



**Gonçalo Cardoso  
de Almeida**

**IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM E MITIGAÇÃO DE  
DEFEITOS EM CANECAS DE GRÉS OBTIDAS POR  
PRENSAGEM ISOSTÁTICA E MONOCOZEDURA**



Universidade de Aveiro  
2022

**Gonçalo Cardoso  
de Almeida**

## **IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM E MITIGAÇÃO DE DEFEITOS EM CANECAS DE GRÉS OBTIDAS POR PRENSAGEM ISOSTÁTICA E MONOCOZEDURA**

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 Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes, Professor Auxiliar e do Doutor Hugo Alexandre Gonçalves da Rocha Fernandes, Investigador Doutorado (Nível 1), ambos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e supervisão de estágio da Doutora Marisa Célia Silva Resende da Costa, R&D manager na empresa Mesa Ceramics.

*Dedico este trabalho à minha família e amigos.*

## **o júri**

Presidente

Professora Doutora Maria Paula da Silva Seabra  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais

Doutor Jorge Augusto Oliveira Carneiro  
Responsável pelo Núcleo de I&D da empresa Grestel

Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Agradeço, em primeiro lugar, aos meus pais por toda a educação e dedicação que me prestaram e que fizeram de mim a pessoa que sou neste momento.

À minha avó, que tive a infelicidade de perder no decorrer deste trabalho, agradeço todos os conselhos e sabedoria que me transmitiu ao longo de toda a sua vida.

À Doutora Marisa Costa, supervisora do meu estágio, por toda a orientação, dedicação e conhecimentos transmitidos.

À Mestre Carla Pinho pela sua ajuda que foi essencial para a realização deste trabalho.

Ao Doutor Hugo Alexandre Gonçalves da Rocha Fernandes por toda a orientação, ajuda e disponibilidade prestadas.

Ao Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes pela sua orientação, dedicação, apoio e ensinamentos prestados durante a realização deste trabalho.

Por fim, um especial agradecimento à empresa Mesa Ceramics pela oportunidade de realização do estágio. Agradeço ainda a todos os colaboradores, trabalhadores e amigos que conheci durante esta etapa.

**palavras-chave**

Grés, defeitos, canecas, prensagem isostática, monocozedura, vidrado.

**resumo**

Neste trabalho foi estudada a origem de dois tipos de defeitos que ocorriam em canecas de grés obtidas por prensagem isostática e monocozedura. Ambos os tipos de defeitos correspondiam a depressões localizadas e profundas na superfície do vidrado após a cozedura e ocorriam preferencialmente em peças produzidas com o vidrado BS. Verificou-se que a localização dos defeitos do tipo I coincidia com crateras na camada de vidrado geradas durante a etapa de vidragem. Pelo contrário, os defeitos do tipo II apenas eram visíveis após a cozedura das peças.

O estudo envolveu a caracterização dos materiais utilizados no fabrico das canecas e um conjunto de ensaios que permitiram identificar a origem dos defeitos e propor ações corretivas para a sua mitigação.

No caso dos defeitos do tipo I, os resultados obtidos permitiram concluir que as depressões resultavam da retenção de bolhas de ar durante a vidragem, devido a uma velocidade excessiva de formação da camada de vidrado. Por seu lado, os defeitos do tipo II estavam associados à presença de um resíduo resultante do esponjamento automático das peças. Em ambos os casos, a fusibilidade insuficiente do vidrado BS dificultava a retificação das depressões resultantes durante a etapa de cozedura.

A eliminação praticamente completa dos defeitos foi conseguida através do ajuste das condições de vidragem (defeitos do tipo I) e das condições de operação do sistema de acabamento automático (defeitos do tipo II).

**keywords**

Stoneware, defects, isostatic pressing, single firing system, glaze.

**abstract**

In this work, the origin of two types of defects that occurred in stoneware mugs obtained by isostatic pressing and single firing was studied. Both types of defects corresponded to localized and deep depressions on the surface of the glaze after firing and occurred preferentially in pieces produced with the BS glaze. It was found that the location of type I defects coincided with craters in the glaze layer generated during the glazing step. By contrast, the type II defects were only visible after the pieces had been fired.

The study involved the characterization of the materials used in the production of the mugs and a set of tests that made it possible to identify the origin of the defects and propose corrective actions for their mitigation.

In the case of type I defects, the results obtained allowed to conclude that the depressions resulted from the air bubbles trapped during the glazing, due to an excessive speed of formation of the glaze layer. On the other hand, type II defects were associated to the presence of a residue resulting from the automatic sponging of the mugs. In both cases, the insufficient fusibility of the BS glaze made it difficult to rectify the resulting depressions during the firing step.

The virtually complete elimination of defects was achieved by adjusting the glazing conditions (type I defects) and the operating conditions of the automatic finishing system (type II defects).

# Índice

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. O fabrico de grés .....	4
1.1.1. Matérias-primas .....	4
1.1.2. Processamento .....	7
1.1.3. Defeitos mais comuns em vidrados .....	13
1.2. A empresa Mesa Ceramics e seu processo de produção de canecas .....	15
<b>2. Procedimento experimental .....</b>	<b>20</b>
2.1. Difração de raios X .....	21
2.2. Microscopia eletrónica de varrimento .....	21
2.3. Determinação da distribuição granulométrica.....	21
2.4. Determinação da viscosidade e da densidade das suspensões .....	22
2.5. Determinação da gramagem de vidro .....	23
2.6. Ensaio de fusibilidade .....	23
<b>3. Resultados e discussão .....</b>	<b>24</b>
3.1. Caracterização do granulado e da pasta plástica .....	24
3.2. Caracterização dos vidrados .....	28
3.3. Defeitos do tipo I .....	35
3.3.1. Efeito das condições de acabamento .....	37
3.3.2. Efeito das condições de vidragem .....	40
3.4. Defeitos do tipo II .....	45
<b>4. Conclusões .....</b>	<b>50</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>52</b>



## Lista de Figuras

<b>Figura 1-</b> Sequência típica das etapas de processamento por monocozedura de cerâmicos argilosos .....	2
<b>Figura 2-</b> Exemplo de uma peça com defeitos estudados no trabalho .....	3
<b>Figura 3-</b> Representação esquemática das camadas tetraédrica e octaédrica da estrutura das argilas [7]. .....	4
<b>Figura 4-</b> Representação esquemática da estrutura amorfa constituída por tetraedros de $\text{SiO}_4^{4-}$ [14]. .....	6
<b>Figura 5-</b> Representação esquemática do processo de atomização [17]. .....	9
<b>Figura 6-</b> Imagem de um granulado obtido por atomização [7]. .....	10
<b>Figura 7-</b> Representação esquemática do processo de conformação de um prato por prensagem isostática [4]. .....	11
<b>Figura 8-</b> Processo de vidragem de pratos por mergulho [20]. .....	12
<b>Figura 9-</b> Vidrado com a) fendilhamento e b) descasque [25]. .....	13
<b>Figura 10-</b> Prato vidrado com picado [26]. .....	14
<b>Figura 11-</b> Defeito de enrolamento do vidrado [26]. .....	14
<b>Figura 12-</b> Contaminação com partículas de ferro [13]. .....	15
<b>Figura 13-</b> Unidade fabril da empresa Mesa Ceramics [27]. .....	16
<b>Figura 14-</b> Sistema de esponjamento automático das canecas. ....	17
<b>Figura 15-</b> Equipamento de vidragem automática por mergulho Mono .....	18
<b>Figura 16-</b> Equipamento de vidragem automática por mergulho Duo .....	18
<b>Figura 17-</b> Canecas (após vidragem e cozedura) dos modelos B11 (à esquerda) e B14 (à direita) .....	19
<b>Figura 18-</b> a) Taça Ford e b) picnómetro utilizado nas medidas de viscosidade e de densidade das suspensões, respetivamente. ....	22
<b>Figura 19-</b> Plano inclinado utilizado nos ensaios de fusibilidade dos vidrados .....	23
<b>Figura 20-</b> Difrátograma de raios X do granulado e da pasta plástica. Q - quartzo; K - caulinite; A - albite; M - mica, T - talco .....	24
<b>Figura 21-</b> Espetro de EDS obtido no granulado .....	25
<b>Figura 22-</b> Espetro de EDS obtido na pasta plástica .....	26
<b>Figura 23-</b> Curva de distribuição granulométrica do granulado .....	26
<b>Figura 24-</b> Curva de distribuição granulométrica da pasta plástica .....	27
<b>Figura 25-</b> Imagens obtidas por SEM do granulado. a) agregados; b) ampliação da superfície de um agregado .....	28
<b>Figura 26-</b> Imagem obtida por SEM das partículas constituintes da pasta plástica .....	28
<b>Figura 27-</b> Difrátograma de raios X do vidrado BS. Q - quartzo; X - óxido de magnésio, ferro e crómio; Z - silicato de zircónio; C - carbonato de cálcio; M - moscovite; I - microcline; K - caulinite .....	29
<b>Figura 28-</b> Espetro de EDS obtido no vidrado BS .....	30
<b>Figura 29-</b> Curva de distribuição granulométrica a húmido do vidrado BS .....	30
<b>Figura 30-</b> Imagem obtida por SEM das partículas constituintes do vidrado BS .....	31
<b>Figura 31-</b> Difrátograma de raios X do vidrado GM. Q- quartzo; C- carbonato de cálcio; A- albite; D- dolomite; K- caulinite; W- wollastonite; Z- zincite .....	32
<b>Figura 32-</b> Espetro de EDS obtido no vidrado GM .....	33
<b>Figura 33-</b> Curva de distribuição granulométrica do vidrado GM .....	33
<b>Figura 34-</b> Imagem obtida por SEM das partículas constituintes do vidrado BS .....	34
<b>Figura 35-</b> Escorrimento dos vidrados BS (direita) e GM (esquerda) obtidos no ensaio de fusibilidade realizado .....	35
<b>Figura 36-</b> Defeitos do tipo I após vidragem (esquerda) e após cozedura (direita) em canecas conformadas por prensagem isostática e vidradas por mergulho com o vidrado BS .....	36

<b>Figura 37-</b> Defeitos do tipo I após vidragem (esquerda) e após cozedura (direita) em canecas conformadas por prensagem isostática e vidradas por mergulho com o vidrado GM .....	36
<b>Figura 38-</b> Canecas B11 vidradas após pulverização com água nas áreas identificadas pelas marcas na superfície .....	38
<b>Figura 39-</b> Defeitos do tipo I após vidragem (esquerda) e após cozedura (direita) em canecas B11 submetidas a pulverização com água antes da vidragem .....	38
<b>Figura 40-</b> Caneca B11 após raspagem da superfície (esquerda), após vidragem (centro) e após cozedura (direita). A linha a vermelho identifica a área em que foi realizada a raspagem .....	39
<b>Figura 41-</b> Caneca B11 após a vidragem realizada de forma que o contacto com a suspensão de vidrado ocorresse primeiro na zona da asa (esquerda) e na zona lateral (direita). A linha a vermelho identifica a área com maior incidência de defeitos .....	42
<b>Figura 42-</b> Aspeto da suspensão de vidrado na cuba do equipamento Mono de vidragem automática por mergulho .....	43
<b>Figura 43-</b> Sistema de vidragem por pulverização .....	43
<b>Figura 44-</b> Caneca B11 após vidragem por pulverização com o vidrado BS .....	44
<b>Figura 45-</b> Caneca após o acabamento automático (esquerda) e após a cozedura (direita). Na zona desta última imagem delimitada pela linha a vermelho é possível observar vários defeitos do tipo II .....	46
<b>Figura 46-</b> Caneca pertencente ao segundo conjunto de peças, após o acabamento automático (esquerda) e após a cozedura (direita). Na zona desta última imagem delimitada pela linha a vermelho é possível observar vários defeitos do tipo II .....	47
<b>Figura 47-</b> Caneca após a cozedura do substrato seguida de cozedura do vidrado .....	49

## **Lista de abreviaturas**

CMC- Carboximetil Celulose

B11- Bullet 11

B14- Bullet 14

BS- Black Sand

GM- Grey Moon

DRX- Difração de raios X

SEM- Scanning eletron microscopy (microscopia eletrónica de varrimento)

EDS- Energy dispersive spectroscopy (espetroscopia de dispersão de energia)

PDF- Powder Diffraction File

JCPDS/ ICDD- Joint Comittee on Powder Diffraction Standards/ International Center for Diffraction Data

# 1. Introdução

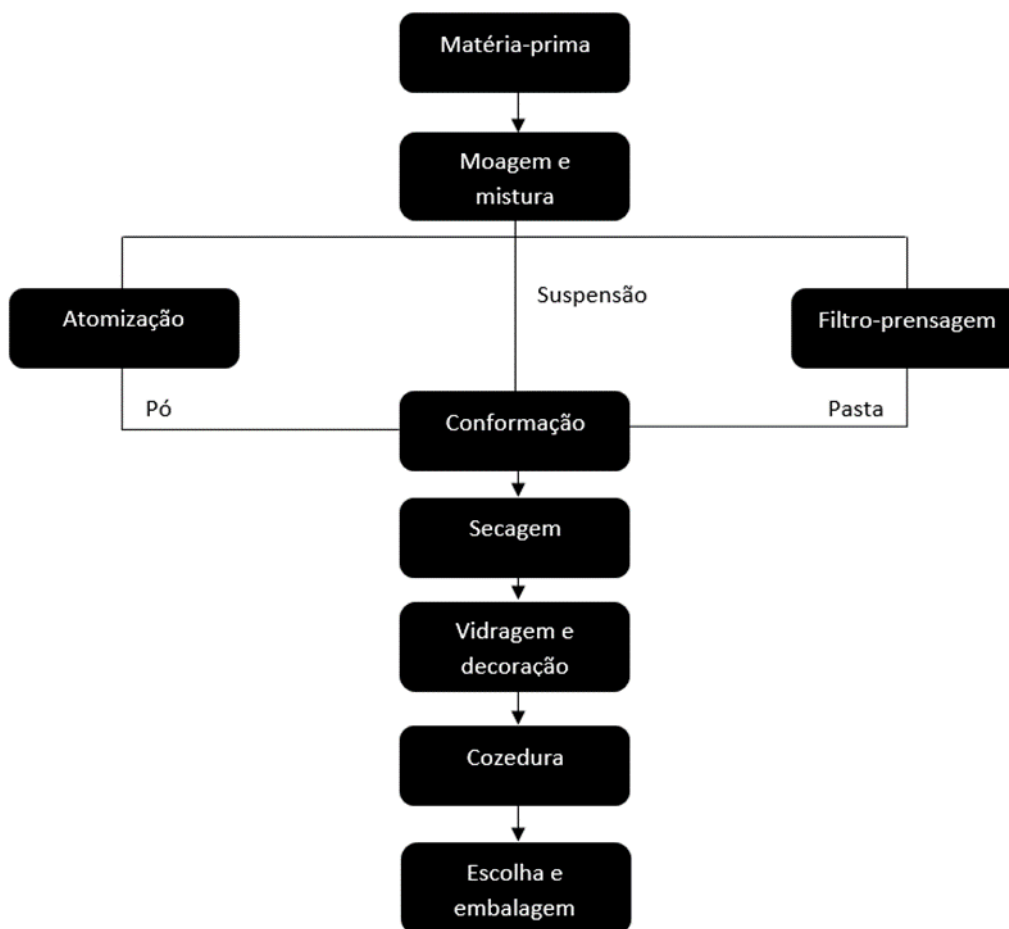
Nos últimos anos, o setor da loiça utilitária e decorativa em grés tem assumido um papel cada vez mais relevante na indústria cerâmica nacional. Estes produtos caracterizam-se por apresentarem, após cozedura a aproximadamente 1200 °C, uma reduzida porosidade (absorção de água inferior a 3%) e cor geralmente clara.

