aplicação em revestimento.

3.6 Análise de problemas técnicos

Apesar de haver controlo das matérias-primas, pode não ser possível prever alguns problemas, ou por desadequação do método de controlo, ou por alguma especificidade do produto em que surge o problema. O papel do departamento de controlo e qualidade é encontrar uma forma de solucionar o problema no vidro já produzido para permitir a sua utilização e determinar a sua origem, de forma a eliminar a sua ocorrência.

Pontos brilhantes em vidro mate preto de revestimento

Depois do desenvolvimento de uma série de vidros mates corados de diferentes tonalidades, foi detetado pelo cliente, em produção, um problema. O produto em que se observou o defeito é uma peça de revestimento de formato 40cm x 120cm, em que é apenas aplicado engobe e um vidro mate preto, sem qualquer tipo de acabamento. Verificou-se que, à contraluz, o vidro estava coberto de pontos brilhantes. O defeito é acentuado pelas dimensões das peças em que é aplicado o vidro, pela sua cor e pelo seu aspeto acetinado. O produto é moído no cliente, sendo vendido o vidro neutro em composto e os respetivos kits de corantes para originar os diferentes produtos.

Para a resolução do problema no cliente começou por estudar-se o comportamento de uma pequena porção do vidro. Observou-se, inicialmente, que se fosse aumentado o tempo de moagem a dimensão dos pontos diminuía significativamente. Assim, chegou-se à conclusão que seriam partículas de maiores dimensões suspensas no vidro, e este foi peneirado numa malha mais apertada (relativamente ao peneiro de descarga utilizado), 90 µm. Ao passar o vidro pelo peneiro removeu-se uma quantidade significativa de partículas de dimensão superior, e uma vez aplicado o vidro os pontos deixaram de ser visíveis. Ainda que a passagem pelo peneiro resolva o problema, não é viável em produção, uma vez que foram precisas 6 horas para peneirar 1 tonelada de vidro. Assim, é necessário identificar a causa do problema para que este seja eliminado.

Um primeiro palpite, ainda antes da resolução do problema no cliente, foi que se tratasse de um problema de desgaseificação, a originar um picado que, por diferença no relevo e na camada do vidrado, originasse um aspeto mais brilhante nessas zonas. Aplicou-se o vidro numa peça chacoçada, e o aspeto dos pontos brilhantes manteve-se, pelo que se pode, à partida, descartar a ideia do problema de desgaseificação.

Após resolução do problema no vidro moído do cliente, espalhou-se o resíduo que ficou no peneiro por cima do vidro de produção, durante a sua secagem e, depois de cozido, na zona onde foi aplicado o resíduo, observa-se uma mancha brilhante. Conclui-se, como tal, que os pontos brilhantes que se mostravam dispersos, correspondem ao resíduo retido no peneiro.

Ao observar o controlo das fritas mate, verificou-se que os pontos brilhantes estavam já presentes, apesar de não serem tão evidentes. Assim, uma vez que o controlo das fritas mates é feito apenas com frita, caulino e aditivos, conclui-se que o problema estará na frita ou no caulino. Optou-se, então, por variar o tipo de caulino usando a mesma frita. Os pontos brilhantes observados são mais evidentes em vidrados com caulinos que dão um aspeto mais acetinado ao vidrado, e menos evidentes em caulinos que dão um aspeto mais brilhante, ainda que estejam presentes na maioria dos vidrados testados. Deste teste conclui-se que não se trata de contaminação proveniente do caulino, uma vez que os caulinos testados são provenientes de diferentes fornecedores, e que todos eles apresentam o defeito, sendo as variações observadas aparentemente provocadas por diferenças de textura no vidro.

Procedeu-se à análise do defeito na peça do produto final em SEM, onde se comprovou que não se trata de um picado de desgaseificação (Figura 36). Foi também

analisada uma peça de controlo de frita em que se observava o mesmo defeito (Figura 37), e um picado (Figura 38). Por comparação das análises pode verificar-se que o aspeto dos pontos brilhantes é bastante diferente do aspeto do picado. Foi realizada também a análise em EDS da peça no interior do defeito e análise de DRX e FRX do resíduo retirado do peneiro inicialmente. Os resultados podem ser consultados no Anexo A.



Figura 36 - Análise SEM de um ponto brilhante no mate preto de revestimento.

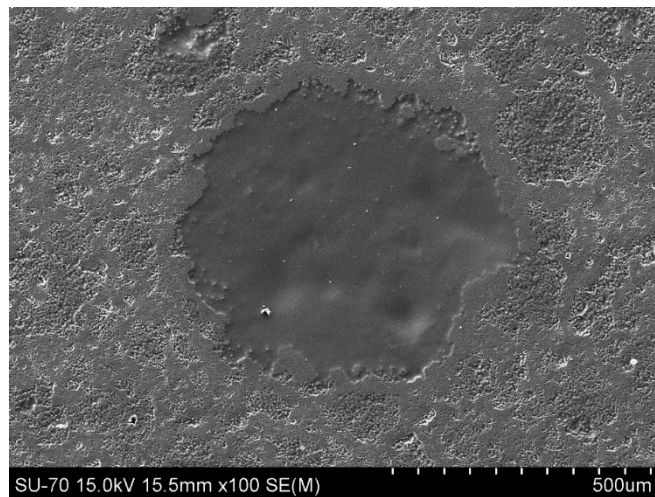


Figura 37 - Análise SEM de um ponto brilhante em controlo de frita.

