



## **Desenvolvimento de Novos Processos de Recuperação de Louça Sanitária**

**PEDRO MANUEL BESSA BARBEIRO**

Novembro de 2021

# Desenvolvimento de Novos Processos de Recuperação de Louça Sanitária

Pedro Manuel Bessa Barbeiro

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química, no ramo opcional de Energia e Biorrefinaria

Orientadores:

Eng. Susete Soares (empresa ARCH)

Eng. Teresa Sena Esteves (ISEP)

Eng. Margarida Ribeiro (ISEP)

Outubro 2021



## Agradecimentos

Quero agradecer, em primeiro lugar, à minha família que sempre me ajudou e apoiou e me fez melhorar ao longo do presente trabalho. Em segundo lugar quero agradecer à ARCH pela oportunidade e disponibilidade para realizar o presente trabalho.

Quero agradecer à engenheira Susete Soares por me ter acompanhado, ajudado e partilhado todo o conhecimento, tal como o engenheiro Rocha Ferreira. Quero também agradecer à Celeste, à Rosa, à Inês e ao Alberto por me terem acompanhado e ajudado ao longo do meu trabalho na empresa e ajudado na perceção de todo o processo.

Quero também agradecer à TABOR que disponibilizou o equipamento laser, tal como ao Daniel e ao Christopher pela ajuda na utilização do laser.

Por fim, quero agradecer à engenheira Anabela Guedes por ter sido possível realizar este projeto e à engenheira Teresa Sena Esteves e à engenheira Margarida Ribeiro, por me terem ajudado em todo o processo de escrita e elaboração do relatório.

Um grande obrigado a todos.



## Resumo

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um novo processo de recuperação de peças sanitárias, através de, mais especificamente, tecnologia laser. Assim pode ser dividido em duas partes, na otimização dos parâmetros usados pelo laser e na formulação de um vidro especial para ser usado com a tecnologia laser, mais precisamente, na melhor forma de aplicação deste vidro.

Ao longo do trabalho são testados vários tipos de “vidrados” para realizar retoques com o laser, desde o vidro normal de produção até vidrados de diferentes temperaturas.

Os ensaios realizados com a tecnologia laser foram realizados num equipamento com laser de dióxido de carbono. Nestes ensaios foram analisados diversos parâmetros, a potência do feixe laser, utilizando-se uma gama entre os 10 e os 200 W; a utilização ou não de uma lente, alterando a distância focal, e, dependendo do tipo de ensaio, variou-se a velocidade do feixe ou o tempo de incidência sobre o defeito. Para disparos rápidos analisou-se a velocidade do feixe, tendo sido utilizadas várias velocidades. Já para os disparos manuais analisou-se o tempo de incidência, sendo que o menor tempo foi de 2 segundos e o valor superior de 90 segundos na totalidade para um defeito.

Para uma melhor compreensão e análise dos resultados, os retoques efetuados com laser foram observados com o auxílio de microscopia ótica e eletrônica e submetidos a testes de controlo de qualidade da indústria cerâmica sanitária como resistência a ácidos, bases e agente manchantes e testes de fendilhagem.

Os ensaios onde se obtiveram melhores resultados, principalmente para poros, onde estes aderiram, não se soltando, e fundindo de forma homogênea, foram considerados como relevantes para a possível execução do processo. Ficaram então definidas as condições ótimas, considerando todos os ensaios efetuados, para se proceder à continuidade e conclusão futura deste trabalho.

Paralelamente à realização de ensaios com o equipamento laser, foram realizados testes para analisar o comportamento dos vários vidrados em ensaios, tal como a possível adição de agentes tensioativos. Desta forma, foi possível quantificar a temperatura do ponto de semiesfera. Foi também possível concluir e definir o melhor agente tensioativo a ser adicionado ao vidro escolhido.

## Palavras-chave

Cerâmicos Sanitários; tecnologia laser; defeitos.



## Abstract

This work aims to develop a new process for the recovery of sanitary parts, using, more specifically, laser technology. Thus, it can be divided into two parts, optimizing the parameters used by the laser and formulating a special glaze to be used with laser technology, more precisely, the best way to apply this glaze.

Throughout the work, various types of "glazes" are tested to carry out touch-ups with the laser, going from the production glaze to different temperature glazes.

The tests done with laser technology were carried out in a carbon dioxide laser equipment. In these tests, several parameters were analyzed, the power of the laser beam, using a range between 10 and 200 W; the use of a lens, changing the focal length; and, depending on the type of test, either the speed of the beam or the time of incidence on the defect. For fast shooting, the beam velocity was analyzed, using different velocity's. As for manual shooting, the incidence time was analyzed, with the shortest time being 2 seconds and the upper value of 90 seconds in total for a defect.

In order to have a better understanding and analysis of the results, the touches made with the laser were observed with the support of an optical and an electronic microscopy and submitted to quality control tests in the sanitary ceramic industry, just like resistance to acids, bases and staining agents and the cracking test.

The tests where the best results were obtained, mainly for pores, where they adhered, not loosening, and melting homogeneously, were considered relevant for the possible execution of the process. The optimal conditions were then defined, considering all the tests carried out, to proceed with the continuity and future conclusion of this work.

Parallel to the performance of tests with the laser equipment, tests were carried out to analyze the behavior of the various glazes in tests, such as the possible addition of surfactants. In this way, it was possible to quantify the temperature of the hemisphere point. It was also possible to conclude and define the best surfactant to be added to the chosen glaze.

## KeyWords

Sanitary Ceramics; laser technology; defects.



## Índice

1. Enquadramento.....	1
1.1. Âmbito .....	1
1.2. Introdução.....	1
1.3. Entidade Acolhedora – ARCH Valadares.....	2
1.4. Objetivos .....	3
2. Sanitários.....	5
2.1. Matérias-primas .....	7
2.2. Preparação das pastas.....	8
2.3. Moldagem.....	10
2.4. Secagem .....	12
2.5. Preparação do Vidrado.....	13
2.6. Vidragem.....	13
2.7. Cozedura .....	14
2.8. Controlo do Produto Final.....	16
2.9. Retoques .....	17
3. Vidrados .....	19
3.1. Constituição.....	19
3.2. O Triângulo do Vidrado.....	22
3.3. Cozedura .....	23
4. Resultados Experimentais .....	25
4.1. Resultados com o equipamento laser de dióxido de carbono.....	25
4.2. Estudo experimental do vidrado de baixa temperatura.....	56
5. Conclusões e trabalhos futuros.....	66



## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Vista aérea da antiga cerâmica de Valadares.....	2
Figura 2.1 – Exemplos de um lavatório, sanita e bidé retirado do catálogo da ARCH Valadares [3] .....	6
Figura 2.2 Fluxograma do processo produtivo de peças sanitárias .....	7
Figura 2.3 – Peça sanitária produzida com pasta Porcelana Sanitária. [3] .....	8
Figura 2.4 – Base de chuveiro produzida com pasta Gresanit® [3].....	9
Figura 2.5 – Moldagem por sistema de bateria [4].....	11
Figura 2.6 – Moldagem a alta pressão [5].....	12
Figura 2.7 – Processo manual de vidragem (à esquerda) [adaptado [6]] e processo de vidragem com braço mecânico (à direita) . [7].....	14
Figura 2.8 – Vagão de cerâmica sanitária à entrada de um forno de cozedura. [8].....	15
Figura 2.9 – Medidor de anéis de Buller [9] .....	15
Figura 2.10– Defeitos do produto final: ausência de vidrado (à esquerda) e ponto negro devido à presença de ferro (à direita).....	16
Figura 2.11 – Fluxograma do retoque das peças sanitárias.....	17
Figura 3.1 – Tabela Periódica com os elementos metálicos dos óxidos dos vidrados e a sua função nos mesmos [11].....	20
Figura 3.2 – Três exemplos de corantes de ferro (da esquerda para a direita: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; FeO; Fe(OH) <sub>3</sub> ) [11].....	21
Figura 3.3 – Triângulo base na formação do vidrado [adaptado [10]] .....	22
Figura 4.1 – Painel de controlo do equipamento laser de dióxido de carbono.....	26
Figura 4.2 – Caneta pneumática [12] e broca de 3,5 mm. ....	27
Figura 4.3 Simulação de defeitos com um “molde” de cartão plastificado, utilizando, neste caso, a caneta pneumática. ....	28
Figura 4.4 Esquema da distribuição dos defeitos no provete. ....	28
Figura 4.5 Provete com 6 defeitos preenchidos com frita e retocados a laser.....	29
Figura 4.6 Pistola de ar comprimido usada na aplicação do VBT nos provetes vidrados. ....	32
Figura 4.7 – Resultados da impressão de logótipo (A, B, C) e de reparação de defeitos, do tipo picada, com VBT cinzento (D) .....	33
Figura 4.8 Esquema da distribuição dos defeitos no provete para os ensaios com VBT branco.....	35

Figura 4.9 Ensaios com VBT branco humedecido com etanol. ....	37
Figura 4.10 Resultados dos ensaios do VBT branco com PL960 diluído.....	39
Figura 4.11 Resultados da serie de ensaios de VBT com 5% de borato de zinco e com PL960 não diluído.....	42
Figura 4.12 Provetes utilizados no retoque de fissuras com VBT com PL960 diluído (A) e VBT com etanol (B).....	44
Figura 4.13 Ensaios 7,8 e 9 do provete, antes de serem submetidos ao teste de resistência a ácidos, bases e agentes manchantes. ....	46
Figura 4.14 Ensaios 7, 8 e 9 do provete após a realização dos testes de resistência a ácidos, bases e agentes manchantes.....	46
Figura 4.15 Autoclave fechada vista do exterior e interior da autoclave com ensaios...	47
Figura 4.16 Ensaios 7, 8 e 9 do provete A do ensaio de VBT com PL960 diluído. ....	48
Figura 4.17 Ensaios 1 a 6 do provete B do ensaio de VBT com PL960 não diluído. ....	48
Figura 4.18 Provete retocado a quente, pelo método tradicional, após o teste de fendilhagem. ....	49
Figura 4.19 Ensaios 7, 8 e 9 do provete A do ensaio de VBT com PL960 diluído, após teste de fendilhagem.....	49
Figura 4.20 Ensaios 1 a 6 do provete B do ensaio de VBT com PL960 não diluído, após teste de fendilhagem.....	49
Figura 4.21 Microscópio Ótico SZ PT Olympus, Laboratório Metalográfico, ISEP. ....	51
Figura 4.22 Observação ao microscópio ótico do ensaio 1 do provete C, onde se usou frita. ....	51
Figura 4.23 Ensaio 6 do provete A, quando se usou VBT com etanol. ....	51
Figura 4.24 Ensaio 1 (esquerda) e 5 (direita) do provete B, quando se usou VBT com etanol, com uma ampliação de 4 vezes. ....	52
Figura 4.25 Ensaio 9 do provete B, dos ensaios finais de VBT com etanol. ....	52
Figura 4.26 Vistas em corte e superior do ensaio 1 do provete A, quando se usou VBT com etanol. ....	53
Figura 4.27 Imagem topográfica do ensaio 1 do provete B, quando se utilizou VBT com etanol.....	54
Figura 4.28 Imagem de elétrons retrodifundidos do ensaio 1 do provete B, quando se utilizou VBT com etanol.....	54
Figura 4.29 EDS da zona Z1 (VBT).....	55

Figura 4.30 EDS da zona Z2 (vidrado original) .....	55
Figura 4.31 Cilindro de prensagem e respetivo esquema. ....	56
Figura 4.32 Prensa para a formação de pastilhas.....	57
Figura 4.33 Forno elétrico (exterior e interior).....	57
Figura 4.34 Rampa de aquecimento do forno elétrico. ....	57
Figura 4.35 Representação esquemática dos possíveis resultados da cozedura de uma pastilha de vidro. ....	59
Figura 4.36 Variação do comportamento de um líquido dependendo da tensão superficial [13]. ....	60
Figura 4.37 Esquema das placas vidradas nos ensaios com diferentes percentagens do aditivos borato de zinco e zarcão. ....	61
Figura 4.38 Ensaio de VBT com solução de PL960 com borato de zinco.....	62
Figura 4.39 Novo esquema da placa do ensaio de VBT com PL960 não diluído e borato de zinco. ....	64
Figura 4.40 Placa de verificação de VBT com borato de zinco. ....	64

## Índice de Tabelas

Tabela 4.1 Resultados da aplicação de feixe de laser, sem e com lente, sobre defeitos preenchidos com vidro branco cru (A e B) e frita (C e D). ....	30
Tabela 4.2 Procedimento de impressão em provetes vidrados de logótipos com VBT..	32
Tabela 4.3 Resultados das pastilhas de VBT após serem cozidas a diferentes temperaturas no forno elétrico.....	58
Tabela 4.4 Resultados do VBT com aditivos com PL960 e solução a 1% de CMC. ....	63



## Lista de abreviaturas, lista de siglas e lista de símbolos

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto

CMC – Carboximetilcelulose

VBT – Vidrado de Baixa Temperatura

EDS – Eletro-espectroscopia Dispersiva (*electron dispersive spectroscopy*)

IT – Imagem Topográfica

IER – Imagem de Eletrões Retrodifundidos

# 1. Enquadramento

## 1.1. Âmbito

O presente trabalho decorreu no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química – Ramo de Energia e Biorrefinaria do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O Estágio foi realizado na empresa ARCH – Valadares de fevereiro a setembro de 2021.

## 1.2. Introdução

A presente dissertação enquadra-se na indústria cerâmica de produção de louça sanitária. Atualmente, no processo industrial considerado, pode-se afirmar que perto de 20% das peças sanitárias, após a cozedura, apresenta algum tipo de defeito. Caso a peça não apresente defeitos é denominada de conforme, se esta apresentar defeitos é considerada “não conforme”. Quando uma peça é “não conforme” existem duas possibilidades, se a peça possuir algum tipo de defeito estrutural ou funcional e que não possa ser corrigido, esta vai para quebras, por outro lado se for possível corrigir o defeito este então é corrigido.