Para além de grés, os cerâmicos argilosos podem ser ainda classificados como porcelana, faiança e barro vermelho. Os produtos em porcelana são obtidos por bicozedura e têm como características principais uma absorção de água virtualmente nula (inferior a 0,5%), elevada translucidez e cor branca, sendo cozidos a cerca de 1400 °C. A faiança apresenta valores de absorção típicos entre 10% e 15%, cor geralmente clara e é cozida entre aproximadamente 1050 °C e 1100 °C. Os cerâmicos em barro vermelho são obtidos a partir de pastas geralmente com cor vermelha que são cozidas a uma temperatura entre aproximadamente 900 °C a 1050 °C, que lhes confere uma elevada porosidade [1,2].

Independentemente da sua classificação, os cerâmicos argilosos são geralmente processados através de um conjunto de etapas representadas esquematicamente na Figura 1. A primeira etapa consiste na seleção de matérias-primas, que inclui um ou mais tipos de material argiloso, fundentes e inertes. Na etapa de moagem, as matérias-primas duras (fundentes e inertes) são moídas e as matérias-primas plásticas dispersas em água. Após a mistura de ambas, obtém-se uma suspensão que, depois do ajuste das suas características reológicas, poderá ser utilizada nos processos de conformação por via húmida ou ser submetida a uma etapa prévia de redução da humidade por filtro-prensagem ou atomização. Quando é utilizada a filtro-prensagem, obtém-se uma pasta com cerca de 20% de humidade. Quando é utilizada a atomização obtém-se um granulado com uma humidade de cerca de 5%. Dependendo do estado do material (suspensão, pasta ou granulado),

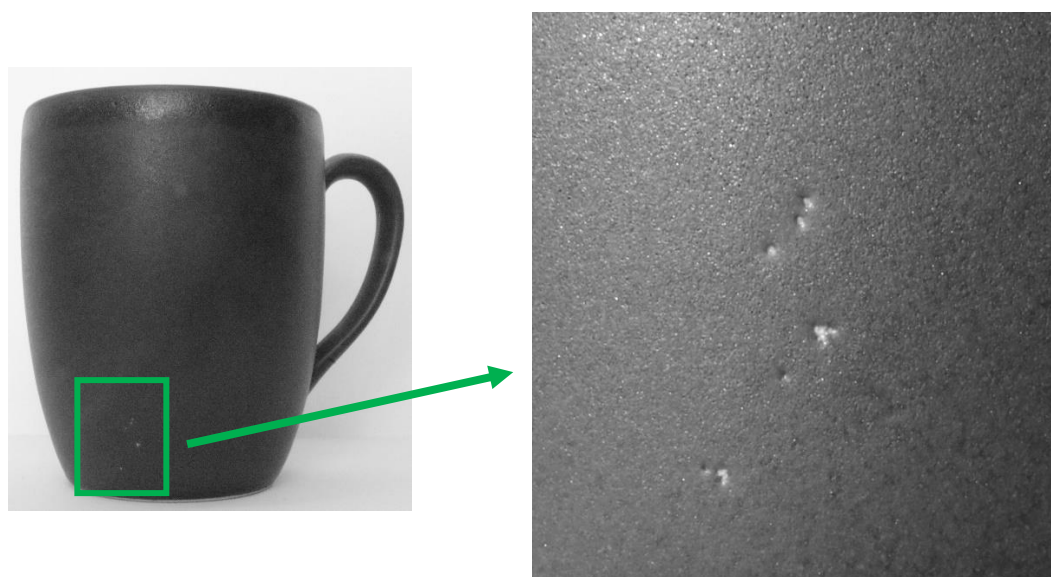
são utilizados diferentes processos de conformação para conferir a forma às peças que, posteriormente, são submetidas a um processo de secagem.

No caso da produção por monocozedura, as peças são vidradas e decoradas antes da cozedura. No caso da produção por bicozedura, o substrato é cozido antes de ser vidrado e novamente submetido a um ciclo térmico a alta temperatura. Em alguns casos, a peça pode ser submetida a uma terceira etapa de cozedura (designada por terceiro fogo) para cozedura da decoração aplicada após a cozedura do vidrado. Por fim, os produtos seguem para uma etapa de escolha e embalagem onde são verificadas as dimensões, formas, cores, presença de defeitos, etc. [3,4].



*Figura 1 - Sequência típica das etapas de processamento por monocozedura dos cerâmicos argilosos.*

Uma das empresas produtoras de louça em grés por monocozedura mais recente é a Mesa Ceramics. O seu principal processo de conformação é a prensagem isostática, recorrendo a uma tecnologia inovadora que lhe permite obter canecas com asa numa só etapa, sem necessidade de colagem posterior da asa ao corpo da caneca. Apesar do elevado nível tecnológico e de automatização da sua linha de fabrico, a produtividade da empresa tem sido fortemente afetada pela ocorrência de depressões profundas na camada de vidro (Figura 2) que afetam a qualidade das peças finais. A elevada incidência deste defeito (que, por vezes, atinge 90% da produção de canecas, que é cerca de 300 peças por hora) tem obrigado a operações adicionais de retoque seguidas de uma segunda cozedura, que aumentam significativamente o tempo e os custos de produção. Este trabalho, realizado na forma de estágio curricular, teve como objetivo principal de identificar a origem dos referidos defeitos e propor ações para a sua mitigação.

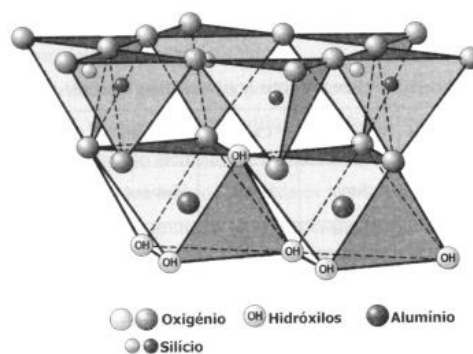


*Figura 2 – Exemplo de uma peça com defeitos estudados no trabalho.*

## 1.1. O fabrico do grés

### 1.1.1. Matérias-primas

As principais matérias-primas utilizadas no fabrico de produtos em grés são as argilas plásticas, argilas ricas em caulinite (caulino), feldspatos e areia (quartzo) [5]. As argilas são compostas por partículas lamelares e com dimensão reduzida de aluminossilicatos hidratados, que conferem plasticidade à pasta quando são misturadas com água [6]. Estas matérias-primas têm como unidade fundamental tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  ligados entre si de forma a definirem uma estrutura planar conhecida por camada tetraédrica. Ligada a esta camada encontra-se uma camada constituída por octaedros de hidróxido de alumínio, cujos centros são geralmente ocupado por Al e os vértices ocupados por O e OH (Figura 3). Este tipo de matérias-primas inclui o caulino, que é fundamentalmente constituído por caulinite e que coze branco ou quase branco, necessitando para isso de temperaturas relativamente elevadas. As argilas plásticas contêm geralmente vários tipos de material argiloso e não argiloso que cozem a temperaturas inferiores e conferem à pasta uma maior plasticidade [6].



*Figura 3 - Representação esquemática das camadas tetraédrica e octaédrica da estrutura das argilas [7].*

Os feldspatos atuam como fundentes, reduzindo a temperatura de formação de fase líquida durante a cozedura. Além de facilitar o transporte de matéria e o

preenchimento de poros, esta fase líquida promove a aproximação entre as partículas que não fundiram, proporcionando a densificação e a consolidação da peça. Para um dado ciclo térmico, a quantidade e a viscosidade da fase líquida dependem fundamentalmente da composição, quantidade e granulometria dos fundentes na pasta. Uma elevada quantidade desta fase com viscosidade reduzida facilita a densificação, mas pode conduzir a deformações excessivas das peças durante a cozedura [8,9].

Para se obter um elevado grau de vitrificação utilizando temperaturas e tempos de cozedura reduzidos é comum ser também adicionada à composição uma pequena quantidade (na ordem de 1%) de talco. Este silicato de magnésio atua como fundente auxiliar e promove a formação de fases que apresentam reduzidos valores de expansão térmica, o que aumenta a resistência ao choque térmico das peças finais [10,11].

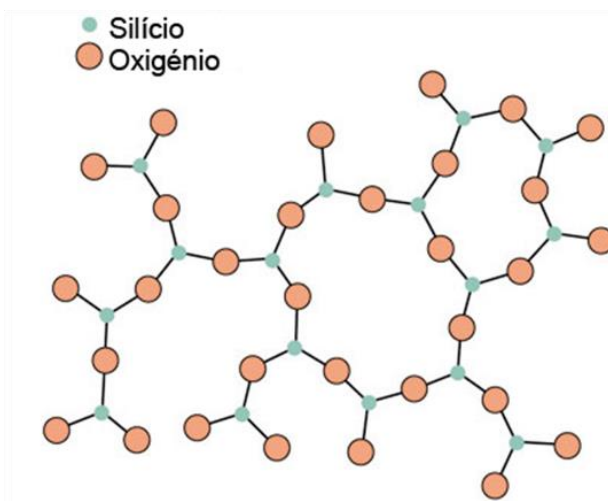
Como inerte é utilizado o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) na forma de areia com o propósito de contrariar a plasticidade que os minerais argilosos conferem às pastas, criando uma estrutura mais aberta que facilita a secagem. Também evita retrações excessivas durante a cozedura, sendo que uma fração do quartzo inicial é dissolvida na fase líquida gerada durante este ciclo térmico [12].

Para além das matérias-primas utilizadas na produção do substrato, são também utilizadas matérias-primas na preparação do vidrado. O vidrado é uma camada vítrea que é colocada na superfície do substrato cerâmico e que tem como função principal a impermeabilização e a valorização estética das peças. No caso do grés, o vidrado é essencialmente constituído por fritas e, geralmente, areia, fundentes, opacificantes, corantes, etc. em menores proporções. Após moagem, estes materiais são utilizados para produzir uma suspensão à qual é adicionado um agente suspensor (argila) e aditivos como, por exemplo, desfloculantes (para ajustar o comportamento reológico) e carboximetilcelulose (CMC) (para aumentar a adesão da camada de vidrado à superfície do substrato antes da cozedura) [13].



As fritas são obtidas por fusão e arrefecimento rápido de matérias-primas ricas em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ , etc., de forma a obter-se pequenos fragmentos vítreos. Este processo, conhecido por fritagem, converte os compostos solúveis num vidro insolúvel e homogêneo, diminuindo a libertação de gases durante a cozedura do vidro (que poderiam originar bolhas na superfície do mesmo), facilita o desenvolvimento de cores e diminui a temperatura e o tempo de cozedura do vidro [13].

Os principais constituintes das fritas podem ser classificados em formadores, modificadores e estabilizadores de rede. O principal formador é o  $\text{SiO}_2$  que, após a fusão e arrefecimento rápido, promove uma estrutura tridimensional amorfa constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  ligados entre si (Figura 4). Os modificadores de rede (como o  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e o  $\text{BaO}$ ) atuam como fundentes, reduzindo a coesão da rede, que se traduz na diminuição da temperatura de fusão da composição, aumento do coeficiente de dilatação, diminuição da resistência mecânica e química, etc. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atua como estabilizador, reduzindo os efeitos dos modificadores de rede [13].



*Figura 4 - Representação esquemática da estrutura amorfa constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  [14].*

Dependendo das suas características óticas após cozedura, os vidrados são geralmente classificados em transparentes, opacos, brilhantes ou mates. A

opacidade é obtida com a adição de compostos opacificantes (como o  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  ou  $TiO_2$ ) que não fundem completamente ou promovem a formação de pequenos domínios que dispersam a luz. Se este fenómeno de dispersão da luz ocorrer na superfície do vidro, obtém-se um aspeto mate [13].

Outros aditivos frequentemente utilizados nos vidrados são os corantes e os pigmentos. Os corantes fornecem iões cromóforos (elementos de metais de transição) que durante a fusão do vidro são incorporados na estrutura deste. A cor resultante depende da natureza, quantidade e estado de oxidação dos iões cromóforos. Como o estado de oxidação depende também da natureza e distribuição dos átomos ou iões em torno dos iões cromóforos, a cor fornecida pelos corantes é influenciada pela composição do vidro e pelas condições de processamento, em particular pela temperatura e atmosfera de cozedura. Para reduzir esta dependência e garantir uma maior estabilidade da cor obtida, são utilizados pigmentos em vez de corantes. Estes são compostos insolúveis (ou pouco solúveis) durante a cozedura contendo iões cromóforos em posições definidas de uma estrutura cristalina [13].

### **1.1.2. Processamento**

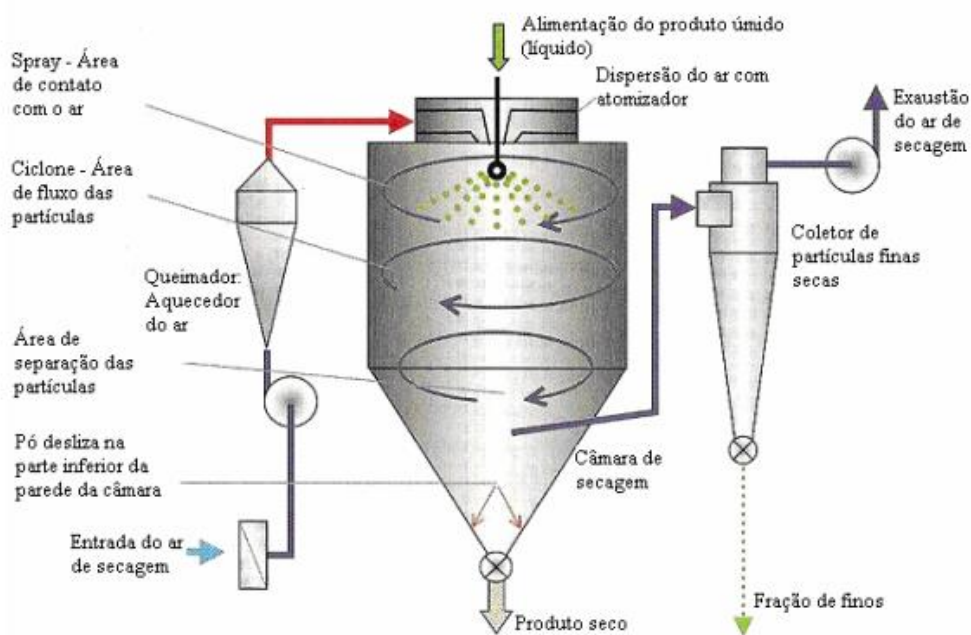
O fabrico de loiça em grés inicia-se com a seleção e doseamento das matérias-primas já referidas. Antes da mistura, os materiais duros (fundentes e inertes) são moídos e os argilosos são dispersos em água.