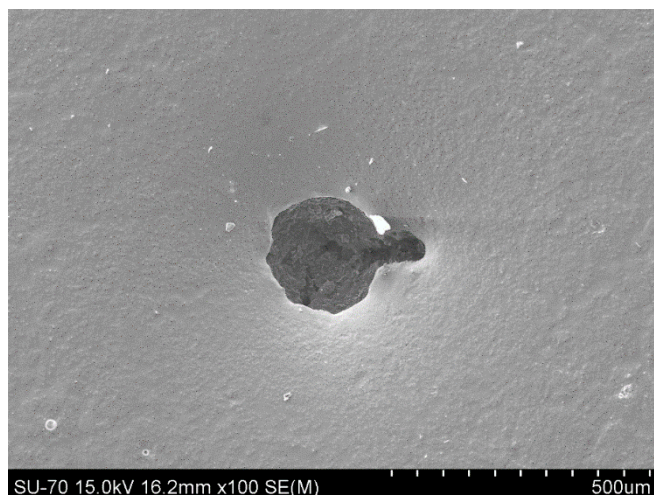


Figura 38 - Análise SEM de um picado.

A análise de DRX do resíduo retido no peneiro revela a presença de uma fase cristalina, representada pelo pico mais elevado na Figura 39. A análise da fase cristalina detetada mostra a presença de silicato de zircónio, em 100%, não explicando ainda a diferença de comportamento do vidro na zona do ponto brilhante.

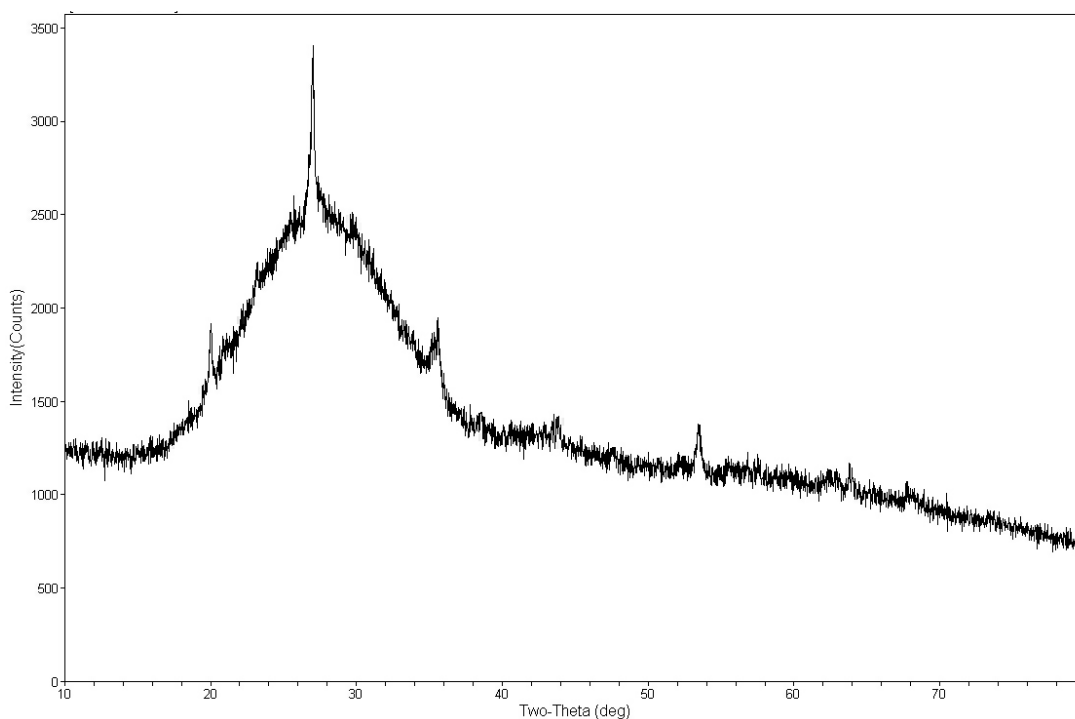


Figura 39 - Análise de DRX do resíduo retido no peneiro.

A análise de EDS pontual no defeito e no vidro que o rodeia está mostrada na Figura 40. Podem observar-se diferenças, embora na maioria dos elementos não significativas. Observam-se diferenças especialmente no bário e no zinco que praticamente

não estão presentes no defeito, mas possuem percentagens próximas dos 5% no vidrado. Conclui-se, a partir desta análise que as maiores diferenças de composição entre as duas fases consistem essencialmente num défice de bário e zinco no defeito relativamente ao vidrado.

