



Universidade de Aveiro
2018

Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica

**João Loura Lamas Estudo da estabilidade de um corante rosa para
vidrados de louça de grés**



Universidade de Aveiro
2018

Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica

João Loura Lamas Estudo da estabilidade de um corante rosa para vidrados de louça de grés

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Pedro Mantas, e Professora Doutora Margarida Almeida do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha família pelo apoio incondicional ao longo deste percurso

Júri

Presidente

Professor Doutor Augusto Luis Barros Lopes
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

Doutor João Carlos de Castro Abrantes
Professora Adjunto, Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Aos meus orientadores científicos, Professor Doutor Pedro Mantas e Professora Doutora Margarida Almeida, por todo o conhecimento transmitido ao longo deste trabalho, pela disponibilidade, conselhos, apoio, orientação e pelas excelentes pessoas e profissionais que são.

Às empresas Ria Stone e Vitricer que me deram a oportunidade de desenvolver este projeto e que sempre me disponibilizaram todos os meios e apoio necessários para a sua realização, não esquecendo o Eng. João Menício, o Eng. Baltazar Paulo e a Eng^a Carminda Rodrigues.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica por todos os meios e recursos disponibilizados ao longo deste trabalho. Um agradecimento muito especial à Eng^a Ana Bastos, ao Eng. João Pedro Cardoso e ao Eng. Mário Pinto, colegas e amigos do laboratório 9.3.6 do DEMaC que sempre me ajudaram e encorajaram ao longo deste trabalho, sem a sua ajuda com certeza o resultado final deste projeto não seria o mesmo.

Ao Cristiano, pela amizade e companheirismo que sempre demonstrou, tanto ao longo do curso como ao longo da realização deste trabalho.

Aos meus pais, por serem o melhor exemplo que poderia ter a nível pessoal e profissional, por me terem proporcionado a oportunidade de ter vivências que contribuíram em muito para a minha formação e por me terem ajudado a atingir os meus objetivos pessoais. Os vossos conselhos, o vosso apoio e a vossa compreensão foram e continuarão a ser fundamentais para o meu percurso.

Ao meu irmão Miguel, pelo exemplo que sempre foi para mim e por me ajudar a ultrapassar todos os meus problemas com inteligência e ponderação que sempre lhe reconheci. Por ser o meu melhor amigo e estar sempre disponível para me ouvir e orientar. Espero continuar a aprender contigo todos os dias como até aqui e conseguir atingir objetivos dos quais te possas orgulhar. Tenho a certeza de que vais ter muito sucesso!

Às minhas avós, pela transmissão de valores fundamentais para ser a pessoa que sou hoje. À avó-Lé, pelo incentivo que sempre fez questão de me dar, por todos os conselhos e por ser o exemplo de energia, vivacidade e força que quero seguir.

À avó-Lu, por todos os conhecimentos que me transmitiu, pela preocupação e carinho que sempre teve para comigo e por todas as explicações de português que fez questão de me dar.

Ao meu avô Tona, que infelizmente já não me pode ver concluir esta etapa da minha vida mas que tenho a certeza de que estaria muito orgulhoso. Obrigado por me teres ensinado que com trabalho tudo se pode alcançar na vida. Serás sempre um exemplo para tudo na minha vida!

Ao resto da minha família, que sempre esteve presente e me apoiou ao longo deste percurso. Espero presenciar todos os sucessos futuros que tenho a certeza que irão alcançar. Podem contar sempre com o meu apoio e alegria na vossa vida.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer a todos os meus amigos, sejam eles do grupo de Aveiro, da

Universidade, da theta, do basquete e não só. A vossa compreensão e apoio são fundamentais para mim. Tenho a certeza de que a felicidade que sinto é partilhada por todos.

Palavras-chave

Corante composto, vidro, corantes, temperatura, fases, tonalidade.

Resumo

O presente relatório reflete o trabalho desenvolvido ao longo deste projeto no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica. O objetivo deste trabalho foi identificar e determinar das variáveis que levavam a uma variação na tonalidade de um vidro rosa utilizado pela empresa Ria Stone para decoração de louça de grés. A cor do vidro deve ser homogênea e não deve ser visível qualquer diferença de tonalidade entre peças produzidas. Acontece, porém, que um determinado produto produzido pela empresa Ria Stone apresentava alterações em relação à coloração cor-de-rosa que se pretendia. Existe dificuldade em manter a tonalidade rosa para as peças cozidas em diferentes posições (altura) dentro das vagonetas.

A coloração conferida ao produto é lhe atribuída através da utilização de um vidro fornecido pela empresa Vitricer. Este vidro é constituído por um vidro base (VMT 4040) e um corante ao qual se deu o nome de “corante composto” (VCM 1592), tendo este na sua composição zircão, óxido de cálcio, óxido de estanho e dois corantes (o CM-270/95 e o CM-250/305). Ao longo deste trabalho foram desenvolvidas diversas formulações com o vidro (VMT 4040) e com o corante (VCM 1592). Para além disto, foram também desenvolvidas duas formulações de corantes e em cada uma delas retirou-se um dos corantes (CM-270/95 ou CM-250/305). A estas formulações atribuiu-se o nome de “composição ϵ ” e “composição δ ”. Todos estes constituintes do vidro, bem como as diferentes formulações desenvolvidas são alvo de estudo ao longo do projeto.

Realizou-se a caracterização do vidro (VMT 4040), do corante composto (VCM 1592) e dos corantes (CM-270/95 e CM-250/305) por análises de fluorescência de raios X, por análises de difração de raios X, por análises de distribuição granulométrica e por análises de microscopia eletrónica de varrimento. Foram ainda realizadas medições dos parâmetros de cor L^*a^*b em todas as amostras.

A presença do corante CM-270/95 na formulação do vidro é responsável pela introdução de crómio.

Os parâmetros de cor de branco ('L') e vermelho ('a') são influenciados pelo aumento de temperatura de cozedura.

A percentagem de corante tem maior influência sobre os parâmetros 'L' e 'a' do que sobre o parâmetro 'b'.

Entre os dois corantes (CM-270/95 e CM-250/305) presentes na composição do corante composto (VCM 1592) verificou-se que o CM-270/95 é aquele que provoca um afastamento maior dos valores de parâmetros de cor pretendidos.

Keywords

Composite dye, glass, colorants, temperature, phases, tonality.

Abstract

This report reflects the work developed throughout this project in the Department of Materials and Ceramics Engineering. The objective of this work was to identify and determine the variables that led to a change in the tonality of a dry day used by the company Ria Stone for decoration of stoneware. The dry day color should be homogeneous and should not be any difference of tonality between the pieces produced. It turns out, however, that a certain product produced by the company Ria Stone showed changes in relation to the pink coloration that was intended. There is a difficulty in keeping consistent the pink tonality of the baked parts in different positions (height) inside the wagons.

The coloring of the product is attributed through the use of a dry day supplied by Vitricer. This dry day is composed of a base glass (VMT 4040) and a dye, which has been given the name of "compound dye" (VCM 1592), having in its composition zircon, calcium oxide, tin oxide and two dyes (CM-270/95 and CM-250/305). At the time of this work several formulations were elaborated with glass (VMT 4040) and with the dye (VCM 1592). In addition, two dye formulations were prepared, in each formulation was removed one of the dyes (CM-270/95 or CM-250/305). To these formulations were attributed the names of "composition ϵ " and "composition δ ". All these constituents of the dry day as well as the different formulations are studied throughout this project.

A characterization of the glass (VMT 4040), the compound dye (VCM 1592) and the dyes (CM-270/95 and CM-250/305) was performed by X-ray fluorescence, X-rays diffraction, granulometric distribution analyze and by scanning electron microscopy. Additionally, measurements of the $L^* a^* b$ color parameters were also performed for all samples.

The presence of the dye CM-270/95 in the dry day formulation is responsible for the introduction of chromium.

The parameters of white color ('L') and red color ('a') are influenced by the increase in cooking temperature.

The percentage of dye has greater influence on the parameters 'L' and 'a' than on 'b'.

Between the two dyes (CM-270/95 and CM-250/305) present in the compound dye (VCM 1592) composition, it has been found that CM-270/95 is one which causes a greater deviation from the values of desired color parameters.

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
1. Introdução	9
1.1. Enquadramento e objetivos do trabalho	9
1.2. Produto e processo de fabrico	9
1.2.1. O que é o grés	10
1.2.2. Prensagem Isostática	10
1.2.3. Vidragem.....	11
1.2.4. Cozedura e arrefecimento	12
1.3. O defeito.....	13
1.3.1. Vidrados	13
1.3.2. Defeitos de cor na vidragem.....	16
1.3.3. Medição de valores CIELab	17
2. Procedimento experimental	21
2.1. Técnicas analíticas utilizadas.....	22
2.1.1. Difração de raios X	22
2.1.2. Fluorescência de raios X	22
2.1.3. Distribuição granulométrica	22
2.1.4. Análise termo gravimétrica.....	22
2.1.5. SEM/EDS	22
2.2. Composições analisadas.....	23
2.3. Preparação de vidrados.....	24
2.3.1. Moagem	24
2.3.2. Homogeneização com agitação	24
2.3.3. Controlo de densidade dos vidrados	24
2.4. Vidragem	24
2.5. Cozeduras.....	24
2.6. Medições de valores CIELab.....	24
3. Apresentação e discussão de resultados	27
3.1. Caracterização de matérias-primas	27

3.2.	Caracterização do vidro (VMT 4040).....	27
3.3.	Caracterização do corante composto (VCM 1592).....	30
3.4.	Caracterização do corante (CM-270/95).....	34
3.5.	Caracterização corante (CM-250/305).....	36
3.6.	Comportamento do vidrado	37
3.6.1.	Diferentes condições de temperatura.....	37
3.6.2.	Estudo da influência da percentagem de corante no vidrado final	41
3.6.3.	Influência dos corantes (CM-270/95 e CM-250/305).....	43
4.	Conclusões.....	47
	Referências	48

Índice de Figuras

Figura 1 - Neste esquema mostram-se as etapas de preenchimento dos moldes, a compactação dos pós e a descompressão para a extração da peça no processo de conformação por prensagem isostática. [4].....	11
Figura 2 - Representação de um sistema de aplicação de vidro por pistola. [8]	12
Figura 3 - Fenómeno de opacificação num vidro. [7].....	14
Figura 4 - Sistema de coordenadas do espaço de cores L^*a^*b . [16]-[17].....	17
Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental. SEM-Microscopia eletrônica de varrimento; EDS- Espectroscopia de raios X por dispersão de energia; DRX-Difração de raios X; CIELab-Coordenadas de côr 'L', 'a', 'b' definidas pelo Commission Internationale de l'Eclairage.....	21
Figura 6 - Difractograma do vidro (VMT 4040) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os difractogramas apresentam oito fases. Em cru: A - óxido de silício; B - hidróxido de silicato de alumínio; C - carbonato de cálcio; D - silicato de sódio e cálcio de alumínio; E - silicato de cálcio; F - óxido de alumínio. Cozido: D - silicato de sódio e cálcio de alumínio; G - silicato de zircônio; H - silicato de potássio e alumínio.....	28
Figura 7 - Distribuição granulométrica do vidro (VMT 4040).....	29
Figura 8 - Difractograma do corante composto (VCM 1592) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os difractogramas apresentam sete fases. Em cru: A - silicato de cálcio; B - silicato de óxido de cromo-estanho de cálcio; C - óxido de estanho; D - carbonato de cálcio. Cozido: A - silicato de cálcio; C - óxido de estanho; E - sílica; F - óxido de ferro de cálcio; G - óxido de ferro.	31
Figura 9 - Perda de massa em função da temperatura do corante composto VCM 1592.	33
Figura 10 - Distribuição granulométrica do corante composto (VCM 1592).	34
Figura 11 - Difractograma do corante (CM-270/95) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os difractogramas apresentam quatro fases. Em cru: A - silicato de óxido de cromo-estanho de cálcio; B - óxido de silício; C - óxido de estanho. Cozido: B - óxido de silício; C - óxido de estanho; D - silicato de óxido de estanho e cálcio.	35
Figura 12 - Difractograma do corante (CM-250/305) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os difractogramas apresentam três fases. Em cru: A - silicato de zircônio; B - óxido de ferro; C - óxido de zircônio. Cozido: A - silicato de zircônio; B - óxido de ferro.	36
Figura 13 - Comportamento dos valores de 'L' em função da temperatura.....	38
Figura 14 - Comportamento dos valores de 'a' em função da temperatura.	39
Figura 15. Comportamento dos valores de 'b' em função da temperatura.	40
Figura 16 - Microestruturas de SEM de amostras vidradas com 6% de corante, cozidas a diferentes temperaturas. A - amostra com temperatura de patamar de cozedura de 1160 °C; B - amostra com temperatura de patamar de cozedura de 1170.°C; 1- cristais de alumina; 2- cristais de zircão.	41

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Funções principais de alguns dos óxidos mais utilizados nas formulações de vidrados na indústria cerâmica	14
Tabela 2 – Formulações de vidrados desenvolvidos.	23
Tabela 3 - Formulações dos corantes ϵ e δ	23
Tabela 4 - Identificação e quantificação de óxidos presentes no vidro (VMT 4040).	27
Tabela 5 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no vidro em cru, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).....	28
Tabela 6 - Identificação e semiquantificação de óxidos presentes no corante composto (VCM 1592).	30
Tabela 7 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no corante composto em cru e depois de cozido, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).	31
Tabela 8 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no corante (CM-270/95) em cru e depois de cozido, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).	35
Tabela 9 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no corante (CM-250/305) em cru e depois de cozido, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).....	36
Tabela 10 - Valores médios das coordenadas "L", "a" e "b", verificados nas amostras vidradas com percentagens de 5% (amostras A, B, C) e 6% (amostras D,E,F) corante, cozidas a diferentes temperaturas.	38
Tabela 11 - Valores médios das coordenadas 'L', 'a' e 'b', verificados nas amostras vidradas com percentagens de 3% e 20% de corante, cozidas em diferentes zonas do forno 1 e do forno 2.	42
Tabela 12 - Valores médios das coordenadas 'L', 'a' e 'b', verificados nas amostras vidradas com percentagens de 10% da composição ϵ e δ , cozidas em diferentes zonas do forno 1 e do forno 2.	44

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

1.1. Enquadramento e objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho está relacionado essencialmente com a identificação e determinação das variáveis que faziam com que existisse uma variação na coloração de um vidro rosa utilizado pela empresa Ria Stone para decoração de louça de grés. A coloração do vidro deve ser homogénea e não devem existir quaisquer diferenças de tonalidade visíveis nas peças produzidas. Acontece, porém, que um determinado produto da empresa Ria Stone apresenta alterações no que toca à coloração cor-de-rosa que se pretendia. Existe dificuldade em manter a tonalidade rosa para as peças cozidas em diferentes posições (altura) dentro das vagonetas.

