



**Mauro Neto Silva**

**Defeitos em vidrados *craquelé*. Estudo e desenvolvimento de vidrados com cristais para grés.**



universidade de aveiro  
theoria poiesis praxis

Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica



**Mauro Neto Silva**

**Defeitos em vidrados *craquelé*. Estudo e desenvolvimento de vidrados com cristais para grés.**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor José Carlos Martins de Almeida, Bolseiro Pós-doutoramento do departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Isabel Margarida Miranda Salvado, Professora Associada do Departamento de Engenharia Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e supervisão de estágio do Engenheiro Carlos Pinto, Diretor Fabril da Grestel – Produtos Cerâmicos, S.A.



universidade de aveiro  
theoria poiesis praxis

Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

À minha família por todo o apoio dado desde sempre

## O júri

Presidente

Professora Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes  
Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutora Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves  
Professora Auxiliar da Universidade de Lisboa

Doutor José Carlos Martins de Almeida  
Bolseiro do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da  
Universidade de Aveiro

## **Agradecimentos**

Ao Dr. José Carlos de Almeida e professora Isabel Salvado pela orientação e apoio constante. Um agradecimento particular ao Dr. José Carlos pelo empenho e incansável disponibilidade.

À empresa Grestel pela oportunidade do meu primeiro contacto com o mundo industrial.

Ao Eng. Carlos Pinto e Eng. Sandra Gonçalves por toda a sabedoria e conhecimentos transmitidos. Em especial, à Eng. Sandra Gonçalves pelo acompanhamento diário e exemplo de dedicação e competência.

Às funcionárias do laboratório da empresa, Laura Dominguez e Ana Cruz por toda a ajuda nas tarefas realizadas neste espaço indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de curso por todos estes anos inesquecíveis.

**palavras-chave**

Vidrado cerâmico; efeito *craquelé*; fusibilidade; bolhas; eliminação de defeitos; desenvolvimento e crescimento de macro cristais em vidrados; nucleação heterogênea.

**resumo**

O presente trabalho apresenta-se dividido em duas partes: a primeira parte tem como objetivo o estudo da origem do defeito de bolhas em vidrados *craquelé*. A segunda parte visa o estudo do desenvolvimento de macro cristais dispersos pontualmente na superfície de um vidrado *craquelé*.

Para ambas a parte do trabalho procedeu-se à caracterização dos vidrados em estudo, das matérias – primas envolvidas na formulação dos mesmos e do suporte cerâmico sob o qual são aplicados. Para a segunda parte experimentaram-se diferentes composições de vidrados e ciclos de cozedura.

Na primeira parte do trabalho concluiu-se que o defeito de bolhas se deve à combinação de dois fatores: por um lado, a reação de descarbonatação de uma das matérias-primas presentes na formulação do vidrado e a própria desgaseificação do suporte sob o qual é aplicado e, por outro lado, a baixa temperatura de amolecimento do vidrado e baixa viscosidade do vidrado fundido.

Na segunda parte do trabalho concluiu-se que a maximização do desenvolvimento de macro cristais é conseguida quando à base de vidrado *craquelé* são adicionados 15% em peso de farinha de rutilo e o ciclo de cozedura apresenta um patamar de 45 minutos à temperatura 530 °C, na fase de aquecimento e um patamar de 45 minutos à temperatura de 530 °C na fase de arrefecimento.

**Keywords**

Ceramic glaze; Crackle effect; fusibility; bubbles; defect elimination; development and growth of macro crystals in glazes; heterogeneous nucleation.

**Abstract**

The present work is divided into two parts: the first part has the objective of studying the origin of the defect of bubbles in cracked glass. The second part aims at the study of the development of macro crystals dispersed punctually on the surface of a cracked glass.

For both parts of the work were made the characterization of the glasses under study, the raw materials involved in the formulation of the glassware and the ceramic support under which they are applied were carried out. For the second part, different glaze compositions and firing cycles were tried.

In the first part of the paper, it was concluded that the bubble defect is due to the combination of two factors: on the one hand, the decarbonation reaction of one of the raw materials present in the glaze formulation and the very degassing of the support under which it is applied and, on the other hand, the low softening temperature of the glaze and low viscosity of the molten feed.

In the second part of the work it was concluded that the maximization of the development of macro crystals is achieved when cracked glass-based 15% by weight of rutile flour is added and the firing cycle has a plateau of 45 minutes at 530 °C, in the heating step and a plateau of 45 minutes at the temperature of 530 ° C in the cooling phase.

# Índice

Lista de figuras.....	vii
Lista de Tabelas .....	ix
Lista de abreviaturas.....	x
<i>1. Introdução.....</i>	<i>1</i>
Enquadramento .....	1
1.1 Processo de fabrico de peças em grés.....	2
1.2 Vidrados .....	3
1.2.1 Preparação e formulação de vidrados .....	3
1.2.2 Desenvolvimento do vidro .....	6
1.2.3 O vidro <i>craquelé</i> .....	7
1.2.4 Defeitos mais comuns nos vidrados.....	8
1.2.5 Processo de cristalização nos vidrados.....	10
<i>2. Realização experimental.....</i>	<i>13</i>
<i>Parte I - Análise e Solução de defeitos em vidrados craquelé.....</i>	<i>14</i>
2.1 Caracterização de vidrados, suporte cerâmico e matérias-primas .....	14
2.1.1 Fluorescência de raios-X.....	15
2.1.2 Difração de raios-X.....	16
2.1.3 Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente ICP – MS .....	16
2.1.4 Dilatometria .....	17
2.1.5 Análise Térmica diferencial (ATD) .....	19
2.1.6 Análise Termogravimétrica (ATG) .....	20
2.1.6 Ensaio de fusibilidade.....	21
2.1.7 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV/EDS).....	21
<i>Parte II – Desenvolvimento de vidro com cristais.....</i>	<i>23</i>
<i>3. Resultados e discussão.....</i>	<i>24</i>
<i>Parte I - Análise e Solução de defeitos em vidrados craquelé.....</i>	<i>25</i>
3.1 Análise MEV/EDS.....	25
3.2 Análises químicas.....	25
3.3 Análises térmicas e dilatométricas.....	29
3.4 Ensaio de Fusibilidade.....	35
<i>Parte II - Desenvolvimento de vidro com cristais.....</i>	<i>37</i>
3.5 Análises térmicas e químicas .....	37
3.6 Análise MEV/EDS.....	41

4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro.....	43
<i>Parte I - Análise e Solução de defeitos em vidrados craquelé</i> .....	44
<i>Parte II - Desenvolvimento de vidrado com cristais</i> .....	45
5. Referências bibliográficas.....	46

## Lista de figuras

Figura 1 Fluxograma do processo de fabrico de peças cerâmicas em grés da empresa Grestel.....	2
Figura 2 Cabine de aplicação de vidrados por aerógrafo automático .....	6
Figura 3 Imagens à lupa do defeito da presença de bolhas à superfície do vidrado .....	9
Figura 4 Curvas das taxas de nucleação e crescimento do cristal em função da temperatura. $T_N$ e $T_G$ correspondem às temperaturas de taxa de nucleação e crescimento máximas, respetivamente. $T_C$ corresponde à temperatura de interseção das duas curvas [12] .....	11
Figura 5 Ciclo de cozedura a que foram submetidos vidrados e suporte cerâmico .....	15
Figura 6 Esquema do dilatómetro utilizado [19]. 1 – Sistema de medição; 2 – Porta amostras; 3 – Haste móvel; 4- Forno].....	18
Figura 7 Esquema do equipamento de análise térmica diferencial .....	19
Figura 8 Representação esquemática de um equipamento de análise termogravimétrica [20].....	20
Figura 9 ilustração de suportes de ensaios de fusibilidade .....	21
Figura 10 Imagem do microscópio eletrónico de varrimento SU-70 Hitachi [23] .....	22
Figura 11 Imagens MEV em “cross-section” da zona de interface suporte/vidrado .....	25
Figura 12 Difrátograma de raio-X do vidrado 7098. Legenda: 1 - Moscovite; 2 - Quartzo; 3 - Nefelina; 4 – .....	27
Figura 13 Difrátograma de raio-X do vidrado 08. Legenda: 1 - Quartzo; 2 - Albite; 3 – Wollastonite.....	28
Figura 14 Difrátograma de raio-X do vidrado 05. Legenda: 1 - Caulinite; 2- Ortóclase; 3 - Zabuyelite; 4 – Quartzo.....	28
Figura 15 Difrátograma de raio-X do vidrado 02. Legenda: 1 - Microlina; 2 - Quartzo; 3 - Albite; 4 - Caulinite; 5 - Calcite; 6 - Anatase. ....	29
Figura 16 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado 7098 .....	30
Figura 17 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado 08.....	30
Figura 18 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado 05.....	31
Figura 19 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado 02.....	31
Figura 20 Análise térmica diferencial e gravimétrica do suporte cerâmico.....	32
Figura 21 Análise térmica diferencial e gravimétrica do caulino.....	32
Figura 22 Curvas dilatométricas dos vidrados 7098,02,05 e 08.....	33
Figura 23 Ensaio de fusibilidade dos vidrados 02 e 7098 cozidos a 1000 °C (imagem da esquerda) e 950 °C (imagem da direita) .....	35
Figura 24 Ensaio de fusibilidade dos vidrados 08 e 05 cozidos a 950 °C (imagem da esquerda) e 800 °C (imagem da direita).....	36
Figura 25 Análise térmica diferencial e gravimétrica ao vidrado EC após fusão a 1200 °C .....	37
Figura 26 Peças vidradas com o vidrado EC e cozidas com os ciclos de cozedura 1,2 e 3 .....	38
Figura 27 Difrátograma de raios -X in situ da farinha de rutilo obtido às temperaturas de 25, 530 e 1180 °C durante o ciclo térmico. Legenda: 1- Anatase; 2 - Rutilo.....	39
Figura 28 Difrátograma de raios -X do vidrado EC obtido às temperaturas de 25, 530 e 1180 °C durante o ciclo térmico. Legenda: 1 - Quartzo; 2 - Anatase; 3 - Rutilo; 4 - $\beta$ - espodumena.....	40
Figura 29 Imagens obtidas por MEV do vidrado com 15% de rutilo após cozedura (3)41	

Figura 30 Imagens obtidas por análise de mapeamento de elementos (WDS) realizados ao cristal..... 42

## Lista de Tabelas

Tabela 1 Composição química dos vidrados 02,08 e 05 obtidos por fluorescência de raios-X .....	26
Tabela 2 Resultados obtidos por ICP-MS referente à percentagem em fração mássica do elemento Lítio nos vidrados 08 e 05 .....	26
Tabela 3 Temperaturas de amolecimento dos vidrados em estudo obtidas a partir das curvas dilatométrica .....	34

## Lista de abreviaturas

$d$	Densidade
$l$	Comprimento
$l_0$	<i>Comprimento inicial da amostra</i>
$\nu$	Viscosidade
$cps (a.u.)$	Intensidade dos picos de difração de raios X (unidades arbitrárias)
$\theta$	Ângulo de difração (theta)
DRX	Difração de raios X
CMC	Carboximetilcelulose
FRX	Fluorescência de raios X
MEV	Microscópio eletrônico de varrimento
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
$\alpha_s$	Coefficiente de expansão térmica do suporte
$\alpha_v$	Coefficiente de expansão térmica do vidro
DIL	Dilatômetro
CET	Coefficiente de expansão térmica



# *1. Introdução*

## Enquadramento

O processamento cerâmico consiste numa sequência lógica de várias etapas que visam a transformação de matérias-primas num objeto. À escala industrial este tipo de atividade produtiva justifica-se se for viável economicamente, ou seja, se forem gerados lucros que compensem o investimento feito. De forma geral, a viabilidade depende do mercado, do conhecimento das suas necessidades e exigências, e da rentabilidade do processo. É no âmbito desta dicotomia que surge o motivo da realização deste trabalho/estágio em parceria com a empresa Grestel. Ao longo dos últimos anos tem-se assistido à crescente procura de louça cerâmica com cor, padrões, efeitos decorativos e diferentes texturas, mas sempre sem prejuízo da qualidade do produto final. Sendo os vidrados a superfície exterior dos produtos cerâmicos a atual conjuntura leva as empresas deste setor por um lado, à constante criação de novos vidrados mais apelativos esteticamente e, por outro lado, à melhoria contínua da sua qualidade, isentando-os ao máximo de defeitos e imperfeições.



podem ser subdivididos de acordo com a sua natureza química. Os mais comuns são feldspatos sódicos (albite) e potássicos (ortoclase) [1,2].

Os processos de conformação utilizados na Grestel são: o enchimento à lambujem, o enchimento por pressão, a prensagem unidirecional e roller. O tipo de conformação depende da complexidade da peça e implica uma determinada consistência da pasta. Uma vez conformadas, as peças são secas, o que permite a saída de águas de conformação da fase de processamento. A fase de secagem, além de permitir a diminuição da humidade média do material para valores inferiores a 1% e o aumento da resistência mecânica dos produtos para a etapa seguinte, tem também como objetivo assegurar a uniformidade da distribuição de temperatura e humidade do produto para que seja possível a absorção uniforme das suspensões do vidrado em toda a superfície do mesmo [1].

Após a secagem, seguem-se as operações de acabamento e beneficiação, nomeadamente, a eliminação de rebarbas originadas na etapa anterior, o esponjamento e aplicação de vidrados. A vidragem é feita através de aerógrafo manual ou automático e imersão automática. Posteriormente, o produto sofre um único tratamento térmico a uma temperatura de monocozedura aproximadamente de 1180 °C que permite a formação de uma microestrutura sinterizada.

## 1.2 Vidrados

Pode definir-se os vidrados como vidros que servem de revestimento a suportes cerâmicos. Essencialmente apresentam dois tipos de funções: a primeira é técnica e consiste em tornar a superfície cerâmica impermeável e mais resistente química e mecanicamente; a segunda é estética e consiste em conferir efeitos de brilho e cor.

### 1.2.1 Preparação e formulação de vidrados

A preparação de vidrados envolve a mistura de matérias-primas cruas e fritas. As **fritas** são vidros sob a forma de grânulos ou lâminas, obtidos a partir da fusão de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina e óxidos de elevado grau

de pureza na forma de pó (a aproximadamente 1500 °C), seguida de arrefecimento rápido, por contacto com ar ou água [3,4]. As vantagens da utilização de fritas são inúmeras: uma vez que a aplicação dos vidrados exige uma suspensão aquosa das matérias-primas, o recurso a fritas permite a utilização de compostos solúveis em água. Por outro lado, tendo em conta que durante o processo de fritagem ocorrem reações de decomposição das matérias-primas e reações no estado sólido, o ciclo de cozedura do vidrado composto por fritas será mais rápido e a temperatura de maturação mais baixa do que a do vidrado cru equivalente. Além disso, durante a cozedura já não serão libertados gases das reações de decomposição das matérias-primas. Desta forma, a utilização de fritas permite a melhoria da qualidade da textura e aspeto final do vidrado. Uma última vantagem é uma maior homogeneidade composicional da frita quando comparada com o vidrado cru. A frita é um único composto e por isso permite contornar os inconvenientes da variabilidade da composição, estrutura, densidade, tamanho e forma dos compostos do vidrado cru [5,6].

As matérias-primas utilizadas para a obtenção de fritas, e posterior vidrado, podem classificar-se segundo o tipo de óxidos que introduzem e respetiva função na estrutura química do vidrado. Entre os inúmeros óxidos que podem fazer parte da composição de um vidrado existem alguns que são usados apenas ocasionalmente ao passo que outros estão frequentemente presentes.