Os defeitos corrigíveis são usualmente defeitos ou problemas relacionados com o vidrado, ou então com impurezas na peça base, como por exemplo a presença de partículas de ferro que originam pontos escuros na peça.

Estes defeitos podem ser classificados conforme a zona em que estes estão presentes. Se estiverem presentes numa área em que após a instalação da peça é facilmente observável o defeito, este encontra-se na “zona vermelha”, fazendo com que seja necessário aplicar vidrado na zona “não conforme” e posteriormente a peça é recozida. Se o defeito não for na “zona vermelha” pode ser realizado um tratamento com uma resina curável onde é aplicada uma luz UV para solidificar a resina.

É de referir que após o “tratamento” dos defeitos, quer seja a resina quer seja a recozedura, a peça e a zona tratada tem que cumprir os requisitos mecânicos e químicos que a peça “original” teria de cumprir. A recozedura da peça “não conforme” com defeito na “zona vermelha” é positivo, uma vez que existe o aproveitamento da peça, em vez desta ir para quebras e ser desperdiçada. No entanto a recozedura tem um ponto negativo,

a necessidade de fornecer energia à peça na totalidade, sendo que não há garantias que o vidro aplicado antes da primeira cozedura não rache e assim esta peça ir para quebras.

É possível acabar com este problema se for fornecida a energia à peça apenas na zona do retoque onde se aplicou o vidro. A forma para conseguir fornecer de forma localizada a energia necessária passa pela utilização de um laser.

### 1.3. Entidade Acolhedora – ARCH Valadares

A ARCH advém da empresa Cerâmica de Valadares, sendo um acrónimo de Advanced Research Ceramic Heritage, baseando-se assim na inovação, na investigação, nos cerâmicos e na própria história tal como o nome indica. Na Figura 1.1 é possível observar uma imagem aérea da antiga Cerâmica de Valadares que são onde se localizam as atuais instalações da ARCH.



Figura 1.1 – Vista aérea da antiga cerâmica de Valadares

A empresa Valadares foi fundada em 1921, contando assim com mais de 90 anos de existência e história na produção de cerâmica sanitária. Na primeira década de existência produziu artigos de barro vermelho, abrangendo assim vários tipos de produtos, entre eles azulejos e louça sanitária. No final da década de 40 existe a expansão das instalações e, desta forma, a progressão industrial. Na década de 80 ocorre a especialização da produção passando a produzir-se unicamente louça sanitária e

acessórios cerâmicos para os quartos de banho. Nos anos 90 atinge um marco notável de exportação, estando presente em mais de 70 países

Em 2015 nasce a ARCH com o grande objetivo de revitalizar a quase centenária Cerâmica de Valadares.

#### 1.4. Objetivos

Os objetivos da presente dissertação relacionam-se com a reparação de defeitos presentes em peças sanitárias. O objetivo passa pela obtenção de um método alternativo aos já apresentados e atualmente implementados na indústria sanitária.

O método de reparação baseia-se na utilização de uma máquina de tecnologia laser que irá incidir no defeito previamente “tratado”. Este método proporciona vantagens uma vez que a temperatura irá aumentar apenas localmente e não na totalidade da peça sanitária proporcionando desde já uma economia energética. O aumento da temperatura a nível local faz com que seja possível uma maior eficácia na reparação das peças uma vez que estas não vão estar propícias a “criar” novos defeitos.

Assim, é necessário determinar quais as melhores condições para se fazerem as reparações pretendidas ao nível do laser, mas também no vidrado aplicado sobre o defeito e a sua forma de aplicação.



## 2. Sanitários

A cerâmica é considerada um dos materiais mais nobres e antigos da história da humanidade [1]. Segundo Richerson (2005) a maioria dos materiais sólidos que não são metais, plásticos ou derivados de plantas ou animais, são denominados cerâmicos. Efetivamente, estes materiais abrangem uma grande variedade de produtos tais como a terracota, o tijolo, a telha, a faiança e a porcelana (Boch & Nièpce 2007).

O material cerâmico é definido como sintético, essencialmente composto por fases inorgânicas e argilas, sintetizado a altas temperaturas. Os materiais pertencentes ao grupo das cerâmicas são geralmente caracterizados por apresentarem elevada dureza, comportamento frágil, reduzida tenacidade e ductilidade, características isolantes, resistência ao desgaste, resistência química e elevada resistência mecânica a altas temperaturas [2].

Ao longo dos tempos, o ser humano foi aperfeiçoando técnicas para trabalhar a cerâmica. Inicialmente, a cerâmica era utilizada para a produção de peças decorativas. Com o passar dos anos, o Homem foi descobrindo novas aplicações e utilidades da cerâmica, satisfazendo diversas necessidades e especialidades. Deste modo, a indústria evoluiu de pequenas oficinas de artesanato para unidades industriais cada vez mais complexas e sofisticadas, proporcionando diferentes segmentos de produtos indispensáveis na vida quotidiana, tal como a cerâmica sanitária [1].

A cerâmica de sanitário pode ser definida como um material vitrificado, revestido por um vidrado cerâmico branco ou colorido, submetido a um tratamento térmico a elevada temperatura. A Porcelana Sanitária – Vitreous China, Fine Fire Clay e a Fire Clay são materiais cerâmicos utilizados para o fabrico de produtos de louça sanitária [1].

A louça sanitária abrange lavatórios, sanitas e bidés, entre outros. Na Figura 2.1 encontra-se um exemplo de lavatório, sanita e bidé fabricado em louça sanitária na ARCH Valadares.



*Figura 2.1 – Exemplos de um lavatório, sanita e bidé retirado do catálogo da ARCH Valadares [3]*

A produção das peças sanitárias começa com a produção da pasta, que posteriormente é o que vai ser o corpo das peças. Na Figura 2.2 apresenta-se o fluxograma do processo produtivo das peças sanitárias.

Para a produção da pasta, as matérias-primas são misturadas num moinho nas proporções corretas. Depois de armazenada nos tanques, a pasta vai passar para os moldes. Aqui, a pasta que era relativamente líquida e fluida, vai ficar consolidada e vai dar origem à peça verde. Após uma secagem em que a peça verde fica exposta às condições da olaria, a peça passa a ser designada por peça em cru. Esta peça vai seguidamente ser vidrada, onde lhe é aplicada a camada de vidro. Depois do vidro à superfície secar, a peça está preparada a ser cozida. Após a cozedura da peça esta vai ter que passar pelo controlo de qualidade antes de ser embalada. O controlo de qualidade pode fornecer quatro respostas diferentes, que a peça está sem defeitos e que pode seguir para ser embalada, que a peça necessita de ir para retoque a frio, que a peça necessita de retoque a quente, ou por fim que a peça não consegue sequer ir para retoque e por isso vai para quebras. As quebras posteriormente vão integrar as pastas, fazendo assim um circuito fechado das peças em quebras.

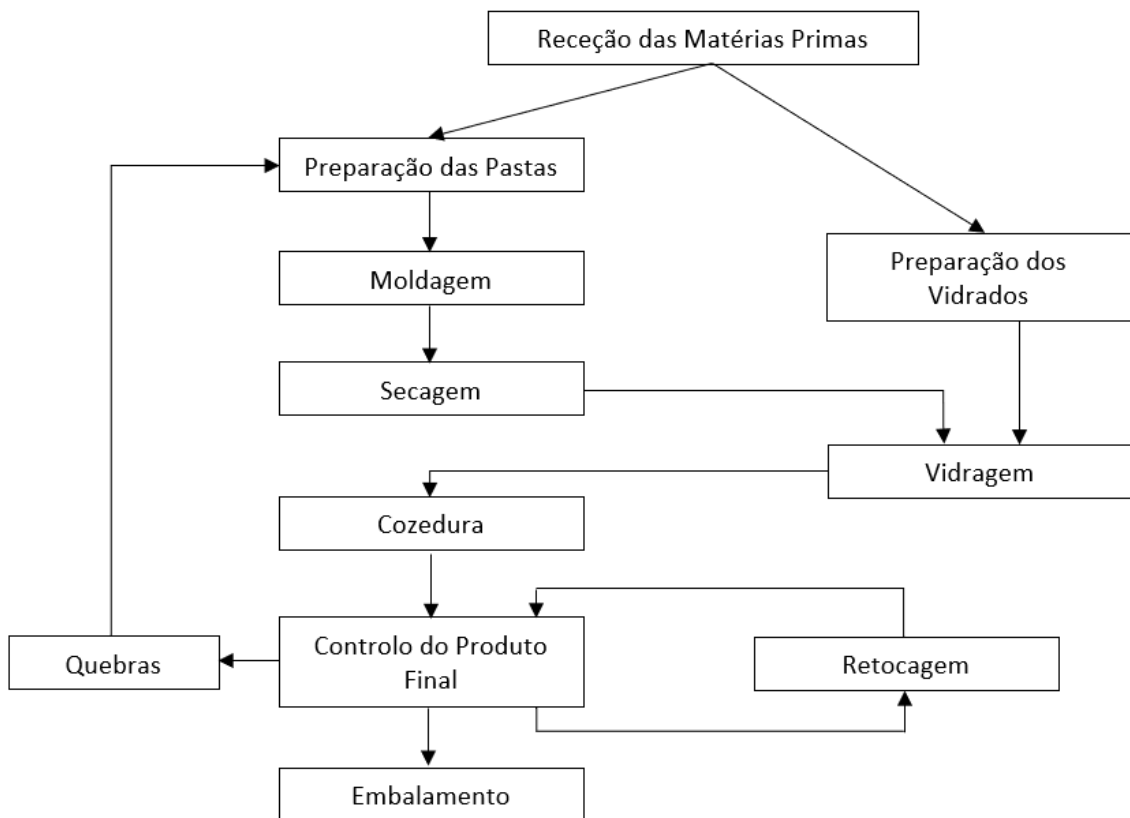


Figura 2.2 Fluxograma do processo produtivo de peças sanitárias

Seguidamente vai ser abordado de forma mais profunda cada tipo de etapa da produção de peças sanitárias.

## 2.1. Matérias-primas

As matérias-primas podem-se diferenciar dependendo da sua utilização. Desta forma, podem ser separadas em matérias-primas para preparação de pastas e matérias-primas para a preparação de vidrados.

Relacionadas com as pastas, as matérias-primas recebidas são a argila, o caulino e o feldspato, sendo também necessários aditivos, como desfloculantes. Será também necessário referir que é incorporado uma pequena percentagem, de até 6%, de quebras em cozido de produção existente.

As matérias-primas para a preparação do vidrado são areia (constituída essencialmente por sílica), feldspatos sódicos e potássicos, caulino, carbonato de cálcio, dolomite, óxido de zinco, silicato de zircónio, carboximetilcelulose (CMC) e vidrado fritado.

## 2.2.Preparação das pastas

Após a receção das matérias-primas, são então preparadas as pastas.

Podem ser produzidos vários tipos de pastas, dependendo da peça final desejada.

Os tipos de pasta podem ser:

- **Porcelana Sanitária** (Vitreous China) – esta pasta é produzida utilizando argila, caulino, quartzo e feldspato. Quando esta pasta é usada, as peças obtidas são posteriormente revestidas com vidro para assim serem resistentes a ataques químicos e serem impermeáveis. Após terem sido submetidas a altas temperaturas estas peças adsorvem no máximo 0,5% de água, podendo ser classificadas como tendo boa impermeabilidade. Esta pasta possui uma desvantagem na produção de peças planas de maiores dimensões uma vez que tem tendência a deformar após o cozimento, fazendo com que a peça final não seja verdadeiramente plana. Na figura 2.3 está representada uma peça sanitária feita a partir de pasta de Porcelana Sanitária.



Figura 2.3 – Peça sanitária produzida com pasta Porcelana Sanitária. [3]

- **Gres** (Gresanit<sup>®</sup>) – este tipo de pasta tem uma constituição idêntica à pasta Porcelana Sanitária, no entanto, possui uma maior percentagem de chamotes, que é matéria prima argilosa calcinada e que tem como uma consequência vantajosa a diminuição da deformação das peças após a cozedura, e por isso o benefício de poder ser utilizada em peças planas de maiores dimensões, sendo adequado, por exemplo, para a produção de bases de chuveiro e lavatórios duplos. Apesar de não deformar, este tipo

de pasta possui uma adsorção máxima de água de 5%. Na figura 2.4 está representada uma peça sanitária deste tipo de pasta, neste caso, uma base de chuveiro.



Figura 2.4 – Base de chuveiro produzida com pasta Gresanit® [3]

- **HighCer** – este tipo de pasta possui uma constituição qualitativa muito idêntica às outras pastas, no entanto quantitativamente difere dos outros tipos. O HighCer diferencia-se uma vez que é hidrófugo e impermeável, o que significa que não absorve água, não necessitando do revestimento de vidro. Devido ao facto de as peças não serem revestidas a vidro, faz com que haja um menor consumo de água, de matérias-primas e emissões de CO<sub>2</sub> no processo e também garante a inexistência de futuras fissuras. Este tipo de pasta tem outra vantagem, uma vez que tem incorporada na sua constituição matéria que iria ser desperdiçada, sendo benéfico a nível ecológico e económico. Este tipo de pasta pode também ser usado como revestimento, em alternativa ao vidro, se desejado.

Inicialmente, na preparação das pastas, as respetivas matérias-primas sólidas são pesadas e adicionadas na proporção correta. As matérias-primas mais duras e com um tamanho considerável são previamente moídas, como por exemplo o material resultante das quebras em cozido, para que haja uma maior homogeneidade da pasta. Após a mistura das matérias-primas sólidas é adicionada água formando uma suspensão de sólidos e a pasta propriamente dita. A pasta fica em agitação, havendo a homogeneização da mistura e dos seus constituintes. Existem aditivos que são adicionados à pasta, um deles é um desfloculante, como por exemplo o silicato de sódio, fazendo com que a pasta não forme

aglomerados que causariam problemas futuros nas peças. Posteriormente a pasta é peneirada para que haja a certeza de que não estão presentes na pasta final aglomerados das matérias-primas. A pasta ainda não pode ser usada uma vez que pode ter partículas de ferro, que formariam pintas negras no sanitário, e, por esta razão, passa por uma etapa de desmagnetização, onde se vão retirar as partículas de ferro com o auxílio de ímanes. A pasta é então armazenada com uma agitação lenta. Nesta fase as características da pasta, como a viscosidade e densidade, são analisadas e, se necessário, corrigidas para os valores pretendidos. Posteriormente a pasta vai para os tanques de consumo diário.