A operação de moagem visa promover a redução do tamanho de partícula, de forma a permitir uma mistura com maior homogeneidade e reatividade durante a cozedura, que proporcione a melhoria das propriedades finais das peças e a utilização de temperaturas e tempos de cozedura menores. De uma forma geral, esta etapa ocorre em moinhos de bolas na presença de água e de uma pequena

percentagem de material argiloso para manter os sólidos em suspensão e garantir uma maior eficiência do processo [15].

Quando é atingido o tamanho de partícula pretendido, as duas suspensões (dos duros após moagem e do material argiloso após dispersão) são misturadas, originando uma suspensão que é mantida em agitação contínua para manter a sua homogeneidade. Após o ajuste das suas características (nomeadamente da densidade e do comportamento reológico) esta suspensão pode ser utilizada diretamente nos processos de conformação por via húmida (enchimento com ou sem pressão) ou ser submetida a um processo de redução da humidade, de forma a obter-se uma pasta (através de filtroprensagem), para ser utilizada nos processos de conformação por via semi-húmida (como a contramoldagem ou a prensagem de pasta plástica) ou um granulado (através de atomização), para ser utilizado nos processos de conformação por via seca (prensagem). Dado que o objeto de estudo deste trabalho são peças obtidas por prensagem isostática, de seguida apenas será abordada a atomização e este último processo de conformação.

A atomização é uma técnica que permite a obtenção de um granulado a partir de uma suspensão que é pulverizada no interior de uma câmara onde circula ar quente. A suspensão é bombeada por um sistema que origina a sua pulverização na forma de gotículas que, em contacto com o ar quente durante a sua queda no interior da câmara, secam até atingirem aproximadamente 5% de humidade (Figura 5) [16].



*Figura 5 – Representação esquemática do processo de atomização [17].*

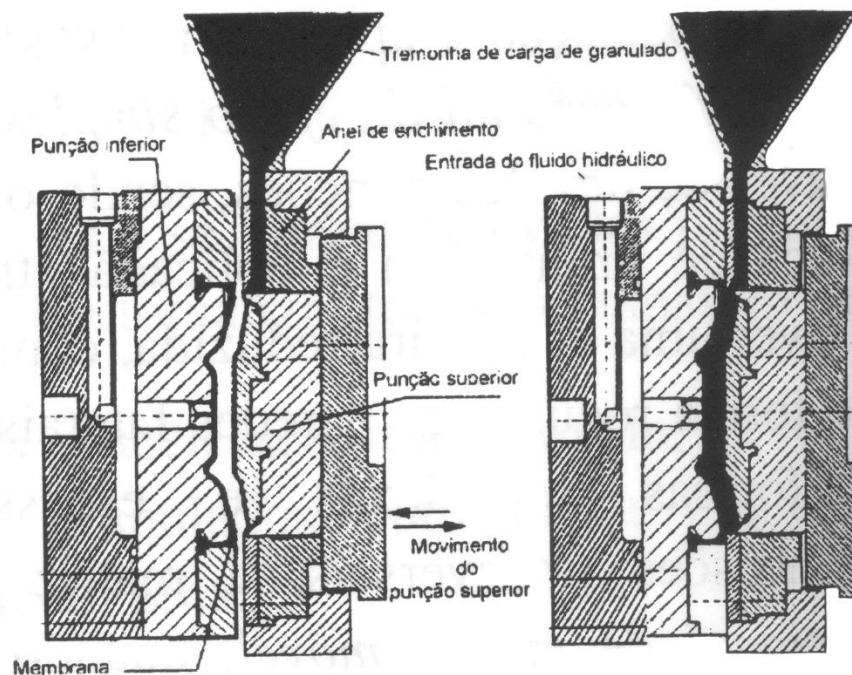
As características do granulado obtido (Figura 6), em particular a forma, distribuição granulométrica e o teor em humidade, condicionam fortemente o sucesso do processo posterior de conformação por prensagem, nomeadamente ao nível do escoamento durante o enchimento das cavidades dos moldes de prensagem e ao nível do empacotamento obtido. Pretende-se que o granulado apresente um escoamento fácil (de forma promover um enchimento uniforme do molde) e uma distribuição granulométrica e um teor em humidade adequados que permitam a conformação de peças com um elevado grau de compactação e uma resistência mecânica suficiente para as etapas de processamento seguintes. Por vezes, são utilizados aditivos de base orgânica para aumentar a coesão entre as partículas do granulado e conferir maior resistência mecânica aos prensados [16].



*Figura 6 - Imagem de um granulado obtido por atomização [7].*

Na prensagem isostática, o granulado é colocado no interior de um molde flexível com a forma pretendida e compactado por ação de um fluido pressurizado (Figura 7). Desta forma, é garantida uma elevada uniformidade na pressão aplicada à massa de granulado, que se traduz numa grande homogeneidade da compactação das peças [18].

Nesta operação, pode-se distinguir várias etapas: o enchimento do molde com o granulado, a aplicação da força de compactação, o alívio da força de compactação, a abertura do molde e a extração da peça. A compactação do granulado envolve a diminuição progressiva de porosidade intergranular (poros entre grânulos) e da porosidade intragranular (poros entre as partículas primárias constituintes dos grânulos) [4]. Numa fase inicial, a compactação ocorre essencialmente por redução progressiva do volume de poros intergranulares, com maior tamanho. Com o aumento do grau de compactação, a redução da porosidade intragranular torna-se o processo dominante. A contribuição para a evolução do grau de compactação de cada um destes mecanismos durante o ciclo de prensagem depende de diversos parâmetros como, por exemplo, a forma, distribuição de tamanho e características mecânicas dos grânulos e a evolução do valor da pressão aplicada durante o ciclo de prensagem [16].



*Figura 7 - Representação esquemática do processo de conformação de um prato por prensagem isostática [4].*

No caso do processamento por monocozedura, as peças são vidradas após a conformação. No caso de loiça, esta operação é realizada geralmente por imersão (Figura 8) ou pulverização, criando uma camada contínua e aderente de partículas de vidro na superfície do substrato cerâmico [19]. O grau de uniformidade, adesão e continuidade desta camada depende das condições da aplicação (tempo de mergulho e movimento da peça), das características da suspensão de vidro (densidade, comportamento reológico, natureza e quantidade de cola, etc.) e das peças (forma e porosidade aberta).

As peças vidradas podem ainda ser ou não decoradas antes da cozedura, que é uma das operações mais importantes do processamento cerâmico, quer ao nível das características finais das peças, quer ao nível dos custos de produção. Nesta etapa, as peças são submetidas a um ciclo térmico até uma temperatura suficientemente elevada para que ocorram alterações da composição e microestrutura que garantam a consolidação do material e as propriedades finais pretendidas. Estas alterações dependem das características iniciais das peças

(nomeadamente da composição, tamanho das partículas, grau de homogeneização e compactação, etc.) e das condições de cozedura (como a temperatura, atmosfera e velocidade de aquecimento e arrefecimento) [20].



*Figura 8 - Processo de vidragem de pratos por mergulho [21].*

A definição das condições de cozedura mais adequadas à obtenção de um produto com as propriedades pretendidas depende das transformações que ocorrem ao longo do ciclo térmico. Uma destas transformações é a formação de fase líquida, resultante da fusão parcial das matérias-primas, que promove a densificação e a consolidação da peça. Outra alteração é a transformação reversível do quartzo, com variação súbita de volume a 573 °C durante o aquecimento e arrefecimento, que poderão originar tensões excessivas e defeitos nas peças. No caso do grés e da porcelana, ocorre ainda a formação de cristais de mulite durante a cozedura. Numa etapa inicial, estes cristais apresentam um tamanho e uma razão de aspeto reduzidos (mulite primária) mas evoluem durante a cozedura para agulhas inter cruzadas (mulite secundária), formando uma estrutura tridimensional que reforça o cerâmico [22,23].

Na cozedura do vidrado (que nos produtos obtidos por monocozedura ocorre em simultâneo com a cozedura do substrato), a obtenção de uma camada

impermeável, contínua, aderente e sem defeitos na superfície das peças requer a utilização de um ciclo térmico que garanta a fusão, uma boa ligação ao substrato e a ascensão e eliminação das bolhas de gases gerados durante a cozedura [4].

### 1.1.3. Defeitos mais comuns em vidrados

Entre os defeitos mais comuns no vidrado estão o fendilhamento, descasque, picado, enrolamento e contaminações. O fendilhamento e o descasque (Figura 9) são defeitos que resultam de tensões de tração ou compressão excessivas, criadas durante o arrefecimento na cozedura devido a incompatibilidade dilatométrica entre o vidrado e o suporte. Se o coeficiente de dilatação térmica do vidrado ( $\alpha_v$ ) for superior ao do suporte ( $\alpha_s$ ), o vidrado fica sujeito a forças de tração que, se forem excessivas, darão origem a fissuras na superfície da peça (fendilhamento). Se, pelo contrário,  $\alpha_v$  for inferior a  $\alpha_s$ , as forças geradas no vidrado são de natureza compressiva e poderão originar o seu destacamento (descasque). A resolução de ambos fenómenos passa por um correto ajuste dos coeficientes de dilatação térmica do suporte e vidrado, geralmente conseguido através da alteração da composição do vidrado [24].

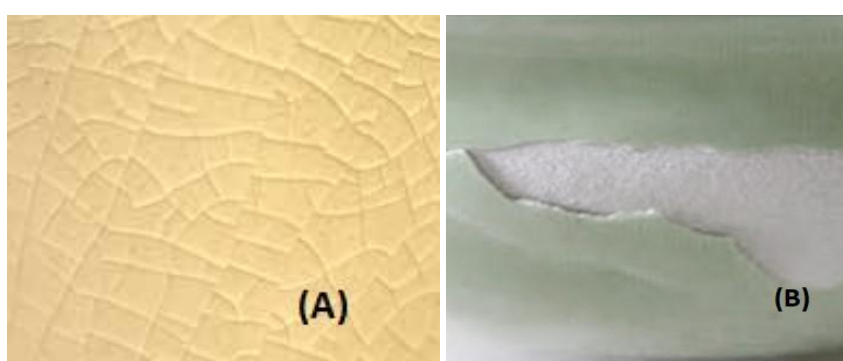
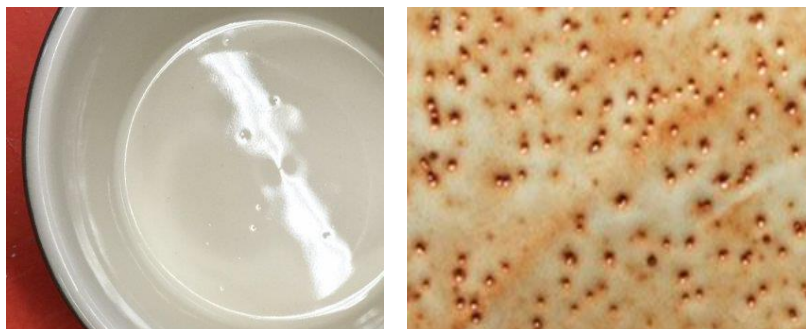


Figura 9 - Vidrado com a) fendilhamento e b) descasque [25].

O picado consiste num conjunto de crateras que se formam na superfície do vidrado (Figura 10), frequentemente devido à formação de gases durante a cozedura. Uma vez que a fusão da camada de vidrado dificulta a libertação de



gases resultante da decomposição das matérias-primas, a ascensão das bolhas até à superfície pode originar depressões que permanecerão nas peças finais se a viscosidade do vidro fundido for demasiado elevada ou o ciclo de cozedura for demasiado rápido [4,13].



*Figura 10- Prato vidrado com picado [26].*

O enrolamento do vidro corresponde a zonas com uma espessura insuficiente ou mesmo sem vidro (Figura 11). Este defeito é frequentemente associado a tensão superficial excessiva, a deficiente adesão ao suporte ou a variações de espessura da camada de vidro devido, por exemplo, à presença de sujidade na superfície do suporte ou a uma secagem demasiado rápida da camada de vidro após sua aplicação [16].



*Figura 11 - Defeito de enrolamento do vidro [26].*

A presença de contaminantes origina frequentemente o aparecimento de manchas na superfície do vidro (Figura 12). Estes defeitos devem-se muitas vezes à contaminação com partículas metálicas como ferro, cobre, alumínio, etc. e a sua mitigação requer um controlo do grau de pureza das matérias-primas e de limpeza da linha de produção [13].



*Figura 12 - Contaminação com partículas de ferro [13].*

## **1.2. A empresa Mesa Ceramics e seu processo de produção de canecas**

A empresa Mesa Ceramics foi fundada em 2017 e possui a sua unidade de produção no Eco Parque de Estarreja (Figura 13). Tendo iniciado a sua atividade com o fabrico de pratos, expandiu mais recentemente a sua produção a peças com formatos mais complexos, nomeadamente canecas.

A empresa utiliza matérias-primas fornecidas por empresas externas na forma de suspensão, pasta plástica e granulado, cujas características após a receção são avaliadas pelo laboratório interno. Os processos disponíveis de conformação são a prensagem isostática, a contramoldagem e o enchimento com e sem pressão. A empresa dispõe também de um setor de preparação de vidrados

(também fornecidos por empresas externas), linhas de vidragem por mergulho e por pulverização e um sistema de decoração por impressão digital. Para a cozedura das peças, utiliza um ciclo único (monocozedura) com um tempo total de cerca de 8 horas e uma temperatura máxima de 1175 °C.



*Figura 13 - Unidade fabril da empresa Mesa Ceramics [27].*

Para a conformação das canecas é utilizada a prensagem isostática utilizando uma tecnologia inovadora que permite a conformação das canecas numa só etapa, sem necessidade de colagem posterior da asa ao corpo da peça. Este processo inicia-se com a alimentação da prensa com o granulado armazenado em silos. Após a prensagem as peças são submetidas a um processo de acabamento automático na parte posterior da asa e no rebordo superior, utilizando um conjunto de esponjas humedecidas e um sistema de posicionamento robotizado (Figura 14). Seguidamente, as peças são sujeitas a acabamento manual por raspagem na asa com *x-ato*, para eliminação das saliências originadas durante a prensagem isostática na zona de fecho do molde flexível utilizado.