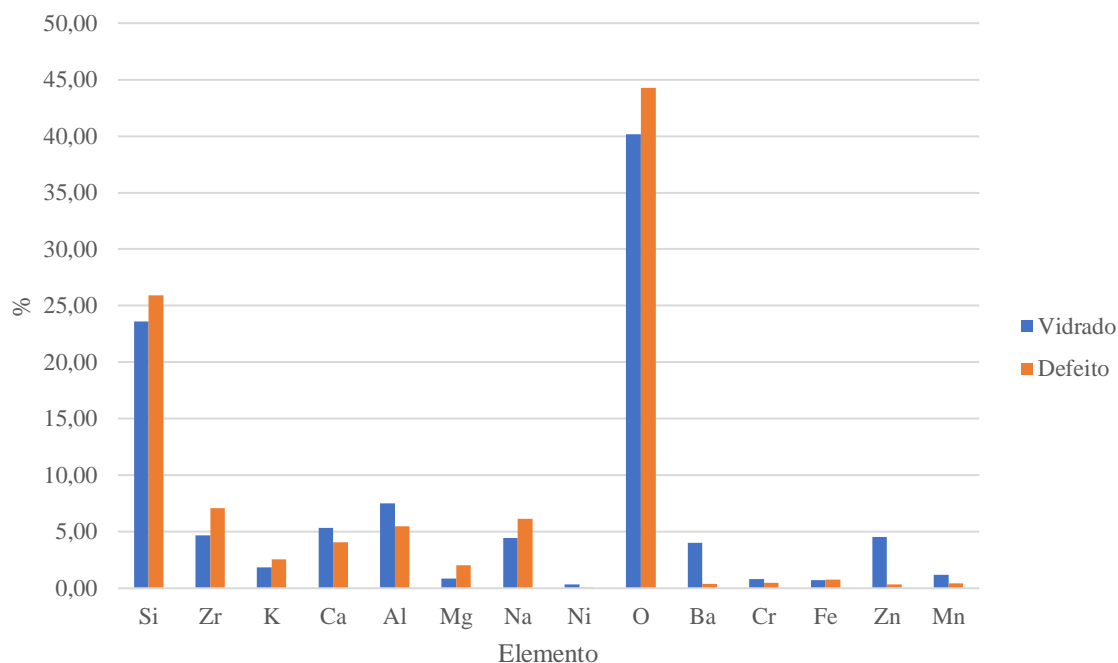


Figura 40 – Comparação entre as composições do vidrado e do defeito (analisado em EDS).

Fazem parte da composição do vidro em estudo cinco fritas, que serão designadas por: *FM1*, *FM2*, *FM3*, *FM4* e *FC5*. Como tal, fizeram-se moagens de cada uma das fritas isoladas, usando apenas caulino e aditivos. Do vidro obtido, foi retirada uma amostra e peneirado o restante. Guardou-se uma amostra do vidro peneirado e recolheu-se o resíduo do peneiro para análise de EDS (Anexo A). Cada uma das amostras foi corada de preto, antes e depois de peneirar, e foram passadas cacharretas comparativas entre cada uma delas. Secaram-se cerca de 5 g de cada amostra de vidro, antes e depois de peneirado. Foram feitas análises de EDS do vidro, antes e depois de peneirar, e do resíduo. Nas Figuras seguintes está apresentada a análise das composições obtidas para cada uma das amostras. Em todos os gráficos estão representadas as composições obtidas por análise de EDS no defeito e por FRX do resíduo do vidro de produção.

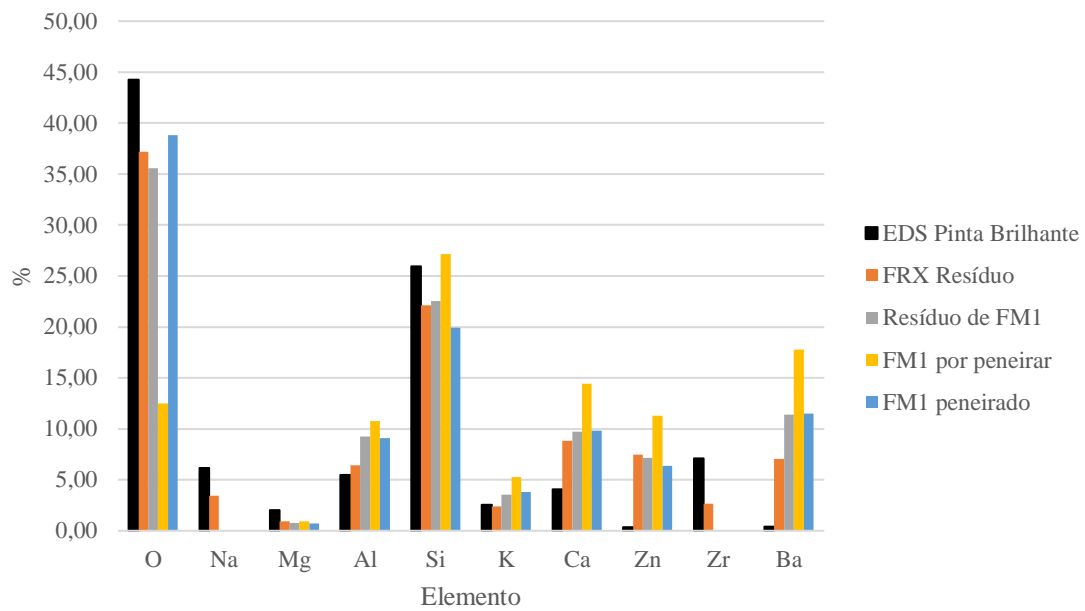


Figura 41 – Comparação entre a composição do defeito e da frita FM1.