### 2.3.Moldagem

Após a passagem da pasta para os tanques de uso diário, as pastas vão “abastecer” os moldes, dando-se assim a moldagem. A moldagem ocorre na Olaria onde as condições são controladas. É de referir que, para a obtenção dos moldes o processo começa com o desenho da peça final pretendida em duas e três dimensões. Após o desenho é realizado uma “escultura” da peça tendo em conta o desenho da peça final e a deformação da peça após a cozedura. A esta “escultura” chama-se madre. A partir da madre é obtido o molde da peça pretendida, desta forma a madre é o molde dos moldes que irão originar a peça final. Os moldes são feitos a partir da madre com uma solução de gesso e água (mistura exotérmica). Esta mistura é usualmente preparada numa proporção 4:3 de gesso para água podendo ser diferente dependendo das propriedades necessárias para o molde. O gesso é usado como material dos moldes para o processo convencional, já para o processo a alta pressão é usado um molde de resina.

A moldagem da pasta pode ser realizada por vários tipos de moldagem. Esta pode ser realizada de forma convencional, em moldagem por bateria realizada à pressão atmosférica, mas também por moldagem de alta pressão.

Na **moldagem convencional**, a pasta é inserida no molde e fica, dependendo do molde, um certo tempo a conformar a peça, após este tempo cria-se uma camada de pasta conformada na zona em contacto com o molde. A pasta não conformada é escorrida, ficando apenas a pasta conformada e originando a peça em cru. É necessário ter especial atenção ao facto de que a peça em cru tem, já nesta etapa, de se aguentar de “pé” e não colapsar. Este tipo de moldagem tem a vantagem de permitir produzir peças mais

complexas e que por vezes não é possível pelos outros métodos, no entanto é um método relativamente moroso.

Na **moldagem por bateria** os vários moldes estão em série e a pasta entra em cada molde praticamente ao mesmo tempo e acabam por estar ligadas entre elas. Para que haja um melhor compactamento da pasta e esta fique melhor conformada, pode existir um pequeno reservatório que se localiza numa cota superior aos moldes e devido à gravidade, a pressão nos moldes aumenta e assim melhora-se o compactamento da pasta. Este método de moldagem possui vantagens uma vez que existe uma maior produção, existe um manuseio mais facilitado dos moldes (uma vez que estes deslizam no próprio suporte), ocupa um menor espaço comparativamente a outros tipos de moldagem, minimiza os danos e os defeitos que os moldes possam possuir. No entanto também apresenta limitações uma vez que na mudança para uma moldagem deste tipo é necessário efetuar alterações nos moldes, para que estes funcionem como uma bateria, além de que é também mais difícil produzir peças mais complexas. Na figura 2.5 estão representados os moldes da moldagem por bateria.



*Figura 2.5 – Moldagem por sistema de bateria [4].*

Também é possível realizar uma **moldagem a alta pressão**. Neste processo o molde é previamente cheio com pasta, posteriormente o molde é fechado e inserido ar dentro do molde. Com o aumento do ar dentro do molde a pressão dentro deste vai aumentar, obrigando a pasta a dirigir-se para as paredes do molde. Com a pressão elevada o excesso de água presente na pasta sai pelos poros existentes no molde. A grande vantagem deste tipo de moldagem é o facto de este processo ocorrer num curto intervalo

de tempo, comparativamente aos outros tipos de moldagem, necessita de menos trabalhadores na sua produção, ocupa menos espaço e a qualidade das peças produzidas é elevada. No entanto possui desvantagens como o elevado investimento inicial, mas também um custo elevado de manutenção comparativamente com os outros métodos, além de ser impossível utilizar na produção de algumas peças mais complexas. Na figura 2.6 estão representados os moldes para uma moldagem a alta pressão.



*Figura 2.6 – Moldagem a alta pressão [5].*

Após a moldagem, as peças são retiradas dos moldes e o excesso de pasta é removido e reutilizado posteriormente.

A peça passa por um processo de controlo onde se verifica se tem imperfeições na superfície ou na própria peça em cru e são prontamente tratadas e resolvidas. Exemplos de alguns problemas que podem aparecer são fissuras, pequenos furos e até areias na superfície.

A peça em cru fica então a secar na olaria até uma percentagem de humidade entre 12 e 22%. É de referir que a moldagem convencional e a moldagem por bateria necessitam de estar num ambiente com temperatura e humidade controlada, para que a peça seque de forma homogénea, ou seja, que zonas mais interiores sequem de forma igual às zonas exteriores, o que só é possível com um alto teor de humidade no ar.

## 2.4.Secagem

A secagem, tal como o nome indica, serve para secar a peça, ou seja, diminuir o teor de humidade da peça em cru. O teor final de humidade é no máximo de 1,5%. A secagem pode ocorrer em duas fases, numa primeira fase a secagem ocorre com o ar ambiente, numa segunda fase a secagem pode ocorrer em secadores, quer sejam do tipo túnel, contínuo ou intermitente, onde existe um aproveitamento do ar utilizado, uma vez que este provém do forno e dos queimadores. A secagem pode também ocorrer numa estufa onde a temperatura não atinge valores tão elevados. Durante esta etapa a peça vai diminuir de tamanho.

## 2.5.Preparação do Vidrado

As matérias-primas necessárias para o vidrado são a areia, que é uma fonte de sílica, o feldspato de sódio e feldspato potássico, o caulino, que funciona como agente suspensor, o carboneto de cálcio, a dolomite, o óxido de zinco, o silicato de zircónio, a vidrado fritado, que vai regular a fusibilidade do vidrado, e por fim os aditivos. Inicialmente as matérias-primas vão ser adicionadas nas proporções desejadas e, após este passo, as matérias-primas vão sofrer uma moagem húmida num moinho de bolas. Tal como acontece na produção das pastas, os vidrados vão ser peneirados e desmagnetizados. É então necessário homogeneizar o vidrado preparado, e proceder ao seu controlo, como por exemplo da densidade e da viscosidade.

## 2.6.Vidragem

Na vidragem vai ocorrer o revestimento da peça proveniente da secagem com o vidrado produzido. Nesta etapa o vidrado é aplicado através de uma pistola. O vidrado é aplicado na peça com espessuras entre 0,8 e 1,6 mm. Se for inferior a camada de vidrado que é colocado sobre a peça não é suficiente, não havendo opacidade, ou seja, existe uma certa transparência e o vidrado tem um tom de cor influenciado pela própria peça cerâmica. Por outro lado, se for superior existe uma quantidade excessiva de vidrado podendo não ocorrer a devida desgaseificação do vidrado, não havendo a libertação dos gases formados nas condições ideais, que conseqüentemente origina ou pode originar poros ou até crateras no vidrado. Na figura 2.7 estão representadas as duas formas de vidrar, à mão, ou, através de um braço mecânico.



*Figura 2.7 – Processo manual de vidragem (à esquerda) [adaptado [6]] e processo de vidragem com braço mecânico (à direita) . [7]*

## 2.7.Cozedura

A cozedura é uma das etapas mais importantes do processo, uma vez que vai cozer a pasta, mas também fundir o vidrado. Pode-se considerar que o forno possui 3 zonas, a de pré-aquecimento, a de cozedura e a de arrefecimento. Antes de entrar no forno as peças são inspecionadas e existe uma aspiração das poeiras na superfície das peças. A remoção das poeiras evidencia os possíveis defeitos. No pré-aquecimento, inicia-se o aquecimento da peça, ocorrendo essencialmente o aumento da temperatura até 1100 °C e a remoção da água presente nas peças. De seguida, a cozedura ocorre entre os 1100 °C e os 1250 °C. É nesta fase que a pasta coze e o vidrado funde, fazendo com que a face exterior das peças se altere. Na zona de arrefecimento, ocorre a diminuição brusca da temperatura da peça para que a superfície externa fique brilhante. Após a passagem da peça pelo forno, esta vai para o controlo. Na figura 2.8 encontra-se um vagão de cerâmica sanitária à entrada do forno de cozedura.



*Figura 2.8 – Vagão de cerâmica sanitária à entrada de um forno de cozedura. [8].*

Com o objetivo de controlar a temperatura do forno, mas ao mesmo tempo regular também a sua temperatura, são colocados no vagão vários anéis de Buller. Através dos vários anéis, que são colocados em diferentes zonas do vagão, é possível ver se a temperatura foi homogênea nas várias zonas do forno. Os anéis de Buller funcionam devido à contração dos anéis. Como as peças contraem quando vão ao forno devido às altas temperaturas, o anel também irá contrair, uma vez que este é feito de um material cerâmico. Posteriormente, o anel é colocado no medidor de anéis de Buller e os valores obtidos no medidor são convertidos na temperatura a que o anel esteve sujeito na cozedura. Na Figura 2.9 apresenta-se um medidor de anéis de Buller.



*Figura 2.9 – Medidor de anéis de Buller [9]*

## 2.8. Controlo do Produto Final

Após a saída das peças sanitárias do forno, estas são controladas e observadas de modo a verificar se não possuem qualquer tipo de defeito, principalmente relacionado com a ausência de vidrado em alguma zona em específico ou até relativamente ao aparecimento de umas pintas negras que podem aparecer nas peças e que são partículas de ferro que não deveriam estar presentes. Na figura 2.10 estão representados dois defeitos do produto final, sendo que na imagem do lado esquerdo não possui vidrado suficiente, tanto que é possível observar a pasta por baixo do vidrado, e na imagem do lado direito observa-se um ponto negro, que é uma partícula de ferro.



*Figura 2.10– Defeitos do produto final: ausência de vidrado (à esquerda) e ponto negro devido à presença de ferro (à direita).*

Assim, após o controlo das peças, estas podem ter três caminhos diferentes. Se as peças estiverem sem defeito nenhum podem seguir e ser embaladas. Se as peças possuírem defeitos que possam ser reparados e resolvidos, a peça vai para retoques. Se a peça não conseguir ser reparada, vai então para a secção de quebras, onde posteriormente vai ser incorporada na produção de nova pasta.

## 2.9. Retoques

Os retoques nas peças sanitárias podem dividir-se em dois tal como está representado no esquema na figura 2.11.

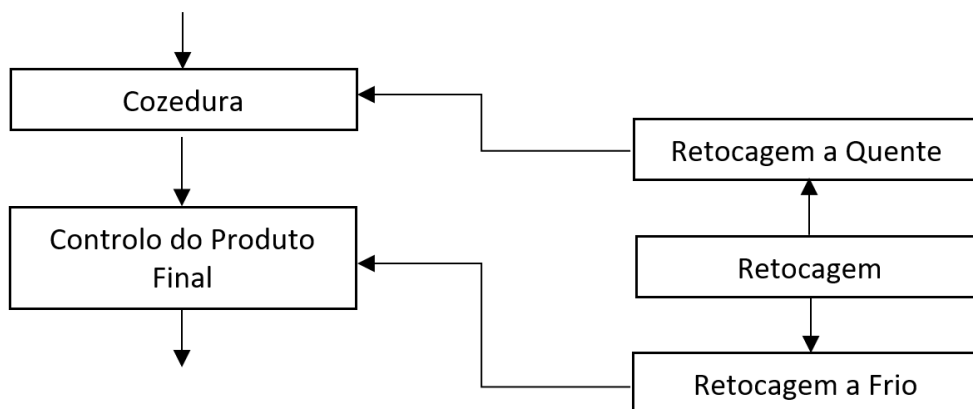


Figura 2.11 – Fluxograma do retoque das peças sanitárias.

Os retoques podem ser divididos em retoques a quente e retoques a frio. O critério que determina se o retoque vai ser a quente ou a frio é a localização do defeito. Se o defeito se localizar numa zona visível da peça depois de esta ser instalada, então o defeito é tratado com uma retocagem a quente. Em contrapartida se o defeito não se localizar numa zona visível, então, a retocagem será a frio. A retocagem a frio consiste na aplicação de uma resina fotocurável com radiação Ultravioleta, onde a cor da resina necessita de estar afinada pela cor da peça sanitária e assim não haver uma diferença de cores entre resina e peça. Em relação à retocagem a quente, é necessário colocar vidro virgem no defeito da peça e levar a peça novamente ao forno a cozer. No entanto, este último método traz limitações uma vez que dependendo do tipo de peça que vai à recozedura pode ou não atingir temperaturas mais elevadas. Por exemplo, as bases de chuveiro como são peças simples podem recozer no forno que efetua o cozimento das peças, já uma bacia, ou sanita, que, devido à sua complexidade da geometria e da sua conceção, não pode ir ao forno de cozimento pois pode possivelmente partir ou rachar, ficando então inutilizada. Por isso é necessário efetuar a recozedura das peças mais complexas a temperaturas mais baixas do que na cozedura primária. Outro aspeto negativo é a questão energética, uma vez que na recozedura se está a aquecer a peça toda, gastando muita mais energia do que a energia efetivamente necessária para se fundir apenas o vidro aplicado.



## 3. Vidrados

Os vidrados são uma suspensão de sólidos, que é aplicada sobre um corpo argiloso, fornecendo assim um revestimento ao corpo/peça. Após a cozedura, o vidrado confere à peça quer qualidades decorativas, como a cor ou textura, quer qualidades funcionais, como a fácil higienização da superfície.