Os óxidos podem classificar-se como: formadores de rede ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), intermédios ou estabilizadores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), modificadores de rede (alcalinos; alcalino terrosos;  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ), opacificantes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) e corantes (óxidos de metais de transição) [4,5]. Enquanto os óxidos formadores de rede são responsáveis pela formação da estrutura vítrea e por isso são também designados de vitrificadores, os óxidos modificadores são responsáveis pelo facilitar dessa formação através da diminuição do ponto de fusão do vidro. A sua incorporação na rede vítrea provoca a quebra de ligações Si-O-Si que conduz à diminuição da coesão do retículo vítreo e conseqüentemente ao aumento do coeficiente de expansão térmica do vidrado e diminuição da sua viscosidade e resistência mecânica. Por outro lado, os estabilizadores de rede permitem estabilizar certas propriedades do vidro e apresentam um carácter intermédio entre os formadores e modificadores. A introdução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo, aumenta a resistência mecânica, melhora a estabilidade química, aumenta a refratariedade e diminui o

coeficiente de expansão térmica do vidro. Os corantes e opacificantes apresentam-se em menor percentagem no vidro, a sua presença não é fundamental na formação da rede vítrea, e são por isso designados de componentes secundários ou aditivos [7,8].

As matérias-primas fornecedoras de óxidos mais comuns na produção de fritas são o caulino, o quartzo, os feldspatos (sódico e potássico), o espoduménio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), a colemanite ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), o bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), o talco ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), a dolomite ( $2\text{CaMgCO}_3$ ), a wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), os nitratos e carbonatos de cálcio, bário e sódio e o zircão ( $\text{ZrSiO}_4$ ) [3,6,8].

O **vidrado cerâmico** resulta da mistura de diferentes tipos de frita (transparentes, opacas, brilhantes, mate, reativas, iridescentes ou metálicas) e da adição de matérias-primas cruas, tais como, alumina, quartzo, silicato de zircónio, wollastonite, nefelina, feldspatos, óxido de zinco, titânio e estanho, corantes, agentes suspensores (tais como argila, caulino, bentonite que conferem plasticidade e evitam a sedimentação das suspensões de vidrado), aditivos ligantes (por exemplo carboximetilcelulose (CMC)) e agentes dispersantes (ácidos orgânicos/inorgânicos). Estes três últimos componentes garantem que os parâmetros reológicos (densidade, viscosidade e tixotropia) das suspensões de vidrado sejam os adequados à sua aplicação (aerógrafo e imersão, Figura 2) [5,9]. A Grestel utiliza vidrados já preparados por empresas fornecedoras, no entanto, é necessário fazer o seu controlo de forma a assegurar as propriedades adequadas à sua utilização. No laboratório da empresa são feitas regularmente medições de densidade, viscosidade, tixotropia, resíduo ao peneiro, distribuição granulométrica e ensaios de fusibilidade.

A densidade ( $d$ ) e viscosidade ( $v$ ) dos vidrados preparados para aplicação por aerógrafo variam entre  $d=1630$  a  $1720 \text{ g.L}^{-1}$  e  $v=23$  a  $30$  segundos em taça Ford com  $4 \text{ mm}$  de diâmetro, respetivamente. Frequentemente, o vidrado a aplicar resulta da mistura de diferentes tipos de vidrados. A adequação dos parâmetros reológicos repercute-se nas propriedades da camada de vidrado formada durante a vidragem, nomeadamente, a sua adesão, permeabilidade, secagem, porosidade e estiramento, estando a sua qualidade relacionada com todo o processo de aplicação. No caso da aplicação por aerógrafo, além da reologia das suspensões de vidrado, fatores como a pressão de ar pulverizada, a taxa de deposição de

Defeitos em vidrados craquelé. Estudo e desenvolvimento de vidrados com cristais para grés.

vidrado, a temperatura do suporte ou o número e posição das pistolas influenciam também a sua qualidade. A aplicação por via húmida gera uma camada de vidro de textura suave, isto é, sem rugosidades ou relevos e quanto maior for sua uniformidade ao longo do suporte melhor será a qualidade do vidro depois de cozido [5,11].



*Figura 2 Cabine de aplicação de vidrados por aerógrafo automático*

## 1.2.2 Desenvolvimento do vidro

Para o desenvolvimento do vidro com as características desejadas é necessário que as transformações físicas e químicas que o mesmo experimenta ao longo do ciclo térmico bem como as suas propriedades (viscosidade, tensão superficial e fusibilidade) sejam adequadas à temperatura e ciclo de cozedura utilizado, isto é, é necessária a maturação adequada do vidro [6].

Em monocozedura o vidro funde a uma temperatura igual, ou pelo menos inferior, à temperatura de sinterização do suporte originando uma massa vítrea viscosa e homogénea que deverá molhar o mesmo. Tal dependerá da tensão superficial do vidro [5].

Antes da fusão ocorre a decomposição das matérias-primas: desidratação de materiais argilosos ou dissociação de carbonatos e nitratos, interações e reações no estado sólido entre as fases presentes que conduzem à formação de novos compostos e a sinterização do vidro. Durante esta fase o vidro é convertido numa massa sólida coesa. [4]. À temperatura designada de temperatura de amolecimento começam a fundir as primeiras partículas. Inicialmente fundem as matérias vítreas da composição que por sua vez começam a reagir com as matérias-

primas não vítreas e a incorporá-las na sua estrutura química. Durante e após a fusão ocorrem reações entre vidro e suporte que originam uma camada intermédia que liga ambas as partes. Já na fase de arrefecimento podem ocorrer processos de nucleação e posterior crescimento de fases cristalinas. Durante o arrefecimento o vidro aumenta a sua viscosidade, tornando-se rígido, e ocorre a retração de todo o suporte revestido. A retração conjunta de vidro e suporte e o correto acoplamento de ambos implica que os seus coeficientes de expansão térmica sejam semelhantes [10,6,5].

### 1.2.3O vidro *craquelé*

Em regra, pretende-se que o valor do coeficiente de expansão térmica do suporte seja ligeiramente superior ao do vidro para que durante o arrefecimento ocorra uma menor retração deste último. Esta diferença permite que o vidro fique sujeito a tensões de compressão, por parte do suporte, tornando-o (o vidro) mecanicamente mais resistente.

O desenvolvimento do **efeito craquelé** nos vidrados é conseguido invertendo a anterior relação de tensões entre suporte e vidro. Neste caso, o coeficiente de expansão térmica do vidro deverá ser superior ao do suporte para que durante o arrefecimento o vidro contraia mais do que este último. Assim, à temperatura ambiente o suporte tende a assumir uma dimensão superior à do vidro, na medida em que contrai menos do que este, o que conduz ao surgimento de tensões de tração no vidro. Quando o valor da tensão de tração supera o valor aproximado de 15 a 20 MPa a superfície do vidro fissa. Este valor é atingido para diferenças de coeficiente de expansão térmica entre suporte e vidro a partir de  $5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [10]. Quanto maior esta diferença maior será o fendilhamento da superfície do vidro. Os vidrados craquelé apresentam normalmente, na sua composição, teores elevados em elementos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) uma vez que são estes os responsáveis pelo aumento do coeficiente de expansão térmica dos vidrados [4].

*Nota:* São vários os termos utilizados em Portugal para o efeito visual produzido pelo padrão formado pelos veios de vidro estalado em peças cerâmicas: *cracklé*, *craquelé*, *craculé*, *craquelé*, ou simplesmente *estalado*. Todos estes têm origem no termo francês *craquelé*, o qual diz respeito à rede formada pelas fissuras da camada cromática que são visíveis à superfície de uma pintura. Optou-se no presente

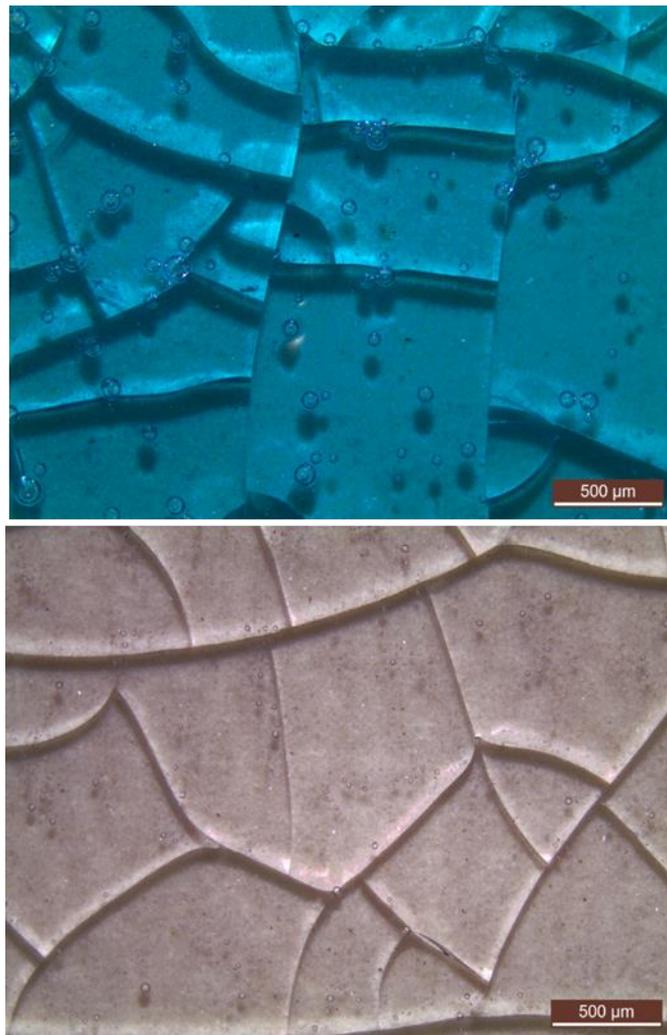
Defeitos em vidrados craquelé. Estudo e desenvolvimento de vidrados com cristais para grés.

*trabalho utilizar o termo original francês craquelé, uma vez que é o termo utilizado em documentos do Laboratório Nacional de Engenharia Civil [30].*

## 1.2.4 Defeitos mais comuns nos vidrados

Os defeitos nos vidrados podem classificar-se segundo a sua origem, aspeto, frequência, gravidade e etapa do processo de fabrico onde são gerados. Podem ser, por exemplo, decorrentes do processo de vidragem e da adequação dos parâmetros relacionados com o mesmo: reologia das suspensões de vidro, adesão e escoamento do vidro ao longo do suporte; problemas característicos do próprio equipamento de aplicação. Ou, por outro lado, podem ser o resultado das suas propriedades intrínsecas decorrentes da sua própria composição, adequação do período de maturação e compatibilidade com o suporte sob o qual é aplicado [11, 6].

Um dos defeitos mais comuns é a presença de **bolhas** na camada de vidro, visíveis somente após cozedura, e formadas devido à presença de gases e vapores presentes no mesmo. Na Figura 3 estão presentes imagens deste tipo de defeito.



*Figura 3* Imagens à lupa do defeito da presença de bolhas à superfície do vidrado

São inúmeras as causas prováveis da origem das bolhas. Desde logo, o aprisionamento de ar durante a vidragem. Ao aplicar a primeira camada de vidrado a água é absorvida pelo suporte e o espaço ocupado pela mesma fica preenchido por ar. A aplicação da segunda camada de vidrado faz com que a saída do ar seja dificultada e só ocorra já durante a cozedura. Por outro lado, a perda de água residual das argilas, a combustão de contaminantes orgânicos, a decomposição de carbonatos, nitratos e compostos de enxofre também originam gases que podem dar origem a bolhas. As bolhas originadas por desgaseificação de compostos das pastas conduziram à procura de novas composições de vidrados que apresentem temperaturas de amolecimento mais elevadas, ao redor dos 950 a 1000 °C, uma vez que na fase de amolecimento o vidrado tende a opor-se à saída de gases. É desejável que o vidrado para monocozedura amoleça o mais tardiamente possível de modo a que as reações de decomposição dos minerais argilosos e carbonatados já se tenham completado. Por outro lado, o excesso de fusibilidade e reatividade dos

vidrados devido à presença de teores elevados em óxidos alcalinos, com maior tendência para volatilizar, é também uma possível causa da origem das bolhas [6]. Por fim, a cozedura excessiva em termos de temperatura e tempo podem também originar a produção excessiva de bolhas, especialmente quando os vidrados apresentam um elevado teor em óxidos alcalinos [11].

As bolhas apresentam dimensões variadas e uma vez originadas podem:

- Não se aproximar da superfície e ficar aprisionadas na camada de vidrado;
- Aproximar-se da superfície, mas não sair;
- Sair e deixar uma cavidade na superfície do vidrado, designada de cratera;
- Originar uma cratera que o vidrado tende a fechar, no entanto, a cobertura incompleta leva à formação de uma pequena depressão à superfície;
- Originar uma cratera que o vidrado fecha completamente;

Os defeitos descritos dependem essencialmente das características do vidrado fundido, nomeadamente, da sua viscosidade e tensão superficial. Ao passo que a viscosidade do vidrado fundido se repercute na facilidade do movimento e velocidade com que as bolhas ascendem à superfície do vidrado, a tensão superficial repercute-se na facilidade do fecho da cratera aberta pela bolha. Além disso, quanto maior for o tamanho da bolha, como resultado de fenómenos de coalescência, mais fácil se torna a sua saída [11].

## 1.2.5 Processo de cristalização nos vidrados

A formação de cristais num vidrado é o resultado do processo de cristalização, isto é, de desenvolvimento e crescimento de uma ou mais fases cristalinas na massa vítrea. Este processo, também designado de desvitrificação, envolve duas etapas: a primeira é designada de nucleação e corresponde à formação de núcleos no seio da matriz vítrea como resultado da agregação de átomos e iões devido à sua aproximação, combinação e subsequente estabilização, por redução de energia do par combinado. Uma vez formado, o núcleo pode dissolver-se na matriz vítrea ou continuar o seu desenvolvimento, dependendo das condições de temperatura e viscosidade da massa vítrea. A segunda etapa decorre da primeira e consiste no crescimento do núcleo através da contínua agregação de

mais átomos ou iões aos núcleos já formados. Nesta fase, os núcleos aumentam o seu tamanho a uma velocidade designada de cristalização [12]. A nucleação pode ser de dois tipos: homogénea, quando a própria composição da massa vítrea fundida gera os núcleos ou heterogénea quando são adicionados externamente agentes nucleantes (dopantes) de forma a potenciar o fenómeno de nucleação [7,12].

Termodinamicamente, ao fenómeno de nucleação está associado um decréscimo da energia livre do sistema e, portanto, quanto mais intenso for este processo maior será a energia libertada durante o mesmo. Assim, durante o processo de cristalização ocorre libertação de calor. Ceticamente a taxa de nucleação e a taxa de crescimento do cristal, em função da temperatura, apresentam intervalos máximos separados, Figura 4.