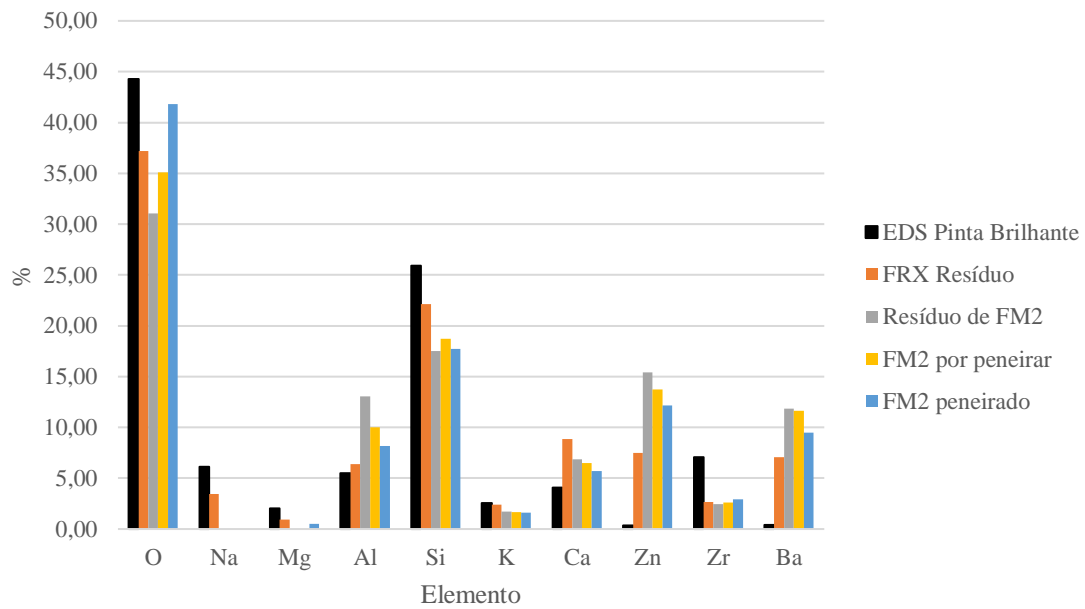


Figura 42 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FM2.

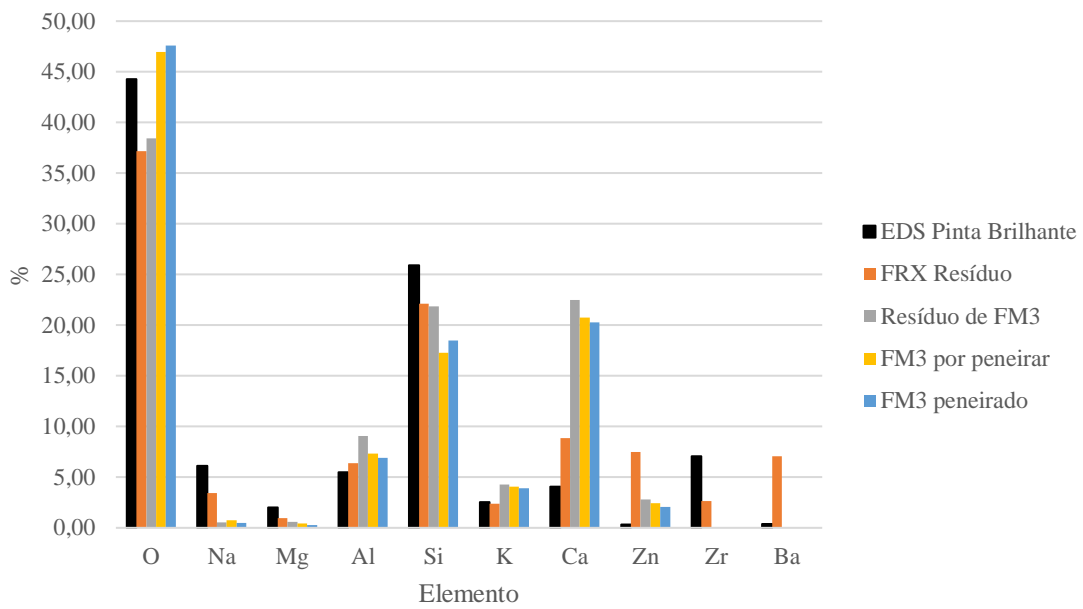


Figura 43 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FM3.