### 3.1. Constituição

Os vidrados são constituídos por três principais tipos de componentes, os formadores de vidro, os fluxos e os estabilizadores, sendo que estes estão presentes nos vidrados sob a forma de óxidos. Os formadores de vidro, tal como o nome indica, é o componente que forma o vidrado. Os formadores de vidro podem ser considerados a base do vidrado uma vez que são, usualmente, o tipo de componente em maior quantidade nos vidrados. Nas espécies formadoras de vidro existentes é de salientar a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) uma vez que se pode considerar a principal espécie formadora de vidro pois é a que está em maior quantidade nos vidrados. No entanto a sílica apresenta uma propriedade que pode ser considerada como problemática na indústria cerâmica, a alta temperatura de fusão. A temperatura de fusão da sílica é de aproximadamente  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ , o que é uma temperatura extremamente alta para os fornos da indústria cerâmica. Com o objetivo de fazer diminuir o ponto de fusão são adicionados os fluxos. Além dos fluxos são também adicionados e incorporados os estabilizadores. Os estabilizadores vão fazer com que o vidrado não seja extremamente fluido, dando alguma viscosidade ao vidrado, para que, durante o processo de cozedura da peça sanitária, o vidrado não escorra pela peça. Desta forma, os vidrados podem ser resumidos numa mistura de formadores de vidro, fluxos e estabilizadores, no entanto também podem estar presentes outros constituintes, como por exemplo alguns corantes para colorir o vidrado. Os óxidos de cada componente específico dos vidrados podem ser divididos conforme a sua formulação. Começando pelo que usualmente está presente em maiores quantidades, os óxidos formadores de vidro, são os óxidos em que a proporção entre átomos de oxigénio e o átomo metálico presente na molécula é de 2:1, ou seja, na forma de  $\text{RO}_2$ , estes óxidos têm também um carácter ácido. Um exemplo de um óxido formador de vidro é o dióxido de silício ou sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e que já foi previamente referido. Passando aos óxidos de fluxos, estes têm um carácter básico e a proporção de átomos de oxigénio para os átomos metálicos pode ser quer de 1:1, quer de 1:2, ou seja,

podem ter a fórmula esquemática de RO ou R<sub>2</sub>O. Exemplos deste tipo de óxidos são o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) [10]. Por fim, os óxidos estabilizadores, por vezes denominados de intermediários, têm um carácter anfotérico e as proporções de oxigénio para o átomo metálico é de 3:2. Um exemplo deste tipo de óxido é o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Na Figura 3.1 estão salientados os elementos metálicos presentes nos óxidos dos vidrados, onde se localizam na Tabela Periódica e em que tipo de componente dos vidrados se inserem.

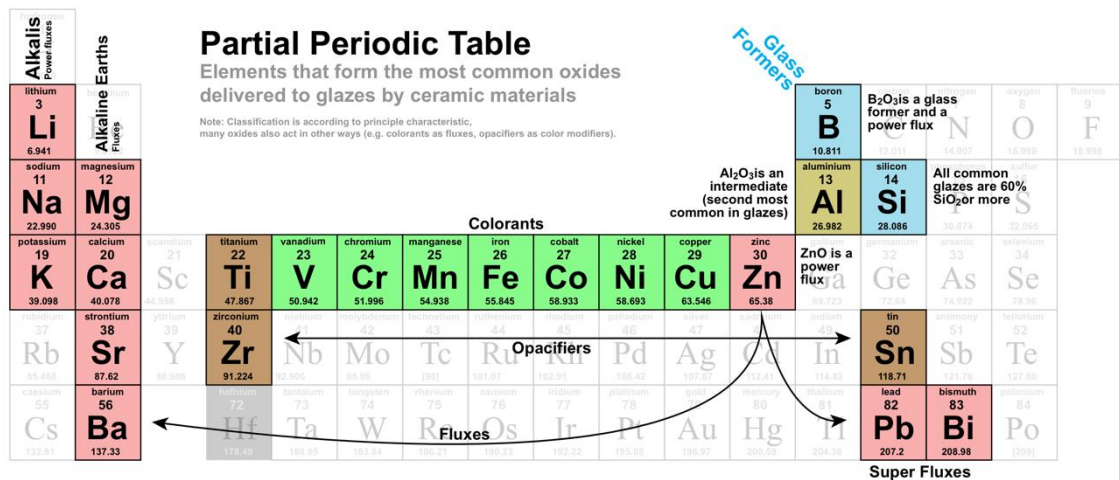


Figura 3.1 – Tabela Periódica com os elementos metálicos dos óxidos dos vidrados e a sua função nos mesmos [11]

Na Figura 3.1 é possível diferenciar os diversos elementos que originam os diferentes tipos de óxidos, sendo que a azul estão os que dão origem aos formadores de vidro, a rosa os óxidos de fluxos e com um tom mostarda o alumínio que origina óxidos estabilizadores. A castanho encontram-se os elementos que originam óxidos opacificadores. Este tipo de óxidos ao ser adicionado ao vidrado vai fazer com que este fique menos transparente, tornando-o opaco. Estes óxidos conseguem fazer com que o vidrado fique mais opaco uma vez que, no momento em que o vidrado funde, estes óxidos não se dissolvem, ficando em suspensão, refletindo e espalhando a luz que incide no vidrado [11].

Além dos óxidos já referidos, é também de salientar um grupo que é adicionado em menor quantidade que são os corantes. Os corantes estão representados na Figura 3.1 a verde. Com os corantes é possível acertar a cor do vidrado com a cor pretendida para o mesmo. É desejável que o acerto da cor do vidrado seja com uma massa relativamente reduzida de corantes para que a dinâmica e o equilíbrio entre os outros constituintes não seja drasticamente afetada. Um exemplo de um tipo de corantes são os corantes à base de

ferro. O ferro reage naturalmente com o oxigênio, originando óxidos de ferro. Os óxidos de ferro podem ser utilizados como corantes de sanitários, sendo o mais conhecido a tradicional ferrugem, o óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e que possui uma cor avermelhada. No entanto também é possível encontrar outros óxidos de ferro como o óxido de ferro II ( $\text{FeO}$ ) que existe sob a forma de um pó negro. O ião ferro pode também ligar-se ao ião hidróxido, formando o hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) que possui uma cor amarela. Na Figura 3.2 apresentam-se os três exemplos de corantes à base de ferro e referidos previamente [11].



Figura 3.2 – Três exemplos de corantes de ferro (da esquerda para a direita:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{FeO}$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) [11].

Por fim, podem também ser adicionados aditivos para haver a regulação das propriedades necessárias para a aplicação dos vidrados. Dependendo do tipo de acerto das propriedades do vidro podem ser adicionadas diferentes substâncias. Antes de mais, quando se prepara o vidro é preciso saber que o acerto da densidade apenas é possível quando a densidade do vidro é superior ao pretendido. Desta forma, quando se quer acertar a densidade, ou seja, baixar, é adicionada água ao vidro fazendo com que a densidade desça, uma vez que o vidro tem uma densidade superior à da água. No entanto, a água diminui a densidade, mas também diminui a viscosidade do vidro, sendo que, para a aplicação correta do vidro é necessário que o vidro tenha uma viscosidade específica, que varia conforme o vidro pretendido. Desta forma, para aumentar a viscosidade de um vidro é adicionada uma solução de CMC, que é gelatinosa e que desta forma permite aumentar a viscosidade do vidro, no entanto esta solução também altera a densidade uma vez que é menos densa que o vidro. Assim, é necessário haver um equilíbrio entre a densidade e a viscosidade, e por isso entre a água

e a solução de CMC adicionada. No acerto da viscosidade também pode ser preciso diminuir a viscosidade do vidro, caso, por exemplo, se adicione solução de CMC em excesso, pode haver duas soluções para baixar a viscosidade. A primeira forma é adicionando água, tal como foi previamente referido, no entanto é preciso ter atenção que a água também vai descer a densidade do vidro, o que significa que se a densidade já estiver correta não é possível acertar a viscosidade do vidro com a adição de água, sendo necessário uma segunda forma de acertar a viscosidade do vidro. A segunda forma de acertar a viscosidade do vidro é com recurso a um dispersante, como por exemplo o Dispex®, que com uma pequena quantidade altera significativamente a viscosidade do vidro sem alterar a densidade do mesmo.

### 3.2.O Triângulo do Vidro

Após a cozedura do vidro este vai fundir e vai haver a ligação entre os principais constituintes do vidro. Os constituintes vão-se conectar entre si e formar o triângulo do vidro, que é uma representação esquemática dos principais compostos ligados entre si, formando o elemento base na louça sanitária equivalente aos monómeros nos polímeros. Na Figura 3.3 está representada a forma geral do triângulo do vidro.

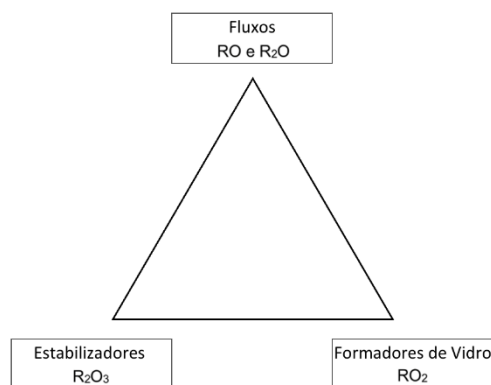


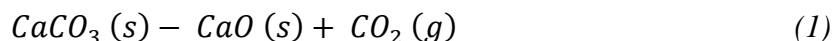
Figura 3.3 – Triângulo base na formação do vidro [adaptado [10]]

Desta forma, o vidro possui um equilíbrio entre os vários constituintes em que, não existe excesso de nenhum constituinte e assim o vidro possui uma aparência limpa, transparente e brilhante. Quando os constituintes não estão nas proporções corretas e ideais, é possível que os constituintes presentes no vidro não fiquem todos ligados, o que vai fazer com que um certo componente fique fora do triângulo e assim as partículas

ficarão suspensas na estrutura, criando uns cristais, que fazem com que o vidro seja opaco e tenha uma certa textura na sua superfície.

### 3.3. Cozedura

Os constituintes dos vidrados, já previamente referidos, podem não se encontrar tal como estão presentes nos vidrados na natureza nem nas matérias-primas dos vidrados. O que é frequente acontecer é que com o aquecimento das peças, quando estas vão cozer ao forno, as matérias-primas decompõem-se e formam os óxidos dos vidrados. Um exemplo de uma matéria-prima que sofre esta decomposição térmica é o carbonato de cálcio. O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) sofre uma degradação térmica, também denominada de calcinação, a temperaturas superiores a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ . A calcinação do carbonato de cálcio origina assim óxido de cálcio e dióxido de carbono, tal como se mostra na equação (1) [10].



Tal como é possível observar pela equação (1), são originados dois produtos diferentes, o óxido de cálcio e o dióxido de carbono. O óxido de cálcio vai permanecer no vidro, já o dióxido de carbono é produzido e instantaneamente libertado do vidro na forma de gás. Estas reações explicam o porquê de o vidro possuir uma diminuição da sua massa entre antes e depois do seu cozimento, havendo a contração do vidro. Neste tipo de reações pode também ocorrer a formação de defeitos, uma vez que se produz dióxido de carbono e este sai do vidro na forma de bolhas. Dependendo das características físicas do vidro podem ficar presentes marcas dessas bolhas de dióxido de carbono na superfície. A viscosidade do vidro vai influenciar diretamente a formação de defeitos devido à formação de bolhas. O vidro ao possuir uma viscosidade elevada vai fazer com que as bolhas formadas tenham dificuldade em sair do próprio vidro podendo formar-se os defeitos referidos previamente. Em contrapartida se o vidro não tiver uma viscosidade elevada vai fazer com que as bolhas consigam

movimentar-se mais facilmente e assim sair do vidro sem que ocorra a formação dos defeitos associados às bolhas de gás.

Os vidrados, devido às altas temperaturas a que são sujeitos, vão-se alterar quimicamente, uma vez que vão ocorrer reações como a previamente referida. Estas reações, que ocorrem nos vidrados, podem ser aproveitadas uma vez que certos óxidos que se formam no processo de cozedura podem ser de difícil obtenção como matéria-prima. Desta forma é possível obter um vidro “especial” denominado de frita. A frita consiste num vidro “especial” que é levado ao forno e é exposto a temperaturas superiores aos dos vidrados normais, ou seja, superiores a 1200 °C, fazendo com que este vidro reaja e se formem óxidos, originando assim a frita. Posteriormente a frita é moída e, usualmente, é incorporada nos vidrados. A produção de frita tem uma baixa percentagem de sílica para não influenciar de forma significativa a constituição dos vidrados. A frita tem na sua constituição os óxidos finais dos vidrados e uma das principais características é o baixo ponto de fusão (cerca de 900 °C) em comparação com os vidrados (entre 1100 °C e 1250 °C).

## 4. Resultados Experimentais

Os resultados experimentais do presente trabalho estão divididos em dois grupos: os resultados associados aos testes com o equipamento laser e os resultados relacionados com o estudo experimental de vidrados de baixa temperatura.

### 4.1. Resultados com o equipamento laser de dióxido de carbono

Os ensaios experimentais desenrolaram-se no equipamento laser de dióxido de carbono da empresa Tabor.

#### 4.1.1. Procedimento Experimental dos Ensaios com Laser

Antes da utilização do equipamento laser é necessário posicionar o provete no respetivo local. Após a colocação do provete é necessário alinhar o laser com o defeito a ser reparado, desta forma, para auxiliar este processo, existe uma luz indicadora vermelha que aponta e indica a zona onde o laser irá incidir.

A utilização do equipamento laser implica a escolha, a utilização e a programação ou introdução de vários parâmetros para o funcionamento do mesmo, sendo alterados num computador auxiliar com o devido programa informático. O equipamento laser tem diversos parâmetros que implicarão formas diferentes de atuar na superfície de incidência tendo como objetivo a gravação, a fusão superficial ou o corte da peça.

A escolha dos parâmetros é importante, sendo inicialmente necessário determinar se o disparo vai emitir um feixe contínuo, sendo programado através do computador auxiliar, fazendo o equipamento emitir um feixe numa certa trajetória definida no programa, ou se o disparo pretendido é apenas num ponto, utilizando o próprio equipamento para definir o local de incidência do feixe. O disparo programado no computador auxiliar vai ser denominado de disparo rápido, uma vez que abrange uma área relativamente grande de forma rápida, enquanto que o disparo que é programado no próprio equipamento vai ser denominado de manual, uma vez que é programado manualmente no equipamento. Na figura 4.1 encontra-se o painel de controlo do equipamento laser onde se efetuam os disparos manuais.