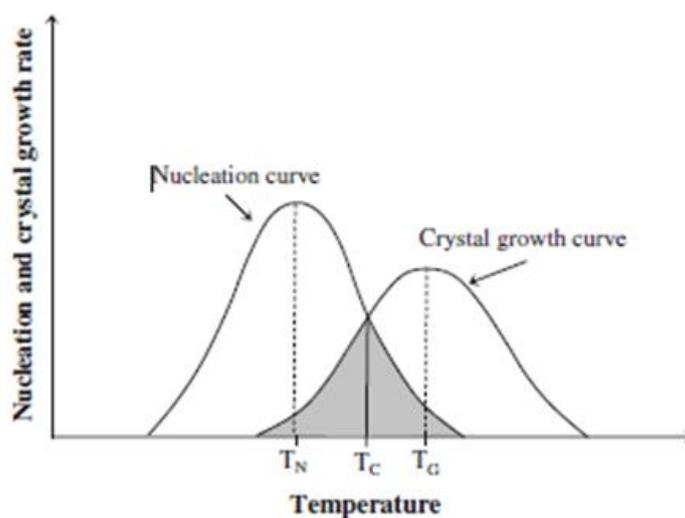


Figura 4 Curvas das taxas de nucleação e crescimento do cristal em função da temperatura.  $T_N$  e  $T_G$  correspondem às temperaturas de taxa de nucleação e crescimento máximas, respetivamente.  $T_C$  corresponde à temperatura de interseção das duas curvas [12]

A taxa de nucleação depende da probabilidade da formação de um núcleo estável e da difusão de átomos para o seu desenvolvimento. Quanto mais baixa for a temperatura de nucleação mais favorável se torna a sua maximização. Por sua vez a maximização da taxa de crescimento depende da facilidade da transferência de átomos da rede vítrea para o núcleo em desenvolvimento. Enquanto que a redução da taxa de nucleação se deve ao aumento da viscosidade da massa vítrea fundida, que se opõe à difusão atómica ocorrida durante a formação dos núcleos, a redução da taxa de crescimento do cristal deve-se à dificuldade da dissipação de

energia do sistema. Da interseção das curvas das taxas de nucleação e crescimento, também designada de zona de cristalização, resulta o intervalo de temperaturas mais favorável à formação e crescimento dos cristais. Se as temperaturas  $T_N$  e  $T_G$  se afastarem muito de  $T_C$ , a área da interseção das curvas é muito pequena e o processo de obtenção de cristais deverá ser feito em duas fases. Uma primeira fase que visa a obtenção dos núcleos e uma segunda fase que visa o seu crescimento. Se por outro lado, as temperaturas  $T_N$  e  $T_G$  forem próximas então nucleação e o crescimento ocorrem simultaneamente não havendo desfasamento entre ambas [12].

Frequentemente são usados agentes nucleantes em pequena percentagem de forma a criar descontinuidades na rede vítrea que irão facilitar o processo de nucleação [13]. Os agentes mais comuns para a obtenção de macro cristais são os óxidos de Zinco ( $ZnO$ ), titânio ( $TiO_2$ ) e ferro ( $Fe_2O_3$ ). O caso do óxido de titânio, por exemplo, dependendo da quantidade adicionada, pode promover a formação de cristais separados uns dos outros ou até a própria matização do vidro.

Em vidros de sistema  $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$  a adição do agente nucleante  $TiO_2$  promove a separação de fases (neste sistema em específico, as fases  $\beta$  quartzo e  $\beta$  espodumena) como resultado da própria fase de nucleação. Durante o arrefecimento do vidro fundido é precipitada uma fase rica em  $TiO_2$  que irá servir de fase de nucleação para as fases cristalinas referidas, isto é, os cristais ricos em  $TiO_2$  irão servir de sítios de nucleação heterogénea para as fases  $\beta$  quartzo e  $\beta$  espodumena e subsequente cristalização do vidro [13,14].

## *2. Realização experimental*

## **Parte I - Análise e Solução de defeitos em vidrados craquelé**

A primeira parte do presente trabalho teve como objetivo o estudo da origem de defeitos superficiais provocados por bolhas em vidrados craquelé. O defeito em estudo está representado na Figura 3. As imagens foram obtidas a partir da visualização à lupa de peças da Grestel que apresentam este tipo defeito.

### **2.1 Caracterização de vidrados, suporte cerâmico e matérias-primas**

Procedeu-se à caracterização do vidrado em estudo (designado de 7098), do suporte cerâmico sob o qual é aplicado e do caulino utilizado na formulação da suspensão de vidrado. O vidrado 7098 é um vidrado cinzento do tipo *craquelé* composto por três vidrados diferentes: dois vidrados do tipo *craquelé* (designados de 08 e 05) e um vidrado transparente (designado de 02). Estes vidrados são fornecidos à empresa na forma de suspensão aquosa e a sua densidade de aplicação é de 1630 g.L<sup>-1</sup>, no caso dos vidrados craquelé, e 1720 g.L<sup>-1</sup> no caso do vidrado transparente. A preparação do vidrado 7098 envolve:

- i) A mistura dos vidrados 08, 05 e 02 numa proporção ponderal de 60: 30: 10, respetivamente;
- ii) A adição de dois corantes: cinzento e preto; óxido de manganês (MnO) e caulino Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>. A quantidade a adicionar de cada um destes compostos é calculada em relação ao peso total da mistura anterior. Essa quantidade em percentagem em peso é, respetivamente, 1.8, 0.2, 0.110 e 15.
- iii) O acerto da densidade e viscosidade da suspensão preparada para valores de 1630 g.L<sup>-1</sup> e 25 segundos em taça Ford com 4 mm de diâmetro, respetivamente. O acerto da densidade é feito com água e o da viscosidade com tripolifosfato de sódio (desfloculante). As quantidades adicionadas (de água e desfloculante) dependem das condições reológicas da suspensão após a mistura.

Para melhor compreender o defeito em estudo iniciou-se a caracterização do vidrado pela observação à lupa e ao microscópio eletrónico de varrimento (MEV) de

fragmentos de peças em “cross-section” vidradas com o 7098 e submetidas ao ciclo de cozedura da Figura 5.

Numa segunda fase, procedeu-se à caracterização físico-química das matérias-primas e do suporte cerâmico o que implicou a secagem, em estufa laboratorial a 100 °C, de uma pequena porção de cada uma das suspensões de vidro envolvidas, e pasta plástica utilizada como suporte, seguida de moagem manual em almofariz de cada uma das amostras secas. O caulino foi sujeito apenas a análises térmicas e o suporte a análises térmicas e dilatométricas. Aos vidrados foram ainda realizadas medições de viscosidade do vidro fundido/ ensaio de fusibilidade.

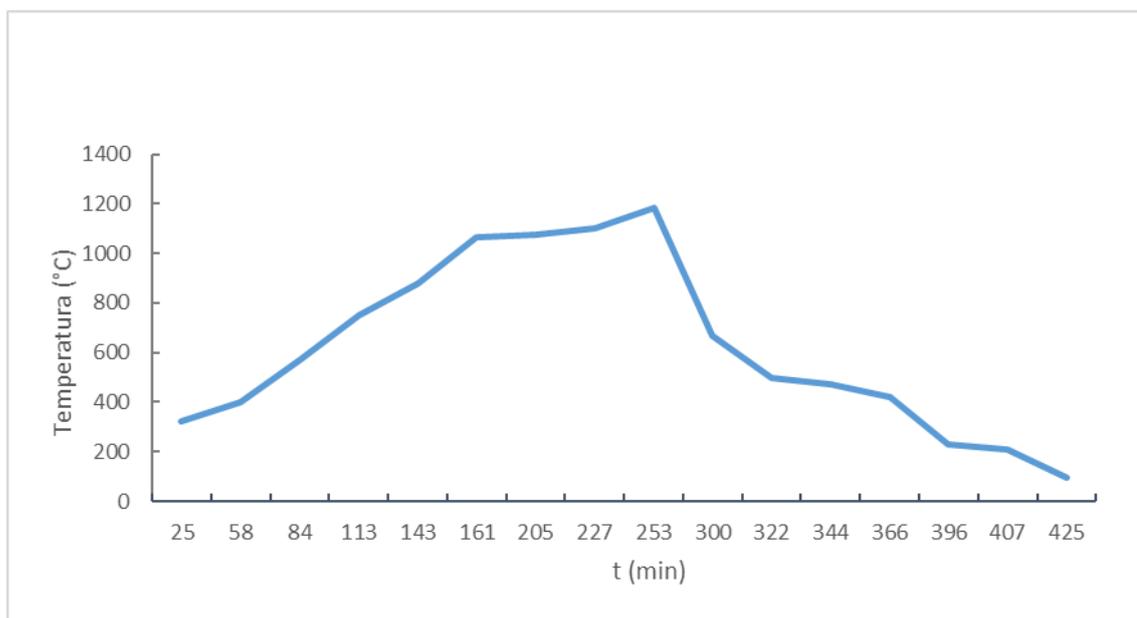


Figura 5 Ciclo de cozedura a que foram submetidos vidrados e suporte cerâmico

### 2.1.1 Fluorescência de raios-X

Foi efetuada uma análise por fluorescência de raios-X aos vidrados 08 e 05. A fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite a determinação quantitativa e qualitativa dos elementos químicos presentes numa amostra. O princípio de funcionamento baseia-se na ionização dos níveis internos do átomo, através da incidência de um feixe de raios-X, e na deteção do fóton X que é emitido durante o regresso do átomo ao estado normal. Sendo os fótons X característicos de cada elemento é possível assim a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra [15].

## 2.1.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica que permite determinar qualitativamente as fases cristalinas presentes na amostra. Esta técnica baseia-se no pressuposto de que ao fazer incidir um feixe de raios-X num sólido (cristal) cujos átomos se organizam em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda da radiação X, então o feixe emitido será difratado segundo um padrão de difração que resulta da interferência construtiva de ondas dispersas por conjuntos de planos atômicos paralelos do cristal. A difração ocorre segundo a lei de Bragg, eq.1, que relaciona o ângulo de difração e a distância entre planos que lhe deram origem.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo:

$d$  – distância interplanar do cristal em análise;

$\theta$  – Ângulo da radiação incidente;

$n$  – ordem de reflexão;

$\lambda$  – Comprimento de radiação monocromática;

A partir da relação dada pela equação de Bragg determinam-se as distâncias interplanares do cristal em análise. Cada perfil de difração obtido é característico de cada fase cristalina presente e a sua identificação é conseguida por comparação com perfis de difração padrões, isto é, perfis de difração em que são conhecidos os valores das distâncias interplanares e respetivas intensidades [16].

Foi efetuada análise por difração de raios-X de todos os vidrados referidos anteriormente num difratómetro Rigaku Geigerflex D/max – Series, com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), monocromatizada com filtro de níquel. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de  $2^\circ 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$  numa gama de  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ .

## 2.1.3 Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente ICP – MS

A técnica de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente permite a deteção de elementos químicos em muito baixa concentração. Esta

técnica baseia-se, numa primeira fase, na ionização dos átomos da amostra através de temperaturas elevadas. Estas temperaturas são atingidas fazendo passar gás de argón por um campo magnético oscilante induzido por uma corrente de elevada frequência. Numa segunda fase, ocorre a separação e quantificação desses iões segundo a sua carga/massa através do espectrómetro de massa [17]. Esta análise foi realizada aos dois vidrados craquelé que fazem parte da composição do vidrado 7098, isto é, ao vidrado 08 e 05 e teve como objetivo a identificação e quantificação do elemento lítio (Li) nos vidrados, dada a impossibilidade do Li ser detetado por fluorescência de raios – X.

### 2.1.4 Dilatometria

A dilatometria permite estudar as variações de dimensão de um corpo com a variação da temperatura. A maioria dos materiais quando sujeitos a um aumento de temperatura sofrem dilatação como resultado do aumento da sua energia interna. Este aumento da energia interna do material traduz-se numa maior amplitude das suas vibrações moleculares e conseqüentemente num aumento da distância entre os seus constituintes. A dilatação/alongamento que o material sofre pode ser expresso segundo a eq.2.

$$e = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo:

$e$  – alongamento;

$l$  – comprimento do corpo de prova a uma determinada temperatura;

$l_0$  – comprimento inicial do provete;

Cada material apresenta uma variação dimensional característica que pode ser expressa pelo coeficiente de expansão térmica (CET) linear ( $\alpha$ ). Este pode ser definido como o aumento de comprimento sofrido pelo corpo de prova por cada grau de elevação da temperatura [18]. A eq.3 traduz o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ).

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

$\alpha$  – Coeficiente de expansão térmica linear;

$\Delta l$  – variação do comprimento do corpo de prova entre duas temperaturas;

$l_0$  – comprimento inicial do corpo de prova;

$\Delta T$  – variação da temperatura;

A partir da análise dilatométrica é possível prever o comportamento do material durante um ciclo de cozedura ou inferir sobre o acordo pasta/vidrado. Por comparação dos coeficientes de expansão térmica de suporte e vidrado perspectiva-se o eventual fendilhamento ou descasque deste último [5,18].

Realizaram-se ensaios dilatométricos aos vidrados 08, 05, 02 e 7098 e ao suporte cerâmico. A preparação de amostras exigiu a produção de provetes cilíndricos com cerca de 5mm de diâmetro e 10 mm de comprimento obtidos por prensagem do vidrado seco moído [18].

Os ensaios foram realizados num dilatómetro Bahr DIL 801L, a uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  até aproximadamente a temperatura de amolecimento ( $T_a$ ). A calibração foi realizada previamente com um provete padrão de alumina. A Figura 6 esquematiza o dilatómetro utilizado.

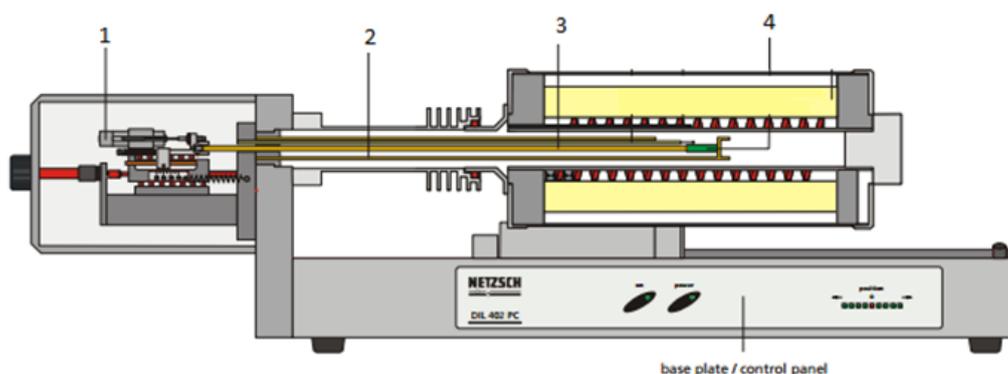


Figura 6 Esquema do dilatómetro utilizado [19]. 1 – Sistema de medição; 2 – Porta amostras; 3 – Haste móvel; 4- Forno]

## 2.1.5 Análise Térmica diferencial (ATD)

Foi efetuada a análise térmica diferencial dos vidrados 7098, 08, 05 e 02, do caulino utilizado na formulação das suspensões de vidro e do suporte cerâmico sob o qual são aplicados os vidrados. A análise térmica diferencial permite a medição da diferença de temperatura entre uma substância (amostra) e um material de referência (inerte) quando ambos são sujeitos a um mesmo ciclo térmico. A amostra e material de referência são colocados em dois suportes que tem acoplados um sensor de temperatura que permite a sua monitorização ao longo do ciclo térmico, Figura 7 . Normalmente os sensores são termopares e por isso as diferenças de temperatura são registadas em  $\mu\text{V}$ .