*Figura 14 - Sistema de esponjamento automático das canecas.*

Dependendo do número de peças em produção, as canecas podem ser enviadas diretamente para a unidade de vidragem ou armazenadas numa estufa a cerca de 40°C. Seguidamente, as canecas são vidradas por mergulho, utilizando-se um sistema de vidragem automático (*Mono*). Este equipamento dispõe de dez cabeças que fixam as peças através de ventosas e que as submergem na suspensão de vidro que é mantido em constante circulação (Figura 15). Dependendo do tipo de vidro que se encontra em produção, são ajustados parâmetros tais como velocidade de imersão, velocidade de rotação, tempo de secagem, pressão do vácuo, etc.



*Figura 15 - Equipamento de vidragem automática por mergulho Mono.*

Para além deste sistema, a empresa possui um outro equipamento de vidragem por mergulho (*Duo*), com duas cabeças e sem circulação da suspensão de vidro, destinado apenas à realização de ensaios ou à produção de pequenas séries de peças (Figura 16).



*Figura 16 - Equipamento de vidragem automática por mergulho Duo.*

Após a vidragem, as peças podem ser decoradas por impressão digital, em que pequenas gotículas de tinta são depositadas de uma forma controlada na superfície das peças, definindo o motivo pretendido. Este processo apresenta uma elevada flexibilidade e produtividade e permite criar motivos com elevada resolução e reprodutibilidade [19].

O processo finaliza-se com cozedura em forno industrial contínuo, desenforma, escolha e posterior expedição ou armazenamento das peças.

Apesar da empresa produzir uma grande variedade de canecas com formas e dimensões diferentes, neste trabalho foram utilizadas apenas canecas dos modelos Bullet 11 (identificadas como B11) e Bullet 14 (identificadas como B14), que apenas diferem nas dimensões (Figura 17).



*Figura 17 – Canecas (após vidragem e cozedura) dos modelos B11 (à esquerda) e B14 (à direita).*

## 2. Procedimento Experimental

O trabalho teve início com a caracterização detalhada e uma análise da incidência dos defeitos por tipologia das peças produzidas pela empresa, processo de fabrico e matérias-primas utilizadas. Isto permitiu identificar dois tipos de defeitos com aspeto semelhante (classificados em defeitos do tipo I e do tipo II) e verificar que ambos ocorriam principalmente em canecas obtidas por prensagem isostática e vidradas com um vidro mate, com cor preta e referência BS (*Black Sand*).

Para identificar a origem dos defeitos, foram realizadas análises ao granulado e ao vidro utilizados na produção destas peças, bem como à pasta plástica e o vidro GM (*Grey Moon*) utilizados pela empresa no fabrico de peças que apresentam uma incidência muito reduzida de ambos os tipos de defeitos. Estes estudos incluíram a caracterização por difração de raios X (DRX), por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), análise química por espectroscopia de dispersão de raios X (EDS) e análises granulométricas. Também foi efetuada a determinação da densidade, viscosidade e fusibilidade dos vidrados.

Paralelamente, foi realizada uma caracterização das peças ao longo de cada etapa de produção e efetuado um conjunto de ensaios para identificar a origem dos defeitos e propor ações corretivas para a sua quase completa eliminação.

A realização deste trabalho na forma de estágio com duração de aproximadamente três meses permitiu-me não só contactar de uma forma prática e direta com as funções de um Engenheiro, através da integração num ambiente empresarial que exige uma resposta rápida aos problemas relacionados com o processamento e a qualidade final dos produtos, mas também envolver-me em outras áreas da atividade empresarial (marketing, qualidade, segurança, etc.). Esta experiência foi ainda mais valorizada pela diversidade de serviços, colaboradores e fornecedores com que contactei e que me proporcionou uma visão mais abrangente da complexidade de uma unidade de produção e me permitiu verificar como o empenho, competência e colaboração de todos os envolvidos é imprescindível para o sucesso de uma empresa.

## **2.1. Difração de raios X**

Nas análises por DRX foi utilizado um difractómetro *Pan Analytical-X'pert* PRO operando com a radiação  $K\alpha$  emitida por uma ampola de Cu ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) e monocromatizada com filtro de níquel. A velocidade angular utilizada foi de  $2^\circ 2\theta$  /minuto, numa gama de  $2\theta$  entre  $5$  e  $80^\circ$ .

Todas as análises foram realizadas com os materiais na forma de pós previamente desaglomerados em almofariz de ágata. No caso da pasta plástica e das suspensões de vidro, o material foi previamente submetido a secagem em estufa. A identificação das fases cristalográficas foi efetuada utilizando os dados do *Powder Diffraction File* (PDF) fornecidos pelo JCPDS / ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards / International Center for Diffraction Data ICDD*).

## **2.2. Microscopia eletrónica de varrimento**

Nas observações por SEM foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi SU-70 equipado com um espectrómetro de dispersão de energias da marca Bruker a operar com um potencial de aceleração de 20 kV.

Para estes ensaios as amostras foram fixadas ao porta-amostras com fita adesiva à base de carbono. Para evitar a acumulação de carga elétrica nas amostras durante as análises, estas foram revestidas com um filme de carbono usando um depositador Emitech K950.

## **2.3. Determinação da distribuição granulométrica**

A determinação da distribuição granulométrica foi realizada pelo método da dispersão laser. No caso do granulado, as medidas foram realizadas utilizando o



material seco e um equipamento Horiba Scientific, modelo LA-960V2. No caso da suspensão de vidro, foram utilizadas suspensões pouco concentradas dos materiais e um equipamento Coulter modelo LS230.

## 2.4. Determinação da viscosidade e da densidade das suspensões

A viscosidade das suspensões de vidro foi avaliada através de medidas do tempo de escoamento com uma taça Ford número 4 (Figura 18a).

A densidade foi calculada através da medida da massa ( $M$ ) de 100 ml de suspensão, utilizando um picnómetro (Figura 18b) e a seguinte relação:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (1)$$

em que  $V$  é o volume do picnómetro (100 ml).

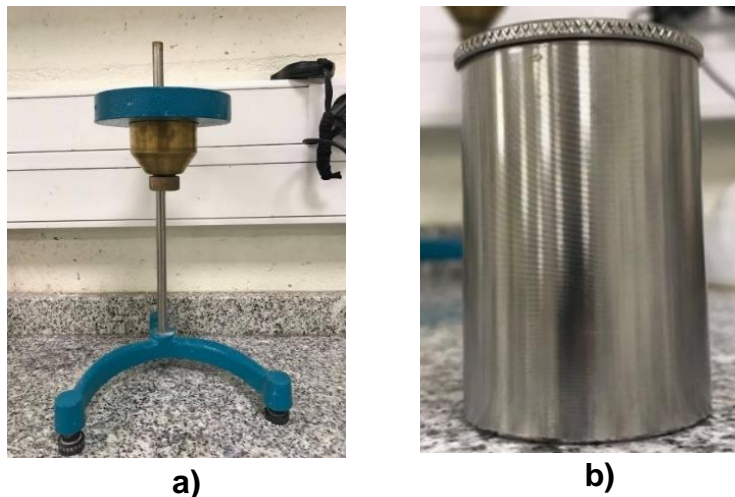


Figura 18 – a) Taça Ford e b) picnómetro utilizado nas medidas de viscosidade e de densidade das suspensões, respetivamente.

## 2.5. Determinação da gramagem de vidrado

A gramagem de vidrado aplicado foi determinada através da pesagem da peça antes e após a operação de vidragem e utilizando a seguinte expressão:

$$G = \frac{M_d - M_a}{M_a} \times 100 \quad (2)$$

em que  $M_a$  e  $M_d$  são a massa da peça antes e após a vidragem.

## 2.6. Ensaio de fusibilidade

A fusibilidade dos vidrados foi avaliada através da medição do escorrimento das amostras num plano inclinado (Figura 19) durante o ciclo térmico utilizado pela empresa em forno industrial. Nestes testes foram utilizadas amostras com 2 g de vidrado, obtidas por compactação de material resultante da secagem parcial da suspensão de vidrado por contacto com uma placa de gesso.



Figura 19 – Plano inclinado utilizado nos ensaios de fusibilidade dos vidrados.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização do granulado e da pasta plástica

Na Figura 20 são apresentados os difratogramas obtidos por DRX do granulado e da pasta plástica. Como se pode verificar, os resultados são muito idênticos, tendo sido identificado em ambos os materiais a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), feldspato sódico (albite -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), talco ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ ) e mica ( $\text{NaK}_3(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_4)$ ).

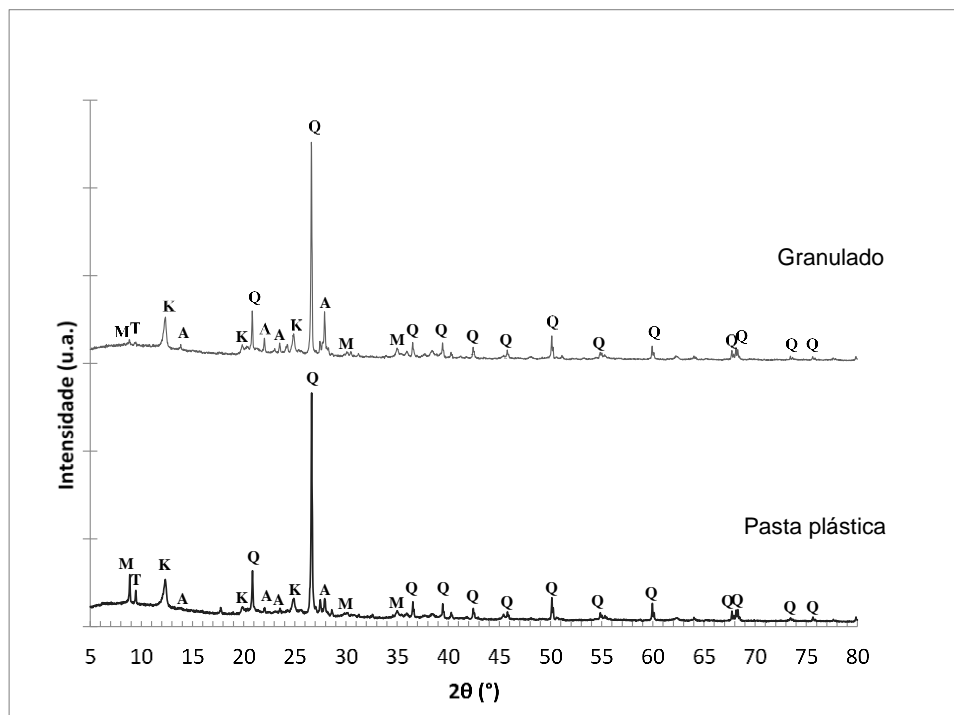
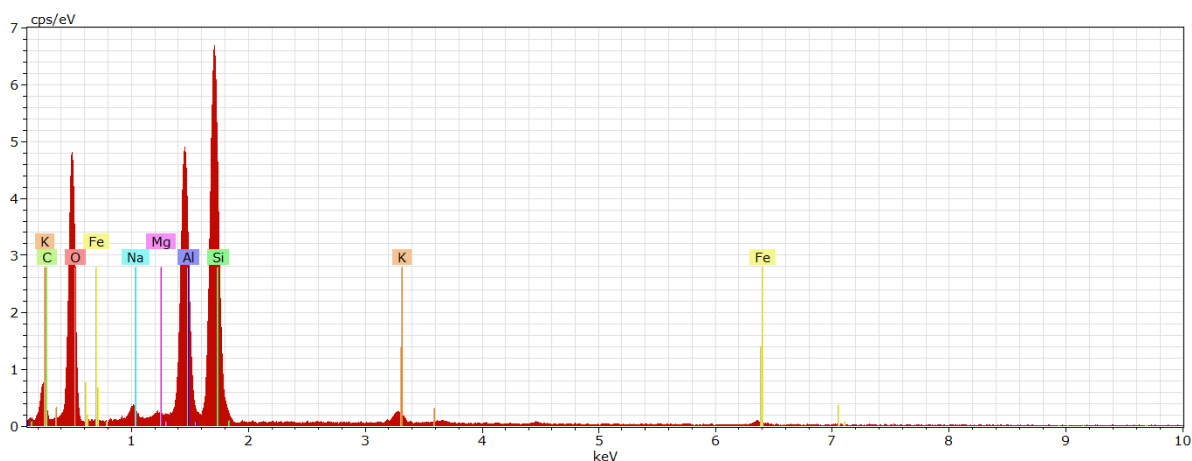


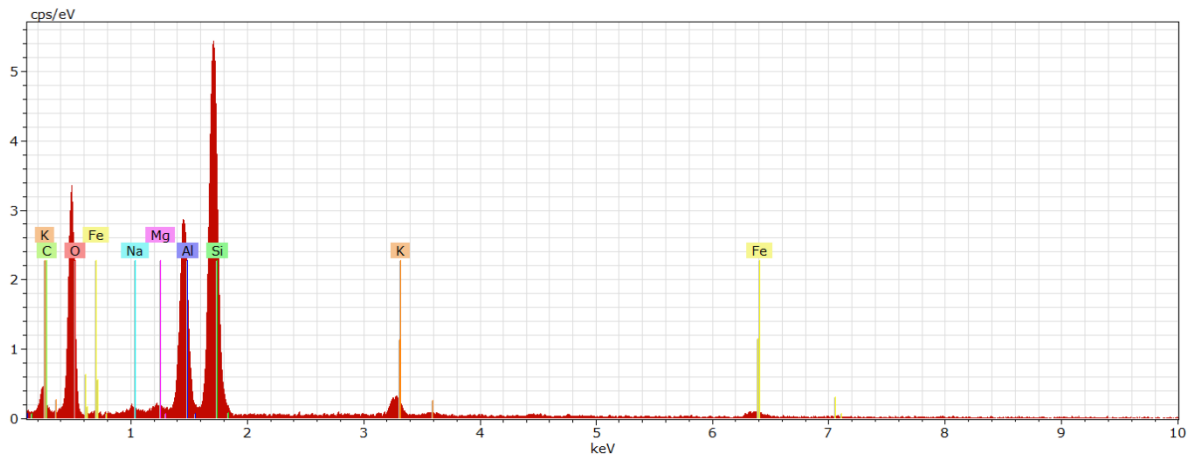
Figura 20 - Difratograma de raios X do granulado e da pasta plástica. Q - quartzo; K - caulinite; A - albite; M - mica, T - talco.