*Figura 4.1 – Painel de controlo do equipamento laser de dióxido de carbono*

Conforme o tipo de disparo (rápido ou manual) vai ser necessário introduzir parâmetros diferentes sendo que existem parâmetros que são comuns aos dois tipos de disparos, mas também existe um parâmetro em que os dois disparos diferem, que está relacionado com a velocidade de passagem do laser e o tempo de incidência do laser.

O disparo rápido vai ser programado no programa do computador e o equipamento laser irá deslocar-se conforme a trajetória delineada no programa, passando várias vezes sobre o defeito. Desta forma, no disparo rápido, o parâmetro a ter em conta será a velocidade com que o equipamento percorre a trajetória delineada. É preciso ter em conta que, quando se está a utilizar este tipo de disparo, o programa pede para inserir a percentagem da velocidade máxima do equipamento, sendo esta velocidade máxima de 1,65 m/s.

No disparo manual, o equipamento está estático e o feixe incide apenas num ponto. Assim, neste tipo de disparo, o parâmetro a ter em conta será o tempo de incidência do feixe sobre a superfície.

Desta forma os parâmetros a definir poderão ser ou uma velocidade ou um tempo de incidência, sendo que ao estar associado uma velocidade significa que foi efetuado um disparo rápido e se estiver associado um tempo de incidência significa que foi efetuado um disparo manual. Além destes dois parâmetros, que diferem dependendo do tipo de disparo, existem os parâmetros comuns aos dois disparos. Os parâmetros comuns aos dois tipos de disparos são a distancia focal do equipamento ao provete, que pode ser alterada através da troca do tipo de lente em uso (unidades em polegada), a distância a que se encontra o equipamento da superfície de incidência (unidade também em polegada), que na maior parte dos ensaios coincidiu com a

distância focal), e a potência com que se faz incidir o feixe (sendo que no programa é expressa em percentagem da potência máxima, 200 W).

#### 4.1.2. Procedimento de preparação dos provetes com vidro para reparação

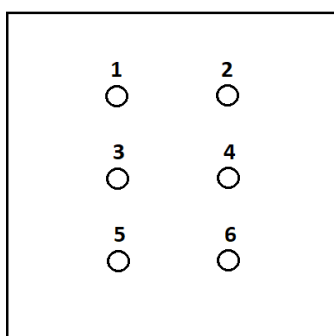
Os testes iniciais tiveram como objetivo verificar o comportamento do vidro com a incidência do feixe proveniente do laser. Para a realização dos ensaios foram preparados uns provetes de pasta cerâmica vidrada a branco na face superior, sob a forma de azulejos de 15x15 cm, de modo a simular a parede das peças sanitárias. Nestes provetes fizeram-se diversas perfurações com o auxílio de uma caneta pneumática e uma broca de 3,5 mm (Figura 4.2) de forma a simular defeitos. Para realizar a simulação de defeitos sobre a placa vidrada foi colocado sobre a placa, com o auxílio de molas, um cartão plastificado com pequenos orifícios onde foram utilizados os equipamentos previamente referidos, tal como é mostrado na Figura 4.3. Assim, os defeitos estavam sempre localizados à mesma distância entre si, sendo vantajoso nos ensaios com o laser. Esta simulação de defeitos foi feita seguindo a distribuição apresentada na Figura 4.4.



Figura 4.2 – Caneta pneumática [12] e broca de 3,5 mm.



*Figura 4.3 Simulação de defeitos com um “molde” de cartão plastificado, utilizando, neste caso, a caneta pneumática.*



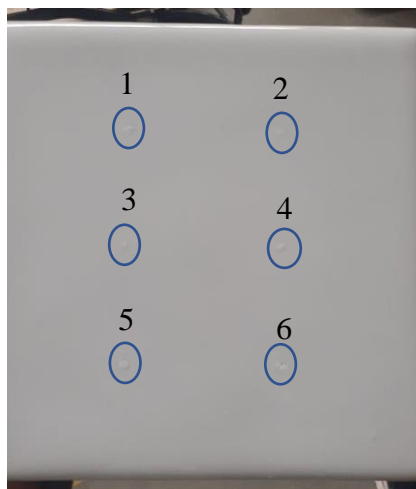
*Figura 4.4 Esquema da distribuição dos defeitos no provete.*

#### 4.1.3. Estudo de vidro branco e frita na reparação de defeitos

Os primeiros ensaios experimentais passaram pela percepção de como iria reagir o provete, azulejo com defeitos preenchidos com vidro branco da produção ou com frita, ao feixe de laser e quais os parâmetros mais adequados para não danificar o provete e permitir a cozedura do vidro aplicado.

O retoque pretendido com a utilização do laser, neste caso o laser de dióxido de carbono, requer a utilização de um vidro que funda a temperaturas relativamente baixas e, por isso, tenha um ponto de fusão inferior relativamente ao do vidro tradicional. Decidiu-se por isso também utilizar a frita no retoque, porque tem um ponto de fusão inferior ao vidro tradicional, uma vez que já ocorreram as reações de formação dos óxidos dos vidros

Desta forma foram preparados 4 provetes, onde foi aplicado em dois o vidro branco cru (da produção) e nos outros dois a frita. Nestes quatro provetes foi testada a utilização de diferentes distâncias focais, sendo que em dois azulejos foi usado o laser sem lente (distância focal variável e definida pelo próprio laser) e nos outros dois foi usado o laser com a lente de 2,5 polegadas (distância focal de 2,5 polegadas). Na Figura 4.5 encontra-se um exemplo de um dos provetes já com os defeitos previamente retocados/preenchidos, neste caso, com frita.



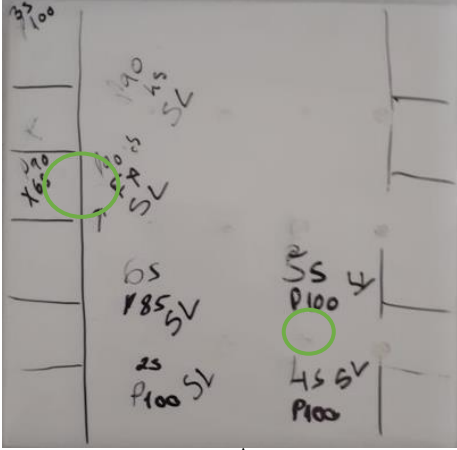
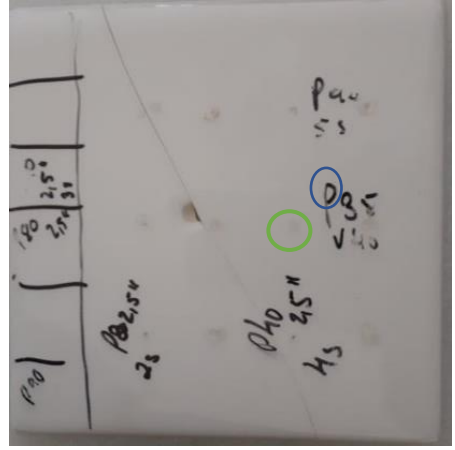
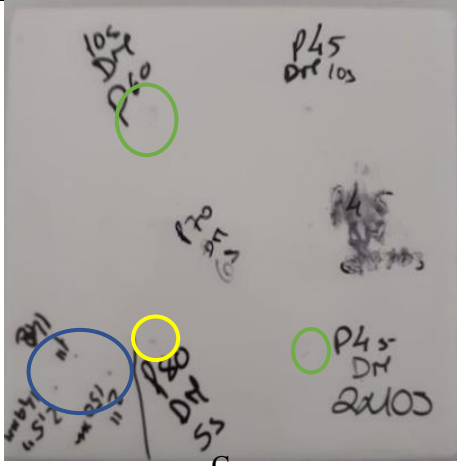

*Figura 4.5 Provete com 6 defeitos preenchidos com frita e retocados a laser.*

A Tabela 4.1 mostra os resultados finais de cada provete após a cozedura do vidro branco cru ou frita com aplicações do laser sem lente e com lente. Os resultados destes ensaios podem também ser encontrados no Anexo A.1.1. juntamente com as suas condições de operação.

Os parâmetros do laser testados foram a percentagem da potência máxima, P, de 20% a 100%, o tempo de disparo manual, T, de 2 s a 20 s, a percentagem da velocidade máxima de disparo rápido, V, de 8% a 45% da velocidade máxima, e o uso de lente, ou seja, com ou sem lente de 2,5”.

Dois dos provetes apresentados na Tabela 4.1, A e B, possuem marcas nas bordas uma vez que foi onde se efetuaram os ensaios para se observar a reação do vidro já cozido à incidência direta do feixe do equipamento laser. Foi também testado no canto inferior esquerdo do provete C da Tabela 4.1, diferentes distâncias do provete ao laser, com a lente de 2,5”, no entanto nestes ensaios, circulos a azul, não se obtiveram bons resultados de retoque.

Tabela 4.1 Resultados da aplicação de feixe de laser, sem e com lente, sobre defeitos preenchidos com vidro branco cru (A e B) e frita (C e D).

Preenchimento do defeito	Laser sem Lente	Laser com Lente (2,5 polegadas)
Vidrado Branco Produção	 <p style="text-align: center;">A</p>	 <p style="text-align: center;">B</p>
Frita	 <p style="text-align: center;">C</p>	 <p style="text-align: center;">D</p>

Verificou-se que o vidro cozido sofreu alterações observando-se na maioria dos provetes a formação de um ligeiro relevo ou aureola. Nos ensaios de reparação de defeitos em que se obteve os melhores resultados foi possível observar que tanto o vidro cru como a frita fundiram. No entanto foi possível observar que, apesar de terem fundido, o vidro de reparação e a frita não aderiram ao vidro previamente cozido, não havendo uma união vidro de reparação-provete ou frita-provete e por isso acabando por sair do defeito com uma simples passagem com o dedo. Um exemplo notório deste resultado é o defeito que está rodeado a amarelo no provete C da Tabela 4.1, que fundiu, no entanto não aderiu e acabou por se soltar.

Assim, não houve resultados perfeitos, sendo que, apesar de não ser totalmente perceptível na Tabela 4.1, os melhores resultados dos ensaios encontram-se rodeados a verde nos provetes da Tabela 4.1.

Neste conjunto de resultados percebeu-se que as condições limite para o laser não marcar o vidro, no entanto fundir, foram o uso de 90% da potência máxima, com um tempo de incidência de 6 segundos e sem a utilização de nenhuma lente. Ter em atenção que para se obter o mesmo efeito também se poderá aumentar a potência do laser desde que se reduza o tempo de incidência ou vice-versa.

Falando agora da reparação propriamente dita dos defeitos, ao utilizar vidro cru no retoque foram obtidos dois bons resultados. O primeiro bom resultado foi no provete A com a potência de 100% da potência máxima, com incidência de 4 segundos, sem a utilização de lente. O segundo bom resultado no vidro cru de produção foi no provete B, tendo-se utilizado a lente de 2,5", e um feixe com 35% da potencia máxima com uma velocidade de 45% da velocidade máxima do laser, o que quer dizer que este ensaio foi um disparo rápido ao contrário dos outros falados até agora.

Por fim, falando dos bons resultados com frita, estes também foram dois, estando ambos situados no provete C. O retoque 1 foi realizado com 60% da potência máxima durante 10 segundos, enquanto o retoque 6 foi com 45% da potência máxima, tendo sido feito incidir por 20 segundos, ou mais precisamente, 10 segundos após 10 segundos.

Analisando os resultados foi possível observar que o laser também incidia ligeiramente à volta do defeito, originando uma aureola em torno do defeito. Foi também possível verificar que uma parte considerável dos defeitos retocados, apesar de terem fundido, soltaram-se uma vez que não existiram forças de coesão suficientes entre o vidro de retoque e o vidro original do provete.

Concluindo, nestes ensaios os resultados não foram propriamente positivos uma vez que os defeitos não ficaram bem retocados porque ainda se estava a familiarizar com a instalação laser. Estes primeiros ensaios foram, no entanto, muito importantes para perceber a correta utilização do laser a dióxido de carbono e planejar futuros ensaios.

#### 4.1.4. Estudo da aplicação de vidro de baixa temperatura, cinzento, na reparação de defeitos

Com o objetivo de melhorar o retoque de defeitos e tendo-se observado que não se obtiveram resultados satisfatórios com vidro cru e frita, foi aplicada uma tinta cerâmica, também designada de vidro de baixa temperatura (VBT), adequada à impressão a laser de

logótipos em peças cerâmicas. Começou-se a misturar o VBT cinzento com PL960 a 25% e de seguida aplicou-se o VBT em provetes vidrados sem a simulação de defeitos. A aplicação deste VBT foi realizada com o recurso a uma pistola de ar comprimido, tal como se mostra na Figura 4.6.

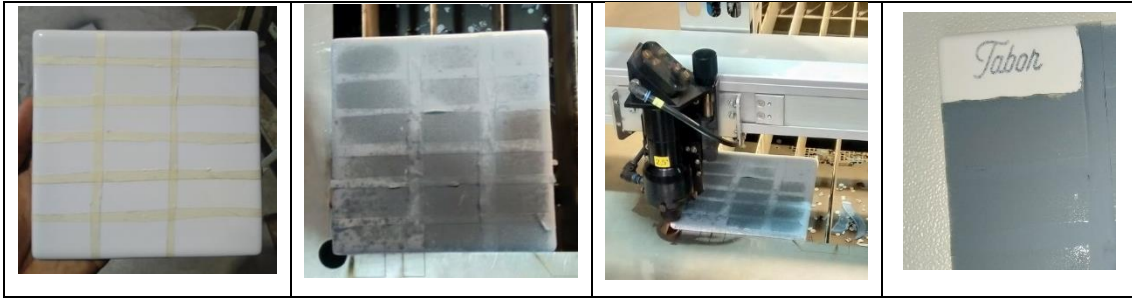


*Figura 4.6 Pistola de ar comprimido usada na aplicação do VBT nos provetes vidrados.*

Começou-se por vidrar totalmente o provete, que estava previamente seccionado com fita adesiva (ver Tabela 4.2, coluna 1), para que o feixe do laser pudesse incidir sobre uma área significativa do provete com VBT (Tabela 4.2, coluna 2). O objetivo foi realizar a marcação de um determinado logótipo, da empresa Tabor (Tabela 4.2, colunas 3 e 4), através da fusão do VBT no vidro nos pontos de incidência do feixe do laser. É de salientar que a realização destes ensaios é preparada e delineada no computador auxiliar do equipamento, sendo que o feixe laser disparado é contínuo podendo-se assemelhar a um disparo rápido. Nestes ensaios foi adicionada uma variável uma vez que se estão a realizar marcações que é a resolução da marcação, sendo expressa em pontos por polegada (dpi). A resolução da marcação pode alterar o quão definida esta é, sendo que quanto mais dpi's estiverem associados à marcação, melhor será o resultado. O excesso de VBT não fundido foi retirado após a passagem do feixe (Tabela 4.2, coluna 4).