O produto adquire a coloração pretendida através da utilização de um vidro que a empresa Vitricer fornece à empresa Ria Stone. Este vidro é constituído por um vidro base (VMT 4040) e um corante (VCM 1592) que tem na sua composição zircão, óxido de cálcio, óxido de estanho e dois corantes (o CM-270/95 e o CM-250/305). Ao longo deste trabalho foram desenvolvidas diversas formulações com o vidro (VMT 4040) e com o corante (VCM 1592). Para além disto, foram também desenvolvidas duas formulações de corantes, em tudo semelhantes à formulação do corante (VCM 1592) se passará a designar por “corante composto”, exceto na presença ou ausência daqueles que se passaram a designar daqui em diante por “corantes” (CM-270/95 ou CM-250/305). Às formulações desenvolvidas atribuiu-se o nome de “composição ϵ ” e “composição δ ”. Todos estes constituintes do vidro, bem como as diferentes formulações desenvolvidas serão alvo de estudo ao longo deste projeto.

Este trabalho encontra-se dividido em 4 capítulos: o primeiro tem como objetivo familiarizar o leitor com a temática observada, bem como a introdução de alguns conceitos técnicos nos quais se baseou este projeto; o segundo descreve aquelas que foram as atividades experimentais desenvolvidas ao longo da realização deste trabalho; o terceiro onde se apresentam e discutem as caracterizações realizadas aos constituintes do nosso vidro e os resultados obtidos por intermédios da realização de alguns ensaios para compreender o comportamento do vidro quando sujeito à alteração de variáveis ligadas ao desenvolvimento da sua cor; o quarto resume todo o estudo desenvolvido e expõe as principais conclusões retiradas através da realização deste projeto.

1.2. Produto e processo de fabrico

O presente estudo irá incidir sobre a coloração final de algumas peças de louça de grés produzidas pela empresa Ria Stone utilizando a técnica de conformação de prensagem isostática e cozidas em monocozedura.

1.2.1. O que é o grés

O produto fabricado pela Ria Stone, como já fora referido, são peças de louça de grés. Importa por isso compreender alguns conceitos acerca deste tipo de materiais cerâmicos.

Os materiais cerâmicos são compostos inorgânicos (de origem natural ou artificial), não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si através de ligações iónicas, covalentes ou ambas.[1] Este tipo de materiais são duros e frágeis, apresentam pouca tenacidade e ductilidade, devido à existência de planos de deslizamento independentes. [1]

O grés é um tipo de produto cerâmico cozido normalmente entre temperaturas de pátamar que se situam entre os 1150 °C e 1250 °C e que depois de cozidos apresentam valores de absorção de água inferiores a 3%. [2]-[3]

As misturas de matérias-primas utilizadas para a fabricação de pastas de grés são normalmente compostas por areias de quartzo ou feldspáticas, feldspatos e argilas com alto teor em caulino. Estas matérias-primas devem apresentar um baixo teor em óxido de ferro, para que os elementos pertencentes aos vidrados utilizados para decoração destes produtos possam atribuir a coloração pretendida independentemente da cor que a peça cerâmica adquira após a cozedura. Podem ainda ser acrescentadas outras matérias-primas, em menores proporções, que permitem melhorar algumas propriedades dos produtos feitos utilizando pastas de grés. Durante a cozedura dos produtos de grés, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos (ilite ou feldspato), quando sujeitas a temperaturas elevadas, produzem grande quantidade de fase líquida e a viscosidade diminui, o que faz com que alguma da porosidade existente seja eliminada através de forças de capilaridade. [1][2] As características das argilas e feldspatos (constituintes maioritários de pastas de grés) presentes nas formulações em questão influenciam as transformações descritas anteriormente e têm um papel preponderante naquelas que serão as propriedades do produto final. [2]

1.2.2. Prensagem Isostática

Durante este subcapítulo iremos abordar o processo de conformação por prensagem isostática, sendo este o método utilizado para conformar os produtos produzidos pela empresa Ria Stone.

O processo de conformação por prensagem, bem como qualquer um dos outros processos de conformação, tem como objetivo a obtenção de peças uniformes (dimensões e geometrias pré-estabelecidas). [4] A conformação por prensagem envolve uma seleção e dosagem das matérias-primas a utilizar no processo, bem como, um controlo sobre todas as etapas do mesmo para que assim seja possível obter sistematicamente um corpo cerâmico sem defeitos. [4]

Na prensagem isostática são utilizados pós atomizados. A sua preparação irá influenciar características como a distribuição do tamanho de partículas e a forma dos aglomerados ou dos grânulos, que por sua vez, têm influência direta na etapa de prensagem e nas

propriedades das peças em verde resultantes da mesma. Esta etapa deve favorecer a compactação, e com isso proporcionar à peça seca resistência mecânica suficiente para aguentar todas as etapas seguintes do processo produtivo. Isto irá fazer também com que o produto final possua as características microestruturais desejadas, a nível de porosidade, de tamanho de grão, de distribuição de poros, entre outras.[4]

Na prensagem isostática, a compactação da massa ocorre no interior de um molde flexível, sobre o qual é exercida uma pressão através de um fluido, como ilustra a Figura 1. Figura 1 - Neste esquema mostram-se as etapas de preenchimento dos moldes, a compactação dos pós e a descompressão para a extração da peça no processo de conformação por prensagem isostática. [4] Com esta prática garantimos que as forças de pressão que atuam sobre o molde têm uma distribuição homogênea, permitindo assim o fabrico de peças mais complexas e que apresentem relevos em mais do que duas direções.[4]

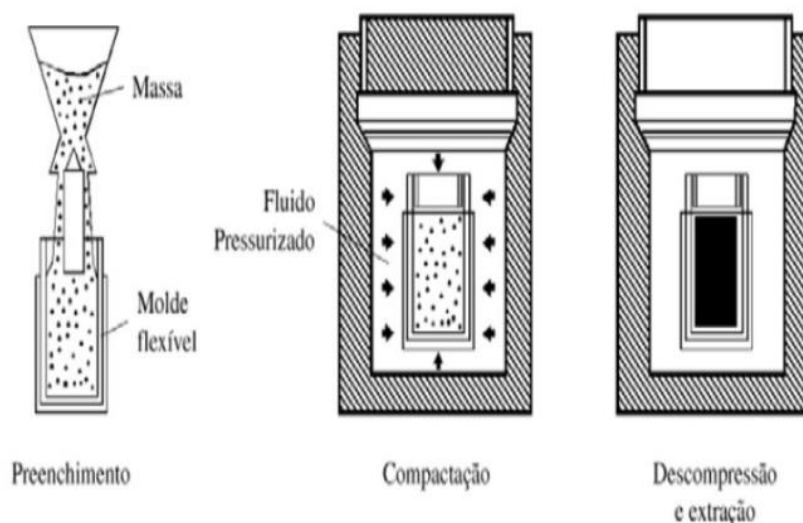


Figura 1 - Neste esquema mostram-se as etapas de preenchimento dos moldes, a compactação dos pós e a descompressão para a extração da peça no processo de conformação por prensagem isostática. [4]

A técnica de conformação descrita pela Figura 1 garante que as forças de pressão que atuam sobre o molde têm uma distribuição homogênea, permitindo assim o fabrico de peças mais complexas e que apresentem relevos em mais do que duas direções.[4]

1.2.3. Vidragem

O processo de vidragem envolve algumas etapas de preparação que consistem na dosagem das matérias-primas, na moagem e homogeneização das misturas de matérias-primas, na avaliação de propriedades como a densidade e no seu armazenamento (normalmente feito em tanques com agitação) de forma a garantir que a homogeneidade da suspensão se mantém. [5]

Tratando-se a aparência estética do produto cerâmico o principal foco de estudo deste trabalho a etapa de vidragem adquire especial importância. Esta etapa pode ser dividida em três passos, a humidificação da zona a vidrar, a aplicação de engobe e por fim a

aplicação do vidrado. Tanto os engobes como os vidrados são aplicados sobre a superfície dos produtos sob a forma de suspensão aquosa, daí a importância da primeira etapa de humedecimento da peça para que a água das suspensões de engobe e vidrado não seja absorvida excessivamente, o que poderia comprometer a sua adesão à superfície do corpo cerâmico. O engobe é utilizado para promover a ligação entre o vidrado e a peça cerâmica, no entanto, por vezes também é utilizado para clarear a superfície das peças permitindo que estas adquiram aspetos visuais mais definidos.

No presente trabalho, o processo de aplicação de vidrados é feito à pistola (Figura 2), sendo este o método utilizado pela empresa Ria Stone para aplicar o vidrado no suporte cerâmico.

O método de aplicação à pistola permite aplicar camadas de vidrado muito finas e uniformes, devido à dispersão que é possível de obter através do uso de pistolas de ar comprimido que normalmente têm diâmetros de abertura de bicos entre 0,26 e 0,52 mm. Para uma nebulização eficaz e um bom funcionamento da pistola aquando da realização desta técnica é necessário que as suspensões dos vidrados utilizados possuam baixa viscosidade (evitando assim más distribuições de vidrado na peça cerâmica) e que sejam sujeitas a um processo de peneiração (evitando entupimentos das pistolas e defeitos de vidragem). É de referir que usualmente este processo é realizado dentro de uma câmara, que contém um sistema de aspiração adequado para impedir a acumulação de gotas de vidrado nalgumas zonas da câmara, o que poderia originar defeitos na peça caso alguma delas caísse sobre uma peça. [5]-[6]-[7]



Figura 2 - Representação de um sistema de aplicação de vidrado por pistola. [8]

1.2.4. Cozedura e arrefecimento

A cozedura é uma etapa fundamental do processo tecnológico e está intimamente ligada ao problema que nos foi apresentado para a realização deste trabalho em parceria com a Ria Stone e com a Vitricer, uma vez que, é durante e após esta etapa que se desenvolvem e manifestam as diferenças de tonalidades rosa das peças cozidas em diferentes posições (altura) dentro de vagonetas.

Neste trabalho iremos abordar o processo de monocozedura, sendo este o tipo de cozedura utilizado pela empresa Ria Stone no seu processo fabril.

A monocozedura consiste na transmissão de calor a uma pasta e a um vidrado em apenas um tratamento térmico até à temperatura pré-estabelecida durante um dado período de tempo. Existem pelo menos três estágios fundamentais que importa referir quando falamos de ciclos térmicos no processo produtivo de materiais cerâmicos: o pré-aquecimento, que é o aumento da temperatura até um valor próximo daquele que foi previamente estabelecido, considerando também a velocidade de aumento dessas temperaturas; o patamar de cozedura, que é o tempo de permanência à temperatura de patamar, etapa na qual se deve ter em conta a geometria e as dimensões do produto e as características do forno utilizado de forma a garantir uma homogeneidade de temperatura em toda a peça; e o arrefecimento até à temperatura ambiente tendo em conta o comportamento previsto pelo corpo cerâmico às mudanças de temperatura. [5]

Na zona de contacto entre o vidrado e o suporte cerâmico, ocorrem alguns processos como infiltração, dissolução, difusão e cristalização responsáveis pela formação de uma camada intermédia que favorece a ligação do vidrado com a pasta. [5]-[6]

Em relação ao vidrado torna-se fundamental que este atinja as características pretendidas durante a cozedura, no mesmo intervalo de temperaturas da pasta, uma vez que, a peça em verde e o vidrado são cozidos uma única vez. [5]

Durante o arrefecimento o vidro fundido torna-se cada vez mais viscoso, ao mesmo tempo que contrai ficando ainda assim ligado ao suporte cerâmico devido à sua viscosidade que permite uma adaptação às tensões que podem ser geradas com o suporte. Quando alcançada a temperatura de transição vítrea, o vidrado adquire alguma rigidez, o que faz com que o acordo pasta-vidrado seja bastante importante para que não se façam notar defeitos resultantes das tensões geradas ao longo do processo de arrefecimento. [5]-[6]-[7]

1.3.O defeito

O defeito em causa neste projeto está relacionado com as diferenças de tonalidades adquiridas pelo vidrado, o que faz com que seja necessário adquirir alguns conhecimentos em relação a esta temática.