Todas estas fases são comuns nas formulações utilizadas na produção de grés. A presença de quartzo é resultante da adição de areia, a caulinite e a mica estão associadas às matérias-primas plásticas (caulino e argilas plásticas), a albite e o talco atuam como fundentes. De referir que a presença de mica nas argilas é bastante comum e constitui uma fonte adicional de elementos alcalinos que

possuem ação fundente. As diferenças relativamente pequenas na intensidade dos máximos de difração exibidos por ambos os materiais são indicações que o teor de cada fase é bastante semelhante. Isto é consistente com os resultados das análises por EDS efetuadas (Figuras 21 e 22), que mostram que a composição química média do granulado e da pasta plástica são idênticas. Para além dos elementos associados às fases detetadas por DRX (Si, Al, Mg, K, Na e O) foi ainda detetada a presença de Fe e C em ambos os materiais. A presença de Fe é comum nas matérias-primas utilizadas e, dependendo da quantidade, conferem uma coloração amarelada a vermelha às peças finais. Pelo menos uma fração do carbono detetado é resultado da presença da camada de carbono depositada nas amostras durante a sua preparação, para redução da acumulação de carga elétrica durante as análises. Outra fonte possível deste elemento é a presença de matéria orgânica na pasta que, por ter natureza amorfa, não é detetável por DRX.

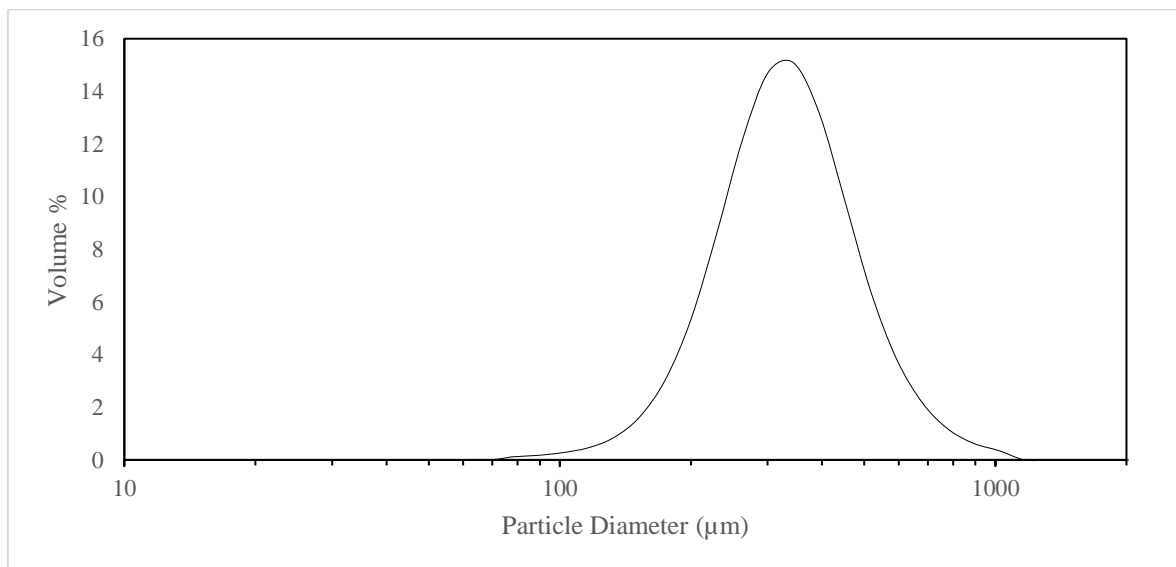


*Figura 21 – Espectro de EDS obtido no granulado.*

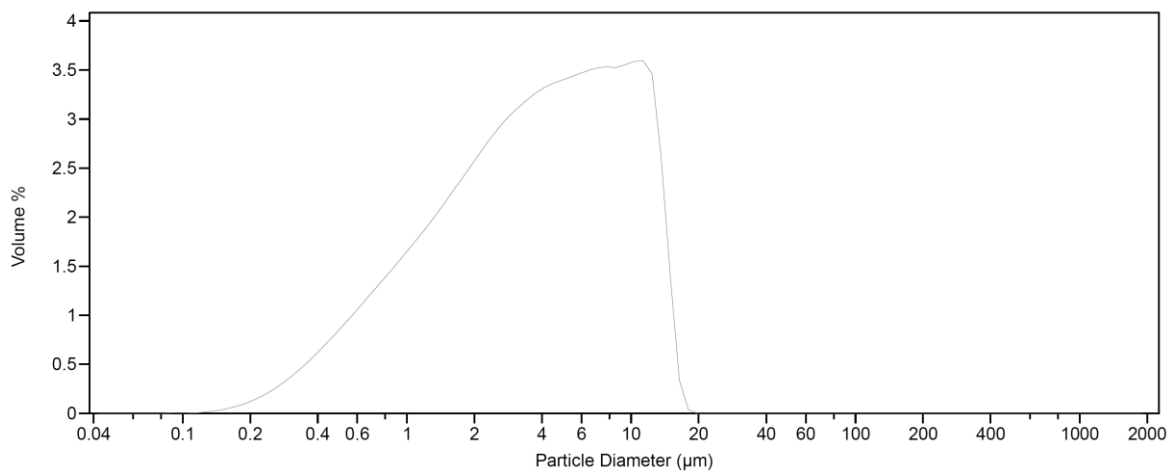


*Figura 22 - Espectro de EDS obtido na pasta plástica.*

Nas Figuras 23 e 24 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica do granulado e da pasta plástica, respetivamente. Como se pode verificar, o granulado é constituído por partículas entre cerca de 70  $\mu\text{m}$  e 1010  $\mu\text{m}$ , apresentando uma distribuição unimodal e um tamanho médio de 330  $\mu\text{m}$ . Pelo contrário, a pasta é constituída por partículas entre cerca de 0,1  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  e um tamanho médio de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ .

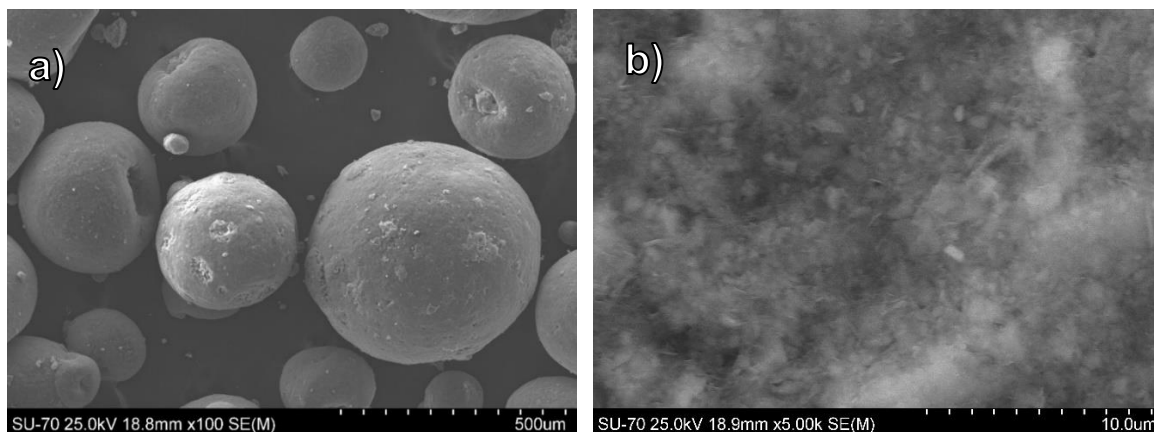


*Figura 23 - Curva de distribuição granulométrica do granulado.*

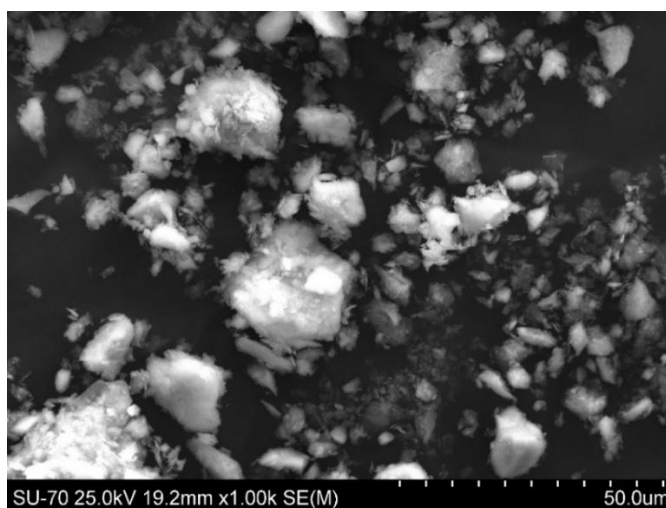


*Figura 24 - Curva de distribuição granulométrica da pasta plástica.*

Estas diferenças nos tamanhos das partículas são confirmadas pelas observações microestruturais realizadas por SEM (Figuras 25 e 26) que, permitiram ainda verificar que o granulado é formado por agregados aproximadamente esféricos com tamanho na ordem das décimas de milímetro (Figura 25a) constituídos por partículas individuais com forma irregular e dimensões micrométricas (Figura 25b). No caso da pasta plástica, foram observadas apenas partículas micrométricas mais individualizadas, sendo que as de maiores dimensões pertencerão fundamentalmente às matérias-primas duras (areia, feldspato e talco) e as mais pequenas pertencerão aos materiais argilosos (argila e caulino).



*Figura 25 – Imagens obtidas por SEM do granulado. a) agregados; b) ampliação da superfície de um agregado.*



*Figura 26 - Imagem obtida por SEM das partículas constituintes da pasta plástica.*

### **3.2. Caracterização dos vidrados**

Na Figura 27 é apresentado o difratograma de raios X do vidro BS em que foi identificada a presença das seguintes fases cristalinas: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), silicato de zircônio ( $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ ), calcite ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ), caulinite ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), moscovite ( $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), microcline ( $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) e um óxido com magnésio, ferro e cromo ( $\text{MgCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ). A presença de caulinite, moscovite e microcline é justificada pela adição à suspensão de vidro de material argiloso como agente

suspensor. O quartzo e a calcite são frequentemente utilizados com as fritas na formulação dos vidrados, atuando como óxido formador e fundente, respetivamente. O silicato de zircónio é geralmente utilizado como opacificante. A presença do óxido com magnésio, ferro e crómio deverá conferir a cor preta exibida pelo vidrado [13].

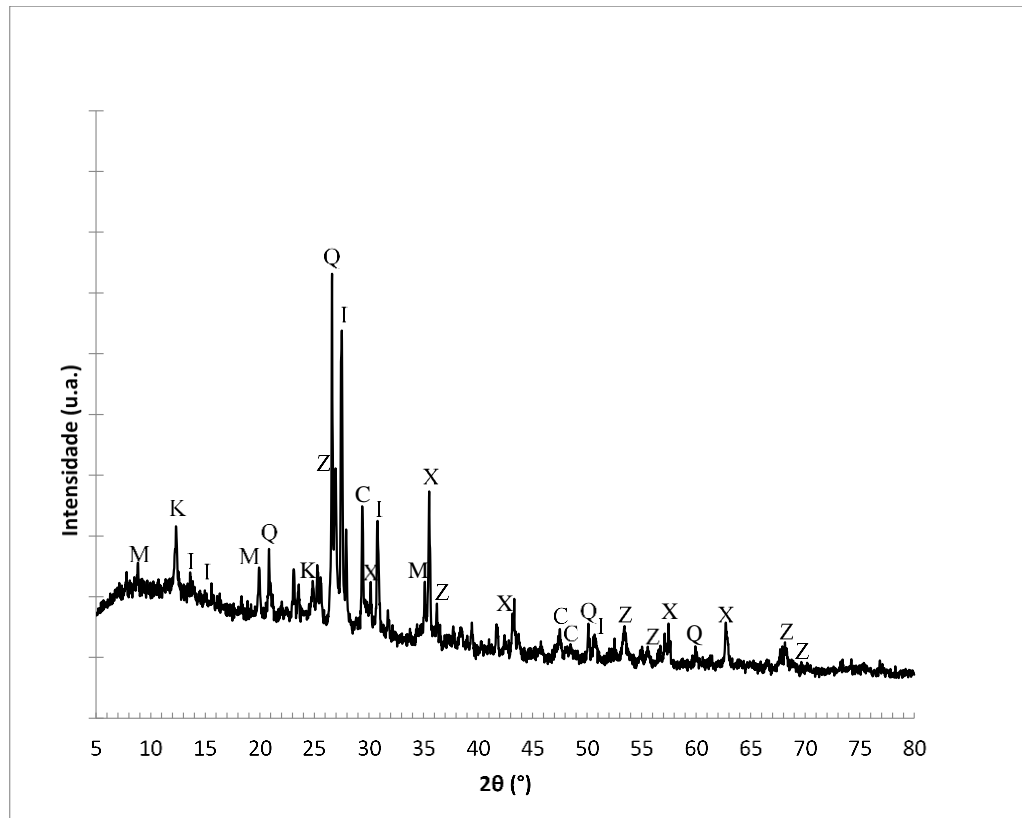


Figura 27 - Difratograma de raios X do vidrado BS. Q - quartzo; X -óxido de magnésio, ferro e crómio; Z - silicato de zircónio; C - carbonato de cálcio; M - moscovite; I - microcline; K – caulinite.

A análise química por EDS de um conjunto relativamente grande de partículas (Figura 28) confirma a presença dos elementos químicos constituintes das fases detetadas por DRX: Na, K, Ca, Si, Al, Mg, Cr, Fe, Zr, O e C. No entanto, para além destes elementos foi ainda detetada a presença de Ti, Co, Ni e Zn que poderão fazer parte da fase vítrea (frita) ou de fases cristalinas (identificadas ou não identificadas devido à sobreposição dos máximos de difração). De referir que



o Fe, Cr, Co e o Ni são elementos geralmente utilizados para conferir cor aos vidrados [13].