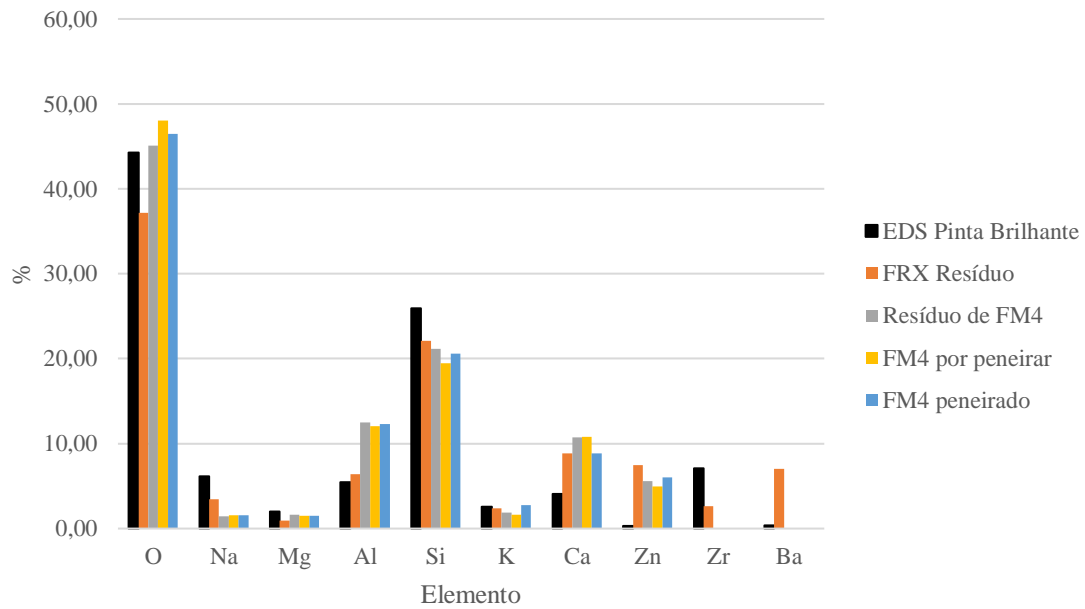


Figura 44 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FM4.

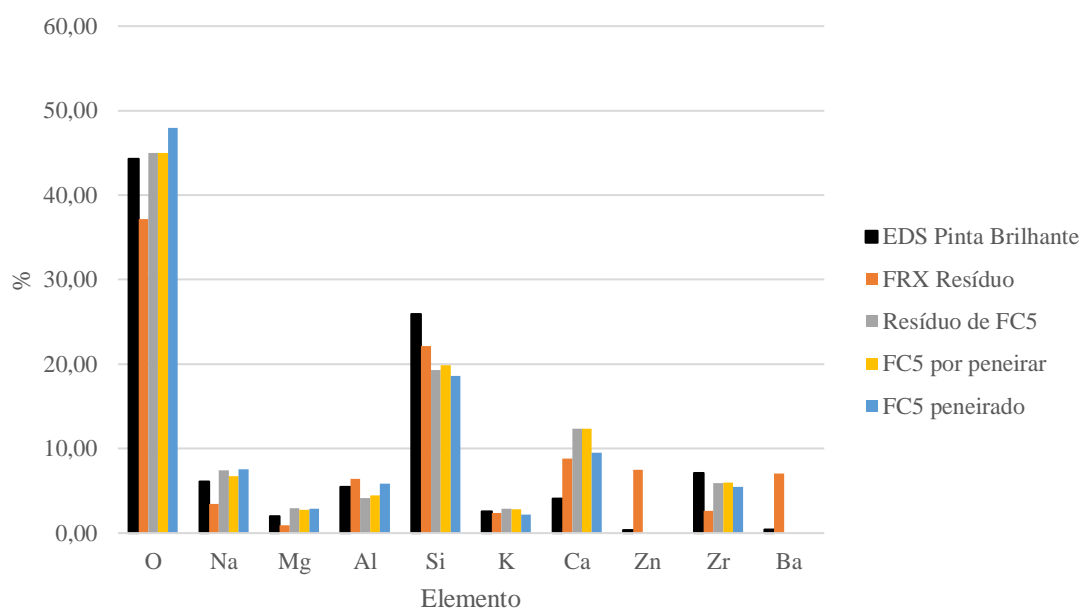


Figura 45 - Comparação entre a composição do defeito e da frita FC5.

Analisando os gráficos anteriores, pode concluir-se que o defeito não é proveniente de uma única frita. Pode observar-se, à partida, que as composições do resíduo e da frita antes e depois de peneirada são semelhantes, pelo que pode ser feita a análise comparando apenas a frita com as composições no defeito. Na Figura 41 pode verificar-se que a frita FM1, é mais rica em zinco e bário e menos rica em zircónio, relativamente à composição observada no defeito. Na Figura 42 pode ver-se um défice de sódio, magnésio e zircónio e um excesso de zinco e bário em FM2 relativamente à composição do defeito. Na Figura 43 verifica-se um excesso de cálcio e zinco e uma deficiência de sódio, zircónio e bário em FM3 relativamente ao defeito. FM4 é mais rica em alumínio e zinco e menos rica em zircónio e bário relativamente à composição do defeito (Figura 44) e FC5 é menos rica em zinco e bário (Figura 45).

Conclui-se, a partir desta análise, que o resíduo que dá origem ao defeito não é proveniente de nenhuma das fritas, podendo ser uma contaminação com outro composto ou parte da composição do vidro com uma granulometria superior. Usando as percentagens de cada frita no vidro, e a composição de cada uma delas (resíduo, por peneirar e peneirada), foi calculada uma composição do resíduo teórica, ponderando as quantidades de cada frita na fórmula. As composições teóricas obtidas estão representadas na Figura 46, e são bastante semelhantes aos resultados obtidos por FRX, ainda que os resultados obtidos por EDS no defeito não sejam coerentes com os obtidos por FRX. Constata-se, assim, que se trata de

uma porção de vidro que dá origem a um local com uma fase diferente, que apresenta um aspeto mais brilhante.