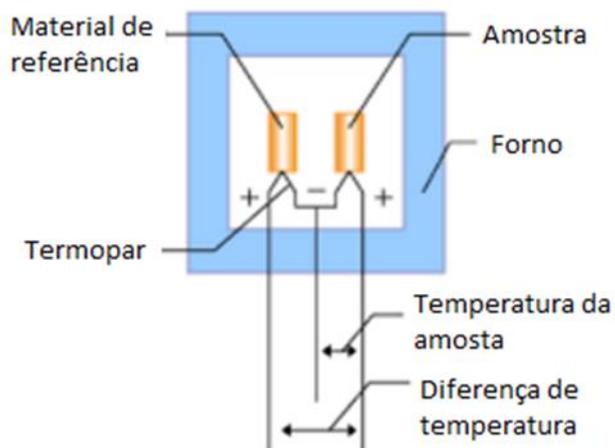


Figura 7 Esquema do equipamento de análise térmica diferencial

Durante o aquecimento controlado, a temperatura da amostra e do material de referência mantém-se iguais até à ocorrência de uma alteração física ou química da amostra. Estas alterações podem corresponder à libertação de energia (reação exotérmica) ou absorção de energia (reação endotérmica). No primeiro caso, a amostra fica temporariamente a uma temperatura superior à do material de referência ao passo que no segundo fica a uma temperatura inferior [20]. Como todas as reações ocorrem a temperaturas características, a posição de cada pico (exotérmico ou endotérmico) fornece informações sobre as substâncias presentes na amostra ou fenómenos físicos e químicos que estejam a ocorrer, tais como, decomposição, mudanças de estado físico ou fenómenos de nucleação e crescimento de fases cristalinas.

Os ensaios foram realizados no equipamento SETARAM Labsys™ [7]. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até uma temperatura de aproximadamente 1000 °C a uma velocidade de 10°C/min em atmosfera de ar. O material de referência utilizado foi alumina.

## 2.1.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

Em paralelo com a análise térmica diferencial fez-se a análise termogravimétrica dos vidrados 7098, 08, 05 e 02, do caulino utilizado na formulação das suspensões de vidro e do suporte cerâmico sob o qual são aplicados os vidrados. Esta técnica permite a medição da variação de massa de uma substância (amostra) durante um determinado ciclo térmico [20]. A eq.4 traduz cada ponto da curva traçada pelo aparelho.

$$\Delta m = m_T - m_i \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo:

$m_T$  - massa da amostra a uma determinada temperatura;

$m_i$  – massa inicial da amostra;

Na Figura 8 está representado esquematicamente o equipamento de análise termogravimétrica.

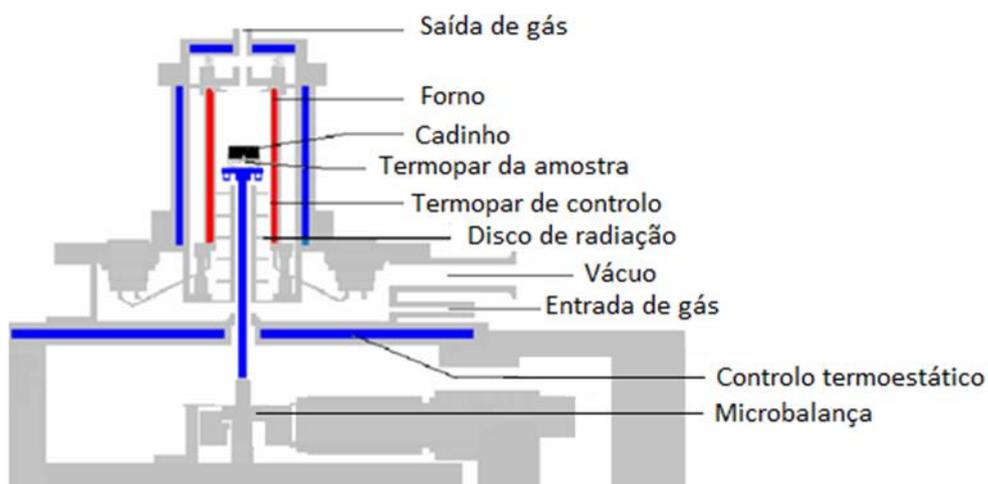
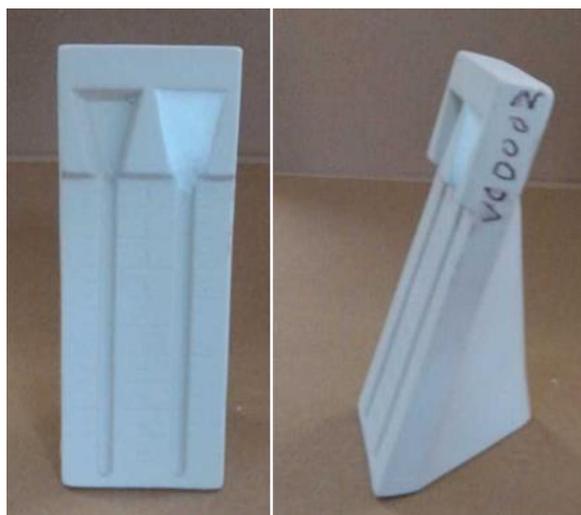


Figura 8 Representação esquemática de um equipamento de análise termogravimétrica [20]

As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1000 °C a uma velocidade de 10°C/min em atmosfera de ar. O material de referência utilizado foi alumina.

### 2.1.6 Ensaio de fusibilidade

O ensaio de fusibilidade permite avaliar a viscosidade do vidro fundido a uma determinada temperatura. O procedimento envolve a compactação de 2 g de pó de vidro na cavidade de um suporte, designado de suporte de fusibilidade, que por sua vez apresenta uma determinada inclinação, Figura 9. O suporte com as amostras de vidro a ensaiar é colocado no forno/mufla com um ciclo de cozedura definido. Durante a cozedura o vidro funde e escorre pelo canal do suporte. No final, mede-se o comprimento de vidro escorrido [21].



*Figura 9 ilustração de suportes de ensaios de fusibilidade*

Foram realizados ensaios de fusibilidade aos vidrados 7098, 02, 08 e 05 às temperaturas de 1000, 950 e 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 8.3 °C.min<sup>-1</sup> e tempo de patamar igual a 20 minutos.

### 2.1.7 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV/EDS)

A caracterização do suporte, camada intermédia e vidro no que diz respeito à quantidade e tamanho de bolhas formadas durante a cozedura de peças vidradas com 7098 foi feita com recurso à microscopia eletrónica de varrimento (MEV/EDS).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons, acelerados por aplicação de uma diferença de potencial que pode variar entre 0,5 a 30 KV, sobre a superfície da amostra. A análise dos sinais emitidos pela amostra como resultado desta interação permitem obter informações acerca da sua estrutura, topografia ou composição química [22].

As amostras em estudo foram observadas no microscópio eletrônico de varrimento SU-70 Hitachi com uma tensão de aceleração de 15,0 kV, Figura 10.



Figura 10 Imagem do microscópio eletrônico de varrimento SU-70 Hitachi [23]

Inicialmente fez-se análise EDS ao vidro 7098. Posteriormente, foram analisadas amostras em “cross-section” de peças vidradas com o vidro 7098 e cozidas com ciclo de cozedura da figura 5.

Antes do processo de vidragem foram corrigidas a densidade e viscosidade da suspensão de vidro para valores de 1630 g.L<sup>-1</sup> e 25 segundos em taça Ford com 4 mm de diâmetro, respetivamente. A preparação de amostras para observação no MEV envolveu a fragmentação das peças após cozedura, o polimento da superfície a analisar e a sua cobertura por deposição de carbono.

## ***Parte II – Desenvolvimento de vidro com cristais***

A *parte II* deste trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um vidro com macro cristais dispersos pontualmente por toda a superfície do mesmo.

Como base deste vidro foi escolhido pela empresa o vidro 08, já referido na primeira parte do presente trabalho, uma vez que já havia sido feito algum estudo prévio sobre o desenvolvimento de cristais no mesmo. O vidro com cristais (EC) em desenvolvimento é constituído pelo vidro 08 ao qual são adicionados 2% em peso de óxido de cobre ( $\text{CuO}_2$ ), como agente corante, e farinha de rutilo, como agente nucleante. Ao vidro EC foram realizadas análises térmicas ATD/ATG após a fusão do mesmo.

Numa primeira fase, antes de se definir a composição do vidro EC, foram preparados vidrados com diferentes percentagens em peso de farinha de rutilo: 5, 10, 15 e 20%. Os vidrados foram submetidos ao ciclo de cozedura da figura 6. A partir da observação dos diferentes vidrados cozidos escolheu-se a composição do vidro (EC) com 15% de farinha de rutilo. A escolha teve em conta a quantidade e tamanho de cristais formados. O vidro com 15% de farinha de rutilo foi submetido a três ciclos de cozedura diferentes. Em todos os ciclos de cozedura as taxas de aquecimento e de arrefecimento foram de 10 °C/min e a temperatura máxima 1180 °C. O primeiro ciclo, (1), apresenta um patamar de 45 minutos na fase de aquecimento à temperatura de 530 °C. O segundo ciclo, (2), apresenta um patamar de 45 minutos à temperatura de 530 °C durante a fase de arrefecimento. O terceiro ciclo, (3), apresenta os dois patamares anteriores.

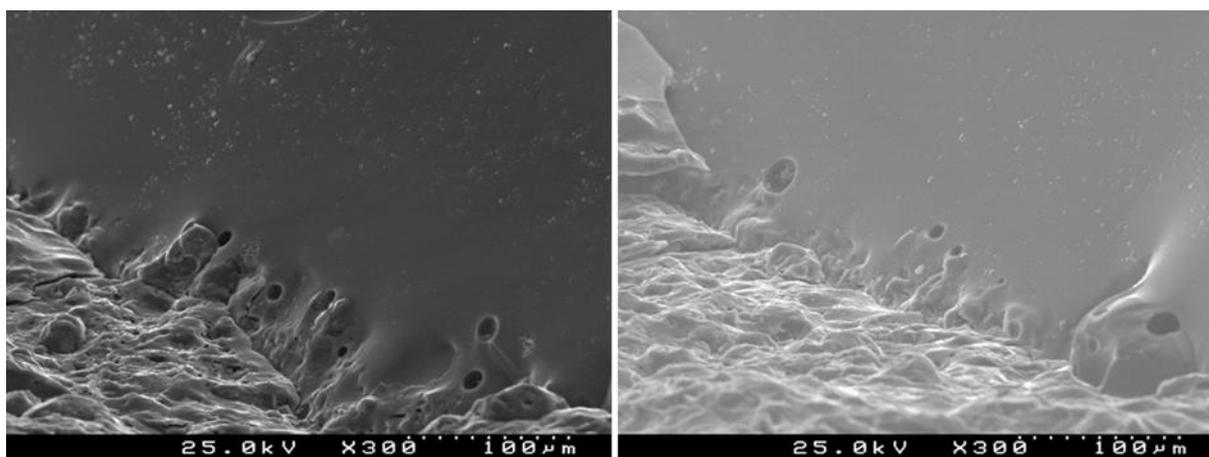
Efetou-se análise por difração de raios-X à farinha de rutilo utilizada na formulação do vidro EC e ao próprio vidro EC durante o ciclo térmico (3) às temperaturas de 25 °C, 530 °C e 1180 °C. Este vidro foi ainda analisado à lupa e ao microscópio eletrónico de varrimento MEV.

### ***3. Resultados e discussão***

## **Parte I - Análise e Solução de defeitos em vidrados craquelé**

### **3.1 Análise MEV/EDS**

As imagens MEV da interface suporte/vidrado após cozedura estão apresentadas na Figura 11.



*Figura 11 Imagens MEV em “cross-section” da zona de interface suporte/vidrado*

As imagens MEV permitem observar a presença de inúmeras bolhas de dimensão variada na camada de vidrado e cuja ascensão provoca o defeito à superfície do mesmo.

### **3.2 Análises químicas**

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos por fluorescência de raios-X dos vidrados 02, 08 e 05.

Tabela 1 Composição química dos vidrados 02,08 e 05 obtidos por fluorescência de raios-X

Óxidos (% ponderal)	Vidrados		
	02	05	08
SiO <sub>2</sub>	58.0	47.4	66.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7	16.3	7.3
Na <sub>2</sub> O	1.4	3.8	6.2
CaO	13.7	11.8	6.6
K <sub>2</sub> O	2.8	5.3	2.8
MgO	1.2	0.1	0.8
Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.1	0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1	-	0.3
ZnO	4.5	-	1.7
SrO	0.1	0.2	-
ZrO <sub>2</sub>	0.2	-	0.1
BaO	0.1	0.2	-

A partir da análise da tabela 1 é possível constatar que o óxido maioritário em todos os vidrados é o SiO<sub>2</sub>. O vidro transparente 02 apresenta na sua composição menor percentagem de elementos alcalinos quando comparado com os vidrados cracklé [4]. Além disso, é aquele que apresenta teores mais elevados de CaO e ZnO e MgO e o único que apresenta TiO<sub>2</sub> na sua composição. Comparando os vidrados craquelé 08 e 05 é de destacar principalmente a diferença significativa nos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a presença de ZnO no primeiro. O vidro 08 apresenta consideravelmente menor percentagem de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e maior percentagem de Na<sub>2</sub>O. Por sua vez, o vidro 05 apresenta maior percentagem de K<sub>2</sub>O.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos por análise ICP-MS referentes à presença de lítio nos vidrados 08 e 05. De acordo com o fornecedor o vidro 02 não contém lítio.

Tabela 2 Resultados obtidos por ICP-MS referente à percentagem em fração mássica do elemento Lítio nos vidrados 08 e 05

Vidrado	Li % (m/m)
05	2.4
08	2.5

Os resultados apresentados na tabela 2 revelam a presença de lítio em quantidades semelhantes em ambos os vidrados craquelé. A presença de lítio na composição dos vidrados diminui o seu ponto de fusão.

Na Figura 12 apresenta-se o diagrama de difração de raios-X do vidro 7098.

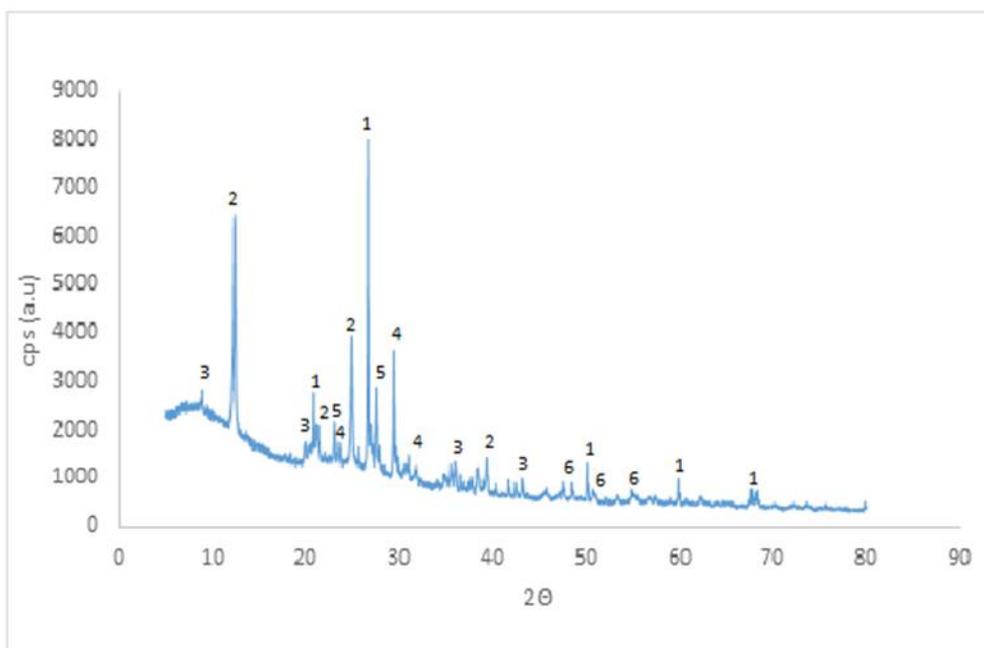


Figura 12 Difratograma de raio-X do vidro 7098. Legenda: 1 - Moscovite; 2 - Quartzo; 3 - Nefelina; 4 – Ortoclase; 5 - Caulinite; 6 - Calcite.