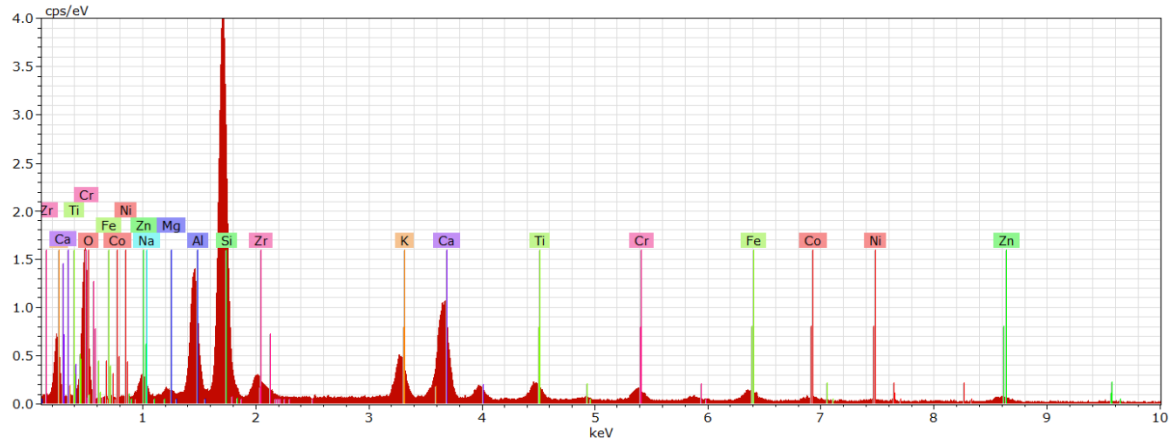


Figura 28 - Espectro de EDS obtido no vidrado BS.

Relativamente à de distribuição granulométrica o vidrado BS apresenta partículas com tamanhos entre cerca de 0,04  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ , sendo o valor médio de aproximadamente 4,5  $\mu\text{m}$  (Figura 29).

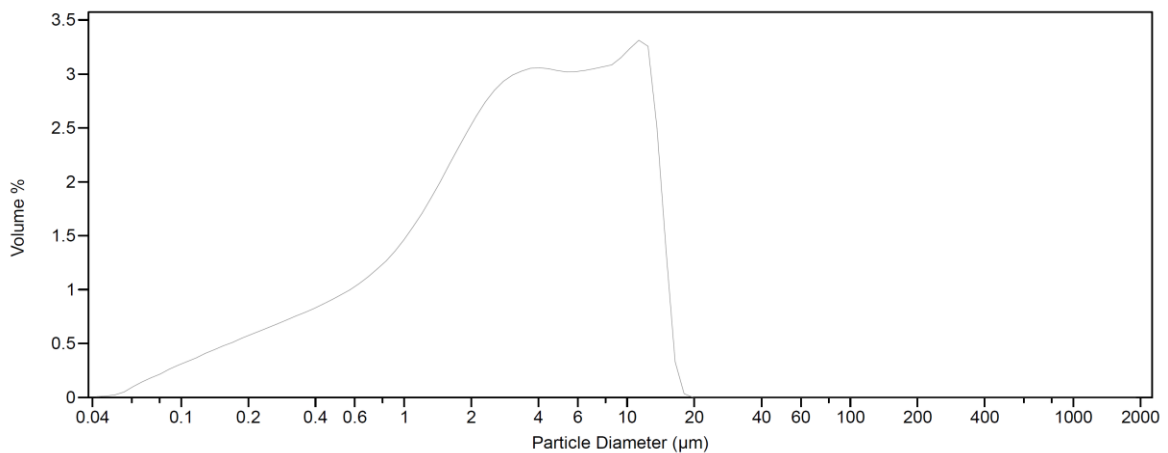
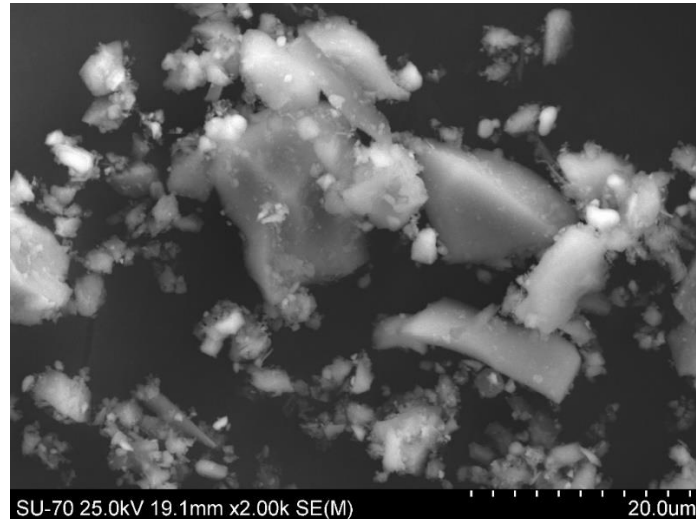


Figura 29- Curva de distribuição granulométrica a húmido do vidrado BS.

Esta grande dispersão do tamanho das partículas é confirmada pelas imagens obtidas por SEM (Figura 30). Estas análises mostraram ainda que as

partículas apresentam geralmente formas irregulares, o que é consistente com a utilização de um processo de moagem na preparação do material.



*Figura 30- Imagem obtida por SEM das partículas constituintes do vidro BS.*

Relativamente ao vidro GM, a análise DRX (Figura 31) permitiu identificar a presença de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) e zincite ( $\text{ZnO}$ ). Comparativamente ao vidro BS, para além da calcite são utilizados mais dois compostos fundentes na formulação deste vidro: a albite e a dolomite. Outra diferença é a presença wollastonite e a zincite, frequentemente utilizadas como opacificantes [13].

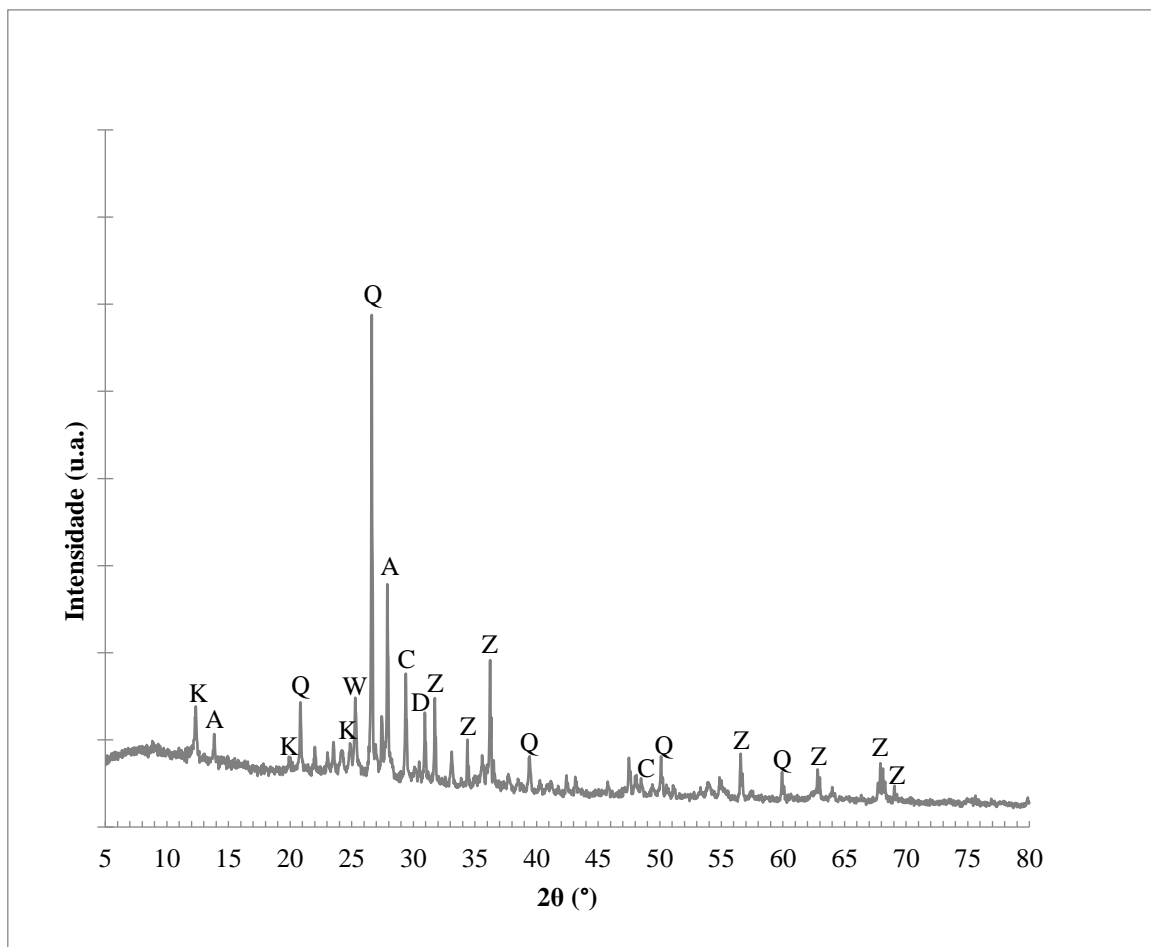


Figura 31 - Difratograma de raios X do vidro GM. Q- quartzo; C- carbonato de cálcio; A- albite; D- dolomite; K- caulinite; W- wollastonite; Z- zincite;

A presença destas fases explica a detecção por EDS no vidro de Si, Al, Na, Ca, Mg, Zn, O e C (Figura 32). A detecção de Fe e de Ti pode ter a mesma justificação que a de Ti, Co, Ni e Zn no vidro BS.

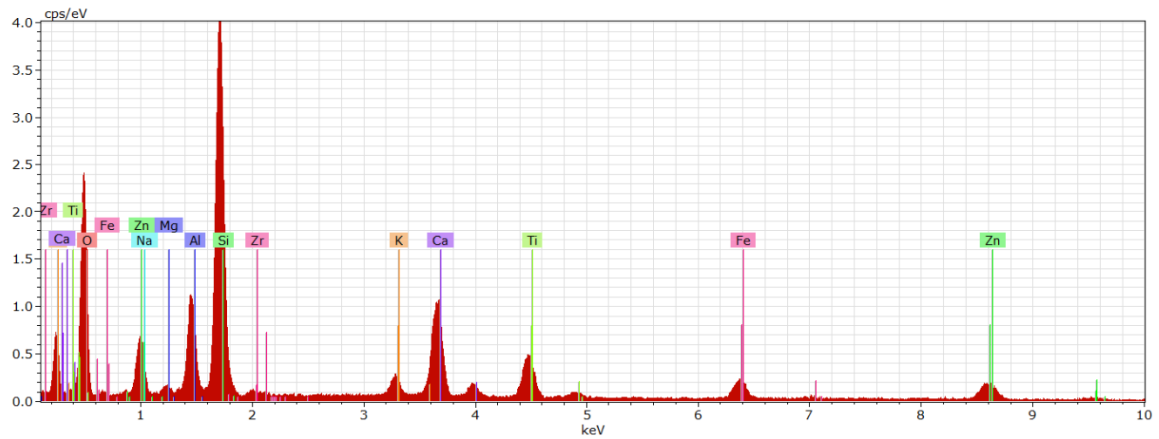


Figura 32 - Espectro de EDS obtido no vidro GM.

A distribuição granulométrica, o vidro GM apresenta uma curva semelhante à do vidro BS (Figura 33), mas com tamanhos máximo e médio de, respetivamente, 12  $\mu\text{m}$  e 3,4  $\mu\text{m}$ .

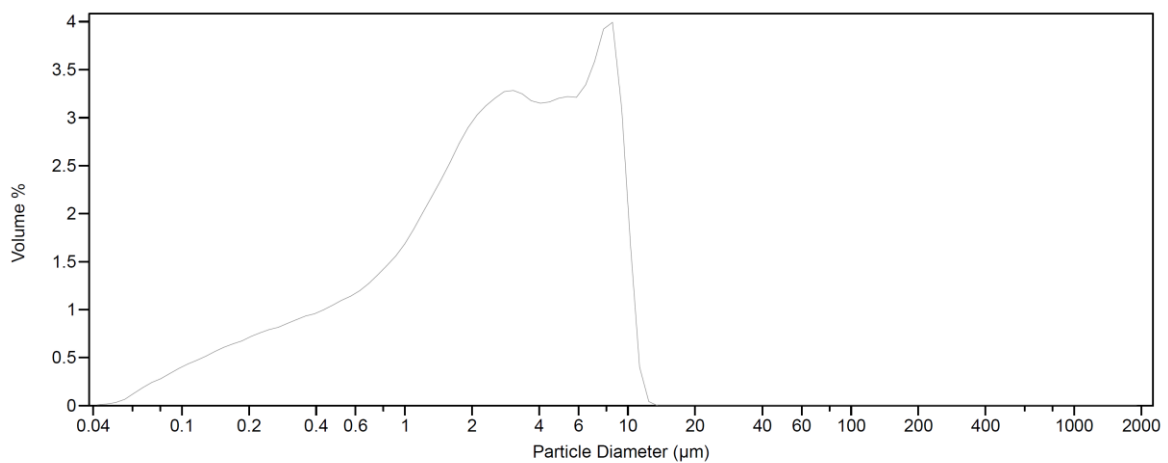
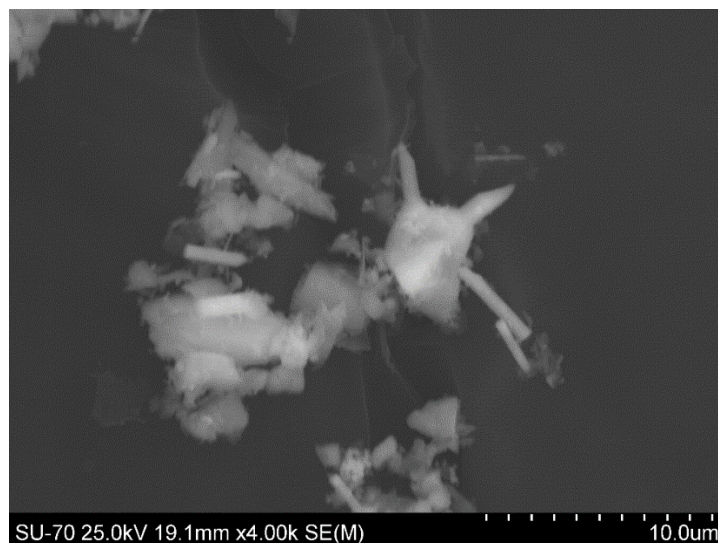


Figura 33- Curva de distribuição granulométrica do vidro GM.

A microestrutura observada por SEM (Figura 34) também é semelhante à do vidro BS, com exceção da presença de partículas com elevada razão de aspeto identificadas por EDS como sendo ZnO.



*Figura 34- Imagem obtida por SEM das partículas constituintes do vidro BS.*

Uma característica muito importante de um vidro é o seu escoamento quando, durante a cozedura, funde e flui por ação da gravidade. Este fenómeno é tanto maior quanto menor for a viscosidade do fundido que, por sua vez, depende da composição do vidro e do ciclo de temperatura utilizado e pode ser avaliado através de ensaios de fusibilidade.

No caso dos vidros BS e GM, estes ensaios foram apresentaram resultados muito diferentes. De facto, enquanto que o vidro GM apresentou um escoamento de 17,5 cm, o vidro BS apresentou uma fusibilidade muito menor, escoando apenas 2,5 cm (Figura 35).