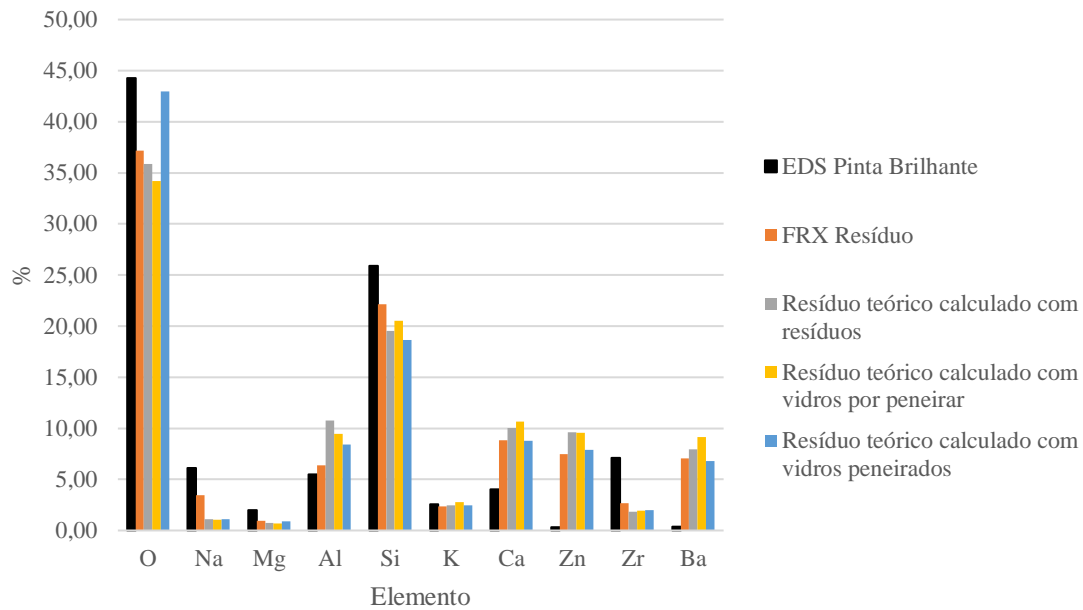


Figura 46 – Comparação entre a composição do defeito e a composição média das fritas.

Uma vez que a análise de composição de cada uma das fritas indica que não se trata de contaminação de nenhuma das fritas mas sim de uma mistura de todas as fritas presentes no vidro, fez-se uma moagem de ensaio (60 kg) em moinho industrial, para que a análise de granulometria fosse mais representativa do vidro de produção. Foram tiradas amostras durante a moagem, para que fosse possível analisar a variação de granulometria em função do resíduo. Foram tiradas amostras a 5%, 3,5%, 1,9%, 1% e 0,6% de resíduo. Foram feitas cacharretas de cada uma das amostras moídas e da amostra de produção. Nenhuma das amostras apresentava o defeito de uma forma tão significativa como a amostra de produção, mas foi possível verificar que a variação de resíduo tem um impacto significativo na textura do vidro. A diminuição do resíduo torna o vidro mais acetinado, realçando as pintas brilhantes. A análise granulométrica de cada amostra está representada na Figura 47. *PRD* representa a amostra com defeito, *R1* a amostra com resíduo de 5%, *R2* a amostra a 3,5%, *R3* a amostra a 1,9%, *R4* a amostra a 1% e *R5* a amostra a 0,6% de resíduo. A partir da análise do gráfico da Figura 47 pode verificar-se um padrão bastante claro nas amostras com menor resíduo, com uma tendência bastante semelhante. Nas amostras de superior granulometria a tendência altera-se, havendo, como seria de esperar, um desvio da curva na direção dos valores de diâmetro de partícula superiores. Ainda assim, a curva granulométrica

da amostra de produção aproxima-se das restantes, pelo que não se justifica o facto de se verificar o defeito em *PRD* e não nas restantes amostras.