1.3.1. Vidrados

A designação de vidrado é dada a camadas finas, vítreas e duras, constituídas normalmente por misturas de silicatos que se ligam através do processo de fusão a peças cerâmicas. [6][7] Os vidrados podem ter várias funções entre as quais podemos destacar a proteção, a impermeabilização, a decoração, o aumento da resistência química e mecânica. [9]

Os vidrados diferem consoante as matérias-primas e as quantidades que fazem parte das suas formulações.

As matérias-primas utilizadas mais frequentemente podem classificar-se de acordo com os óxidos que fazem parte da formulação e da função que desempenham: formadores de vidro (SiO_2 , B_2O_3); estabilizadores de rede (Al_2O_3); modificadores de rede (ZnO , PbO , Na_2O , CaO , MgO , BaO); opacificantes (TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2); corantes (óxidos de metais de transição) e os desvitrificantes. [10]

Os formadores de vidro são os materiais responsáveis pela criação da estrutura vítrea no momento do arrefecimento.

Os estabilizadores de rede como a alumina atuam na rede da qual fazem parte por substituição e estabilizam-na, impedindo a sua desvitrificação. Evita a cristalização de outros elementos e a sua principal função é atuar como agente matizante. [10]

Os modificadores de rede são os materiais cujos cátions são inseridos na rede, alterando ligações como as pontes de oxigénio, forçando mudanças na estrutura que alteram a temperatura de fusão, a viscosidade a essas temperaturas, a resistência mecânica e química após arrefecimento. [10]

Os opacificantes são os materiais usados com o propósito de formarem e desenvolverem partículas cristalinas dentro de uma matriz vítrea, alterando a forma como a luz é dispersa através do vidro como se pode ver pela Figura 3, tornando um vidro brilhante num vidro opaco. [10]

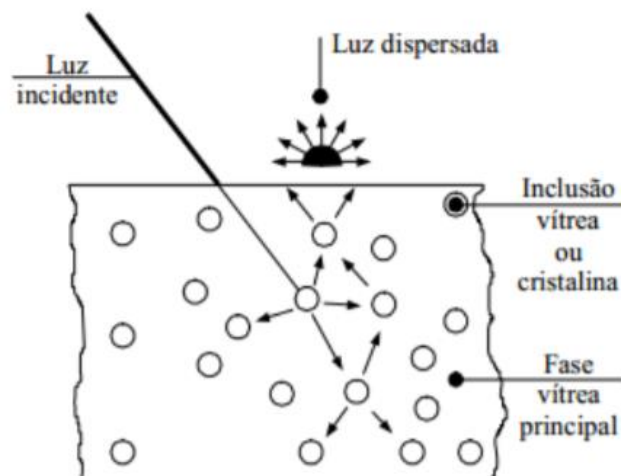


Figura 3 - Fenómeno de opacificação num vidro. [7]

Os desvitrificantes juntamente com os opacificantes são responsáveis pela produção de vidros tipo mate. As fases cristalinas mais comuns quando se fala em desvitrificantes são, o silicato de zinco, o silicato de cálcio, o silicato de cálcio e alumínio. [7]

Através da visualização da Tabela 1 é possível identificar as principais funções de alguns dos óxidos mais utilizados nas formulações de vidrados na indústria cerâmica.

Tabela 1 - Funções principais de alguns dos óxidos mais utilizados nas formulações de vidrados na indústria cerâmica

Óxidos	Função	Matérias-primas de inserção de óxidos
SiO ₂	vitrificante	quartzo; feldspatos, caulino
B ₂ O ₃	vitrificante e fundente	ácido bórico; bórax; colemanite
Na ₂ O	fundente	feldspatos; bórax; Na ₂ CO ₃ ; NaCl
K ₂ O	fundente	feldspatos; KNO ₃
PbO	fundente e estabilizador	mínio (Pb ₃ O ₄); litargírio (PbO)
Li ₂ O	fundente	feldspatos; Li ₂ CO ₃
CaO	estabilizador e desvitrificante	wollastonite; CaCO ₃ ; feldspatos; dolomite
BaO	estabilizador e desvitrificante	BaCO ₃
MgO	estabilizador e desvitrificante	MgCO ₃ ; talco; Dolomite
Al ₂ O ₃	estabilizador	alumina; bauxite; caulino; feldspatos
ZnO	estabilizador e desvitrificante	óxido de zinco
ZrO ₂	opacificante	zircão
SnO ₂	opacificante	óxido de estanho
TiO ₂	opacificante e desvitrificante	óxido de titânio; rutilo

Cada tipo de vidro tem as suas próprias características. Há, contudo, propriedades que devem ser comuns a todos eles, que passamos a enumerar: fusibilidade, viscosidade, tensão superficial, cristalização e coloração.

A fusibilidade é uma propriedade com uma relevância fundamental no que diz respeito à obtenção da quantidade máxima de vidro que se pretende obter para as temperaturas de trabalho. No entanto, é importante que esta não seja demasiado elevada, prevenindo-se assim que o vidro escorra pelas peças. Este problema está diretamente relacionado com a viscosidade, propriedade acerca da qual iremos incidir de seguida. [5]-[7]

Aquando da formação de fase líquida, a viscosidade tem um papel importante em diversos processos, como a interação química e dissolução dos componentes, na cristalização, na desgaseificação (pode evitar ou provocar o aparecimento de bolhas) ou na formação da camada de interface com o suporte cerâmico. Do controlo desta propriedade à temperatura de cozedura depende a homogeneidade da quantidade de vidro que irá cobrir a peça, bem como a ocorrência ou não de escorrimento (viscosidade demasiado baixa). [7]-[9]-[13]

A tensão superficial é um fator com grande importância quando se pretende obter um vidro que possua uma fluidez uniforme. Quando a tensão superficial é demasiado elevada, a capacidade de molhar um vidro diminui, o que pode causar um enrolamento do mesmo. Por outro lado, a diminuição dos valores de tensão superficial podem levar ao aparecimento de bolhas de gás dentro do vidro. Os efeitos da tensão superficial e da viscosidade irão ter grande preponderância naquela que será a qualidade final da superfície do vidro. [5]-[6]-[7]

A cristalização ocorre num pequeno intervalo de temperaturas, quando os iões responsáveis pela formação da estrutura cristalina são capazes de romper a resistência que é oferecida pela viscosidade, ou seja, para que ocorra a cristalização é necessário que nos

encontremos perante valores de viscosidade relativamente baixos. Praticamente todos os vidros podem cristalizar só é necessário dar-lhes tempo e o tratamento térmico adequado. Esta é uma propriedade fundamental quando pretendemos obter vidrados mates ou opacos. A cristalização é controlada não só pela velocidade de nucleação, mas também pela velocidade de crescimento dos cristais a diferentes temperaturas. Durante o arrefecimento dos vidrados, quando é atingido o ponto em que se produz o crescimento máximo dos cristais, são produzidos novos núcleos. Existem dois mecanismos que possibilitam a nucleação dos cristais: a nucleação homogénea, que ocorre a partir do próprio fundido sem que haja influência de agentes externos; e a nucleação heterogénea (conhecida como nucleação controlada ou induzida), que ocorre durante a fusão na presença de aditivos que facilitam este fenómeno. A nucleação é seguida por uma segunda fase de cristalização (crescimento dos cristais), que é importante se a viscosidade do fundido é baixa para uma determinada temperatura. [5]-[7]

Por último, uma das propriedades mais importantes para o estudo em causa, a coloração ou decoração superficial é cada vez mais uma das características com maior importância quando falamos em aplicação de vidrados, sendo o objetivo principal melhorar a apresentação a nível decorativo do produto final. A decoração em produtos cerâmicos está intimamente ligada ao conceito de cor e esta por sua vez ao conceito de tonalidade, sendo estas características adquiridas pelos vidrados através da adição de elementos ou componentes químicos especificamente para o desenvolvimento da cor.[14] É possível obter cor em peças cerâmicas através da alteração da cor do produto em si, como serve de exemplo a conceção de pastas coradas, através da aplicação de vidrados corados que têm na sua formulação elementos que promovem o desenvolvimento da cor e por último aplicando vidrados transparentes nas peças estando estes sujeitos a uma posterior decoração da sua superfície.[7]-[14]

1.3.2. Defeitos de cor na vidragem

Quando falamos de defeitos de vidragem podemos falar de uma grande quantidade de conceitos. Neste trabalho iremos incidir sobretudo nos defeitos de coloração, por ser este o defeito que se verifica no nosso caso de estudo, como referido anteriormente.

Durante a cozedura de um material cerâmico a parte que tem maior influência em relação ao êxito do vidrado no que diz respeito ao brilho, opacidade, alongamento e tonalidade da cor é a zona da curva de cozedura onde as temperaturas são mais elevadas. As temperaturas mais altas ou um maior tempo de permanência a elevada temperatura favorecem uma melhor vitrificação (mais compacta) do vidrado o que nos permite obter uma superfície mais brilhante. Por outro lado, a permanência de tempos consideráveis a temperaturas mais baixas favorece um aspeto acetinado e o alongamento do vidrado na superfície da peça cerâmica. [5]-[6] Por vezes surgem também tons de coloração em toda a superfície ou em zonas localizadas em determinadas áreas que seria suposto não aparecerem. Isto pode estar relacionado com temperaturas de cozedura demasiado altas ou demasiado baixas.

1.3.3. Medição de valores CIELab

Existem mudanças de cor que não são detetadas pelo olho humano e mesmo aquelas cores que o olho humano consegue detetar, são bastante difíceis de descrever verbalmente, o que faz com que se torne necessário medir e exprimir a cor através de números. O sistema de cor CIELab ou espaço de cores $L^*a^*b^*$ é neste momento um dos métodos mais utilizados para medir a coloração superficial dos produtos na indústria, devido à simplicidade e rapidez que está às medições dos parâmetros de cor. A utilização de números para descrição e quantificação da cor da superfície de um produto é também uma forma de garantir que os parâmetros de cor se encontram dentro dos valores definidos com ideais. [16]-[17]

Os colorímetros são os equipamentos utilizados para quantificar os parâmetros de cor, através da luz refletida pelo objetos em cada comprimento de onda em faixas específicas. A coordenada L representa a luminosidade da cor e varia entre 0 (preto) e 100 (branca). Por sua vez as coordenadas 'a' e 'b' representam a quantidade de cor no plano cromático, nos eixos do vermelho-verde e do amarelo-azul, respetivamente. As colorações de vermelhos e amarelos são representadas por valores positivos de 'a' e 'b', respetivamente. As colorações de verdes e de azuis são representadas por valores negativos de 'a' e 'b', respetivamente. O valor zero destas coordenadas representa o cinzento. [16]-[17]

A Figura 4 representa o sistema de coordenadas do espaço de cores $L^*a^*b^*$.

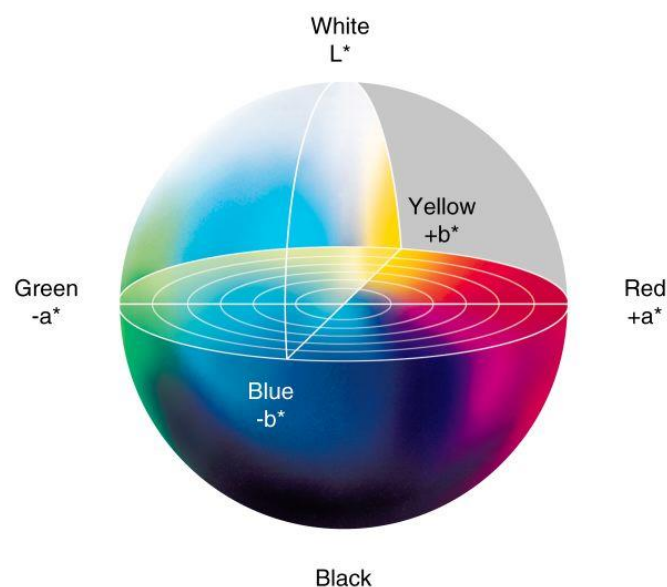


Figura 4 - Sistema de coordenadas do espaço de cores $L^*a^*b^*$. [16]-[17]

A partir deste método pequenas diferenças de cor entre dois objetos podem ser detetadas. Os valores de coordenadas são obtidos por medições efetuadas com recurso ao colorímetro, onde existe uma comparação entre os valores de uma amostra e de um

padrão. Para determinar a diferença de cor entre dois materiais é utilizada a seguinte fórmula: $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$. [16]-[17]

Capítulo II

Procedimiento Experimental

2. Procedimento experimental

Ao longo deste capítulo mencionar-se-ão as técnicas e equipamentos utilizados neste trabalho. A Figura 5 esquematiza o procedimento experimental realizado.