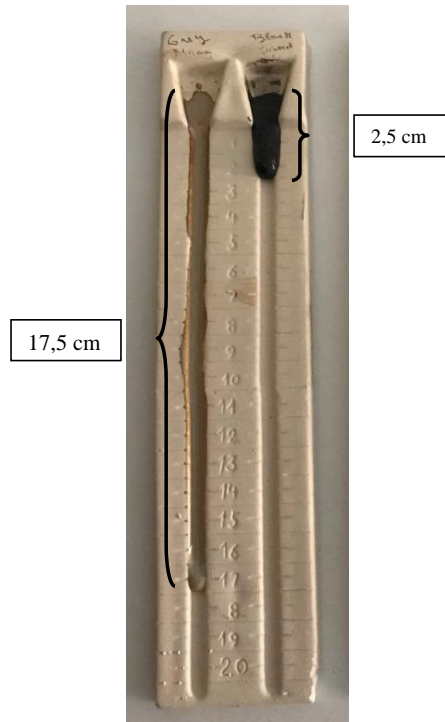


Figura 35 – Escorrimento dos vidrados BS (direita) e GM (esquerda) obtidos no ensaio de fusibilidade realizado.

### 3.3. Defeitos do tipo I

Os defeitos do tipo I ocorreram predominante na fase inicial estágio e caracterizavam-se pela presença de crateras profundas no vidro (que, frequentemente, expunham o suporte cerâmico) em zonas relativamente bem definidas das chávenas finais, mas cuja localização variava de peça para peça.

Uma análise visual das peças ao longo das diferentes etapas de processamento permitiu verificar que após a vidragem por mergulho, uma grande quantidade de peças conformadas por prensagem isostática apresentava já depressões bem definidas na camada de vidro. Apesar destes defeitos ocorrerem independentemente do vidro utilizado, após cozedura praticamente apenas as peças vidradas com BS apresentavam defeitos do tipo I e estes coincidiam sempre com locais onde previamente existiam as depressões no vidro antes da cozedura (Figura 36). Quando era utilizado o vidro GM, a incidência

destes defeitos após a cozedura foi bastante reduzida (Figura 37). Esta diferença de comportamento pode ser justificada pela reduzida fusibilidade exibida pelo vidro BS que, originando uma fase líquida com uma viscosidade demasiado elevada durante o ciclo térmico utilizado, não consegue garantir a completa uniformização da superfície das peças na cozedura. Pelo contrário, a elevada fusibilidade do vidro GM favorece um escoamento mais significativo, sendo capaz de eliminar quase todas as depressões na camada de vidro.



*Figura 36 – Defeitos do tipo I após vidragem (esquerda) e após cozedura (direita) em canecas conformadas por prensagem isostática e vidradas por mergulho com o vidro BS.*



*Figura 37 – Defeitos do tipo I após vidragem (esquerda) e após cozedura (direita) em canecas conformadas por prensagem isostática e vidradas por mergulho com o vidro GM.*

Apesar destes resultados indicarem que defeitos do tipo I resultam de uma fusibilidade insuficiente do vidrado BS combinada a uma formação de depressões da camada de vidrado formada durante a etapa de vidragem por mergulho das peças prensadas, a definição de ações corretivas que permitam a mitigação destes defeitos requerem uma análise mais detalhada das condições utilizadas e do comportamento das peças nas etapas que poderão originar as depressões no vidrado cru (etapas acabamento e de vidragem). Os resultados dessa análise são apresentados nas secções seguintes.

### **3.3.1. Efeito das condições de acabamento**

Um dos ensaios realizados com o objetivo de avaliar o efeito das condições utilizadas no acabamento das canecas na ocorrência dos defeitos do tipo I consistiu na pulverização com água nas zonas frontal, lateral e da asa das peças. Nestes testes foram utilizadas seis canecas B11, nas quais foi marcada a zona pulverizada (Figura 38). A vidragem foi realizada utilizando o vidrado BS e condições normais de produção (equipamento *Mono*, densidade de 1675 g/L, viscosidade de 12,6 segundos e gramagem média de 14,2%). Após vidragem, as canecas foram diretamente enforadas, sendo submetidas ao ciclo de cozedura da empresa.

Após as etapas de vidragem e de cozedura verificou-se que apenas duas canecas apresentaram defeitos do tipo I e que estes apenas ocorriam em zonas não pulverizadas com água (Figura 39). Todas canecas apresentaram-se isentas dos defeitos nas áreas previamente pulverizadas.





Figura 38 - Canecas B11 vidradas após pulverização com água nas áreas identificadas pelas marcas na superfície.

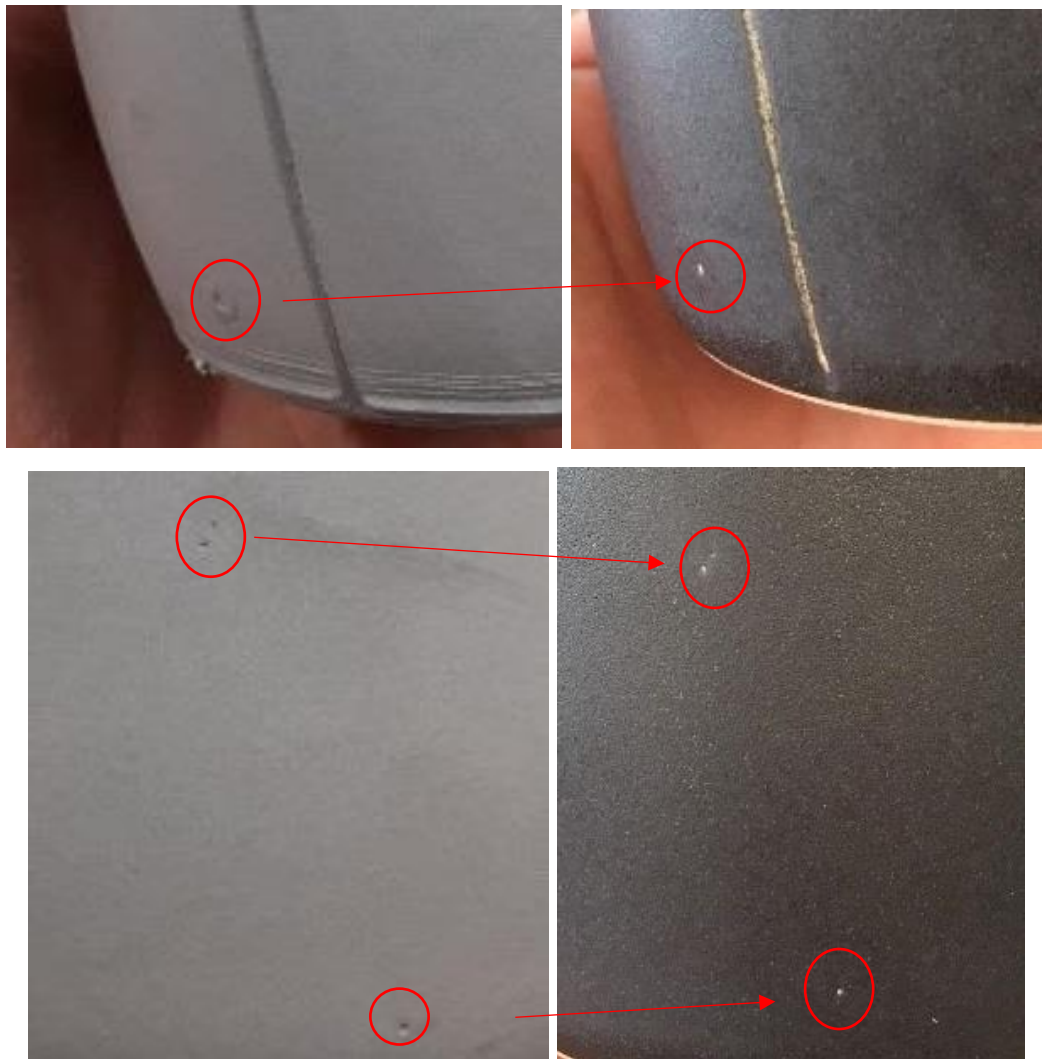


Figura 39 – Defeitos do tipo I após vidragem (esquerda) e após cozedura (direita) em canecas B11 submetidas a pulverização com água antes da vidragem.

Outro teste realizado foi a raspagem com *x-ato* de áreas relativamente extensas da superfície externa do corpo principal de canecas B11, antes da vidragem. Este teste teve como objetivo avaliar se esta operação de acabamento manual (geralmente utilizada apenas na zona da asa) poderia favorecer a formação de defeitos.

Após a raspagem, os suportes cerâmicos foram submetidos a uma limpeza com ar comprimido. A vidragem foi realizada no equipamento Duo, utilizando o vidrado BS com uma densidade de 1635 g/L, viscosidade de 11,6 s e uma gramagem média de 13,8%. A cozedura foi também realizada nas condições normalmente utilizadas pela empresa.

Na Figura 40 são apresentadas as imagens após a raspagem, após a vidragem e após a cozedura de uma das canecas utilizadas nos testes. Como se pode verificar, a zona raspada apresenta após a vidragem e após a cozedura uma incidência de defeitos muito superior. De referir que nestes testes também se observou uma correspondência entre a localização dos defeitos após a vidragem e após a cozedura das peças.



*Figura 40 - Caneca B11 após raspagem da superfície (esquerda), após vidragem (centro) e após cozedura (direita). A linha a vermelho identifica a área em que foi realizada a raspagem.*

Uma possível explicação para a formação das depressões durante a vidragem é a retenção de bolhas de ar na camada de vidro devido à formação demasiado rápida desta. Na realidade, após a prensagem isostática, as peças apresentam um reduzido grau de humidade (aproximadamente 5 %) e um volume total de poros inter e intragranulares relativamente elevado, sendo a maior parte porosidade aberta. Quando contactam com a suspensão de vidro, absorvem água da suspensão por ação da pressão capilar, originando a formação de uma camada de partículas sólidas de vidro na superfície. Este processo de absorção ocorre com substituição de ar no interior dos poros pelo líquido da suspensão. No caso da velocidade de formação da camada de vidro ser excessiva, a desgaseificação do suporte é dificultada e ocorre a retenção de bolhas de ar, cujo colapso pode originar depressões na camada do vidro.

Quando a superfície do suporte cerâmico é pulverizada com água antes da operação de vidragem (como no primeiro conjunto de testes), uma grande parte do ar contido nos poros próximos da superfície da peça é substituído por água, o que reduz a velocidade de formação da camada de vidro e facilita a eliminação de possíveis bolhas de ar da superfície da peça, originando uma camada de vidro com menos defeitos [4,13,28].

Por seu lado, os resultados obtidos no segundo conjunto de testes indicam que a operação de raspagem da superfície acentua a incidência do defeito. Isto pode ser justificado pela ocorrência de um ou de ambos os fenómenos seguintes:

- remoção de uma camada externa mais compactada na superfície das peças, expondo uma camada mais porosa que promove uma maior velocidade de formação da camada de vidro na superfície das peças;

- remoção de uma camada mais húmida na superfície das peças resultante da absorção da humidade ambiente e/ou de humidade utilizada nas operações de acabamento. Desta forma, é exposta uma camada de material mais seco que favorece a formação mais rápida da camada de vidro.

### **3.3.2 Efeito das condições de vidragem**

Entre os testes efetuados para avaliar o efeito das condições de vidragem na formação dos defeitos do tipo I, incluem-se ensaios em que foram alteradas a zona das peças que contactava primeiro com a suspensão de vidro durante a vidragem por mergulho.

Em condições normais, as peças são manipuladas pelo sistema automático de vidragem por mergulho *Mono* sempre da mesma forma, de modo que a operação seja igual para todas as peças com a mesma referência. Para verificar se existia alguma correspondência entre o posicionamento das peças durante a vidragem e a área com maior incidência de defeitos, foram vidradas dez canecas B11 de forma que a asa fosse a primeira parte das peças a contactar com a suspensão de vidro BS. Num segundo conjunto de 10 canecas, o contacto com a suspensão iniciou-se na zona lateral das peças. Nestes testes, os restantes parâmetros de vidragem foram mantidos constantes (densidade de 1675 g/L, viscosidade de 12,6 s e gramagem média de 14,2%) e todas as peças foram submetidas aos processos de acabamento automático e manual antes da vidragem.

Após a vidragem verificou-se que todas as canecas apresentaram uma maior incidência de defeitos na zona que contactou primeiro com a suspensão (Figura 41). Isto é consistente com a hipótese de que a origem dos defeitos deve-se à dificuldade de eliminação de bolhas de ar devido à formação demasiado rápida da camada de vidro. Na realidade, dado que a zona das peças que contacta primeiro com o vidro está virada para baixo, as bolhas de ar formadas nestes locais terão mais dificuldade em ascender na suspensão e, por isso, tenderão a ficar aprisionadas na camada de vidro que se forma rapidamente.



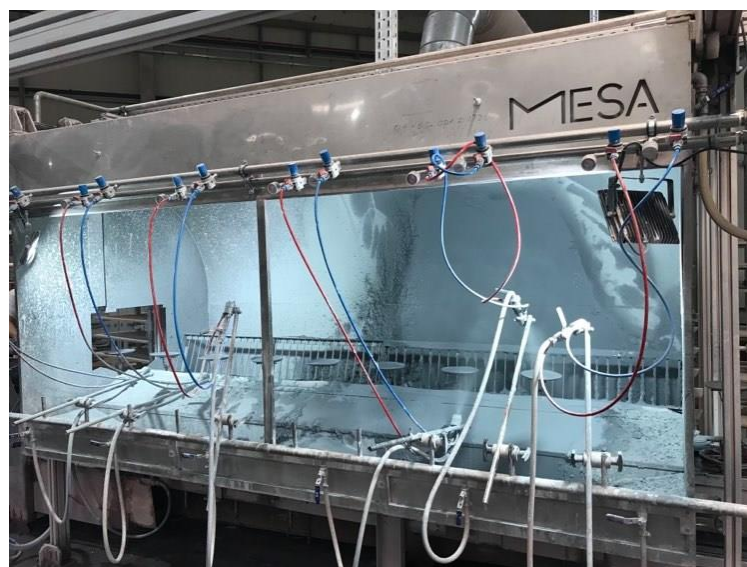
*Figura 41 - Caneca B11 após a vidragem realizada de forma que o contacto com a suspensão de vidro ocorresse primeiro na zona da asa (esquerda) e na zona lateral (direita). A linha a vermelho identifica a área com maior incidência de defeitos.*

Outra explicação possível para estes resultados é a presença de bolhas de ar na superfície da suspensão do vidro (Figura 42), devido a uma agitação demasiado turbulenta pelo circuito de recirculação do equipamento de vidragem automático utilizado (*Mono*). Neste caso, as bolhas de ar que originavam os defeitos estariam na suspensão e não seriam resultantes da desgaseificação do suporte [28]. No entanto, esta hipótese é contrariada pelos resultados de ensaios sem agitação da suspensão (utilizando o equipamento de vidragem automática por mergulho *Duo*) que mostrou que os defeitos continuavam a ocorrer preferencialmente na área das peças que contactam primeiro com o vidro.