Nas figuras 13 a 15 estão presentes os diagramas de difração de raios-X dos vidrados que constituem o vidro 7098.

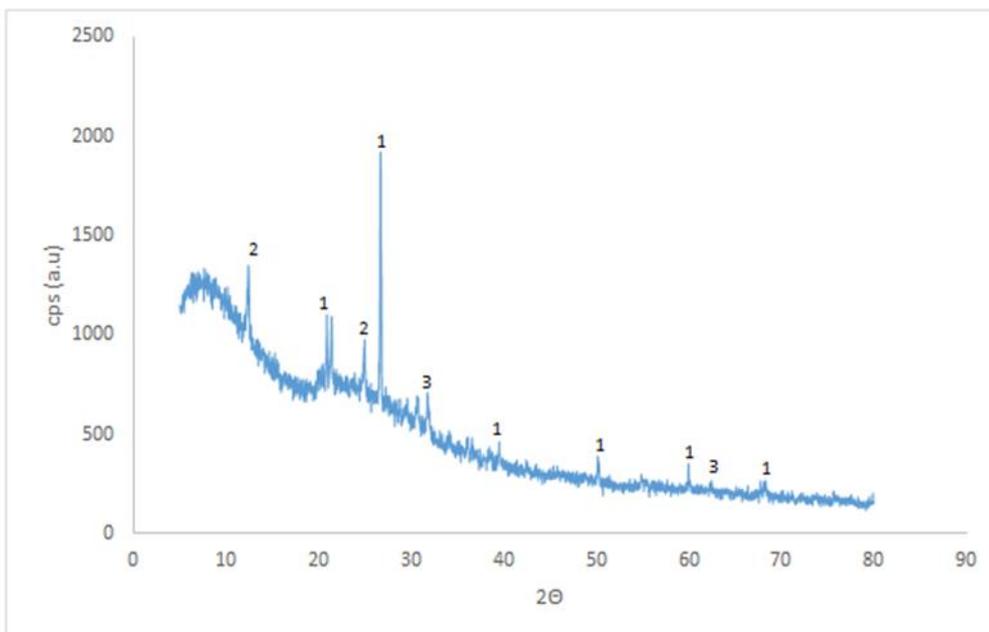


Figura 13 Difratoograma de raio-X do vidro 08. Legenda: 1 - Quartzo; 2 - Albite; 3 – Wollastonite.

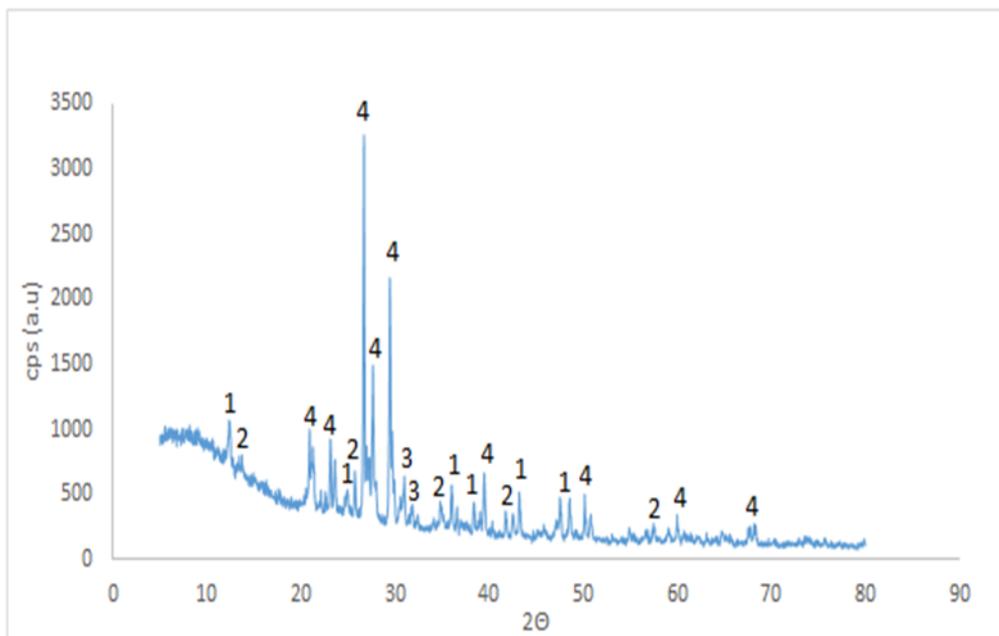


Figura 14 Difratoograma de raio-X do vidro 05. Legenda: 1 - Caclinite; 2- Ortóclase; 3 - Zabuyelite; 4 – Quartzo.

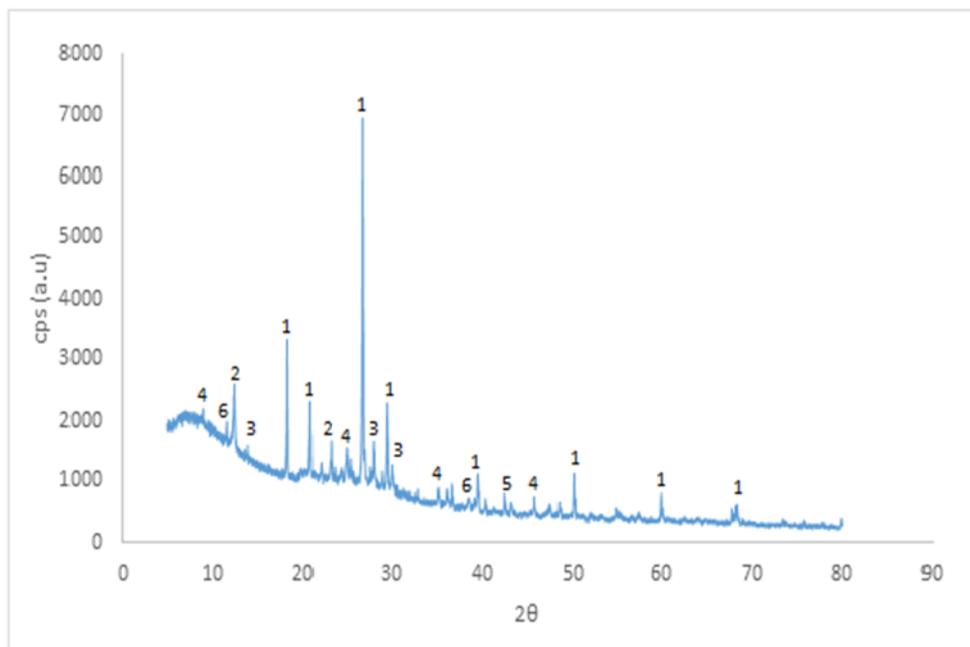


Figura 15 Difrátograma de raio-X do vidro 02. Legenda: 1 - Microlina; 2 - Quartzo; 3 - Albite; 4 - Caulinite; 5 - Calcite; 6 - Anatase.

Pela análise dos resultados obtidos por difração de raios-X constata-se que existem fases cristalinas comuns a todos os vidrados, como é o caso do quartzo ou de feldspatos. Ainda assim, é de realçar a diferença do tipo de feldspatos nos vidrados 08 e 05. O primeiro apresenta um feldspato sódico (albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )) ao passo que o segundo apresenta um feldspato potássico (ortóclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )), em acordo com os resultados de fluorescência de raios - X. Além disso, no vidro 08 estão presentes silicatos (de cálcio e potássio) ao passo que no vidro 05 estão presentes apenas aluminosilicatos. Por outro lado, é de destacar a presença de caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e Zabuyelite (carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )) no vidro 05 em relação ao 08. Comparando estes dois vidrados com o vidro transparente (02) destaca-se a presença, neste último, de três fases diferentes em relação aos primeiros, nomeadamente, anatase ( $\text{TiO}_2$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e microlina ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). O vidro 7098 que resulta da mistura dos três vidrados anteriores (08, 05 e 02) apresenta apenas uma fase, a nefelina, que não está presente em nenhum dos anteriores.

### 3.3 Análises térmicas e dilatométricas

As curvas das análises térmicas diferencial e gravimétrica dos vidrados 7098, 08, 05, 02, suporte cerâmico e caulino utilizado na formulação das suspensões de vidro estão apresentadas nas figuras 16 a 21.