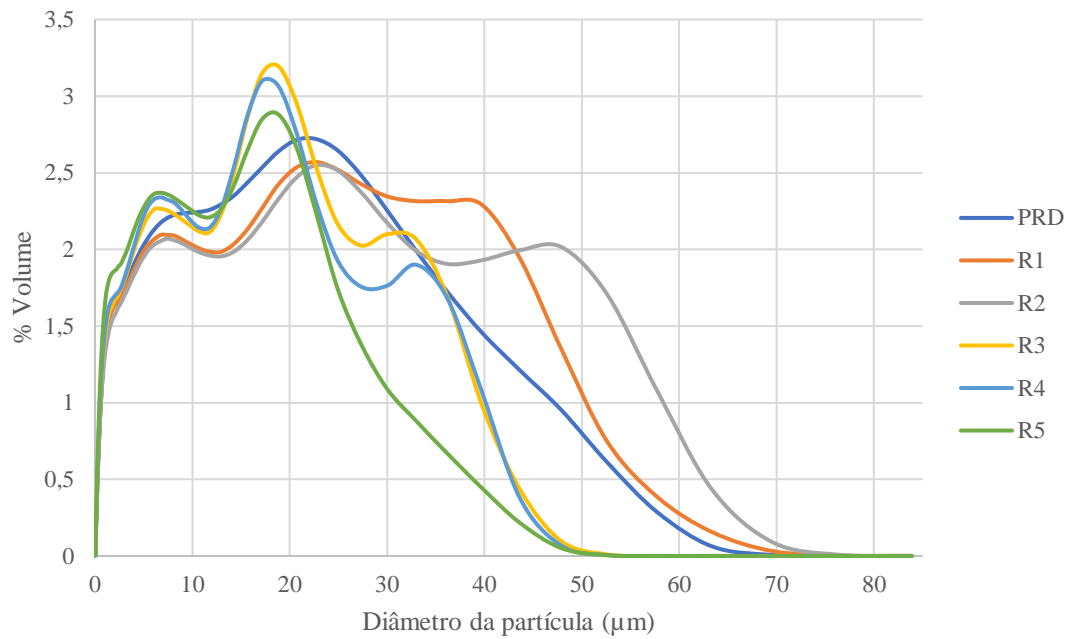


Figura 47 – Distribuição granulométrica da amostra com defeito e das amostras da moagem de ensaio.

Apesar da bateria de testes realizada, acabou por não ser possível determinar a causa do defeito observado, continuando por esclarecer a origem do mesmo. Em próximas produções, o controlo do vidro deve ser o mais cuidadoso possível, de forma a garantir que o problema não volta a ocorrer inesperadamente, e que pode ser solucionado com antecedência.

4. Conclusão

No presente trabalho foram indicados os procedimentos de controlo existentes e propostas algumas alterações, de forma a torná-los mais expeditos e robustos, evitando não conformidades nos materiais usados e produzidos.

À data de início do trabalho era apenas controlada uma fração das matérias primas e corantes. Foram assim implementados todos os procedimentos de controlo de fritas, bem como alguns métodos de controlo de corantes e matérias primas, ou retificação dos métodos já existentes. Foram ainda detetadas algumas lacunas nos procedimentos de controlo de matérias-primas, sobretudo, em métodos que não permitiam despistar algumas diferenças em matérias-primas à chegada, nomeadamente diferenças de opacidade e rentabilidade de cor. Estas diferenças não detetadas em controlo de matérias-primas acabam por dar origem a diferenças de cor em produtos acabados corados, que obrigam à sua correção, o que representa um custo e uma perda de rentabilidade em termos de processo produtivo. Espera-se, com o aumento de rigor no controlo de matérias-primas, que o volume de correções em vidros produzidos diminua significativamente.

Quanto à presença dos pontos brilhantes no mate preto de revestimento, pode concluir-se que não se trata de uma contaminação de uma das fritas em particular, mas sim de uma fração de vidro, que apesar de ter uma composição semelhante, desenvolve um aspeto mais brilhante durante a cozedura, talvez por ter uma fusibilidade superior. Apesar da bateria de ensaios realizados não foi possível esclarecer a causa do defeito, o que ilustra a complexidade do processo de controlo industrial.

O presente estágio permitiu obter um valioso enriquecimento sobre a prática de controlo produtivo numa unidade de preparação de vidrados cerâmicos.

5. Referências

- [1] D. C. Maynard, *Ceramic Glazes*, 1st ed. London: Unwin Brothers Limited, 1980.
- [2] R. A. Eppler and D. R. Eppler, *Glazes and Glazes Coating*. 2000.
- [3] J. F. M. Motta, A. Zanardo, and M. C. Junior, “As matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O perfil das Principais Industrias Cerâmicas e Seus Produtos,” *Cerâmica Ind.*, vol. 6, no. 2, pp. 28–39, 2001.
- [4] Torrecid, *Manual de Formação de Técnicos Cerâmicos*. .
- [5] E. Boraschi, L. J. V. da Cunha, and D. Vivona, “Engobes: Características e Aplicações,” *Cerâmica Industrial*, vol. 1, no. 1. pp. 31–33, 1996.
- [6] F. G. Melchiades, A. R. D. Barbosa, and A. O. Boschi, “Relação entre a Curvatura de Revestimentos Cerâmicos e as Características da Camada de Engobe,” *Cerâmica Ind.*, vol. 5, no. 2, pp. 29–33, 2000.
- [7] G. R. Santos, F. G. Melchiades, and A. O. Boschi, “Desenvolvimento de uma Metodologia para o Acompanhamento da Evolução do Amadurecimento de Engobes Durante a Queima,” *Cerâmica Ind.*, vol. 12, no. 5, pp. 22–27, 2007.
- [8] F. G. Melchiades, L. L. Silva, V. A. Silva, J. C. Romachelli, D. D. T. Vargas, and A. O. Boschi, “Sobre Engobes e Mancha D’ água,” *Cerâmica Ind.*, vol. 7, no. 4, pp. 31–39, 2002.
- [9] H. J. C. de Oliveira, *Apontamentos de Vidrados Cerâmicos*, 1st ed. Coimbra: Papelmunde, 2017.
- [10] E. Sánchez, “Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos Introdução Matérias-Primas para a Fabricação,” *Cerâmica Ind.*, vol. 2, no. 3/4, pp. 32–40, 1997.
- [11] J. L. Amorós, “Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos : Evolução e Perspectivas . Parte II .,” *Cerâmica Ind.*, vol. 6, no. 6, pp. 18–27, 2001.
- [12] R. a Eppler, “Selecionando Matérias-Primas para Esmaltes,” *Rev. Cerâmica Ind.*, vol. 7, no. v, pp. 14–18, 2002.
- [13] J. Marco *et al.*, “Rheological Behaviour of Glaze Suspensions . Influence of Frit Solubility , Ph , Water Hardness and Additives,” *Ceram. Acta*, vol. 8, pp. 33–51, 1996.
- [14] R. P. Scabbiolo, “Pigmentos para esmaltes cerâmicos,” *Bol. la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 18, no. 5, pp. 319–321, 2005.
- [15] M. Joaquim, P. M. Ribeiro, and C. Abrantes, “Moagem em Moinho de Bolas : Estudo