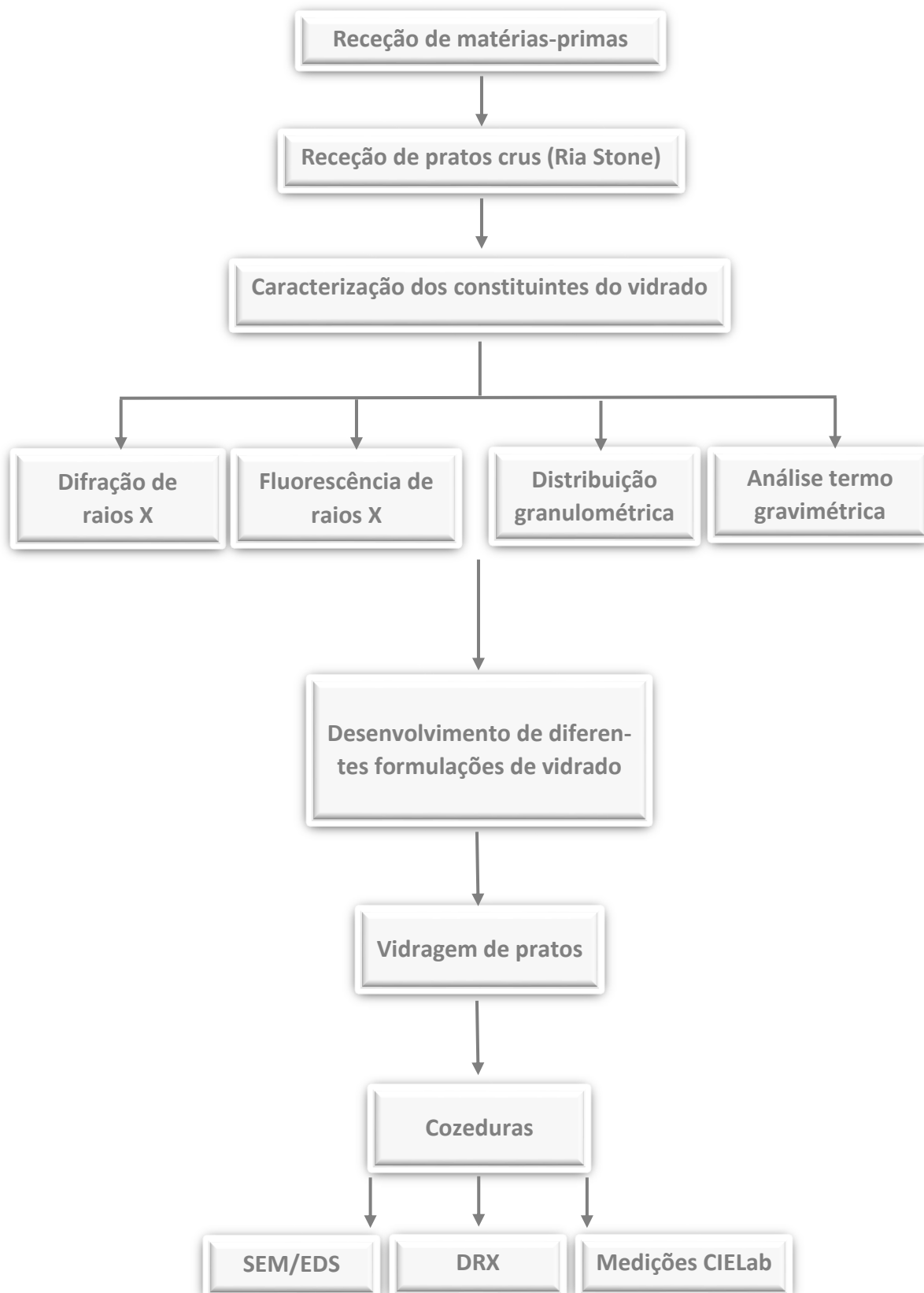


Figura 5 - Fluxograma do procedimento experimental. SEM-Microscopia eletrónica de varrimento; EDS- Espectroscopia de raios X por dispersão de energia; DRX-Difração de raios X; CIELab-Coordenadas de cor 'L', 'a', 'b' definidas pelo Commission Internationale de l'Eclairage.

2.1. Técnicas analíticas utilizadas

2.1.1. Difração de raios X

Foram efetuadas análises quantitativas por difração de raios X (DRX) ao corante composto (VCM 1592) fornecido pela empresa Vitricer, bem como a dois dos constituintes que fazem parte da formulação do VCM 1592, os corantes o CM-250/305 e o CM-270/95. Amostras de VCM 1592, de CM-250/305 e de CM-270/95 foram colocadas numa estufa à temperatura de 110 °C para secarem. Antes de cada análise era necessário garantirmos condições de ausência de aglomerados e a granulometria muito fina por parte das amostras a analisar.

As análises foram realizadas recorrendo a um difratómetro *Rigaku Geigerflex* com radiação $K\alpha$ Cu com comprimento de onda $\lambda=1,5418$ Å. Esta análise foi realizada para um intervalo angular de varrimento (2θ) entre 10° e 80°, com um passo de 0,02 e tempo de aquisição de 100 segundos. Os picos resultantes do ensaio de difração de raio x permitem-nos identificar as fases cristalinas presentes na amostra de acordo com a base de dados existente “*International Center for Diffraction Data*” (ICDD). Quanto à quantificação das fases presentes é feita com base no método de Rietveld.

2.1.2. Fluorescência de raios X

Com o intuito de identificar e quantificar quais os elementos presentes no vidro (VMT 4040) e no corante composto (VCM 1592) foram efetuadas análises por fluorescência de raios X nos laboratórios de “*Bureau Veritas Commodities Canada*”, Canadá, e no “*Instituto Pedro Nunes*”, Coimbra.

2.1.3. Distribuição granulométrica

Realizaram-se medições de granulometria vidro (VMT 4040) e corante composto (VCM 1592) através do método ótico de Fraunhofer. O equipamento utilizado para a realização destes ensaios designa-se por *Beckam Coulter LS 230*.

2.1.4. Análise termo gravimétrica

Esta técnica foi utilizada para a caracterização do corante composto (VCM 1592).

Estas análises foram realizadas com recurso ao equipamento *LabsysTM TG-DSC16* da marca *Setaram*. Todos os ensaios foram realizados em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até à temperatura de 1200 °C.

2.1.5. SEM/EDS

Para observar a microestrutura de algumas amostras realizaram-se análises de microscopia eletrónica de varrimento através do equipamento *Hitachi S4100*. Recorrendo-se a este equipamento foram feitas análises químicas pela técnica de EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy), que consiste na deteção de raios-X que são gerados e emitidos a partir da amostra. Utilizando esta técnica tornou-se possível identificar e quantificar quais os elementos químicos presentes em zonas escolhidas das nossas amostras.

2.2. Composições analisadas

Com o intuito de analisar o comportamento do vidro com a alteração de diferentes variáveis, foram desenvolvidas diferentes formulações de vidro para 200 g de sólidos que continham vidro (VMT 4040) e corante composto (VCM 1592). Estas formulações podem ser visualizadas através da observação da Tabela 2:

Tabela 2 – Formulações de vidrados desenvolvidos.

	Porcentagem de corante presente no vidro	Quantidade de vidro (VMT 4040) (g) / 200g de sólidos	Quantidade de corante (VCM 1592) (g) / 200g de sólidos
Formulação 1	3%	194	6
Formulação 2	4%	192	8
Formulação 3	5%	190	10
Formulação 4	6%	188	12
Formulação 5	7%	186	14
Formulação 7	8%	184	16
Formulação 8	20%	160	40

As composições expressas na Tabela 2 são constituídas pelo pó de vidro (VMT 40:40) e pelo corante (VCM-1592), ambos fornecidos pela empresa Vitricer.

O corante composto tem na sua composição zircão, óxido de cálcio, óxido de estanho e dois corantes (CM-270/95 e CM-250/305). Para além das formulações anteriores (vidro + corante composto) verificou-se a necessidade de desenvolver duas novas formulações de corantes, em tudo semelhantes à formulação do corante composto, exceto na presença ou ausência de cada um dos corantes (CM-270/95 ou CM-250/305).

A estas duas composições deram-se os nomes de composição ϵ e composição δ . A composição destes corantes pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 - Formulações dos corantes ϵ e δ .

Composição ϵ	Composição δ
Zircão	Zircão
Óxido de cálcio	Óxido de cálcio
Óxido de estanho	Óxido de estanho
CM-270/95	CM-250/305

Elaboraram-se dois vidrados diferentes (vidro + composição ϵ e vidro + composição δ) um com 10% do composição ϵ e outro com 10% do composição δ com o intuito de verificar quais as coordenadas de cor que são afetadas por cada um deles.

2.3.Preparação de vidrados

2.3.1. Moagem

O primeiro passo da preparação de cada vidrado utilizado neste projeto era a moagem das matérias-primas que faziam parte das suas formulações até que estas atingissem uma granulometria aparentemente reduzida. Estas moagens foram realizadas com recurso a um almofariz de porcelana.

2.3.2. Homogeneização com agitação

De seguida procedia-se à mistura das matérias-primas. As misturas das matérias-primas de cada formulação de vidrado era adicionada água, tornando assim a sua homogeneização mais fácil. Por fim, as misturas eram colocadas num agitador durante cerca de 10 minutos para garantir melhores condições de homogeneização

2.3.3. Controlo de densidade dos vidrados

De modo a garantir as condições necessárias para o sucesso da etapa de vidragem e com o intuito de aproximar as condições laboratoriais à realidade da empresa, depois de garantidas boas condições de homogeneização as densidades dos vidrados foram medidas recorrendo a um picnómetro de inox.

2.4.Vidragem

Na Ria Stone os pratos são vidrados à pistola. Uma vez que no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro existe uma câmara de pistola, optou-se por esta técnica para vidrar as nossas amostras.

2.5.Cozeduras

Para garantir que as temperaturas de cozedura a que sujeitamos algumas das nossas amostras ao longo deste projeto eram verdadeiramente as que pretendíamos foram colocados anéis de Phillips no interior dos fornos da Ria Stone e na Mufla FL.1 da Friportus S.A.. De seguida, foram medidos os diâmetros de cada anel e determinada a temperatura correspondente através de tabelas de conversões fornecidas no momento de aquisição dos anéis. Estas cozeduras tiveram como principal objetivo estudar a influência de diferentes variáveis no desenvolvimento da cor do vidrado.

2.6.Medições de valores CIELab

Depois de cozidas, algumas das amostras foram submetidas a ensaios para avaliar a coloração final da sua superfície. Estas medições foram realizadas recorrendo ao colorímetro *CR-300 Chroma Meter da Konica Minolta* (aparelho da Ria Stone).

Capítulo III

Apresentação e discussão de resultados

3. Apresentação e discussão de resultados

3.1. Caracterização de matérias-primas

Neste projeto deparamo-nos com um problema, já referido anteriormente, de diferenças de tonalidade registadas em louça de grés cozidas em diferentes posições (alturas) dentro das vagonetas.

Parte do estudo realizado incidiu sobre o vidro e o corante composto (fornecidos pela empresa Vitricer) que constituem o vidro final utilizado pela empresa Ria Stone.

3.2. Caracterização do vidro (VMT 4040)

Com o intuito de conhecer quais os óxidos presentes na composição do vidro (VMT 4040), realizou-se uma análise por fluorescência de raios X a partir da qual se obteve os resultados que podemos observar na Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação e quantificação de óxidos presentes no vidro (VMT 4040).

Óxidos	Quantidade presente (% ponderal)
SiO ₂	61,92
Al ₂ O ₃	17,74
CaO	15,28
Na ₂ O	1,93
K ₂ O	1,42
MgO	1,21
Fe ₂ O ₃	0,31
TiO ₂	0,10
P ₂ O ₅	0,08
MnO	<0.01
Cr ₂ O ₃	<0.002

Através da análise da Tabela 4 podemos constatar que os óxidos com maior percentagem na composição do vidro são o SiO₂, o Al₂O₃ e o CaO.

Os pratos sem defeitos de cor produzidos pela empresa Ria Stone apresentavam um vidro final mate e opaco, o que pode ser justificado pelas elevadas percentagens de Al₂O₃ e de CaO presentes na composição do vidro utilizado, pois ambos conferem ao produto final um aspeto mate após cozedura. [10]

Por sua vez, a elevada percentagem de SiO₂ presente na composição do vidro é necessária essencialmente pelo papel que este óxido desempenha como formador de vidro. [10]

Submeteu-se o VMT 4040 em cru a uma análise de DRX com o objetivo de se identificar as fases cristalinas presentes. Na Figura 6 está presente o difractograma do vidro em cru. Este é constituído por óxido de sílica, hidróxido de silicato de alumínio, carbonato de cálcio, silicato de sódio e cálcio de alumínio, silicato de cálcio, óxido de alumínio.

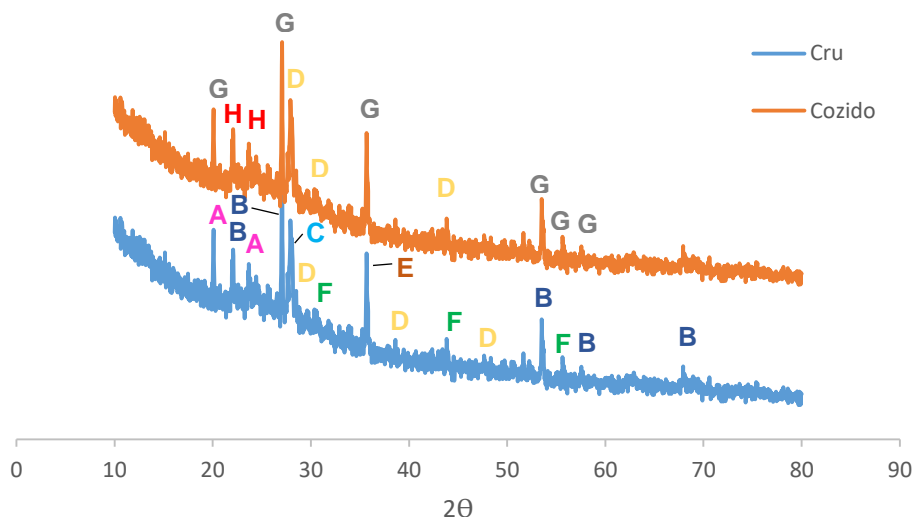


Figura 6 - Difractograma do vidro (VMT 4040) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os difractogramas apresentam oito fases. Em cru: A- óxido de silício; B- hidróxido de silicato de alumínio; C- carbonato de cálcio; D- silicato de sódio e cálcio de alumínio; E- silicato de cálcio; F- óxido de alumínio. Cozido: D- silicato de sódio e cálcio de alumínio; G- silicato de zircónio; H- silicato de potássio e alumínio.