*Tabela 4.2 Procedimento de impressão em provetes vidrados de logótipos com VBT*

Divisão do provete com auxílio de fita adesiva	Vidragem do provete com VBT	Ensaio do Equipamento Laser	Limpeza do excesso de VBT
--	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------



Foram ainda realizados ensaios num provete com defeitos, denominados por picadas ou poros, e preenchidos com VBT.

Os resultados finais dos provetes, três sem defeitos e um com picadas, estão apresentados na Figura 4.7, sendo que estão também apresentados com as respetivas condições de operação no Anexo A.1.2.

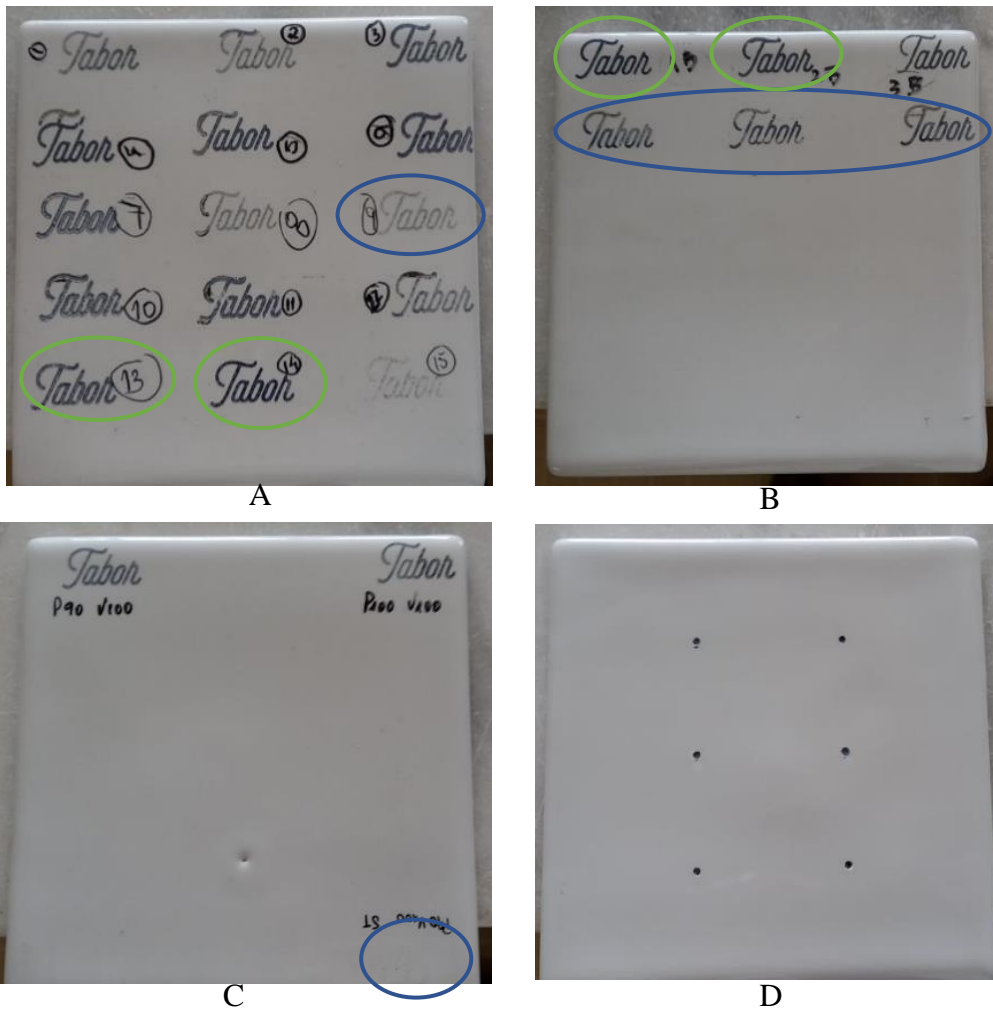


Figura 4.7 – Resultados da impressão de logótipo (A, B, C) e de reparação de defeitos, do tipo picada, com VBT cinzento (D)

Nestes ensaios fez-se variar a potência com ensaios entre os 10% e os 100% da potencia máxima do equipamento e trabalhou-se com velocidades entre os 10% e os 90% da velocidade máxima. Em relação às lentes utilizadas, fizeram-se ensaios com a lente de 2,5” mas também com a de 5”, no entanto a distância do equipamento ao provete manteve-se contante com o valor de 2,5”. Por fim o outro parâmetro que não se manteve constante foi a resolução, sendo que se começou os ensaios com 333 dpi e posteriormente se alterou para 1000 dpi.

Os resultados dos provetes A, B e C foram diferentes dos previamente analisados uma vez que são marcações e não propriamente reparações de defeitos, no entanto também é possível tirar conclusões. Podem-se tirar conclusões quanto à cor com que a marcação fica, se a marcação fica bem feita e se fica bem definida e, por último, a própria textura com que fica a marcação. Assim, os melhores resultados estão rodeados a verde, totalizando quatro, dois no provete A e dois no provete B da Figura 4.7. No provete A, os melhores resultados foram realizados com três parâmetros iguais, a lente usada foi em ambos a de 5”, a velocidade foi de 30% da velocidade máxima do equipamento e ambos tiveram uma resolução de 1000 dpi. O parâmetro que diferenciou estes ensaios foi a potência, sendo que na marcação 13 foi usada 30% da potência máxima, enquanto que, na 14 foi usada apenas 20%. Já em relação ao provete B os dois melhores resultados, rodeados a verde, também só têm um parâmetro diferente, sendo que se manteve constante a potência usada de 25% da potência máxima, a resolução de 1000 dpi e foram realizados os dois com a lente de 5”. O parâmetro que foi alterado foi a velocidade, onde na marcação 1B usou-se o valor de 40% da velocidade máxima do equipamento, na marcação 2B usou-se o valor de 50% da velocidade máxima. Este último com 50% da velocidade máxima, foi, de todos os resultados deste provete, onde se obteve o melhor resultado uma vez que foi o que apresentou menor rugosidade.

Nestes ensaios, nos provetes A, B e C, há também outros aspetos de resultados a salientar que estão rodeados a azul. No provete A está rodeado a azul a marcação onde se começou a utilizar a resolução de 1000 dpi, sendo que previamente estava a ser utilizada 333 dpi, e que com esta alteração foi possível obter melhores resultados. No provete B estão rodeados 3 marcações uma vez que estas foram realizadas todas no mesmo disparo rápido, ou seja, todas de uma vez. Destas três, a marcação central possui os mesmos parâmetros da marcação 1 do provete B, e o da esquerda possui os mesmos parâmetros, mas mais 5% de velocidade máxima, ou seja 30% da velocidade máxima, enquanto que o da direita vai no sentido contrário e tem menos 5%, ou seja 20% da velocidade máxima. Assim é possível comparar a marcação 1B com o ensaio central destas três marcações rodeadas a azul, onde é possível observar que a marcação 1B possui uma qualidade consideravelmente superior, o que sugere que este tipo de marcação é vantajoso quando se faz unicamente uma marcação e por isso preferencial realizar uma marcação em cada disparo. No provete C foi realizado um ensaio diretamente no vidrado, rodeado a azul, onde não foi

colocado VBT e é praticamente imperceptível a existência da marcação no vidro. Em relação ao provete D, foram retocados os 6 poros do provete com o VBT cinzento. Estes ensaios foram realizados partindo do melhor resultado anterior, ou seja, a marcação 1B, desta forma foi utilizada a potência compreendida entre os 20% e os 30 % da potência máxima e a velocidade compreendida entre os 30 e os 50% da velocidade máxima. Todos estes ensaios foram realizados com a lente de 2,5” e com a resolução de 1000 dpi. Analisando estes resultados, devido à cor, não é possível ter a melhor percepção de como ficaram os defeitos retocados, no entanto é possível verificar, principalmente nos dois defeitos centrais, que ocorreu a marcação do vidro, uma vez que este não incidiu no defeito, mas sim ligeiramente ao lado, ocorrendo o mesmo que já se tinha verificando nos ensaios de vidro e da frita. É também possível dizer que o VBT acabou por pintar os defeitos, no entanto estes ficaram com concavidades, sugerindo ou que o retoque se soltou ou que este abateu, não sendo totalmente perceptível devido à cor do VBT.

#### 4.1.5. Estudo da aplicação de vidro de baixa temperatura, branco, na reparação de defeitos

Nesta fase observou-se que era possível simular mais defeitos por azulejo/provete de forma a aumentar o número de ensaios. Assim, fez-se mais 3 simulações de defeito, passando de 6 para 9 defeitos por provete. Além das novas simulações de defeitos foi também adicionada uma marca no canto inferior esquerdo para ajudar no posicionamento do laser aquando da reparação, mas que também é vantajoso para auxiliar na orientação dos defeitos em cada placa. É de salientar que com a evolução dos ensaios também se começou a preparar e a simular defeitos mais alongados, com aproximadamente 1 cm, para simular fissuras que possam aparecer nas peças sanitárias. O novo esquema dos defeitos distribuídos por provete/azulejo está representado na Figura 4.8.

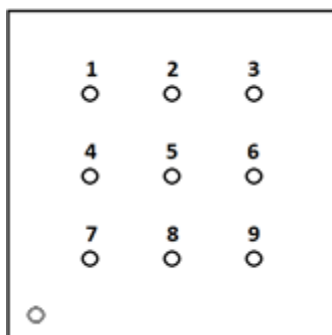


Figura 4.8 Esquema da distribuição dos defeitos no provete para os ensaios com VBT branco.

#### 4.1.5.2 Aplicação do VBT branco com auxílio de etanol

Realizou-se a primeira série de ensaios de reparação de defeitos com o VBT branco. O VBT vem na forma de um pó relativamente fino, assim, é necessário misturar o VBT com um meio húmido para que seja possível aplicá-lo de forma adequada. Nestes ensaios o meio húmido utilizado foi etanol, mais propriamente álcool etílico a 96%. A utilização do álcool etílico, numa primeira fase, foi vantajosa uma vez que como não se sabia especificamente as proporções de VBT e do meio húmido para fazer a pasta desejada, poder-se-ia colocar etanol em excesso ultrapassando o “ponto” da pasta e sendo apenas necessário esperar um pouco, deixando o etanol evaporar, até à consistência desejada na pasta, num intervalo relativamente curto uma vez que o etanol evapora com facilidade. Nestes ensaios foi então usado o novo esquema de provetes presente na Figura 4.8, mas com o objetivo de começar o estudo da reparação de fissuras foram preparadas 3 fissuras em cada provete no lugar dos defeitos 7, 8, e 9. Na Figura 4.9 estão os ensaios de VBT branco com etanol. No Anexo A.1.3. estão os ensaios juntamente com as respetivas condições de operação.

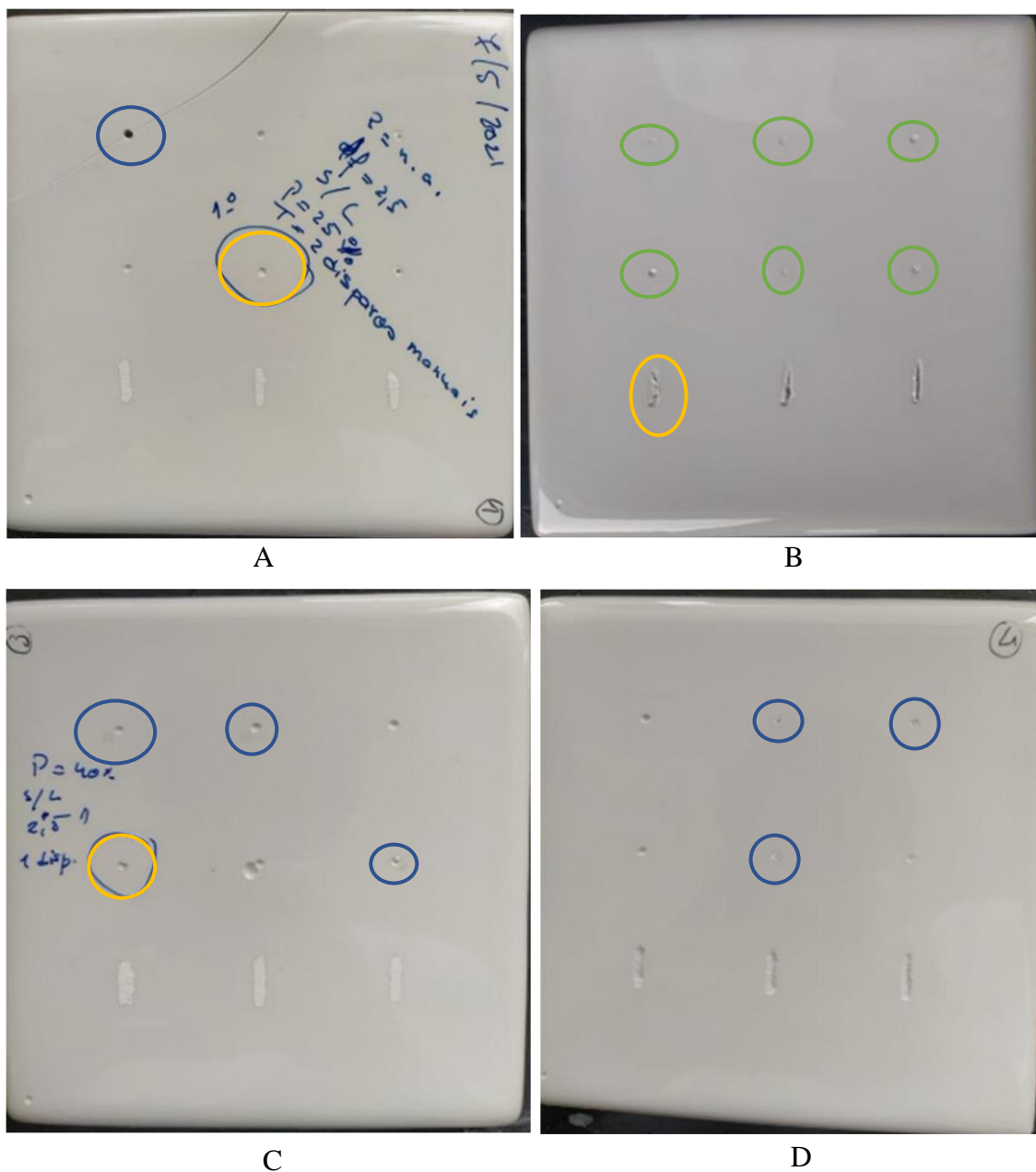


Figura 4.9 Ensaios com VBT branco humedecido com etanol.