- de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo,” vol. 6, no. figura 1, pp. 7–11, 2001.
- [16] A. F. S. Ferreira, “Análise de defeitos em vidrados de pavimento,” Universidade de Aveiro, 2011.
- [17] H. H. Ferreira, “Importância do estudo em Microscopia Eletrónica de Varrimento de amostras incluídas em parafina para fins de diagnóstico,” Instituto Superior Técnico, 2016.
- [18] J. Goodge, “Geochemical Instrumentation and Analysis,” *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)*, 2017. .

6. Anexo A – Resultados das análises de EDS e FRX

Tabela 4 – Composição obtida para o resíduo (FRX), vidrado (EDS) e defeito (EDS).

Componente	FRX (%)	EDS Vidrado (%)	EDS Defeito (%)
O	37,19	40,19	44,28
Na	3,43	4,45	6,13
Mg	0,94	0,83	2,02
Al	6,40	7,52	5,48
Si	22,12	23,61	25,92
K	2,38	1,83	2,55
Ca	8,84	5,33	4,05
Zn	7,46	4,53	0,34
Zr	2,66	4,67	7,09
Ba	7,05	4,02	0,39
Ni	0,04	0,33	0,05
Cr	0,13	0,79	0,49
Fe	0,19	0,70	0,76
Mn	0,12	1,20	0,45

Tabela 5 – Composição obtida para a frita FM1 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).

FM1			
Componente	Por peneirar (%)	Peneirado (%)	Resíduo (%)
O	12,47	38,84	35,58
Na	0,00	0,00	0,00
Mg	0,93	0,70	0,78
Al	10,77	9,11	9,27
Si	27,13	19,91	22,55
K	5,25	3,81	3,54
Ca	14,43	9,82	9,71
Zn	11,26	6,35	7,16
Zr	0,00	0,00	0,00
Ba	17,77	11,47	11,40

Tabela 6 - Composição obtida para a frita FM2 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).

FM2			
Componente	Por peneirar (%)	Peneirado (%)	Resíduo (%)
O	35,10	41,79	31,06
Na	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,51	0,00
Al	10,01	8,16	13,03
Si	18,74	17,72	17,49
K	1,66	1,59	1,69
Ca	6,50	5,70	6,87
Zn	13,73	12,16	15,42
Zr	2,63	2,91	2,46
Ba	11,63	9,46	11,86

Tabela 7 - Composição obtida para a frita FM3 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).

FM3			
Componente	Por peneirar (%)	Peneirado (%)	Resíduo (%)
O	46,97	47,62	38,42
Na	0,74	0,47	0,53
Mg	0,42	0,27	0,60
Al	7,35	6,93	9,07
Si	17,28	18,50	21,85
K	4,06	3,90	4,26
Ca	20,72	20,27	22,48
Zn	2,46	2,05	2,79
Zr	0,00	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00

Tabela 8 - Composição obtida para a fritta FM4 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).

FM4			
Componente	Por peneirar (%)	Peneirado (%)	Resíduo (%)
O	48,04	46,45	45,09
Na	1,58	1,59	1,46
Mg	1,51	1,49	1,63
Al	12,04	12,27	12,51
Si	19,46	20,59	21,13
K	1,63	2,74	1,91
Ca	10,78	8,85	10,70
Zn	4,98	6,00	5,57
Zr	0,00	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00

Tabela 9 - Composição obtida para a fritta FC5 por peneirar, peneirada e respetivo resíduo (EDS).

FC5			
Componente	Por peneirar (%)	Peneirado (%)	Resíduo (%)
O	45,02	47,96	44,98
Na	6,75	7,54	7,44
Mg	2,73	2,90	2,92
Al	4,44	5,82	4,16
Si	19,84	18,62	19,30
K	2,82	2,22	2,89
Ca	12,34	9,50	12,38
Zn	0,00	0,00	0,00
Zr	5,99	5,45	5,94
Ba	0,00	0,00	0,00