Tabela 5 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no vidro em cru, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).

	Óxido de silício (A) (% em massa)	Hidróxido de silicato de alumínio (B) (% em massa)	Carbonato de cálcio (C) (% em massa)	Silicato de sódio e cálcio de alumínio (D) (% em massa)	Silicato de cálcio (E) (% em massa)	Óxido de alumínio (F) (% em massa)	Silicato de zircónio (G) (% em massa)	Silicato de potássio e alumínio (H) (% em massa)
Vidro (cru)	34	16	15	15	11	9	X	X
Vidro (cozido)	X	X	X	70	X	X	16	14

Através das análises do difractograma da Figura 6 e da Tabela 5 podemos constatar a presença de oito fases distintas, estando algumas delas presentes no vidro em cru (azul)

e depois de cozido (laranja) enquanto outras são verificadas unicamente para o vidro o em cru ou cozido. As oito fases presentes são: óxido de silício; hidróxido de silicato de alumínio; carbonato de cálcio; silicato de sódio e cálcio de alumínio; silicato de cálcio; óxido de alumínio; silicato de zircônio; silicato de potássio e alumínio.

A fase D (silicato de sódio e cálcio de alumínio) é a única presente no vidro em cru e cozido.

No entanto, a percentagem de fase D presente aumenta consideravelmente após cozedura. Este aumento justifica-se provavelmente pelo desenvolvimento de cristais de zircão.

Por sua vez, as fases A, B, C, E e F só são verificadas no vidro em cru, o que leva a crer que com o aumento de temperatura estas se dissolveram na matriz vítrea.

Para além da composição, outro dos aspetos que pode condicionar o comportamento do vidro é a granulometria dos seus constituintes, uma vez que a reatividade entre o vidro e o corante composto é influenciada por este fator. [7] Realizou-se uma análise de distribuição granulométrica ao vidro (VMT 4040), cuja curva de distribuição está representada na Figura 7.

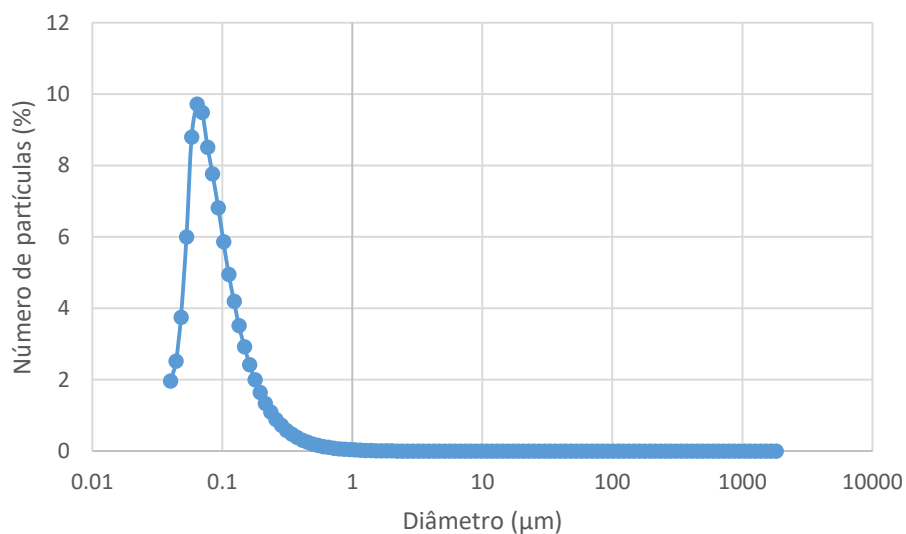


Figura 7 - Distribuição granulométrica do vidro (VMT 4040).

A análise da Figura 7 permite-nos verificar que grande parte das partículas do vidro (VMT 4040) apresentam diâmetros inferiores a 0,1 µm. A média do tamanho de partículas é de 0,084 µm. Quanto à moda da distribuição representada pela Figura 7, isto é, o valor que se verifica o maior número de vezes no conjunto de valores resultantes da análise realizada é de aproximadamente 0,067 µm.

3.3.Caracterização do corante composto (VCM 1592)

O principal foco deste trabalho, como já fora referido anteriormente, passava por se conhecer e se identificar algumas das possíveis causas para instabilidade de cor que o vidro apresenta. Depois de caracterizado o vidro, procedeu-se à caracterização do corante composto.

Segundo as informações dadas por uma das empresas presentes neste projeto, o corante composto é constituído por zircónio, silicato de cálcio, óxido de estanho e dois corantes (CM-250/305 e CM-270/95). Neste trabalho, designa-se por “*corante composto*” esta mistura mencionada e por “*corantes*” o CM-250-305 e o CM-270/95.

O passo seguinte foi a realização de uma análise por fluorescência de raios X. Com o intuito de se conhecer os óxidos que fazem parte da composição do corante composto (VCM 1592), através da análise da Tabela 6 ficamos a conhecer os óxidos presentes no corante composto (VCM 1592) e respetivas percentagens ponderais.

Tabela 6 - Identificação e semiquantificação de óxidos presentes no corante composto (VCM 1592).

Óxidos	Quantidade presente (% ponderal)
ZrO ₂	32,63
SiO ₂	30,30
CaO	20,77
SnO ₂	12,80
MgO	0,59
HfO ₂	0,50
Al ₂ O ₃	0,30
Fe ₂ O ₃	0,27
Cr ₂ O ₃	0,12
P ₂ O ₅	0,07
Y ₂ O ₅	0,06
SrO	0,03
MnO	0,01
NiO	0,01
K ₂ O	0,01
ZnO	0,01
Perda ao rubro	1,55

Observando a Tabela 6 podemos verificar que quatro dos óxidos presentes na constituição do corante apresentam valores de percentagens bastante mais elevados do que os restantes, são eles o SiO₂, o CaO, o ZrO₂ e o SnO₂, adiante iremos compreender qual o papel de cada um deles.

Ao analisar os resultados da Tabela 6 podemos verificar que o VCM 1592 contém cerca 30% de SiO₂, óxido este, que, como já fora referido, é responsável pela formação do vidro. É possível também constatar a presença de CaO em cerca de 20%, que por sua vez, confere ao vidrado texturas mates.

Dos óxidos presentes em percentagens mais elevadas restam o óxido de zircónio e o óxido de estanho que são frequentemente sugeridos na literatura como agentes opacificantes. O óxido de estanho para além de fazer parte da composição do VCM 1592 é também identificado numa das fases presentes no corante (CM-270/95) como se poderá ver mais adiante. [10]

Com o objetivo de conhecer as fases cristalinas presentes no corante composto em cru mas também de verificar quais as diferenças de fases existentes após cozedura, submeteu-se este a uma análise por difração de raios X. Na Figura 8 estão presentes os difractogramas do corante composto (VCM 1592) em cru e depois de cozido. A Tabela 7 representa a semiquantificação de fases cristalinas presentes no corante composto (VCM 1592).

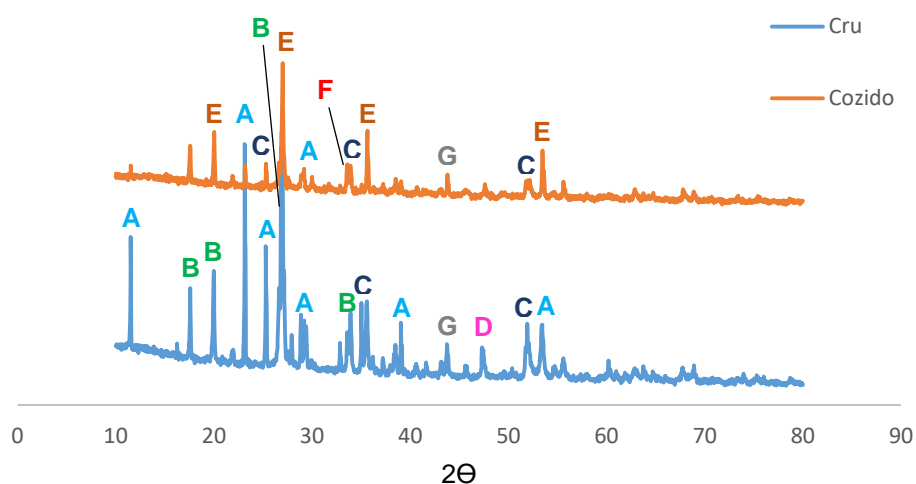


Figura 8 - Difractograma do corante composto (VCM 1592) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os difractogramas apresentam sete fases. Em cru: A- silicato de cálcio; B- silicato de óxido de cromo-estanho de cálcio; C- óxido de estanho; D- carbonato de cálcio. Cozido: A- silicato de cálcio; C- óxido de estanho; E- sílica; F- óxido de ferro de cálcio; G- óxido de ferro.

Tabela 7 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no corante composto em cru e depois de cozido, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).

	Silicato de cálcio (A) (% em massa)	Silicato de óxido cromo-estanho de cálcio (B) (% em massa)	Óxido de estanho (C) (% em massa)	Carbonato de cálcio (D) (% em massa)	Silicato de zircónio (E) (% em massa)	Óxido de ferro de cálcio (F) (% em massa)	Óxido de ferro (G) (% em massa)
Corante composto (cru)	67	19	4	9	X	X	X
Corante composto (cozido)	34	X	20	X	32	11	4

Através da análise do difractograma da Figura 8 podemos constatar a presença de sete fases, estando algumas delas presentes no corante composto em cru (azul) e depois de cozido (laranja) enquanto outras são verificadas unicamente para o corante composto (VCM 1592) em cru ou cozido. As sete fases presentes são o silicato de cálcio, o silicato de óxido de cromo-estanho de cálcio, o carbonato de cálcio, o óxido de estanho, o silicato de zircónio, o óxido de ferro de cálcio e o óxido de ferro.

As fases A e C são as únicas presentes no corante composto em cru e cozido.

Por sua vez, a fase C é verificada em maior quantidade no difractograma realizado ao corante composto depois de cozido. Este aumento relativo deve estar relacionado com o desaparecimento do silicato de crómio, estanho e cálcio após cozedura, admitindo-se que esta fase se decompõe.

A fase D (carbonato de cálcio) só se verifica no corante composto em cru, isto deve-se muito provavelmente à sua decomposição (perda de massa) através do aumento de temperatura, como se pode observar na visualização da Figura 9.

Após cozedura, recorrendo aos dados que nos são fornecidos pelo difractograma da Figura 8, é possível constatar a ausência de qualquer fase que contenha crómio, ao contrário do que nos mostrava o difractograma obtido pela análise realizada ao corante composto em cru onde o crómio estaria presente na fase B. Este facto poderá ter especial importância, uma vez que o crómio é um dos elementos responsáveis pelo desenvolvimento da cor no vidro, estando este incorporado numa estrutura tipo esfena ($\text{CaOSnO}_2\text{SiO}_2\text{:Cr}$), presente no corante (CM-270/95) como veremos mais à frente.

A análise da Figura 8 evidencia ainda o aparecimento das fases E,F e G após cozedura, sugerindo a presença de ferro e zircónio, responsáveis pelo desenvolvimento da cor no vidro. Este resultado poderá fazer sentido, uma vez que estes dois elementos estão presentes no CM-250/305.

Pela análise da Tabela 7 podemos constatar que a fase presente em maior percentagem é o silicato de cálcio que funciona como um fundente e que confere um aspeto matizante ao vidro, tal como é pretendido. [10] Quanto à fase de silicato de cromo-estanho de cálcio provavelmente será uma das fases responsáveis pelo desenvolvimento da cor no vidro, onde o crómio poderá desempenhar o papel de cromóforo. No entanto, esta fase não foi detetada no difractograma obtido pela análise realizada ao corante composto (VCM 1592) depois de cozido, o que nos leva a questionar se esta ausência de fase poderá estar relacionada com a instabilidade da cor no vidro.

A temperatura é uma das variáveis necessárias para que existam mudanças de fase nos materiais e desencadeia reações que podem levar a alterações de massa. Um dos tipos de reações que podem ocorrer entre as fases presentes no corante composto são as de oxidação-redução, que nos sugerem perdas e ganhos de massa por parte de uma amostra. [8]

Com o objetivo de perceber qual a variação de massa existente em função da temperatura realizou-se uma análise termo gravimétrica. [8]

A Figura 9 expõe os resultados obtidos através da análise termo gravimétrica realizada ao corante composto (VCM 1592).