Nestes ensaios foram usadas as percentagens de 5% a 60% da potência máxima e o tempo de incidência a variar desde os 3 segundos aos 70 segundos nos poros, e um tempo de incidência total de 90 segundos nas fissuras do provete B, que acabaram por ser as únicas fissuras em que se realizaram ensaios.

O provete A foi o único em que se utilizou a lente de 2,5", uma vez que se notou que a lente em vez de fundir homogeneamente o VBT, acabava por furar o VBT fazendo com que o resultado do ensaio tivesse um furo no centro do retoque do defeito. Este furo no centro do ensaio pode ser explicado devido ao facto de a lente fazer convergir toda a radiação emitida pelo

equipamento num ponto, ou pelo menos numa área muito pequena, não acabando por fundir o vidro homogêneo, mas sim furando-o. Um exemplo nítido deste tipo de ensaio é o ensaio 1 do provete A, que está rodeado a azul, onde o feixe acabou efetivamente por furar o provete e separar o mesmo em duas partes. Este acontecimento ocorreu apenas neste ensaio devido a ter sido o ensaio com lente de 2,5” com maior potência, 60% da potência máxima, mas também pode ter acontecido devido a uma microfissura que poderia existir no provete, ou então devido às duas em simultâneo. Para verificar a causa da perfuração do retoque foi testado no provete D, a realização de ensaios com a lente de 2,5”, mas alterando a distância do laser ao provete para 2,3”, que teoricamente seria vantajoso uma vez que o feixe laser estaria distribuído por uma área superior, relativamente a quando se usa a distância de 2,5”. Apesar da alteração da distância do laser ao provete pode-se verificar que esta não foi bem-sucedida, uma vez nos vários ensaios o provete foi igualmente perfurado, tal como se verifica nos ensaios rodeados a azul no provete D (ensaio 2,3 e 5). A distância não foi diminuída ainda mais pois o equipamento laser a distâncias inferiores embatia no provete, impossibilitando distâncias inferiores. Concluiu-se que a lente de 2,5” é prejudicial para a realização do retoque dos defeitos.

Nesta série de ensaios, e mais notoriamente no provete C, nos ensaios rodeados a azul (ensaio 1, 2 e 6), é possível observar que se formou uma marca ao lado do defeito, chegou-se à conclusão que isto ocorreu porque a luz vermelha orientadora do laser não indica exatamente onde vai incidir o laser, mas sim ligeiramente ao lado. Assim, nos ensaios posteriores, como os do provete D, compensou-se esta diferença entre a luz indicadora e o local onde o laser efetivamente incide.

Relativamente aos melhores ensaios é de salientar o provete B, onde em todos os ensaios nos poros obteve-se bons resultados, rodeados a verde. Destes resultados é de salientar o ensaio 1 do provete B, sendo aquele que ficou bem reparado e a um bom nível de altura relativamente ao vidro “original”, apenas se notando ligeiramente interface entre o VBT e o vidro do provete. No provete C também se obteve um bom ensaio, o ensaio 4, rodeado a amarelo, no entanto este abateu consideravelmente quando comparado com os outros poros reparados, notando-se bastante uma concavidade no local do defeito. Já no provete A também existiu um possível bom resultado, o ensaio 5 que está rodeado a amarelo. Este é um possível bom resultado uma vez que aparentemente o VBT fundiu e ficou impercetível quando comparado com o vidro original do provete. Para se tirarem conclusões mais corretas decidiu-se analisar este retoque com microscópio ótico.

Por último, relativamente às fissuras que foram reparadas, ou seja, no provete B, estes ensaios foram realizados com diversos disparos manuais em cada fissura, mais precisamente três em cada fissura, sendo que em cada disparo fez-se incidir o feixe durante 30 segundos, totalizando

assim 90 segundos. É possível observar que não houve um ensaio em que tenha ficado bem reparada a fissura, uma vez que o VBT se aglomera, saindo dos limites do retoque formando uma concavidade na interface entre o VBT e o vidro do provete. Isto pode acontecer devido à existência de tensões superficiais que fazem com que o VBT se aglomere, sendo um fator a ter em conta para ensaios futuros.

#### 4.1.5.3 Aplicação do VBT branco com PL960 diluído

Nos ensaios prévios foi utilizado o VBT com etanol, no entanto, o fornecedor do VBT indica que este deve ser aplicado com uma base, o PL960, diluído a 25%. Assim foi utilizado o PL960, que é um líquido orgânico, diluído para humedecer o VBT e este ser de mais fácil aplicação. No entanto o PL960 diluído possui uma desvantagem comparativamente ao etanol, que é a menor taxa de evaporação, ou seja, o PL960 demora mais tempo a evaporar, sendo necessário uma maior atenção ao preparar a pasta para o retoque. Os ensaios utilizando VBT humedecido com PL960 diluído estão na Figura 4.10. Nestes provetes foram preparadas fissuras, nas posições de 1 a 6, e foram preparados poros nas posições de 7 a 9. No Anexo A.1.4. estão os ensaios realizados com as respetivas condições de operação.

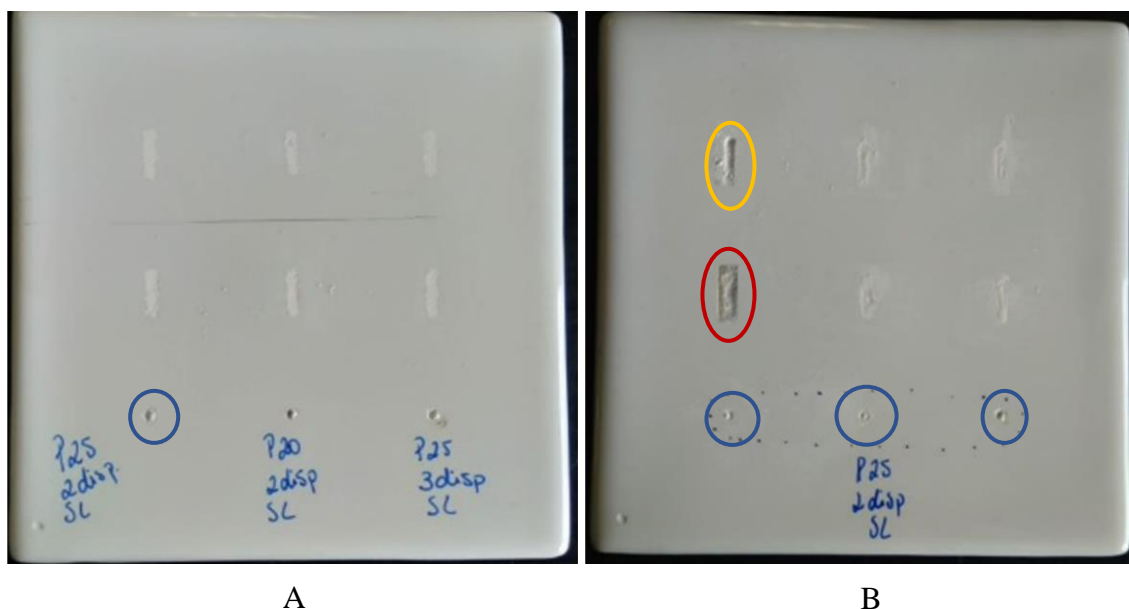


Figura 4.10 Resultados dos ensaios do VBT branco com PL960 diluído.

Nos ensaios de defeitos de poros, começou-se por utilizar valores próximos aos utilizados no provete C do ensaio anterior. Desta forma começou-se por utilizar no poro/ensaio 7 do provete

A 25% da potência máxima e um tempo de incidência de 20 segundos, ou seja, dois disparos manuais de 10 segundos, e sem lente como já se tinha concluído previamente. O resultado deste ensaio 7 do provete A, foi bom e positivo uma vez que o VBT fundiu e aderiu ao provete, no entanto criou uma concavidade. Assim, com o objetivo de melhorar o ensaio 7, foram realizados o ensaio 8 e o ensaio 9. Estes dois ensaios como têm o ensaio 7 como base, possuem as mesmas condições de operação à exceção de uma que foi alterada. No ensaio 8 a potência foi diminuída de 25, ou seja, para 20% da potência máxima do equipamento, enquanto que no ensaio 9 foi alterado o número de disparos, passando de 2 para 3 disparos, e, por consequência, alterou-se o tempo total de incidência de 20 para 30 segundos. Os resultados destes dois ensaios acabaram por ser ligeiramente piores em relação ao ensaio 7, uma vez que, o ensaio 8 formou uma concavidade ligeiramente superior comparando com ensaio 7 e o ensaio 9 formou uma ligeira auréola numa extremidade do ensaio. Assim, decidiu-se realizar três ensaios distintos, mas com exatamente as mesmas condições de operação do ensaio 7 do provete A, obtendo-se os ensaios 7, 8 e 9 do provete B. É possível observar que os ensaios 7 e 8 tiveram melhores resultados, uma vez que também fundiram e ficaram no provete, não se tendo soltado, mas também não formaram uma concavidade. Já o ensaio 9, apesar de também ter fundido e ficado no provete, não ficou homogêneo e aglomerou-se, tal como já tinha sido observado previamente em alguns ensaios.

Relativamente às fissuras, não se obtiveram bons resultados. Não ocorreu a obtenção de bons resultados uma vez que, aparentemente, o VBT nem sofreu alteração, não chegando sequer a fundir. Uma explicação para a não alteração do VBT é a pequena potência escolhida ou o tempo de incidência do feixe laser ser curto. Para contrariar estes resultados, aumentou-se estes parâmetros e conseguiu-se obter no ensaio 1 do provete B um bom resultado comparativamente aos anteriores, mas também se obteve no ensaio 4 do provete B um resultado que não foi bom. No ensaio 4 do provete B é possível observar que o feixe fundiu em demasia o VBT, uma vez que este apresenta uma superfície irregular devido ao que aparenta serem bolhas, sugerindo que este chegou a ferver, mas também conseguiu “limpar” e eliminar o vidrado do provete à volta do defeito, sugerindo que os parâmetros estavam extremamente elevados neste ensaio.

Resumindo, obtiveram-se bons resultados quando se reparou poros, apesar de não terem sido os melhores resultados. Em relação ao retoque das fissuras, estes não foram positivos, sendo que apenas um foi aceitável, sendo necessário efetuar mais ensaios para se perceber melhor quais as condições ideais para o retoque das fissuras. E ocorreu o que já se tinha verificado previamente, a aglomeração do VBT, possivelmente devido a uma elevada tensão superficial que o fazia aglomerar. Assim para os próximos ensaios será testado o VBT com uma menor tensão superficial.

#### 4.1.5.4 Aplicação do VBT branco com borato de zinco e com PL960 não diluído

Esta série de ensaios foi realizada com o intuito do VBT não se aglomerar. Para tal foi adicionado ao VBT uma percentagem de 5% da massa de VBT em borato de zinco, com o objetivo de descer a tensão superficial do VBT e, desta forma, fazer com que o VBT não se aglomere e não crie as “bolhas” já previamente observadas. Esta percentagem de borato de zinco foi a que originou melhores resultados em ensaios laboratoriais com o objetivo de obter um VBT com menor tensão superficial. Estes resultados vão ser apresentados na secção 4.3.

Para esta série de ensaios foram preparados quatro provetes, mas com dois esquemas diferentes. Num par de provetes, A e B, foram efetuados seis defeitos de fissuras, da posição 1 à posição 6, e foram efetuados mais 3 defeitos de poros, da posição 7 à posição 9. No outro par de provetes, C e D, foram preparados os nove defeitos de igual forma, com fissuras em cada posição. Será de salientar que nos provetes A e C foram realizados ensaios com o VBT com 5% de borato de zinco e com PL960, enquanto que nos provetes B e D foram realizados ensaios com o VBT apenas com o PL960.

Na Figura 4.11 encontra-se os resultados desta série de ensaios de VBT com borato de zinco e com PL960 não diluído. No Anexo A.1.5. estão os ensaios do VBT com o borato de zinco com as respetivas condições de operação.