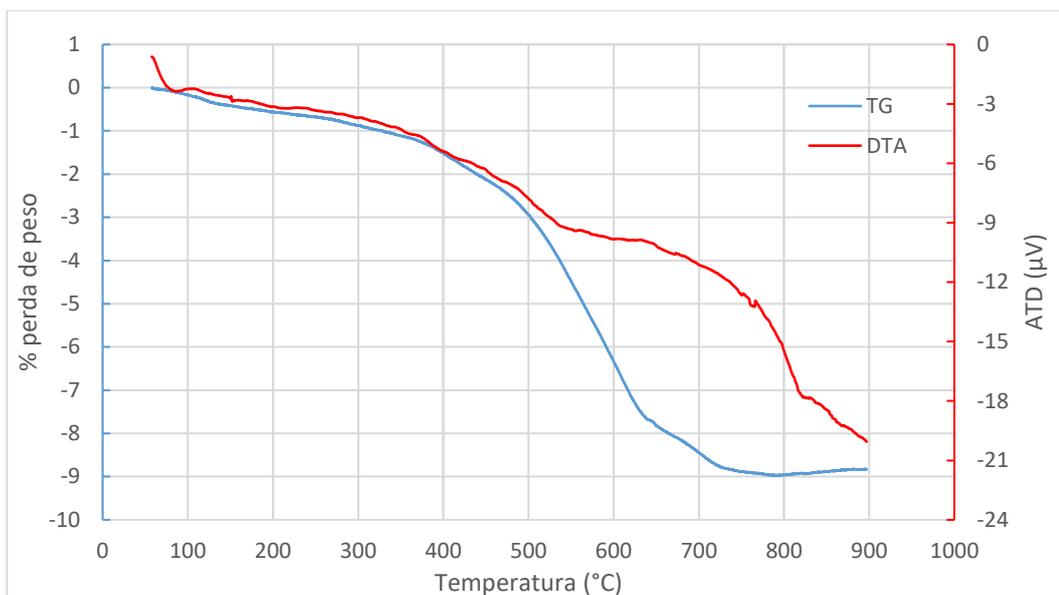


Figura 16 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidro 7098

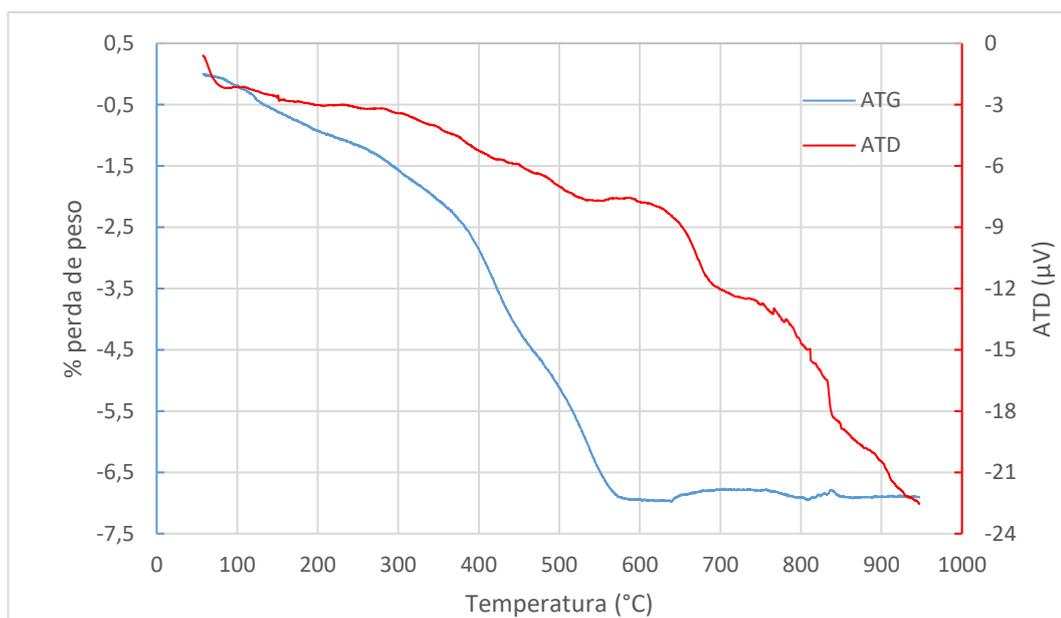


Figura 17 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidro 08

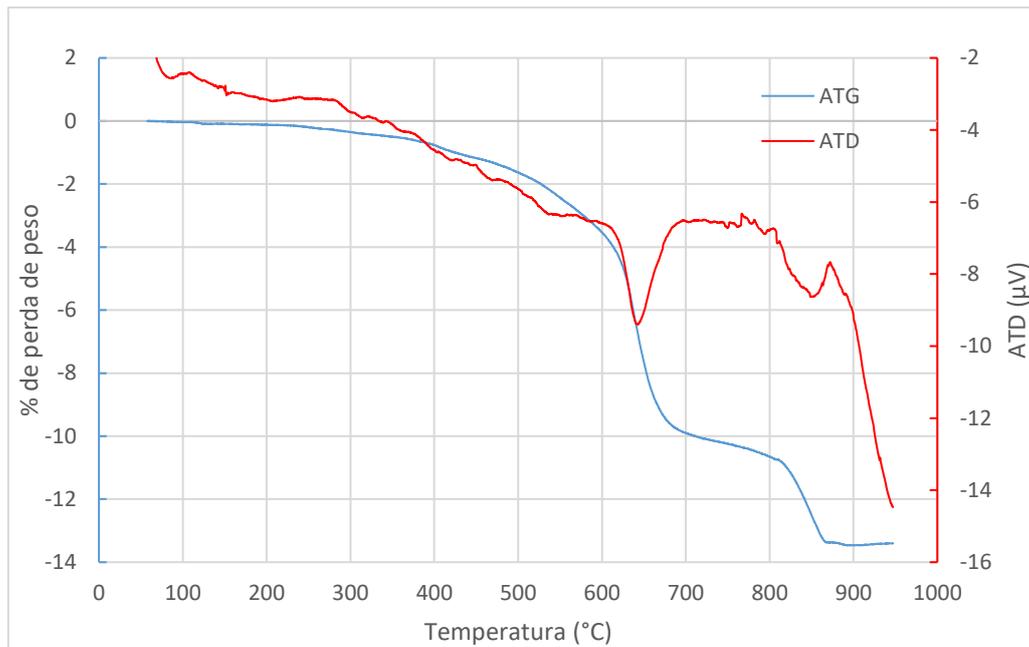


Figura 18 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado 05

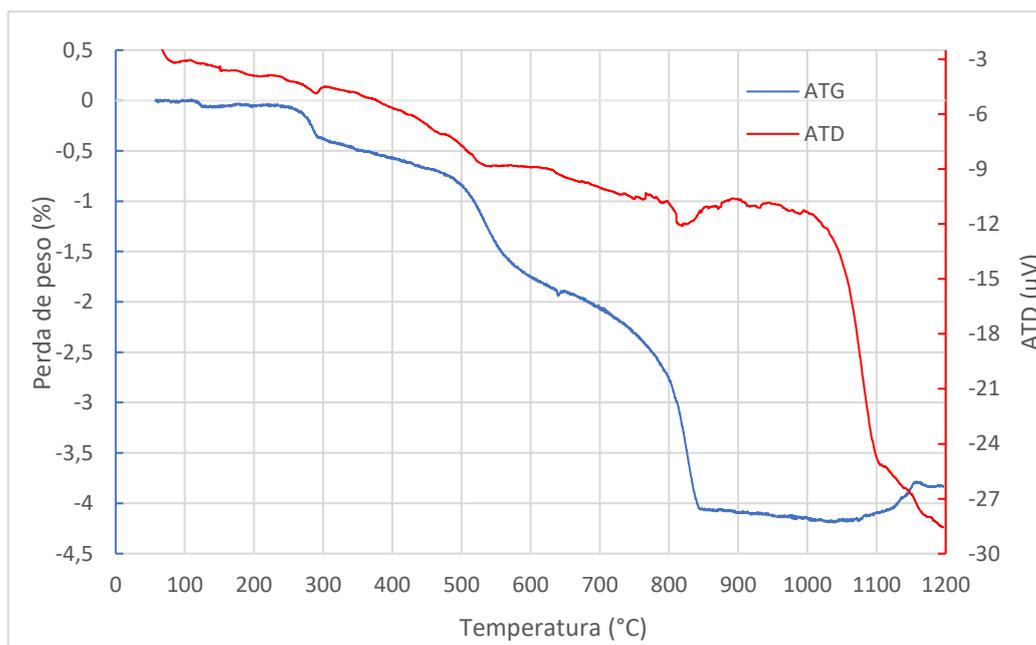


Figura 19 Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidrado 02

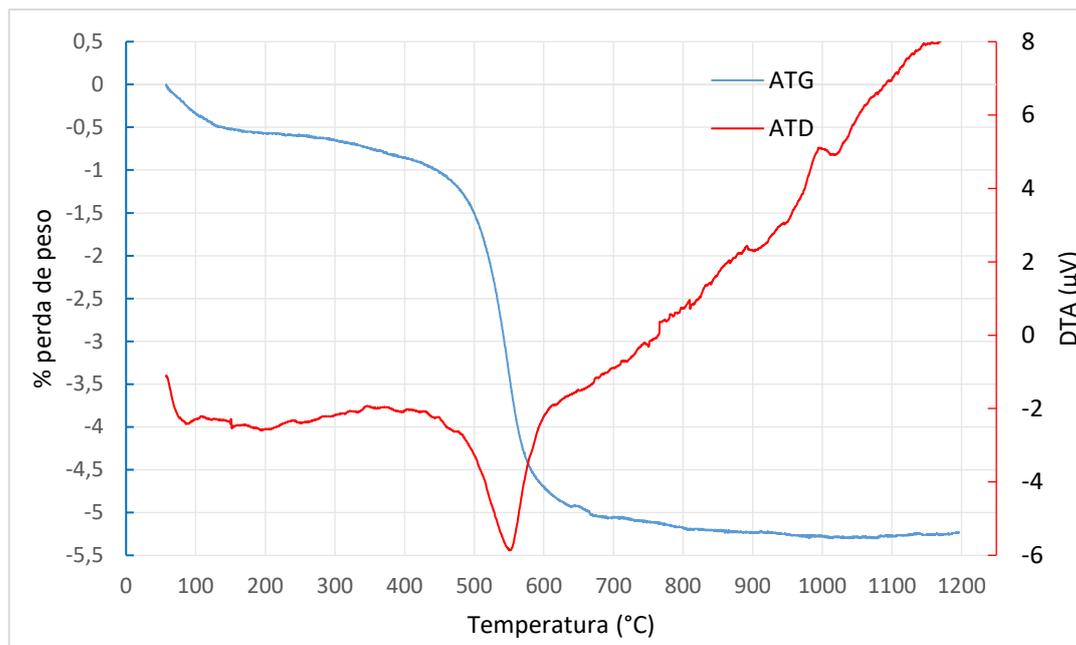


Figura 20 Análise térmica diferencial e gravimétrica do suporte cerâmico

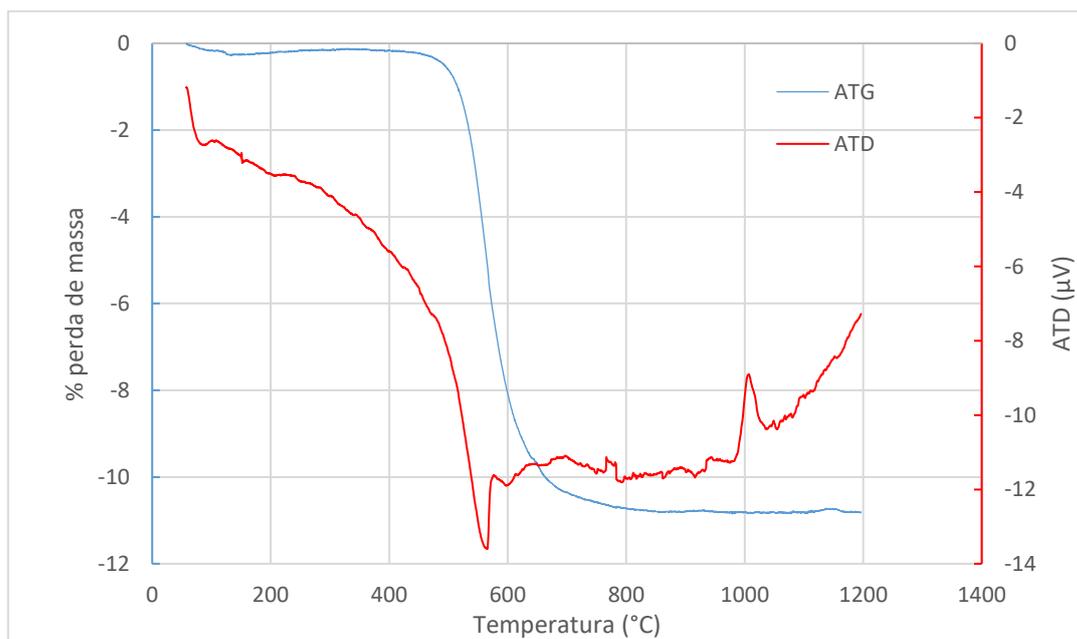


Figura 21 Análise térmica diferencial e gravimétrica do caulino

As curvas ATD/ATG dos vidrados revelam, de modo geral, o início da perda de peso a aproximadamente 100 °C acompanhada de um pico endotérmico. Esta perda ainda que pouco acentuada deve-se à libertação de moléculas de água adsorvidas. As curvas dos vidrados 7098 e 08, figuras 19 e 20, não apresentam transformações relevantes ao longo do ciclo térmico ainda que seja de destacar a estabilização da curva ATG do vidrado 7098 a partir dos 700 °C e do vidrado 08 a partir dos 550 °C.

O vidro 05 apresenta dois picos endotérmicos acompanhados de perda de peso. O primeiro ocorre à temperatura de 650 °C e deve-se à perda de água de cristalização do caulino. O segundo ocorre à temperatura de 850 °C e é devido à decomposição do carbonato de lítio, Figura 18 . A curva do vidro 02, Figura 19, evidencia igualmente a perda de água de cristalização do caulino a aproximadamente 520 °C e a presença de um pico endotérmico acompanhado de perda de massa a aproximadamente 845 °C e que corresponde à decomposição de carbonatos devido à presença de calcite. Globalmente, o vidro que apresenta maior perda de peso é o 05. Da análise da curva do suporte cerâmico, Figura 20, é de destacar apenas a presença de um pico endotérmico acompanhado de perda de massa a aproximadamente 550 °C que corresponde à decomposição dos minerais argilosos. Por fim, a análise da curva do caulino, Figura 21, revela a presença de um pico endotérmico acompanhado de perda de massa à temperatura de 550 °C resultante da saída de água da sua estrutura e a presença de um pico exotérmico a aproximadamente 1000 °C resultante da formação de uma nova fase, a mulite.

As análises dilatométricas efetuadas aos vidrados estão apresentadas na Figura 22. A Tabela 3 apresenta as temperaturas de amolecimento dos vidrados obtidos a partir das curvas dilatométricas.

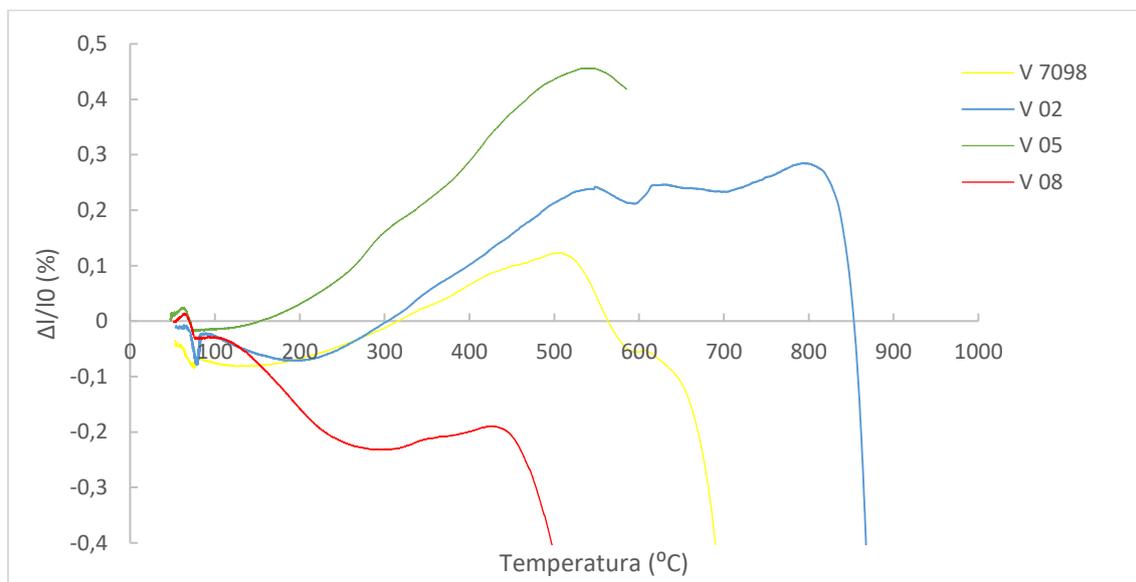


Figura 22 Curvas dilatométricas dos vidrados 7098,02,05 e 08

Tabela 3 Temperaturas de amolecimento dos vidrados em estudo obtidas a partir das curvas dilatométrica

Vidrados	7098	08	05	02
T amolecimento (°C)	505,0	426.5	542.6	793.5

A partir da Tabela 3 e das curvas dilatométricas apresentadas na Figura 22 constata-se que o vidro transparente 02 é aquele que apresenta a temperatura de amolecimento mais elevada. De forma contrária, o vidro craquelé 08, composto por maior percentagem de elementos alcalinos é o que apresenta a temperatura de amolecimento mais baixa. De notar também que este vidro sofre retração durante todo o ciclo térmico. A temperatura de amolecimento do vidro 05 apesar de superior à do vidro 08 é ainda bastante inferior à do vidro transparente 02. Sendo o vidro 7098 o resultado da mistura dos três vidros anteriores, a sua temperatura de amolecimento é intermédia entre os três, ainda que seja muito mais próxima dos vidros craquelé do que do vidro transparente, este último em muito menor percentagem na sua composição. Além disso, é também de destacar a interrupção da retração entre os 570 °C e os 620 °C, característica de vidros com PbO. A existência deste patamar propicia defeitos decorrentes de um deficiente ajuste dilatométrico com o suporte cerâmico, de excessiva deformação do vidro (resultante do excesso de fusibilidade) e de dificuldades de desgaseificação de componentes da pasta [24].

Os resultados obtidos podem ser explicados à luz da composição química dos vidros. Ao passo que os vidros craquelé são constituídos por elementos alcalinos e por isso fundem a temperaturas mais baixas, os vidros transparentes apresentam na sua composição elementos como óxido de titânio ou calcite que além de permitirem a transparência aumentam também a sua temperatura de fusão. O vidro 08 é de todos o que funde mais cedo, estando praticamente fundido a partir dos 500 °C. Sendo este vidro o componente maioritário do vidro 7098 faz com que também este, por sua vez, apresente uma temperatura de fusão baixa. Tendo como pressuposto que o vidro ideal é aquele que amolece à temperatura mais alta possível, quando a maioria dos gases do suporte foram libertados, uma vez que na fase de amolecimento o vidro tende a opor-se à saída dos mesmos, então, o defeito de bolhas no vidro 7098 pode decorrer de não se verificar este pressuposto [11]. De facto, a temperatura de amolecimento do vidro 7098 é de 505 °C e a desgaseificação do suporte, tendo em conta a sua curva ATD/ATG,

ocorre a 550 °C. Além disso, à temperatura de 800 °C ocorre a reação de descarbonatação do carbonato de lítio do vidro 05 com consequente libertação de gases e formação de bolhas. Por outro lado, sendo a temperatura ideal de cozedura do vidro correspondente à sua temperatura de semiesfera e que esta ocorre entre a temperatura de amolecimento e a temperatura de fusão [6,11] e que à temperatura de 550 °C o vidro está praticamente fundido, então, o vidro ao sofrer o ciclo de cozedura da figura 1, que atinge uma temperatura máxima de 1180 °C, poderá estar a sobrecozer, isto é, estar a ser largamente ultrapassada a sua temperatura ótima de cozedura. A sobrecozedura do vidro aliado à sua baixa viscosidade, como se verá mais à frente, poderá também ser motivo do aparecimento de bolhas à superfície [25,8].

### 3.4 Ensaio de Fusibilidade

Os resultados obtidos para os ensaios de fusibilidade estão apresentados nas figuras 23 e 24. Para facilitar a compreensão comparam-se os vidrados 02 e 7098 num suporte e 08 e 05 noutra.