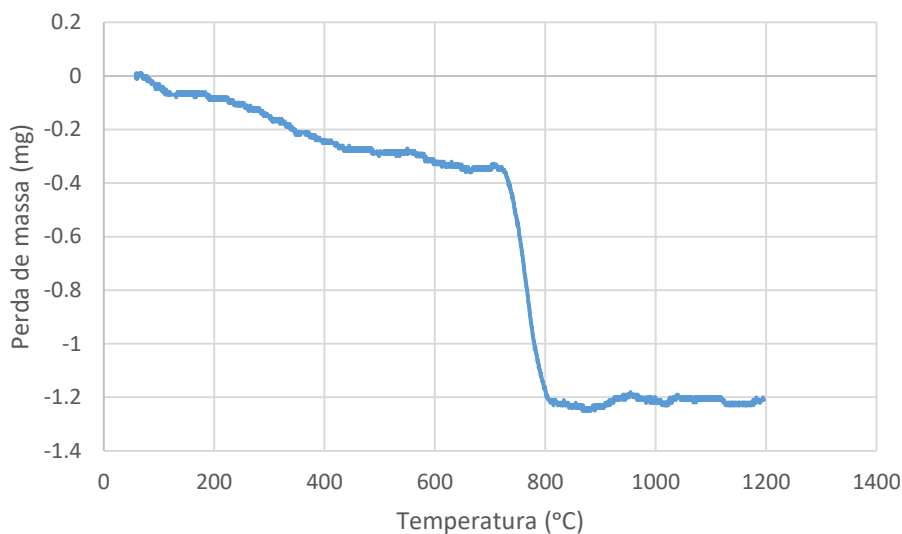


Figura 9 - Perda de massa em função da temperatura do corante composto VCM 1592.

A análise da Figura 9 permite-nos constatar uma perda de massa do corante composto (VCM 1592) de 0,4% desde a temperatura ambiente até cerca de 700 °C. Aproximadamente a partir desta temperatura a amostra começa a perder massa de forma mais brusca, registando uma perda de massa próxima dos 0,8% entre os 700 e os 800 °C. Como referido anteriormente, é possível que isto se deva à decomposição do carbonato de cálcio. A partir desta temperatura existe uma estabilização nas variações de massa registadas pelo corante composto (VCM 1592). Este ensaio foi realizado até aos 1200 °C, para garantir que conheceríamos o comportamento do corante composto ao longo da cozedura, uma vez que, a temperatura de patamar de cozedura na empresa é inferior do que 1200 °C.

Anteriormente, através da análise da Figura 7, foi-nos possível obter informações acerca da distribuição granulométrica do vidro. Da mesma forma, torna-se importante neste momento ficar a conhecer qual a distribuição granulométrica do corante composto, para compreender qual a reatividade que poderá existir entre este e o vidro.

A Figura 10 representa a curva de distribuição granulométrica do corante composto (VCM 1592).

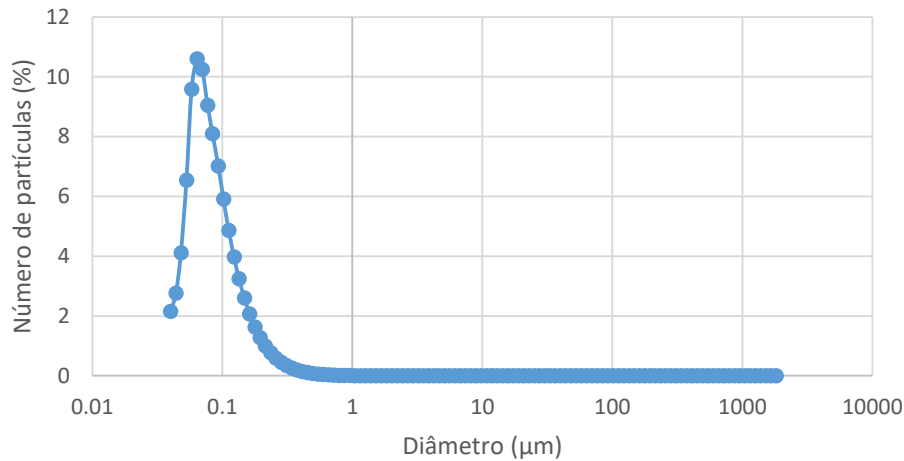


Figura 10 - Distribuição granulométrica do corante composto (VCM 1592).

A análise da Figura 10 permite-nos constatar que a maioria das partículas do corante composto (VCM 1592) apresentam diâmetros inferiores a 0,1 µm. A média do tamanho de partículas é de 0,08 µm. Quanto à moda da distribuição apresentada, isto é, o valor mais repetitivo no conjunto de valores resultantes da análise realizada é de aproximadamente 0,067 µm.

As distribuições granulométricas representadas nas Figura 7 e Figura 10 são bastante próximas, o que sugere a existência de boa reatividade entre o vidro e o corante composto, para que daí não advenham problemas para o vidrado.

3.4. Caracterização do corante (CM-270/95)

Com o intuito de caracterizar da melhor forma o corante composto utilizado neste projeto, tornou-se necessário caracterizar também o corante (CM-270/95).

Realizou-se então uma análise de difração de raios X ao CM-270/95 em cru e depois de cozido. A Figura 11 ilustra os difractogramas obtidos em ambos os casos e a Tabela 8 representa o resultado da semiquantificação de fases cristalinas presentes.

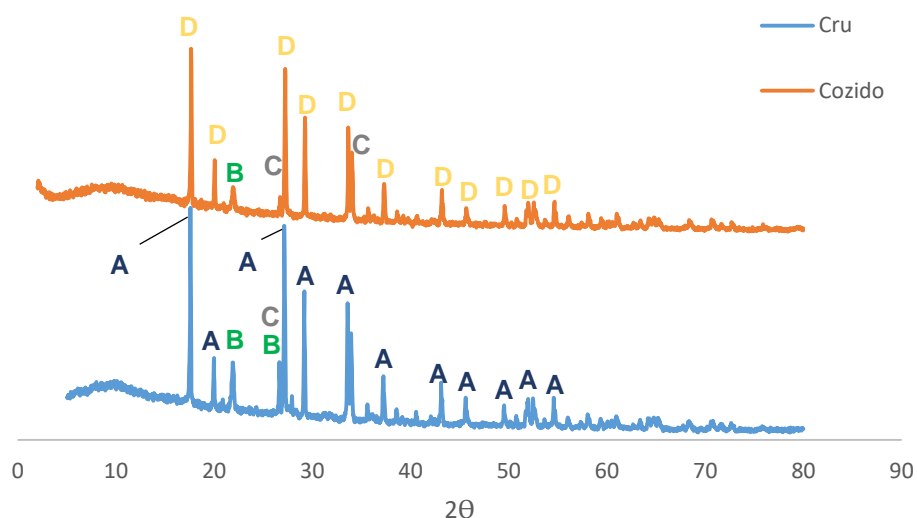


Figura 11 - Diffractograma do corante (CM-270/95) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os diffractogramas apresentam quatro fases. Em cru: A- silicato de óxido de cromo-estanho de cálcio; B- óxido de silício; C- óxido de estanho. Cozido: B- óxido de silício; C- óxido de estanho; D- silicato de óxido de estanho e cálcio.

Tabela 8 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no corante (CM-270/95) em cru e depois de cozido, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).

	Silicato de óxido de cromo-estanho de cálcio (A) (% em massa)	Óxido de silício (B) (% em massa)	Óxido de estanho (C) (% em massa)	Silicato de óxido de estanho e cálcio (D) (% em massa)
Corante (cru)	75	23	2	X
Corante (cozido)	X	10	25	65

A análise da Figura 11 permite-nos verificar a presença de quatro fases diferentes no corante (CM-270/95): o silicato de cromo-estanho de cálcio, o óxido de silício, o óxido de estanho e o óxido de estanho e cálcio.

As fases B (óxido de silício) e C (óxido de estanho) estão presentes no corante em cru (Figura 11, azul) e depois de cozido (Figura 11, laranja), tendo o óxido de silício (fase B) um papel importante como formador de vidro e o óxido de estanho (fase C) como agente opacificante e fundente mate. [Falta referencia]

Por sua vez, a fase A representa a estrutura do tipo esfena que já havia sido detetada em análises anteriores (Figura 9), onde o crómio assume o papel de ião cromóforo. Esta é a fase com maior representatividade nas análises por difração de raios X realizadas ao CM-270/95 em cru, o que faz todo o sentido tratando-se este de um corante e por isso,

um dos grandes responsáveis pelo desenvolvimento da cor do vidro. Após cozedura, esta fase deixa de estar presente no corante e surge a fase D, fase esta onde se pode verificar a ausência de crómio. Este é provavelmente um dos principais fatores da instabilidade verificada na cor do nosso vidro, uma vez que, é possível que com o aumento de temperatura durante a cozedura ocorra a dissolução de parte da esfena na fase vítrea.

3.5. Caracterização corante (CM-250/305)

Com o intuito de caracterizar da melhor forma o corante composto utilizado neste projeto, tornou-se necessário caracterizar também o corante (CM-250/305).

A sua caracterização, iniciou-se recorrendo-se a uma análise por difração de raios X para analisar o corante (CM-250/305) em cru e depois de cozido. A Figura 12 ilustra os difractogramas obtidos em ambos os casos, enquanto a Tabela 9 representa os resultados da semiquantificação de fases cristalinas presentes no corante.

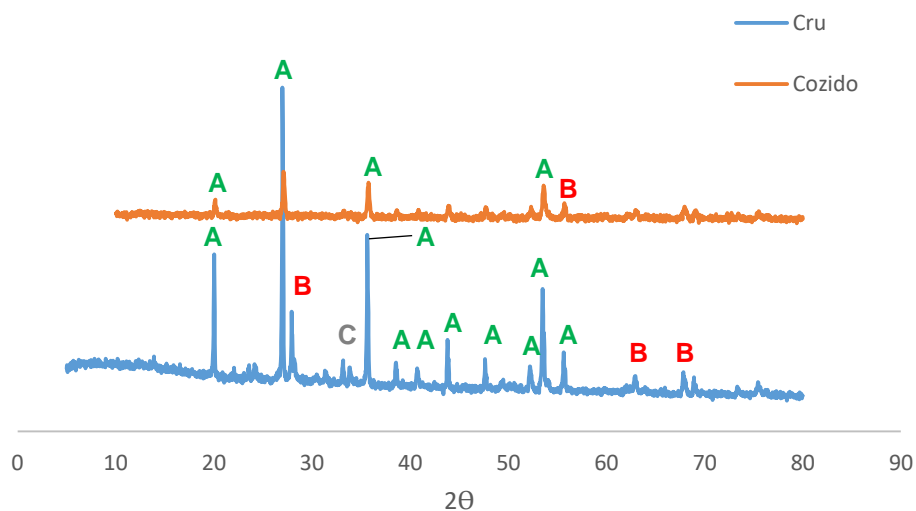


Figura 12 - Difractograma do corante (CM-250/305) em cru e depois de cozido à temperatura de 1170 °C. Os difractogramas apresentam três fases. Em cru: A- silicato de zircónio; B- óxido de ferro; C- óxido de zircónio. Cozido: A- silicato de zircónio; B- óxido de ferro.

Tabela 9 - Valores quantitativos das fases cristalinas presentes no corante (CM-250/305) em cru e depois de cozido, obtidos pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).

	Silicato de zircónio (A) (% em massa)	Óxido de ferro (B) (% em massa)	Óxido de zircónio (C) (% em massa)
Corante (cru)	66	28	6
Corante (cozido)	67	33	X

Ao analisar a Figura 12 e a Tabela 9 podemos constatar a presença de três fases no corante (CM-250/305): o silicato de zircônio (fase A), o óxido de ferro (fase B) e óxido de zircônio (fase C).

As fases A e B foram detetadas no corante em cru (Figura 12, azul) e depois de cozido (Figura 12, laranja). A fase A, comumente designada por zircão, a par da fase C é responsável pela opacidade conferida ao vidro servindo como obstáculo à passagem de cor como explicado anteriormente na Figura 3. Mais à frente poderemos observar que após cozedura e à medida que a temperatura de patamar aumenta é verificado um aumento na quantidade de cristais de zircão, o que poderá ter influência no esbatimento da coloração rosa das peças produzidas pela Ria Stone.

Por último, a fase C só está presente no difractograma realizado ao corante em cru o que poderá significar que existe dissolução da mesma na fase vítrea, como já fora referido.

3.6. Comportamento do vidro

No seguimento do trabalho realizado estudou-se o comportamento do vidro alterando algumas condições às quais estava sujeito durante a produção dos pratos. O estudo realizado possibilitou uma melhor compreensão do comportamento do vidro.

3.6.1. Diferentes condições de temperatura

Optou-se pelo estudo desta variável devido aos gradientes de temperatura existentes dentro das vagonetas onde são cozidas as peças na empresa.

Inicialmente foram desenvolvidas formulações de vidro com percentagens de corante entre os 3 e os 7%. De seguida, foram vidradas peças com as diferentes formulações e cozidas no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro recorrendo à mufla mencionada no procedimento experimental. Foi feita uma seleção das peças vidradas depois de cozidas tendo em conta o aspeto visual que mais se aproximava do desejado. Escolheram-se as peças com 5 e 6% de corante.

Selecionou-se depois as temperaturas às quais se iriam sujeitar as amostras. Para fazer uma aproximação à realidade da empresa efetuou-se a medição de temperaturas dentro das vagonetas, recorrendo a anéis de phillips. Tendo em conta as temperaturas registadas dentro das vagonetas entre os 1164 °C e os 1185 °C, as temperaturas selecionadas para este estudo foram: 1160 °C, 1170 °C e 1180 °C. É de ter em conta a diferença de temperatura que se verifica dentro do forno, uma vez que, com uma diferença tão grande de temperaturas entre as vagonetas inferiores e superiores torna-se bastante mais complicado obter produtos com os mesmos parâmetros de cor.

Procedeu-se à vidragem de pratos crus fornecidos pela Ria Stone e uma cozedura, segundo as condições anteriormente descritas. Posteriormente, estas peças foram sujeitas a medições de cor, tendo por base o modelo CIELab. Para cada amostra foram realizadas três medições em diferentes zonas, dadas as limitações associadas à área de amostragem que o colorímetro tem.