*Figura 42 –Aspecto da suspensão de vidro na cuba do equipamento Mono de vidragem automática por mergulho.*

Uma forma de contrariar a retenção de bolhas de ar devido a degaseificação do suporte durante a vidragem é através da redução da velocidade de formação da camada de vidro. Na prática, isso pode ser conseguido, por exemplo, através da substituição do método de vidragem por mergulho pelo método de vidragem por pulverização, em que o vidro é aplicado por projeção da suspensão na superfície das peças utilizando sistemas que permitem um elevado controlo da quantidade e uniformidade da camada aplicada (Figura 43) [4,13].



*Figura 43 – Sistema de vidragem por pulverização.*

Utilizando os valores de referência definidos pela empresa para a vidragem por pulverização (suspensão com densidade de 1680 g/L a 1690 g/L, viscosidade de 13 s a 14 s e gramagem de 7,5% a 8,5 %) foram vidradas 10 canecas B11 com o vidrado BS. Todas as canecas utilizadas neste teste foram submetidas às operações de acabamento automático e manual. Após a pulverização com o vidrado na superfície externa das peças mantidas em constante rotação, todas as chávenas apresentaram uma camada uniforme de vidrado, sem as irregularidades típicas associadas aos defeitos do tipo I (Figura 44). Isto é coerente com a justificação anteriormente apresentada para a origem destes defeitos e confirma que a mitigação dos mesmos poderá ser conseguida através da implementação de medidas que promovam a diminuição da velocidade de formação da camada de vidrado. No caso da vidragem por mergulho, uma destas medidas poderá passar pela diminuição da densidade da suspensão do vidrado. Na realidade, quanto menor for a densidade da suspensão menor será a proporção sólidos no meio suspensor e, por isso, mais lento será o aumento da espessura da camada depositada nas peças durante a vidragem.



*Figura 44 - Caneca B11 após vidragem por pulverização com o vidrado BS.*

Para cada vidrado, a empresa definiu intervalos de valores referentes à densidade, viscosidade e gramagem a serem respeitados durante a vidragem. No início do estágio, as condições definidas para aplicação do vidrado BS por mergulho

com o sistema automático *Mono* incluíam uma densidade que podia variar entre 1670 g/L e 1680 g/L, uma viscosidade entre 12 s e 14 s e uma gramagem entre 14% e 17%. Tendo em conta estes valores, foi realizado um outro conjunto de ensaios de vidragem utilizando o equipamento *Duo* e a suspensão de BS, à qual foi previamente adicionada água. Desta forma, diminuiu-se densidade e viscosidade da suspensão e, dado que foi mantido o tempo de mergulho, uma redução da espessura da camada de vidrado depositada em cada peça. Todas estas alterações contrariam a acumulação de bolhas de ar na camada de vidrado durante a vidragem [29]. As canecas utilizadas nestes testes foram submetidas a acabamento automático e manual e a cozedura no forno de produção da empresa.

Como resultado, verificou-se uma diminuição acentuada da incidência do defeito após vidragem e nenhuma das canecas testadas apresentou após a cozedura defeitos do tipo I.

Com base neste trabalho, a empresa definiu novas condições de vidragem com o vidrado BS (que incluiu a diminuição da densidade da suspensão) e, atualmente, a incidência de defeitos do tipo I é praticamente nula.

### **3.4. Defeitos do tipo II**

Os defeitos do tipo II ocorreram numa fase final do estágio sob a forma de crateras na camada de vidrado no lado direito da zona posterior da asa das canecas obtidas por prensagem isostática. Estes defeitos eram mais frequentes em peças vidradas com BS, apresentavam uma menor dimensão que os do tipo I e eram visíveis apenas após a cozedura.

Uma observação atenta das peças ao longo de cada uma das etapas de processamento permitiu verificar que o acabamento automático deixava um depósito de material cujos limites coincidiam com uma elevada concentração de defeitos após a cozedura (Figura 45). Através da análise do funcionamento do sistema de acabamento automático, concluiu-se que o material depositado era um



resíduo fino acumulado pelas esponjas do equipamento durante o esponjamento automático das peças após a prensagem isostática. Verificou-se também que a quantidade do resíduo depositado em cada peça dependia da distância do sistema de fixação das esponjas à superfície das peças (*offset*).



*Figura 45 – Caneca após o acabamento automático (esquerda) e após a cozedura (direita). Na zona desta última imagem delimitada pela linha a vermelho é possível observar vários defeitos do tipo II.*

Para confirmar se a camada de resíduo era responsável pela formação deste novo tipo de defeitos, realizou-se um conjunto de cinco ensaios com canecas B11.

O primeiro grupo de canecas apresentava zonas extensas com acumulação de depósito junto à asa. No segundo conjunto, este depósito era mais localizado. O terceiro grupo era constituído por canecas submetidas a esponjamento manual para remoção do depósito. No quarto e quinto grupos foram utilizadas canecas submetidas a esponjamento automático com um *offset* maior, de forma a minimizar a quantidade de resíduo depositado. No caso das peças do quinto grupo, foram ainda utilizadas esponjas novas no esponjamento automático.

Após identificação, todas as peças foram vidradas por mergulho com BS (utilizando o equipamento Mono, uma densidade de 1676 g/L, viscosidade de 13 s e gramagem de 16%) e cozidas no forno de produção da empresa.

Do primeiro grupo de canecas (com zona mais extensa de depósito), 27 em 30 peças apresentaram o defeito, o que representa 90% de incidência. Do segundo grupo (com depósito mais localizado) das 26 peças analisadas 19 apresentavam o defeito, o que representa 73% de incidência. De realçar que a localização dos defeitos destes dois grupos de peças coincidiu com os limites da zona com resíduo (Figura 45 e 46). Das 27 canecas do terceiro grupo (resíduo removido por esponjamento manual), apenas 1 apresentou o defeito, o que corresponde a menos de 4% de incidência do defeito. Das 24 canecas analisadas do quarto grupo (após correção do *offset* do sistema de esponjamento) e das 13 amostras analisadas pertencentes ao quinto grupo (após correção do *offset* e substituição das esponjas), nenhuma apresentou o defeito.



*Figura 46 – Caneca pertencente ao segundo conjunto de peças, após o acabamento automático (esquerda) e após a cozedura (direita). Na zona desta última imagem delimitada pela linha a vermelho é possível observar vários defeitos do tipo II.*

Estes resultados confirmam que existe uma relação direta entre o resíduo depositado durante o acabamento automático e a ocorrência do defeito do tipo II. Dado que este resíduo é resultante do esponjamento das peças, ele deverá conter uma elevada fração de material fino que, ao ficar na superfície das peças prensadas, deverá reduzir a sua permeabilidade aos gases gerados durante a cozedura. Consequentemente, um maior volume destes gases tenderá a ser libertado ao longo da periferia da zona com resíduo, originando crateras na camada de vidro, cuja cozedura ocorre em simultâneo com a do substrato (processo de monocozedura). Se a fusibilidade do vidro for suficiente, estes defeitos tendem a ser eliminados por escoamento do mesmo durante a cozedura. Pelo contrário, quando a fusibilidade é insuficiente, como no caso do vidro BS, os defeitos poderão permanecer, condicionando a qualidade das peças finais.

De referir que esta explicação é consistente com os resultados obtidos em testes realizados, em que 30 canecas B14 não vidradas e com resíduo na zona da asa foram cozidas a 975 °C durante um tempo total de ciclo de 8 horas (chacotagem). Todas as canecas utilizadas foram previamente submetidas às operações de acabamento automático e manual. De seguida as peças foram vidradas por mergulho utilizando o equipamento *Mono* e o vidro BS com uma densidade de 1409 g/L e viscosidade de 10,2 segundos, obtendo-se uma gramagem média de 16%. A diminuição da densidade e viscosidade da suspensão de vidro relativamente a valores geralmente utilizados é justificada pela excessiva absorção exibida pelas peças chacotadas.

Após uma segunda cozedura nas condições normais de produção utilizadas pela empresa, verificou-se que nenhuma das canecas apresentava defeitos do tipo II (Figura 47).



*Figura 47 - Caneca após a cozedura do substrato seguida de cozedura do vidrado.*

Neste caso, a ausência de defeitos do tipo II é justificada pelo menor volume de gases libertados durante a cozedura do vidrado (dado que muitas das reações que geram gases ocorreram durante a primeira cozedura), pela uniformização da microestrutura do substrato durante a chacoalhagem (que favoreceu a desgaseificação mais uniforme) e pela menor espessura da camada depositada de vidrado (que facilitou a ascensão e a eliminação de possíveis bolhas formadas durante a segunda cozedura).

Tendo em conta este estudo, a empresa definiu novas condições de funcionamento do sistema de esponjamento automático (que incluíram o ajuste do *offset* e a substituição regular das esponjas) que permitiram eliminar completamente os defeitos do tipo II das peças produzidas.

## 4. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a origem de dois tipos de defeitos que ocorriam em canecas de grés obtidas por prensagem isostática e monocozedura. Ambos os tipos de defeitos correspondiam a depressões localizadas e profundas na superfície do vidro após a cozedura e ocorriam preferencialmente em peças produzidas com o vidro BS. A localização dos defeitos do tipo I coincidia com crateras na camada de vidro geradas durante a etapa de vidragem. Pelo contrário, os defeitos do tipo II apenas eram visíveis após a cozedura das peças. O estudo envolveu a caracterização dos materiais utilizados no fabrico das canecas e um conjunto de ensaios que permitiram identificar a origem dos defeitos e propor ações corretivas para a sua mitigação. Como principais conclusões do trabalho destacam-se os seguintes pontos:

- O granulado utilizado na produção das canecas estudadas e a pasta plástica utilizada pela empresa na conformação por contramoldagem de outras peças apresenta uma composição química e mineralógica semelhante;

- Os vidros BS e GM apresentam partículas com tamanhos semelhantes, mas diferenças significativas ao nível da composição química e das fases cristalinas constituintes. Estas diferenças traduzem-se em fusibilidades diferentes, sendo o vidro BS aquele que apresenta o menor escorrimento durante a cozedura;

- Os defeitos do tipo I têm origem em bolhas de ar retidas durante a vidragem, devido a uma velocidade excessiva de formação da camada de vidro.

- Os defeitos do tipo II são originados por gases gerados na cozedura cuja eliminação é dificultada pela presença de um resíduo resultante do esponjamento automático das peças.

- Em ambos os tipos de defeito, a reduzida fusibilidade do vidro BS dificulta a eliminação das depressões durante a cozedura, potenciando a ocorrência do defeito nas peças finais.

- Com base no estudo realizado, foi possível definir e implementar medidas corretivas que permitiram a eliminação praticamente completa de ambos os tipos de defeitos. No caso dos defeitos do tipo I, estas ações passaram por uma

diminuição da velocidade de formação da camada de vidrado através de redução da densidade da suspensão do vidrado. No caso dos defeitos do tipo II foram definidas as novas condições de operação do sistema de acabamento automático, que incluíram o ajuste do *offset* e a limpeza regular das esponjas.

## Bibliografia

- [1] S.I.S. Almeida, Caracterização dos Granulados para Prensagem Isostática de Louça de Faiança, Grés e Porcelana, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2009.
- [2] E.R.G. Silva, Design de loiça utilitária em contexto industrial da Grestel, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2016.
- [3] S.P. Ferreiro, Moldes Poliméricos Porosos Para Prensagem de Pasta Plástica de Grés, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2016.
- [4] A.T. Fonseca, Tecnologia Do Processamento Cerâmico, Universidade Aberta, 2000.
- [5] J. M. Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles, Journal of the European Ceramic Society, 2008.
- [6] C.F. Gomes, Argilas: o que são e para que servem, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- [7] M. Almeida, Apontamentos de Tecnologia Cerâmica- Processos gerais de fabrico, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, 2017.
- [8] A.P.N. Oliveira, D. Hotza, Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos, editora uf, 2015.
- [9] A.B. Luz, J.M. Coelho, Rochas e Minerais Industriais- 19. Feldspato, CETEM, 2005.
- [10] N. Kamochi, K. Nishiyama, H. Katsuki, Effect of talc addiction on pyroplastic deformation of an alumina strengthened porcelain, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016.
- [11] I.F. Pontes, S.L. de M. Almeida, Rochas e Minerais Industriais, CETEM, 2005.
- [12] R. Tognotti, H. Gracher, Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas, Cerâmica Industrial, 2001.
- [13] H.J.C. Oliveira, Apontamentos de Vidrados Cerâmicos, Edições Almedina, 2017.
- [14] W.D. Callister, Ciência e Engenharia de Materiais- Uma Introdução, 7a Edição, LTC, 2008.

- [15] M.J.P.M. Ribeiro, J.C.C. Abrantes, Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo, Cerâmica Industrial, 2001.
- [16] M.J. Ribeiro, J.M. Ventura, J.A. Labrincha, A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Indústria Cerâmica, Cerâmica Industrial, 2014.
- [17] A.N. Madeira, Otimização do processo de Spray Drying pelo uso de pré-desumidificadores no ar de entrada, Universidade de Taubaté, 2009.
- [18] J.L.A. Albaro, A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem, Cerâmica Internacional, 2001.
- [19] A.M. Berto, Adequação das Propriedades de Tintas e Esmaltes aos Sistemas de Aplicação e Técnicas Decorativas Parte I: Esmaltação, Cerâmica Industrial, 2000.
- [20] <https://www.lippert.de/en/wp-content/uploads/sites/> (acedido a 10/02/21)
- [21] M.H.P.C. Canotilho, Processos de Cozedura em Cerâmica, Série Estudos, Instituto Politécnico de Bragança, 2003.
- [22] J. M. Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, Journal of the European Ceramic Society, 2010.
- [23] C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi, The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties, Journal of Non-Crystalline Solids, 2011.
- [24] A.S.F. Ferreira, Análise de Defeitos em Vidrados de Pavimento, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2011.
- [25] <https://digitalfire.com/trouble/glaze+shivering> (acedido a 21/01/21).
- [26] <https://ceramicartsnetwork.org/daily/ceramic-glaze-recipes/glaze-chemistry/how-to-fix-five-common-ceramic-glaze-defects/> (acedido a 01/03/21).
- [27] <https://www.mesa-ceramics.com/sobre-nos/> (acedido a 19/01/21).
- [28] C.W. Parmelee, Ceramic Glazes, Ceramic Book and Literature Service (CBLS), 1973.
- [29] D.C. Maynard, Ceramic Glazes, Borax Holdings Limited, 1980.