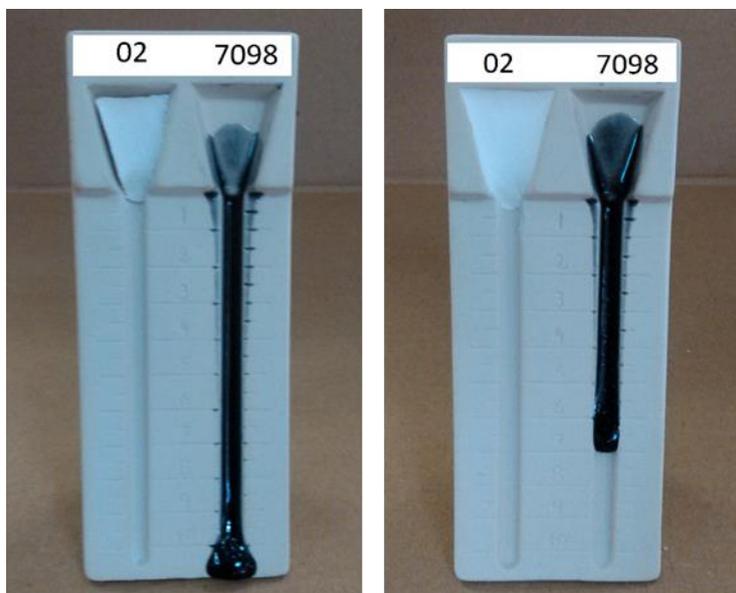


Figura 23 Ensaio de fusibilidade dos vidrados 02 e 7098 cozidos a 1000 °C (imagem da esquerda) e 950 °C (imagem da direita)

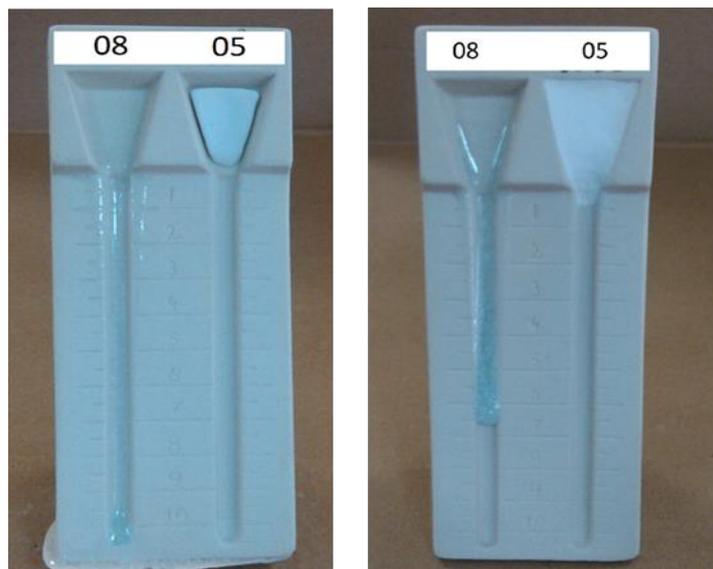


Figura 24 Ensaio de fusibilidade dos vidrados 08 e 05 cozidos a 950 °C (imagem da esquerda) e 800 °C (imagem da direita).

As imagens dos suportes dos ensaios de fusibilidade revelam que a cozedura a 1000 °C (Figura 23) com o ciclo definido em 2.1.5 conduz ao escorrimento do vidro 7098 ao longo de todo o suporte, ultrapassando a escala de medição (escorrimento excessivo), ao passo que no vidro 02 não provoca sequer a passagem ao estado vítreo. Este primeiro ensaio permite assim, em primeiro lugar, destacar as diferenças consideráveis entre as temperaturas de cozedura dos dois vidrados. Em segundo lugar, destaca a reduzida viscosidade do vidro 7098. Além disso, é possível também observar pelo aspeto do vidro no suporte de fusibilidade a presença de bolhas à sua superfície, indicativo da sua elevada fusibilidade. Ao reduzir-se a temperatura de cozedura para 950 °C verifica-se que o vidro 7098 escorre até aos 7cm, ao passo que o vidro 02, como era expectável, tendo em conta o primeiro ensaio, não coze. De modo geral os vidrados, quando cozidos num ciclo de cozedura normal (Figura 5), escorrem normalmente entre 1 e 8cm, já o vidro 7098 apresenta um valor de escorrimento aceitável quando cozido a apenas 950 °C.

No caso dos vidrados 08 e 05, Figura 24, verifica-se que quando cozidos a 950 °C o vidro 08 funde e escorre ao longo de todo o suporte até à base (escorrimento excessivo), ao passo que o vidro 05 não atinge a temperatura de fusão. Se se diminuir a temperatura de cozedura para 800 °C constata-se, como era expectável, que o vidro 05 não escorre e que o vidro 08 escorre até aos 6,5cm (escorrimento aceitável). Os resultados obtidos evidenciam assim a baixa viscosidade e baixo ponto de fusão do vidro 08 mesmo quando comparado com o outro vidro craquelé.

Apesar de terem o mesmo teor de Li, os vidrados 05 e 08 apresentam comportamentos distintos em termos de temperatura de amolecimento e consequentemente de fusibilidade. Ao passo que no vidro 05 o Li está presente no início como carbonato de lítio, os resultados de difração de raios – X e as análises térmicas fazem supor que no vidro 08 o Li é introduzido na forma de frita.

## **Parte II - Desenvolvimento de vidro com cristais**

A partir da visualização dos vidrados com 5, 10, 15 e 20% de  $TiO_2$  e cozidos com ciclo de cozedura da figura 6 definiu-se a composição do vidro EC. As composições com 0, 5 e 10% não apresentam qualquer evidência de cristais formados e a composição com 20% apresenta um número exagerado dos mesmos, matizando o próprio vidro. A composição com 15 % apresenta pontualmente cristais dispersos e por isso foi esta a percentagem de  $TiO_2$  selecionada para a composição do vidro EC.

### **3.5 Análises térmicas e químicas**

Na Figura 25 está apresentada a curva ATD/ATG do vidro EC após fusão a 1200 °C durante 1 hora. A análise foi realizada com uma taxa de aquecimento de 2°C/min.

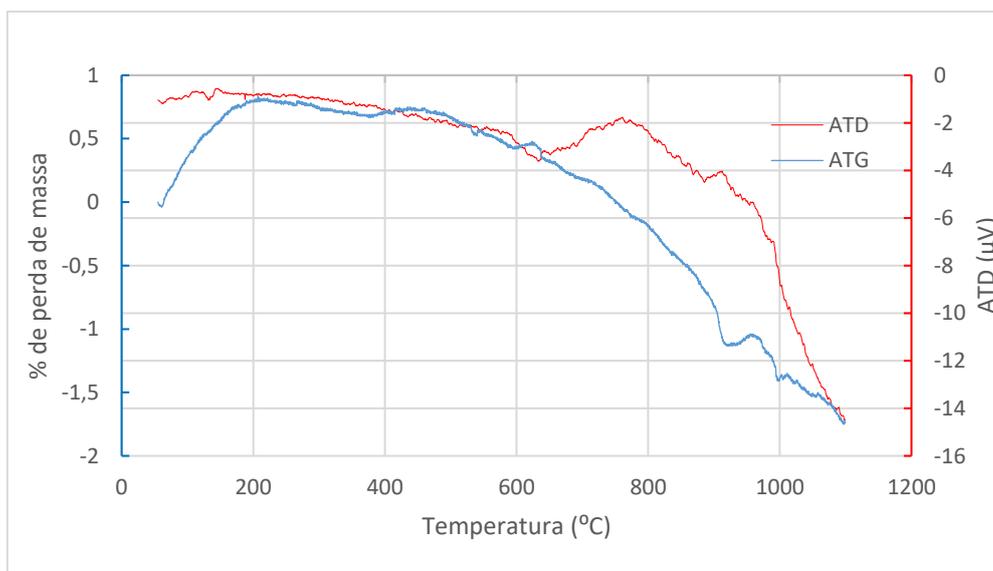
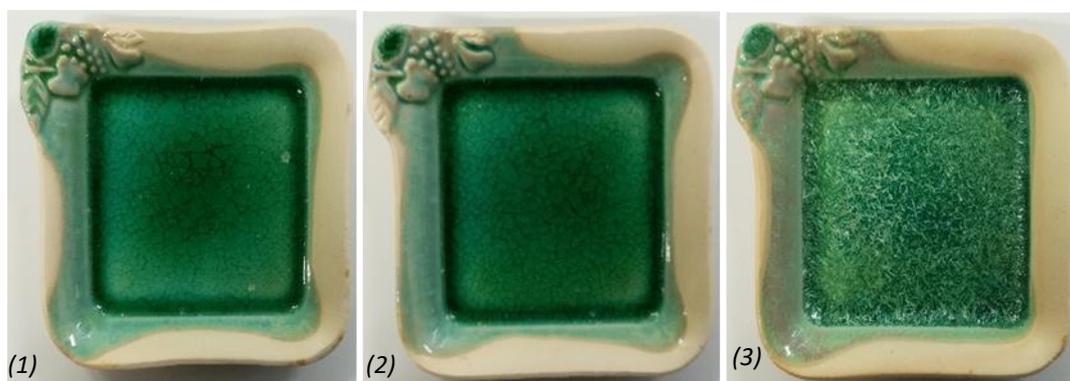


Figura 25 Análise térmica diferencial e gravimétrica ao vidro EC após fusão a 1200 °C

A análise térmica gravimétrica e térmica diferencial tem como objetivo a identificação de um pico exotérmico indicativo do processo de cristalização e da temperatura a

que o mesmo ocorre. No entanto, a curva da *Figura 25* não permite distinguir qualquer evidencia desse processo, ainda que o mesmo seja notório em termos visuais. Assim, de modo a definir uma curva de cozedura maximizadora do desenvolvimento de cristais, optou-se por fazer um patamar à temperatura a que o vidro funde, tendo como pressuposto que no seio da matriz vítrea fundida ocorre o processo de nucleação. A partir da análise dilatométrica ao vidro 08, vidro que compõe o vidro EC, definiu-se a temperatura 530°C como temperatura de patamar. O resultado dos três ciclos de cozedura referidos na *parte II* da realização experimental estão na *Figura 26*.



*Figura 26 Peças vidradas com o vidro EC e cozidas com os ciclos de cozedura 1,2 e 3*

Os resultados obtidos revelam que para o desenvolvimento de cristais é necessário a existência do patamar a 530 °C quer na fase de aquecimento quer na fase de arrefecimento do ciclo de cozedura. A realização do patamar apenas na fase de aquecimento ou apenas na fase de arrefecimento apresenta resultados muito similares, não produzindo em ambos os casos cristais desenvolvidos. Se, por um lado, a realização do patamar na fase de aquecimento promove o processo de nucleação, por outro lado, o patamar na fase de arrefecimento promove o crescimento desses núcleos. Realizando apenas o primeiro não são visíveis cristais porque não há crescimento dos núcleos e realizando apenas o segundo não são visíveis cristais porque não há o desenvolvimento de núcleos para que haja o seu crescimento [12].

De modo a conhecer as transformações de fase ocorridas ao longo do ciclo térmico (3) na  $TiO_2$  e no próprio vidro EC, apresentam-se nas figuras 27 e 28 os

difratogramas de raios -X dos dois obtidos *in situ* nas diferentes fases do ciclo térmico, respetivamente.

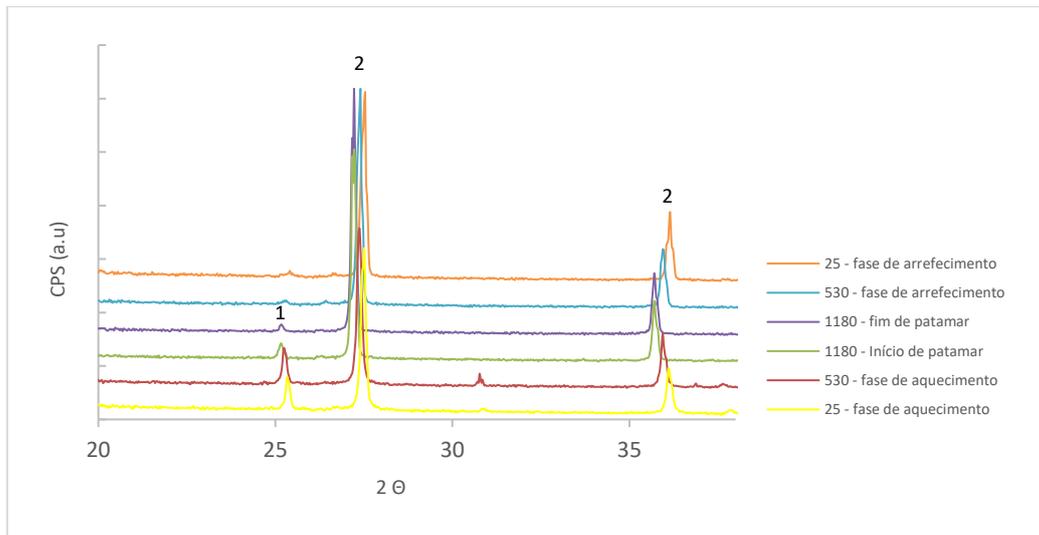


Figura 27 Difratograma de raios -X *in situ* da farinha de rutilo obtido às temperaturas de 25, 530 e 1180 °C durante o ciclo térmico. Legenda: 1- Anatase; 2 - Rutilo.

Pela análise dos difratogramas da Figura 27 constata-se que no início do ciclo térmico coexistem duas fases do dióxido titânio ( $\text{TiO}_2$ ): anatase e rutilo. No entanto, durante o aquecimento até à temperatura de 1180 °C a fase anatase inicia a sua conversão em rutilo. Durante este período é possível observar a diminuição da intensidade dos picos respetivos à fase anatase. No final do patamar a 1180 °C existe apenas a fase rutilo. Durante a fase de arrefecimento até ao final do ciclo térmico a fase rutilo é a única presente [26].

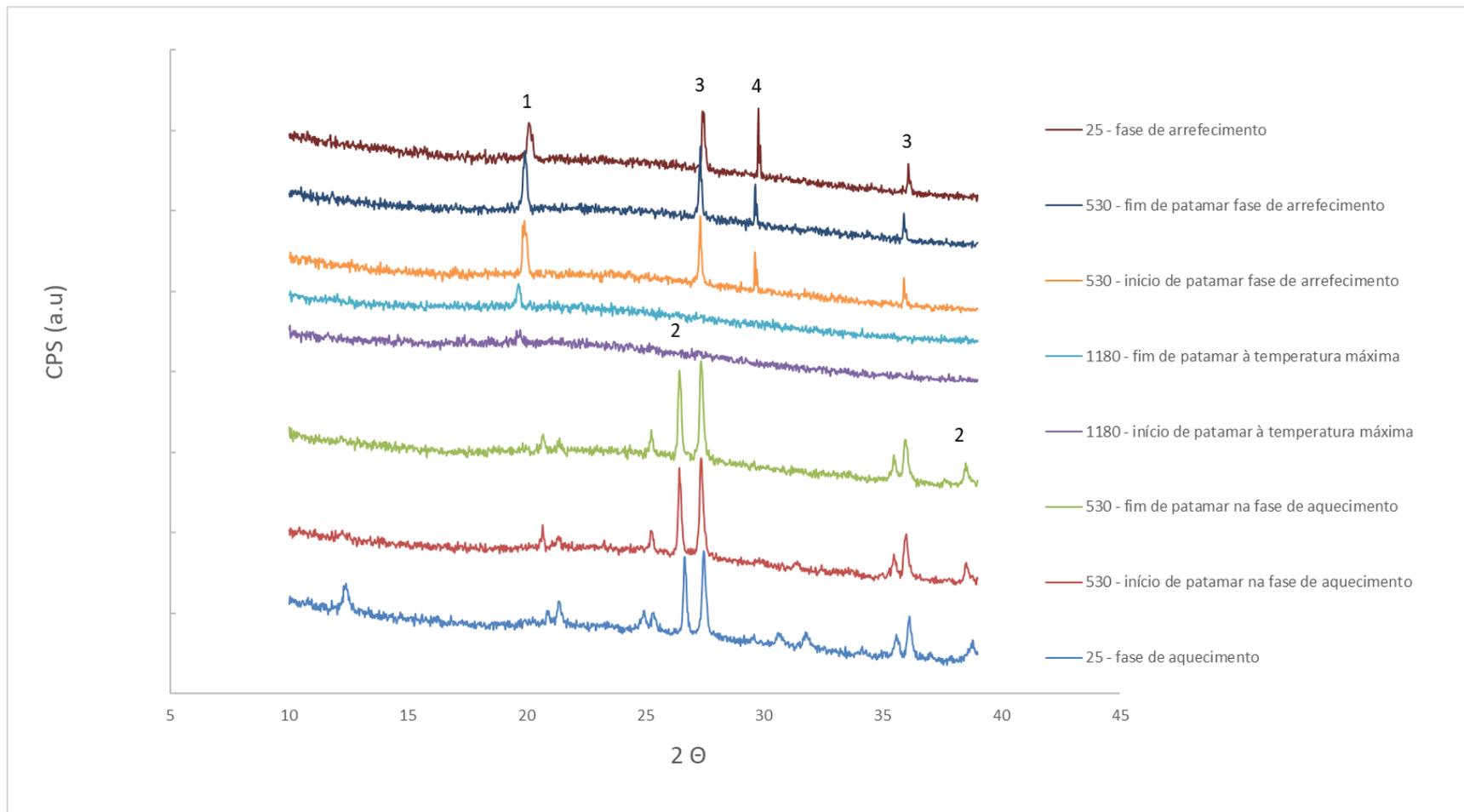


Figura 28 Difratoograma de raios -X do vidrado EC obtido às temperaturas de 25, 530 e 1180 °C durante o ciclo térmico. Legenda: 1 - Quartzo; 2 - Anatase; 3 - Rutilo; 4 - β - espodumena