A Tabela 10 apresenta os valores médios das coordenadas ('L', 'a' e 'b') obtidos através das medições de cor realizadas às amostras com o auxílio de um colorímetro, bem como os desvios em relação aos valores pretendidos pela empresa para cada variável, representados por ΔL , Δa e Δb .

Tabela 10 - Valores médios das coordenadas "L", "a" e "b", verificados nas amostras vidradas com percentagens de 5% (amostras A, B, C) e 6% (amostras D,E,F) corante, cozidas a diferentes temperaturas.

Amostras	Temperatura (°C)	Corante (%)	L	a	b	ΔL	Δa	Δb
Padrão	1170	≈6	76,75	11,39	5,66	X	X	X
A	1160	5	77,40	9,80	6,06	-0,65	-1,59	0,4
B	1170		77,43	9,62	4,74	0,68	-1,77	-0,92
C	1180		78,66	7,91	5,68	1,91	-3,48	0,02
D	1160	6	74,17	12,50	4,72	-2,58	1,11	-0,94
E	1170		75,49	12,29	5,61	-1,26	0,9	-0,05
F	1180		75,89	11,92	4,81	-0,86	0,53	-0,85

A análise da Tabela 10 permite retirar algumas ilações em relação ao comportamento do vidro, através dos parâmetros de cor 'L', 'a' e 'b', obtidos para diferentes temperaturas. O seu comportamento é ilustrado nas Figura 13, Figura 14, Figura 15 respetivamente.

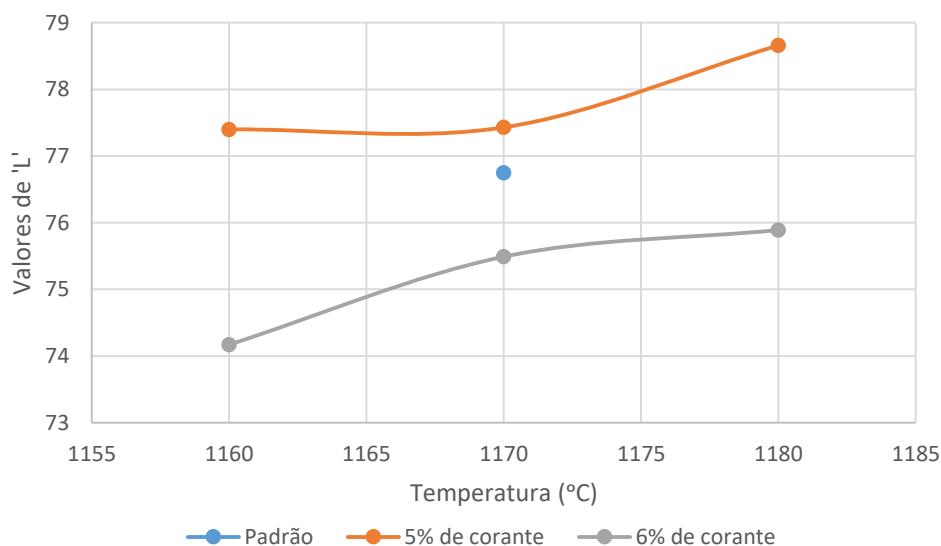


Figura 13 - Comportamento dos valores de 'L' em função da temperatura.

A análise da Tabela 10 permite verificar que a diferença de valores de 'L', registados nas amostras vidradas com formulações de 5% (A, B, C) e 6% (D, E, F) de corante é significativa. No entanto, a Figura 13 ilustra uma tendência entre os valores de 'L' registados para as amostras vidradas com percentagens de 5% (laranja) e 6% (cinzento) de corante, verificando-se que o aumento da temperatura faz diminuir a intensidade da tonalidade cor-de-rosa ('L' mais elevado significa uma superfície mais branca).

Estes resultados vão de encontro ao caso de estudo deste projeto, uma vez que as peças cozidas na parte superior das vagonetas (onde a temperatura é mais elevada) apresentam tonalidade mais clara.

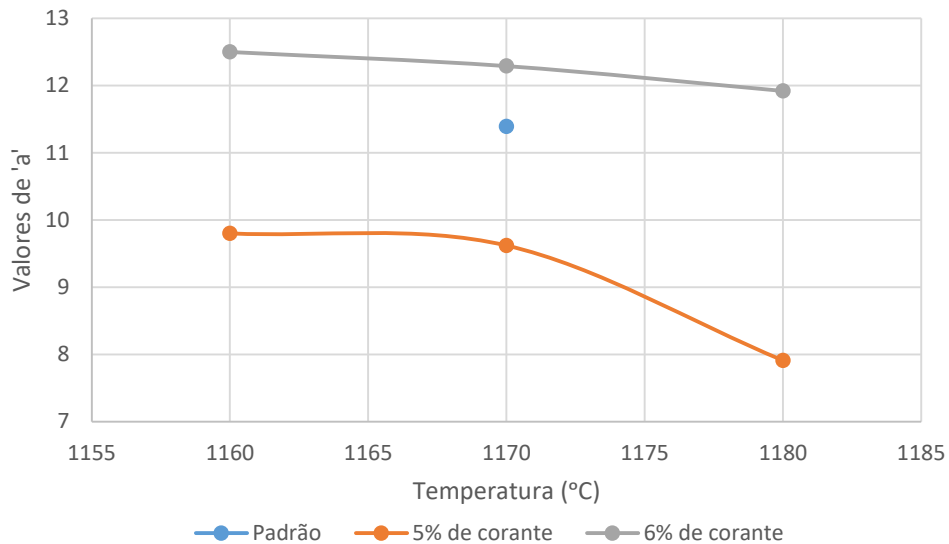


Figura 14 - Comportamento dos valores de 'a' em função da temperatura.

Através da análise da Tabela 10 podemos verificar que a diferença de valores de 'a' registados nas amostras vidradas com formulações de 5% (A, B, C) e 6% (D, E, F) de corante é significativa. No entanto, a Figura 14 ilustra uma tendência entre os valores de 'a' registados para as amostras vidradas com percentagens de 5% (laranja) e 6% (cinzento) de corante, onde o aumento de temperatura leva à diminuição dos valores deste parâmetro.

Estes resultados mostram uma diminuição da tonalidade vermelha (espaço de cores L^*a^*b) nas amostras com o aumento de temperatura. A diminuição dos valores deste parâmetro relaciona-se com o aumento de 'L', já que o parâmetro 'b' não regista variações significativas com o aumento de temperatura (como se verá de seguida). O aumento de temperatura provoca, assim, o aparecimento de cores-de-rosa menos intensos.

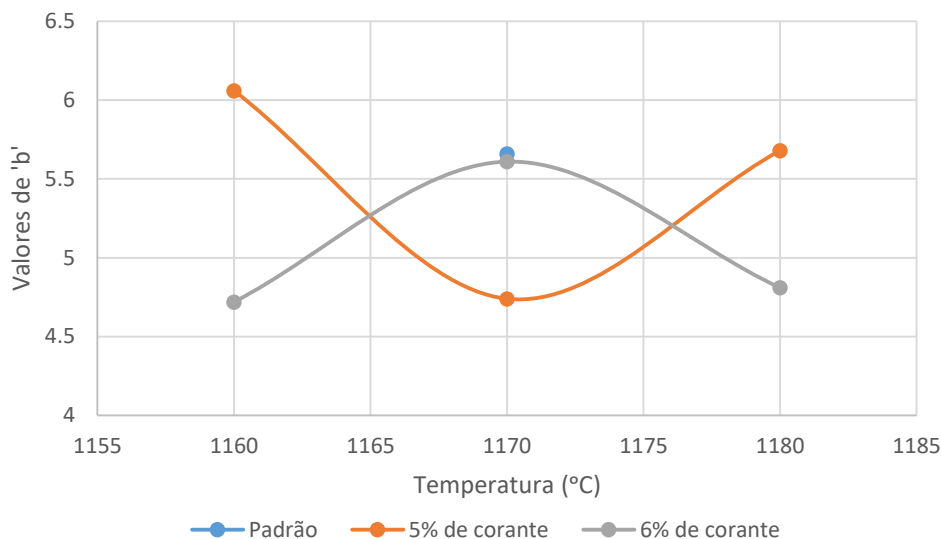


Figura 15. Comportamento dos valores de 'b' em função da temperatura.

Ao observar os resultados expressos pela Tabela 10 podemos constatar que a diferença de valores de 'b' registados nas amostras vidradas com formulações de 5% (A, B, C) e 6% (D, E, F) de corante é menor do que para os dois parâmetros analisados anteriormente (valores de 'L' e de 'a'). Na Figura 15 pode verificar-se que o parâmetro 'b' é praticamente invariável no intervalo de temperaturas estudado. Para além disto é possível constatar que para ambas as concentrações de corante, os valores de Δb , são menores do que nas outras variáveis.

Ao analisar as Figura 13, Figura 14 e Figura 15 para a temperatura de 1170 °C, temperatura à qual os pratos são cozidos na empresa, podemos constatar que a formulação de vidrado com 6% de corante é aquela que no geral apresenta valores de parâmetros de cor (L^*a^*b) mais próximos dos da amostra padrão (padrão, azul).

Estes resultados vêm corroborar a diminuição de tonalidade rosa que é verificada pela empresa nas peças sujeitas a temperaturas mais elevadas. Tendo em conta os aumentos de tonalidade branca (Figura 13) e as diminuições de tonalidade vermelha (Figura 14) registadas pelas amostras com o aumento de temperatura, é compreensível que a coloração rosa diminua nas amostras cozidas nos topos das vagonetas (onde as temperaturas são mais elevadas).

Com o intuito de obter mais alguma indicação que nos indiciasse que o vidrado se desenvolve com o aumento de temperatura, sujeitaram-se as nossas amostras com concentrações de corante de 6% a análises microestruturais que estão representadas pela Figura 16.

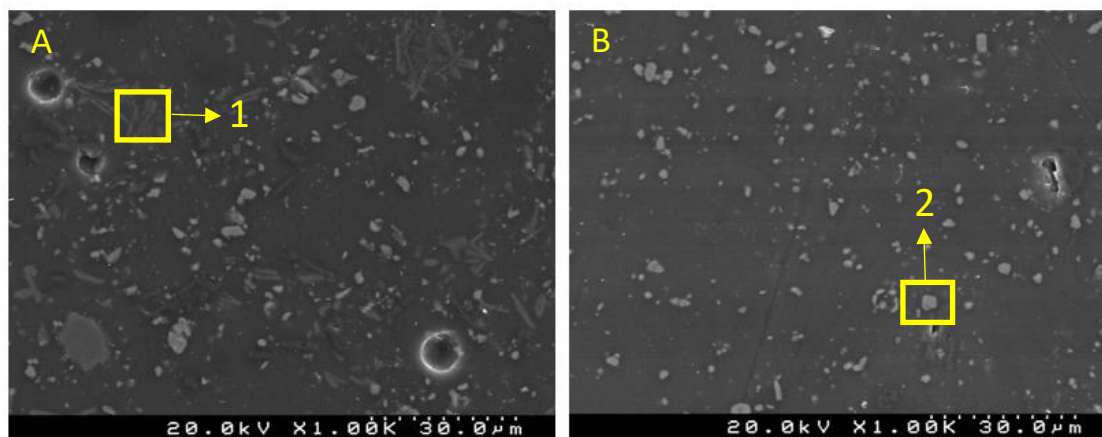


Figura 16 - Microestruturas de SEM de amostras vidradas com 6% de corante, cozidas a diferentes temperaturas. A- amostra com temperatura de patamar de cozedura de 1160 °C; B- amostra com temperatura de patamar de cozedura de 1170.°C; 1- cristais de alumina; 2- cristais de zircão.

A análise da Figura 16 permite-nos constatar que com o aumento de temperatura de patamar de cozedura é favorecido o aparecimento de cristais de zircão que poderá ter alguma influência no parâmetro de cor 'L', fazendo com que a amostra fique mais esbranquiçada. Estes resultados são corroborados pela Figura 13 onde possível verificar que com o aumento das temperaturas de patamar de cozedura existe um aumento dos valores de 'L' que se traduzem no aumento da tonalidade branca na peça em questão. Para além disto é possível verificar que o vidro apresenta uma matriz mais homogênea, deixando mesmo de ser possível visualizar cristais de alumina da Figura 16- A para a Figura 16- B.

3.6.2. Estudo da influência da percentagem de corante no vidro final

Com o intuito de verificar qual a influência da percentagem de corante na estabilidade dos valores de parâmetros de cor do vidro, foram desenvolvidas formulações com 3% e 20% de percentagem de corante, de modo a garantir que as diferenças se faziam notar de forma clarividente.

É importante referir que as amostras produzidas para este estudo foram cozidas nos dois fornos da empresa Ria Stone. Daqui em diante designaremos um dos fornos por "forno 1" e o outro por "forno 2". Em cada um dos fornos foi colocada uma amostra na parte inferior e outra na parte superior das vagonetas.

As temperaturas assumidas para este estudo foram aquelas que se registaram aquando do controlo da temperatura efetuado com base na retração dos anéis de phillips, para o forno 1 e para o forno 2 da Ria Stone. Assim sendo, importa referir que as temperaturas registadas em baixo e em cima no forno 1 foram 1164 °C e 1176 °C, respetivamente. No forno 2, as temperaturas registadas em baixo e em cima foram 1174 °C e 1185 °C, respetivamente.