À temperatura de 25°C é possível distinguir, no difratograma de raios-X da Figura 28, as fases anatase, rutilo e quartzo. Estas fases coexistem durante toda a fase de aquecimento do ciclo térmico. Uma vez atingida a temperatura máxima do ciclo térmico (1180 °C), e durante o patamar a essa temperatura, o vidro funde e ocorre a dissolução completa de todas as fases presentes. Durante este período não é possível discernir a presença de qualquer fase. Já durante a fase de arrefecimento, durante o patamar a 530 °C, é possível observar o desaparecimento da fase anatase, como era expectável tendo em conta a análise de difração de raios-X da farinha de rutilo, e o crescimento da fase quartzo. Além disso, em simultâneo com o crescimento desta última fase ocorre o desenvolvimento e crescimento de uma nova fase, a  $\beta$  – espodumena. Durante a fase de arrefecimento até à temperatura ambiente, 25°C, há um equilíbrio entre estas duas fases na medida em que o crescimento de uma acompanha o decréscimo da outra, sendo possível observar que no final do ciclo térmico a fase  $\beta$  – espodumena apresenta uma intensidade de pico ligeiramente superior à fase quartzo. A fase rutilo permanece praticamente inalterada tanto na fase de aquecimento como na fase de arrefecimento. Todas as fases presentes e transformações de fase verificadas ao longo do ciclo térmico, nomeadamente do quartzo em  $\beta$  – espodumena e a presença da fase rutilo estão de acordo com os resultados apresentados na literatura [27] e [28].

### 3.6 Análise MEV/EDS

Na Figura 29 estão presentes imagens do vidro com 15% de rutilo obtidas a partir da análise ao microscópio eletrónico de Varrimento MEV após sofrerem o ciclo de cozedura (3).

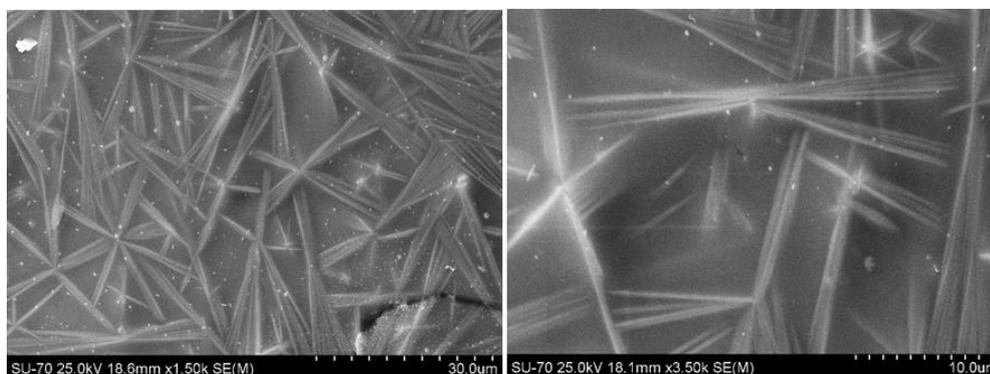
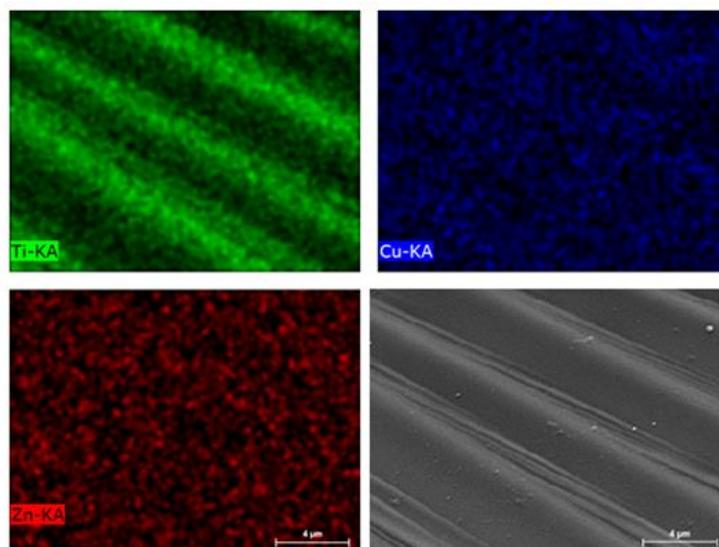


Figura 29 Imagens obtidas por MEV do vidro com 15% de rutilo após cozedura (3)

As imagens obtidas por MEV revelam a intensa cristalização ocorrida durante o ciclo de cozedura (3) do vidrado com 15% de rutilo. Além disso, dão a conhecer a geometria dos cristais desenvolvidos durante o mesmo. Em cada um dos cristais é possível identificar a existência de um núcleo central a partir do qual os cristais se desenvolvem sob a forma de agulhas. No final, o cristal apresenta uma estrutura esferulítica [29].

De forma a identificar os elementos químicos que constituem os cristais apresenta-se na Figura 30 a análise de mapeamento de elementos (WDS) realizada aos mesmos.



*Figura 30* Imagens obtidas por análise de mapeamento de elementos (WDS) realizados ao cristal

A análise de mapeamento revela que as estruturas esferulíticas do cristal correspondem ao elemento titânio. Comparando estes resultados com os resultados obtidos pela difração de raios -X ao vidrado EC conclui-se que os cristais desenvolvidos correspondem à fase rutilo.

## *4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro*

## *Parte I - Análise e Solução de defeitos em vidrados craquelé*

Cruzando todos os resultados obtidos das análises efetuadas pode-se concluir que o defeito de bolhas no vidro 7098 decorre essencialmente de uma conjugação de dois fatores que uma vez combinados potenciam o defeito: em primeiro lugar, a reação de descarbonatação do carbonato de lítio presente no vidro 05 com consequente libertação de gases. Em segundo lugar, a baixa temperatura de amolecimento e reduzida viscosidade do vidro 08. A baixa temperatura de amolecimento propiciada pelo vidro 08 aliada à intensa desgaseificação propiciada pelo vidro 05 conduzem ao inevitável surgimento de bolhas à superfície do vidro. Por outro lado, também a baixa viscosidade do vidro fundido e a excessiva cozedura do vidro em termos de temperatura, já que ultrapassa a temperatura de semiesfera do vidro, conduzem à inevitável sobrecozedura do vidro e consequente formação de bolhas.

Algumas soluções possíveis para eliminar ou minimizar o surgimento deste defeito no vidro 7098 são: i) eliminar o carbonato de lítio da composição do vidro 05 já que este é o responsável pela elevada desgaseificação ocorrida à temperatura de 800 °C, posterior à fase de amolecimento do vidro; ii) diminuir a percentagem de frita de lítio presente no vidro 08 e a quantidade de feldspatos de natureza sódico-potássica de modo a diminuir o teor de elementos alcalinos presentes e, consequentemente, aumentar a temperatura de amolecimento do vidro; iii) diminuir a temperatura máxima do ciclo de cozedura do vidro de modo a diminuir o diferencial entre temperatura de semiesfera do vidro e temperatura máxima a que o mesmo é sujeito durante o ciclo de cozedura, evitando assim a sobrecozedura do vidro. Ainda assim, é necessário ter em conta que qualquer destas alterações, tanto na composição do vidro como no ciclo de cozedura, poderá provocar uma mudança no aspeto (cor, brilho, transparência, efeito craquelé) do vidro.

Algumas sugestões de trabalho futuro para solução deste defeito seriam, por exemplo: I) fazer variar as percentagens em peso das bases de vidro que o constituem, nomeadamente, aumentar a percentagem da base de vidro mais refratária (02), fixar a percentagem de uma das bases craquelé e diminuir a outra; II) Calcinar o carbonato de lítio adicionado ao vidro 05; III) Criar um ciclo de cozedura adaptado a este tipo de vidro, que apresenta uma temperatura de amolecimento baixa, diminuindo a temperatura máxima de cozedura.

## *Parte II - Desenvolvimento de vidrado com cristais*

A adição de 15% em peso de farinha de rutilo ao vidrado 08 e a cozedura do mesmo através de um ciclo de cozedura com patamar de 45 minutos na fase de aquecimento e na fase de arrefecimento à temperatura de 530 °C permite o desenvolvimento e crescimento de cristais esferulíticos visíveis à superfície do mesmo. A adição do agente nucleante  $TiO_2$  além de permitir o surgimento de cristais de rutilo potencia também o aparecimento das fases quartzo e  $\beta$ -espodumena promovendo a cristalização de todo o vidrado.

Sendo o objetivo a obtenção de um vidrado com cristais dispersos pontualmente por toda a superfície do mesmo, o próximo passo, como sugestão de trabalho futuro, seria diminuir a percentagem de farinha de rutilo adicionada e experimentar de novo o ciclo de cozedura (3), ou, eventualmente, experimentar novos ciclos de cozedura com patamares na fase de aquecimento e arrefecimento próximos da temperatura de amolecimento do vidrado, já que pela análise térmica diferencial não foi possível distinguir qualquer indício do processo de cristalização do vidrado. Ainda assim, usando a composição com 15% de farinha de rutilo e tendo em vista a industrialização do vidrado seria pertinente aproximar o ciclo de cozedura da figura 5 ao ciclo de cozedura (3) da parte II deste trabalho, isto é, prolongar o tempo à temperatura de 530 °C na fase de aquecimento e na fase de arrefecimento e cozer o vidrado num forno industrial.

## ***5. Referências bibliográficas***

- [1] Fonseca, A. (2000). Tecnologia Do Processamento Cerâmico. Universidade Aberta. Lisboa
- [2] Ribeiro Pinto, J. (1974). A study on stoneware type bodies carried out. Departamento de cerâmica e tecnologia – Politécnico de North Staffordshire
- [3] Sanches E. (1997) “Matérias-primas para a Fabricação de Fritas e Vidrados Cerâmicos”, *Cerâmica industrial*, 2 (3/4) Maio/Agosto.
- [4] Eppler, R e Eppler, D. (2000). Glazes and Glass Coatings. The American Ceramic Society. Westerville, Ohio.
- [5] J. A. Labrincha & D. B. Lucas, Apontamentos da disciplina de vidrados. Univ. Aveiro, 2001
- [6] H.J.C. Oliveira (2017). Apontamentos de vidrados cerâmicos. Edições Almedina. Coimbra
- [7] J. M. F. Navarro, “El Vidrio”, 3ª Ed., Consejo Superior de Investigaciones Científicas e Fundacion Centro Nacional del Vidrio, Madrid, 2003.
- [8] Eppler, R. A. (1998). Seleccionando Matérias-Primas para Esmaltes. *American Ceramic Society (ACS) no*, 19(2).
- [9] Andreola F., Pozzi P., Romagnoli M. (1999) “Reología de suspensiones de vidrados cerâmicos para monococción: estudio de la influencia de los aditivos utilizados”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 38 [3] 209-213.
- [10] Plesingerova, B., & Kovalcikova, M. (2003). Influence of the thermal expansion mismatch between body and glaze on the crack density of glazed ceramics. *Ceramics-Silikaty*, 47(3), 100-107.
- [11] Guerrieri, G., Carnevali, G. (2001). A tecnologia no processo de vidragem e decoração na indústria cerâmica – Curso de formação para técnicos da indústria cerâmica. Aveiro: Associazione Costruttori Italiani Machine Attrezzature Per Ceramica, Istituto Nazionale per il Commercio Estero.
- [12] Casasola, R., Rincón, J. M., & Romero, M. (2012). Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*, 47(2), 553-582.
- [13] Nordmann, A., & Cheng, Y. B. (1997). Crystallization behaviour and microstructural evolution of a Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass derived from spodumene mineral. *Journal of materials science*, 32(1), 83-89.
- [14] Fu, Q., Wheaton, B. R., Geisinger, K. L., Credle, A. J., & Wang, J. (2016). crystallization, Microstructure, and Viscosity evolutions in lithium aluminosilicate glass-ceramics. *Frontiers in Materials*, 3, 49.
- [15] Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (Eds.). (2007). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer Science & Business Media.
- [16] Albers, A. P. F., Melchiades, F. G., Machado, R., Baldo, J. B., & Boschi, A. O. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de

raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). *Cerâmica*, 48(305), 34.

[17] Ionov, D. A., Savoyant, L., & Dupuy, C. (1992). Application of the ICP-MS technique to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostandards Newsletter*, 16(2), 311-315

[18] Amorós, J. L., Blasco, A., Carceller, J. V., & Sanz, V. (1997). Acordo esmalte-suporte (II): Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. *Cerâmica industrial*, 2(1/2), 08-16.

[19] Operating Instructions Dilatometer DIL 402 PC (1999), Netzsch.

[20] Denari, G. B., & Cavalheiro, E. T. G. (2012). Princípios e aplicações de análise térmica. *São Carlos: IQSC*.

[21] Fernandes, J. M. C. T. (2009). *Desenvolvimento de um vidrado cerâmico para placas de indução* (Master's thesis, Universidade de Aveiro).

[22] Klauss, P. (2003). Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrónico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva.

[23] Hitachi high-technologies Corporation. – Specifications sheet (2006), Analytical UHR FE-SEM SU70, Japan.

[24] Oliveira, H. J. C. D. (2008). *Evolução da composição de vidrados mates para revestimento de monoporosa e pavimento grés porcelânico: substituição do ZnO* (Master's thesis, Universidade de Aveiro).

[25] Fernandes, M. (2001). *Introdução à ciência e tecnologia do vidro*. Universidade Aberta. Lisboa

[26] Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4), 855-874.

[27] Fu, Q., Wheaton, B. R., Geisinger, K. L., Credle, A. J., & Wang, J. (2016). crystallization, Microstructure, and Viscosity evolutions in lithium aluminosilicate glass-ceramics. *Frontiers in Materials*, 3, 49.

[28] Nordmann, A., & Cheng, Y. B. (1997). Crystallization behaviour and microstructural evolution of a Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass derived from spodumene mineral. *Journal of materials science*, 32(1), 83-89.

[29] Knowles, K. M., & Freeman, F. S. H. B. (2004). Microscopy and microanalysis of crystalline glazes. *Journal of microscopy*, 215(3), 257

[30] Mimoso, J. M., & de Lurdes Esteves, M. (2016). Uma sistematização do destacamento do vidrado em azulejos. *Conservar Património*, (23), 9-14.