Na Tabela 11 apresentam-se os valores médios das coordenadas ('L', 'a' e 'b') obtidos através de medições de cor realizadas às amostras com o auxílio do colorímetro, bem

como os desvios em relação aos valores pretendidos pela empresa para cada variável, representados por ΔL , Δa e Δb .

Tabela 11 - Valores médios das coordenadas 'L', 'a' e 'b', verificados nas amostras vidradas com percentagens de 3% e 20% de corante, cozidas em diferentes zonas do forno 1 e do forno 2.

Amostras	Temperatura (°C)	Forno	Corante (%)	L	a	b	ΔL	Δa	Δb
G	1164	1	3	78,52	10,15	4,90	1,77	-1,24	-0,76
H	1176			79,00	6,70	5,61	2,25	-4,69	-0,04
I	1174	2		78,27	9,47	5,72	1,52	-1,91	0,06
J	1185			78,03	10,48	5,34	1,28	-0,91	-0,31
K	1164	1	20	61,84	23,93	5,07	-14,91	12,53	-0,58
L	1176			61,62	23,78	5,01	-15,12	12,38	-0,68
M	1174	2		59,48	24,79	4,90	-17,26	13,39	-0,76
N	1185			59,43	24,45	4,89	-17,31	13,05	-0,77

A análise da Tabela 11 sugere-nos algumas observações em relação à influência da percentagem de corante no desenvolvimento da cor do vidro.

Como seria de esperar face aos resultados anteriormente apresentados, os valores dos parâmetros 'L' e 'a' (Tabela 11) para as amostras com 3% (G,H,I,J) e 20% (K,L,M,N) de corante registam grandes alterações, uma vez que estamos a comparar amostras com percentagens de corantes bastante diferentes. No entanto, as variações destes parâmetros registadas entre amostras vidradas com a mesma percentagem de corante são, excetuando alguns casos raros, muito semelhantes.

Os valores de 'L' (Tabela 11) registados pelas medições efetuadas nas amostras vidradas com 3% de corante (G,H,I,J) são bastante mais elevados do que os valores registados pelas amostras vidradas com 20% de corante (K,L,M,N). Estes resultados vão de encontro ao esperado, já que um aumento da quantidade de corante deveria refletir-se numa diminuição da luminosidade (parâmetro 'L').

Por sua vez, os valores de 'a' (Tabela 11) registados pelas medições efetuadas nas amostras vidradas com 3% de corante (G,H,I,J) são bastante mais baixos do que os valores registados pelas amostras vidradas com 20% de corante (K,L,M,N). Estes resultados vão de encontro às medições ilustradas pela Figura 13, onde é possível observar que para as amostras vidradas com menor percentagem de corante (5% de corante, laranja) são registados valores de 'a' inferiores aos das amostras vidradas com maior percentagem de corante (6% de corante, cinzento).

Os valores de 'b' (Tabela 11) registados pelas medições efetuadas nas amostras vidradas com 3% de corante (G,H,I, J) são bastante próximos dos valores registados pelas amostras vidradas com 20% de corante (K,L,M,N). A análise dos resultados da Tabela 11 para

os valores de 'b' sugerem que a percentagem de corante não tem grande influência sobre os valores deste parâmetro.

Este facto sugere que a hipótese anteriormente levantada, quando comparados os difractogramas ilustrados pela Figura 11 do corante CM-270/95 em cru (Figura 11, azul) e cozido (Figura 11, laranja) onde se verificava a presença e ausência de crómio, respetivamente, poderia indiciar a dissolução do crómio (ião cromóforo da estrutura tipo esfen) na matriz vítrea. Se assim for, os valores evidenciados pela Tabela 11 poderão ter como justificação a dissolução do crómio, uma vez que a partir do momento em que este é dissolvido na matriz vítrea o CM-270/95 deixa de influenciar os parâmetros de cor do vidro de forma efetiva. Isto é, por mais que se aumente a quantidade de corante presente nas formulações do vidro, caso o CM-270/95 tenha influência direta nos valores de parâmetros de cor 'b' e exista a dissolução do crómio, os valores desta variável manter-se-ão razoavelmente estáveis.

Com o intuito de corroborar as afirmações anteriores torna-se necessário estudar qual a influência de cada um dos corantes CM-270/95 e CM-250/305 na cor desenvolvida no vidro.

Posto isto, o estudo realizado neste capítulo sugere que a percentagem de corante tem influência direta nos parâmetros de cor 'L' e 'a', não tendo influência sobre o parâmetro de cor 'b'. É de notar que alguns dos valores registados na Tabela 11 podem não condizer na sua totalidade com o estudo da temperatura realizado no sub capítulo 3.6.1., isto porque, alguns dos desvios podem estar relacionados com o facto de as temperaturas de cozedura não serem as mesmas e com o forno utilizado para cozer as amostras ter sido diferente.

3.6.3. Influência dos corantes (CM-270/95 e CM-250/305)

Depois de realizado o estudo anterior, como já fora referido, torna-se necessário compreender qual a influência de cada um dos corantes (CM-270/95 e CM-250/305) na cor do produto final.

Para isto, foram desenvolvidas duas novas formulações de corantes, em tudo semelhantes à formulação do corante composto, exceto na presença ou ausência de cada um dos corantes (CM-270/95 ou CM-250/305). Isto é, ambas continham zircónio, silicato de cálcio, óxido de estanho e um dos corantes (CM-270/95 ou CM-250/305). Daqui em diante as novas formulações de corantes serão designadas por composição ϵ e δ , respetivamente. Os vidros produzidos para o estudo em causa continham 10% da composição ϵ e 10% da composição δ .

Tal como no estudo anterior as amostras produzidas para estudar a influência dos corantes (CM-270/95 e CM-250/305) nos parâmetros de cor foram cozidas no forno 1 e no forno 2 da Ria Stone. Em cada um dos fornos foi colocada uma amostra na parte inferior e outra na parte superior. Assim sendo, daqui em diante assume-se que as temperaturas registadas dentro dos fornos aquando da cozedura das peças para este estudo eram as mesmas que no estudo anterior.

A Tabela 12 reflete os valores médios das coordenadas ('L', 'a' e 'b') obtidos através de medições de cor realizadas às amostras com o auxílio de um colorímetro, bem como os

Amostras	Temperatura (°C)	Forno	Composição	L	a	b	ΔL	Δa	Δb
O	1164	1	ϵ	76.58	11.79	11.19	-0.16	-0.39	5.53
P	1176			76.29	8.65	11.2	-0.46	-2.76	5.53
Q	1174	2		76.5	13.37	11.85	-0.25	1.97	6.18
R	1185			76.5	10.93	12.15	-0.24	-0.46	6.49
S	1164	1	δ	74.21	12.43	5.4	-2.53	1.03	-0.25
T	1176			74.22	12.77	4.2	-2.52	1.38	-1.46
U	1174	2		72.8	14.81	5.24	-3.94	3.41	-0.41
V	1185			73.17	13.02	5.28	-3.57	1.62	-0.32

desvios em relação aos valores pretendidos pela empresa para cada variável, representados por ΔL , Δa e Δb .

Tabela 12 - Valores médios das coordenadas 'L', 'a' e 'b', verificados nas amostras vidradas com percentagens de 10% da composição ϵ e δ , cozidas em diferentes zonas do forno 1 e do forno 2.

A análise da Tabela 12 permite-nos observar a influência da composição ϵ e da composição δ nos parâmetros de cor L^*a^*b .

As amostras vidradas com 10% da composição ϵ (O,P,Q,R) apresentam valores de 'L' praticamente iguais às amostras com 10% da composição δ (S,T,U,V). Isto sugere que a influência dos dois corantes é muito semelhante no que diz respeito aos valores de 'L'.

Por sua vez, os valores de 'a' registados pelas medições efetuadas nas amostras vidradas com 10% da composição ϵ (O,P,Q,R) aparentam uma maior instabilidade entre si, do que os valores registados pelas medições efetuadas nas amostras vidradas com 10% da composição δ (S,T,U,V). Contudo, com base na análise da Tabela 12 não nos é possível afirmar que haja um corante com mais influência do que outro para os valores de 'a'.

Por fim, a Tabela 12 evidencia a influência que a composição ϵ possui sobre os valores de 'b', onde é possível constatar um aumento enorme destes valores para as amostras O,P,Q e R. Ao analisar os valores de 'b' para as amostras vidradas com 10% da composição δ (S,T,U,V) é possível verificar que estes se mantêm praticamente inalterados em relação aos resultados apresentados pelas Tabela 10 e Tabela 11 o que significa que este corante terá influência muito reduzida no que diz respeito à instabilidade dos valores do parâmetro de cor 'b'.

Este comportamento sugere a influência da composição ϵ nos valores de 'b', uma vez que ao retirar da formulação o corante CM-250/305 e ao aumentar a concentração do CM-270/95 (contém crómio) os valores de 'b' aumentam drasticamente. Isto poderá provar a veracidade das afirmações feitas no estudo anterior no sentido em que se pensa que com maiores quantidades de CM-270/95 o crómio poderá não ter sido totalmente dissolvido na matriz vítrea, fazendo aumentar os valores de 'b'.

Capítulo IV

Conclusões

4. Conclusões

O presente trabalho surgiu devido ao aparecimento de defeitos na coloração de peças de louça de grés produzidas pela empresa Ria Stone.

De forma mais concreta, o problema foi detetado em peças às quais se pretendia conferir tonalidade cor-de-rosa. As peças produzidas apresentavam diferenças de coloração entre as peças cozidas em diferentes posições (altura) nas vagonetas.

Através da caracterização dos corantes que constituem o vidrado final e de alguns testes realizados para compreender qual a influência da temperatura, da percentagem de corante e de dois corantes pertencentes ao corante composto utilizado foi possível concluir que:

- A temperatura influencia a coloração final das peças, tendo sido verificada uma diminuição da intensidade da cor nas que foram sujeitas a maiores temperaturas de patamar de cozedura. O aumento da temperatura faz com que as peças adquiram uma coloração mais clara, devido ao aumento da tonalidade branca (parâmetro 'L') comprovada pelas medições de CIELab efetuadas em algumas amostras. Para além da tonalidade branca, também os parâmetros de cor correspondentes à cor vermelha (parâmetro 'a') são afetados com a variação da temperatura. Quanto maior a temperatura menor intensidade de cor vermelha é verificada nas nossas amostras fazendo com que a tonalidade rosa que se pretende que as peças adquiram fique mais clara.
- Poderá existir dissolução do crómio, tendo sido verificada a sua presença no corante em cru e a sua ausência no corante depois de cozido. Pensa-se que essa dissolução é resultado da reação entre o corante CM-270/95 e a matriz vítrea. A ausência de crómio verificada no corante composto depois de cozido é vista como um dos motivos para o esbatimento da cor.
- A percentagem de corante tem influência direta na intensidade da cor obtida, isto é, quanto maior for a percentagem de corante mais escuras ficam as peças (rosa mais escuro) e quanto menor a percentagem de corante mais claras ficam (rosa mais claro).
- Ambos os corantes (CM-270/95 e CM-250/305) pertencentes à formulação do corante composto (VCM 1592) têm influência sobre os parâmetros de cor. No entanto, é a formulação que contém o CM-270/95 (composição ϵ) que se verifica mais instável e apresenta valores mais afastados dos valores pretendidos. Esta instabilidade, mais uma vez deve-se à presença do crómio na formulação do composição ϵ .

Referências

- [1] W. F. Smith, *Principles of materials science and engineering*. McGraw-Hill College; Subsequent edition (August 1, 1995), 1986.
- [2] G. Biffi, *Il gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego*. Faenza Editrice, 1997.
- [3] P. Rado, *An introduction to the technology of pottery*, 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1988.
- [4] J. L. Amorós, “A Operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial parte I : o preenchimento das cavidades do molde,” *Cerâmica Ind.*, vol. 5, no. Figura 3, pp. 23–28, 2000.
- [5] A. SACMI, *TECNOLOGÍA CERÁMICA APLICADA*, 2nd ed. Castellón : SACMI Ibérica, 2004.
- [6] S. . S. F.Singer, *Industrial Ceramica*, Reimpressã. 1979.
- [7] W. L. G. F. Singer, *Ceramics Glazes*. Borax Consolidated; 1st ed. edition (1960), 1960.
- [8] K.Show, *Ceramics Glazes*. Elsevier Science Ltd (Jan. 1 1971), 1971.
- [9] E. C. C. Purificación Escribano López, Juan B. Carda Castelló, *Esmaltes y Pigmentos cerámicos*, 1st ed. 2011.
- [10] F. Bondioli, A. Pedro, and N. Oliveira, “Pigmentos Inorgânicos : Projeto , Produção e Aplicação Industrial,” no. January 2015, 1998.
- [11] H. J. C. de Oliveira, *Apontamentos de vidrados cerâmicos*, Edição do. EDIÇÕES ALMEDINA, S.A., 2017.
- [12] F. G. Melchiades and A. O. Boschi, “Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos Introdução Aspectos que Influenciam a Visualização das Cores,” *Cerâmica Ind.*, vol. 4, pp. 11–18, 1999.
- [13] Associação Brasileira de Cerâmica, “INFORMAÇÕES TÉCNICAS - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO.” [Online]. Available: <http://abceram.org.br/>. [Accessed: 18-Jan-2018].
- [14] E. Sanches, “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.

- [15] M. Almeida, "Apontamentos da disciplina de Tecnologia cerâmica." Universidade de Aveiro, 2017.
- [16] FERROINKS, "Fritas." [Online]. Available: <http://www.ferroinks.com/es/fritas>. [Accessed: 18-Jan-2018].