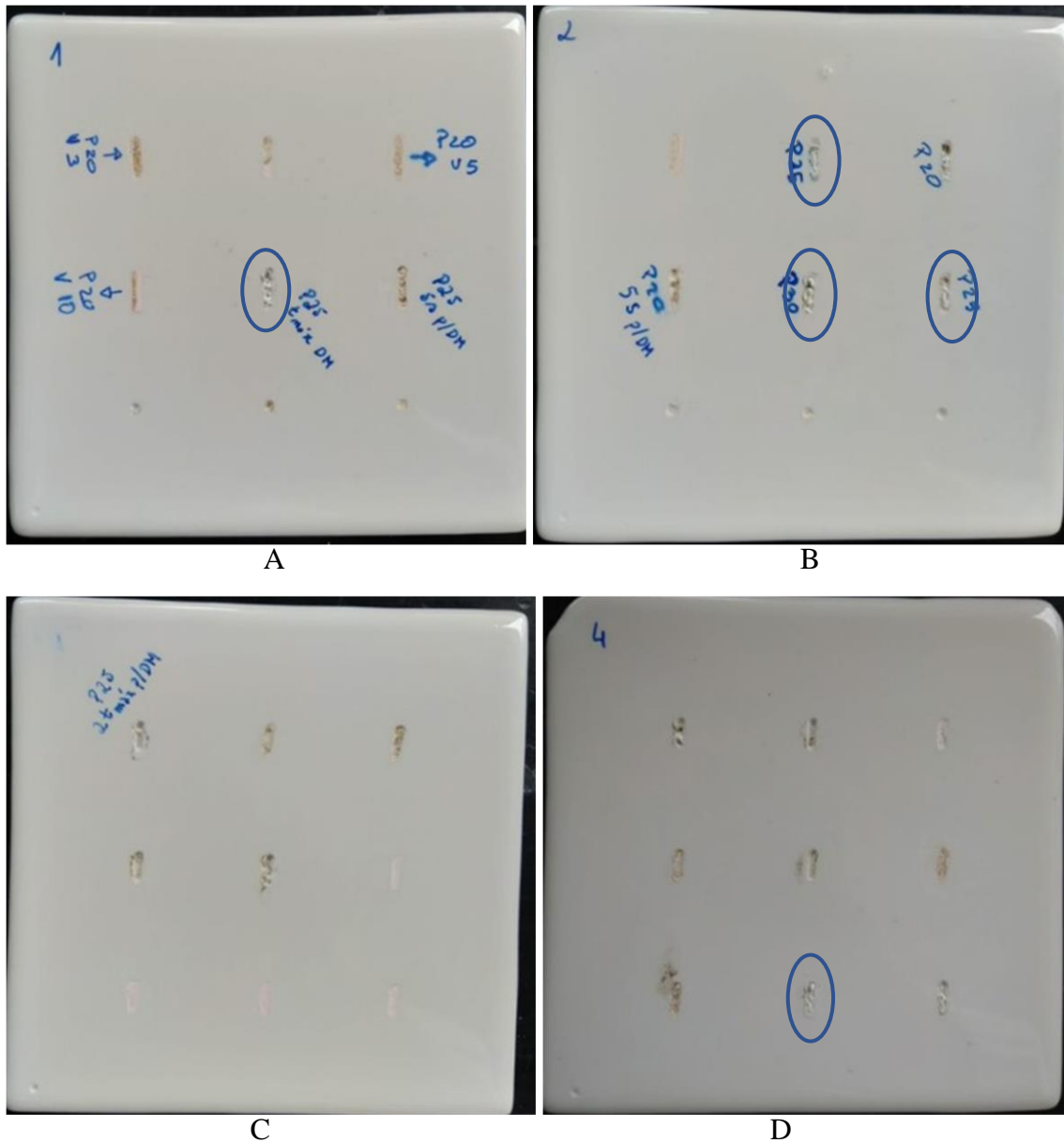


Figura 4.11 Resultados da serie de ensaios de VBT com 5% de borato de zinco e com PL960 não diluído.

Pode-se observar que numa grande parte dos ensaios o retoque queimou, este resultado pode ser explicado pelo facto do PL960 ser um composto orgânico e por isso, quando é sujeito a um feixe laser, ele não evapora simplesmente, mas entra em combustão, marcando, ao queimar, o defeito. Desta forma optou-se por não realizar mais ensaios no provete C, uma vez que pelos resultados anteriores verificou-se que ia continuar a originar maus resultados. Para além deste problema, verificou-se que vários retoques se soltaram do defeito não tendo ficado no respetivo provete. Assim, os resultados obtidos, não foram nada satisfatórios, porque a maioria ou queimou ou soltou-se, ou até os dois. Os restantes ensaios também não foram propriamente bons resultados

uma vez que, o VBT aglomerou na mesma, não espalhando corretamente. Nos ensaios em que se utilizou borato de zinco, o melhor resultado foi o ensaio 5 do provete A, que está rodeado a azul, no entanto este aglomerou-se e criou bolhas, não se espalhando por completo. Nos provetes sem borato de zinco, os melhores resultados do provete B foram os ensaios 2, 5 e 6, que estão rodeados a azul, mas que se aglomeraram e criaram bolhas, e no caso do ensaio 6 houve uma zona do VBT que se soltou e é possível verificar que esta está queimada.

Relativamente aos poros, estes tiveram os mesmos resultados que os obtidos nos ensaios das fissuras, não sendo bons.

Com estes ensaios é possível chegar à conclusão que não pode ser usado o PL960 não diluído, uma vez que este, ao ser um composto orgânico, irá queimar quando entrar em contacto com o feixe laser, marcando o retoque, não ficando este bem realizado. Para ensaios futuros será utilizado novamente o PL960 diluído e sem a adição de borato de zinco, uma vez que este não trouxe qualquer tipo de benefício.

#### 4.1.5.5. Ensaios finais do VBT branco com PL960 diluído ou com etanol

Esta série de ensaios é a última e tem como objetivo determinar as condições de operação para o retoque de fissuras com o equipamento laser. Assim, foram preparados dois provetes com nove defeitos, só de fissuras. Para ser possível ter uma melhor perceção do comportamento do VBT, este foi misturado com PL960 diluído a 25% nuns ensaios e noutros com etanol, uma vez que foi com estes líquidos que o VBT teve um melhor comportamento quando se fez o retoque de poros. Na Figura 4.12 estão os provetes A e B onde foi aplicado o VBT com PL960 diluído e o VBT com etanol, respetivamente. No Anexo A.1.6. estão os ensaios finais do VBT juntamente com as respetivas condições de operação.

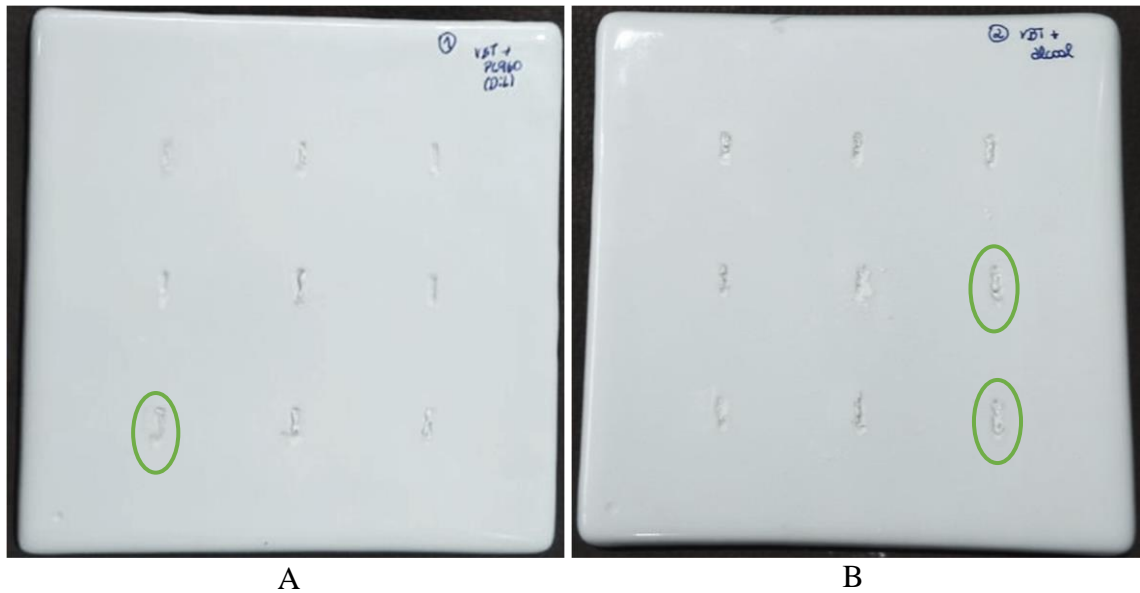


Figura 4.12 Provetes utilizados no retoque de fissuras com VBT com PL960 diluído (A) e VBT com etanol (B)

Nestes ensaios realizados, a potência variou entre os 15% e os 30% da potência máxima e, para os ensaios com disparo rápido, a velocidade variou entre os 3% e os 10% da velocidade máxima do equipamento. Já para os ensaios em que foram realizados disparos manuais, o tempo de incidência total foi de 30 segundos. Nos ensaios dos provetes A e B da Figura 4.12, é logo notório que não ocorreu a marcação dos defeitos, mostrando que as marcas dos ensaios anteriores eram efetivamente do PL960 não diluído.

No provete A foi utilizado VBT com PL960 diluído, e apenas se realizaram ensaios com disparo rápido. Neste provete é possível observar que o VBT, na maioria dos ensaios, fundiu e aderiu ao provete, no entanto aglomerou-se e criou bolhas. O melhor resultado visível do provete A é o ensaio 7 onde o VBT não criou bolhas, no entanto ou laser não incidiu por completo no defeito ou então a potência utilizada não foi alta o suficiente, sendo que a parte inferior do defeito não fundiu, notando-se ao longo do defeito texturas diferentes devido à não fusão do VBT. Uma das razões para não ter criado bolhas pode ser devido a não ter recebido energia suficiente por isso é que não se aglomerou.

No provete B foi utilizado VBT com etanol para reparar os defeitos, uma vez que é fácil realizar a mistura com o VBT, mas também porque se obtiveram bons resultados no retoque dos poros utilizando o VBT com etanol. Neste provete foram realizados 6 ensaios com disparo rápido e 3 ensaios com disparo manual, sendo que se realizou três disparos de 10 segundos ao longo da fissura, totalizando 30 segundos de incidência. Os melhores resultados do provete B foram os ensaios 6 e 9, onde ambos foram realizados com disparo manual, mas diferenciam-se, pois, no 6

utilizou-se 20% da potencia máxima do equipamento, enquanto que no 9 se utilizou apenas 15% da potencia máxima do equipamento. No ensaio 6 é possível observar que o retoque não está homogêneo, sendo notório, principalmente na parte inferior do mesmo, uma bolha que se formou. Já no ensaio 6 este também não fundiu de forma homogênea, mas também não formou bolha, não existindo aglomeração de VBT, sendo um ponto positivo.

Concluindo, nestes ensaios obtiveram-se bons resultados, no entanto o melhor meio líquido para humedecer o VBT é o etanol, sendo que se verificou que não formava tão facilmente bolhas e por isso os retoques preenchem melhor a zona do defeito, apesar de não serem completamente homogêneos.

## 4.2. Controlo de Qualidade dos defeitos reparados com VBT

### 4.2.1. Testes químicos e físicos

#### **Resistência a ácidos, bases e agente manchantes**

Este é um teste realizado aos vidrados dos cerâmicos sanitários para se ter a certeza que não sofrem qualquer tipo de reação e que são estáveis. Para se realizarem estes testes coloca-se, sobre o vidrado, durante 1 hora, uma solução de ácido acético a 10%, para testar a resistência a ácidos; uma solução de hidróxido de sódio a 5%, para testar a resistência a bases; e uma solução de azul metileno a 1%, para testar a resistência a agentes manchantes. Devido a questões de segurança e porque estas soluções libertam vapores nocivos, estes testes são realizados numa hotte. Ao fim da 1 hora referida de contacto do vidrado com as soluções, este é limpo com água corrente.

Este teste como é realizado aos vidrados, o VBT também tem que ser resistente a estas três soluções para que possa ser usado no retoque de defeitos. Assim, escolheu-se um provete, mais especificamente o provete B (apresentado na Figura 4.10) de quando se testou o VBT com PL960 diluído a 25%, e aplicou-se cada uma das soluções nos três poros que o provete possui. No ensaio 7 foi testada a resistência a ácidos. No ensaio 8 foi testada a resistência a bases. E no ensaio 9 foi testada a resistência a agentes manchantes. Na Figura 4.13 é possível ver como eram os ensaios 7, 8 e 9 antes dos testes de resistência a ácidos, bases e agentes manchantes.



*Figura 4.13 Ensaio 7,8 e 9 do provete, antes de serem submetidos ao teste de resistência a ácidos, bases e agentes manchantes.*

Na Figura 4.14 é possível observar os mesmos 3 ensaios após a realização dos testes de resistência a ácidos, bases e agentes manchantes.



*Figura 4.14 Ensaio 7, 8 e 9 do provete após a realização dos testes de resistência a ácidos, bases e agentes manchantes.*

Através da Figura 4.13 e da Figura 4.14 é possível efetuar uma comparação, sendo observável que o ensaio 7 e 8 não sofreram qualquer alteração, quer na próprio vidrado e na sua textura, quer no seu tom de cor. Já em relação ao agente manchante é possível observar que após o teste se formou uma zona à volta do VBT azul, no entanto tal como disse, é à volta do VBT o que significa que o VBT não foi afetado pelo agente manchante, mas sim a pasta que ficou exposta devido ao aglomerar do VBT.

Concluindo, após a realização dos testes de resistência, pode-se concluir que o VBT é resistente a ácidos, bases e agentes manchantes uma vez que o VBT não sofreu qualquer alteração aquando do contacto com os mesmos.

## Teste da fendilhagem

O teste da fendilhagem é feito a pedaços de uma peça vidrada, com o objetivo de se determinar se a peça possui fendas ou fissuras, ou se poderá vir a desenvolvê-las. Este tipo de teste foi realizado na autoclave da ARCH, razão pelo qual é feito a pedaços de peças vidradas e não a peças completas, uma vez que estas não cabem na autoclave, a não ser que seja uma peça de pequenas dimensões. Este teste consiste na colocação do pedaço vidrado dentro da autoclave a uma pressão de 30 bar, durante 15 horas. Na Figura 4.20 é mostrada a autoclave.



*Figura 4.15 Autoclave fechada vista do exterior e interior da autoclave com ensaios.*

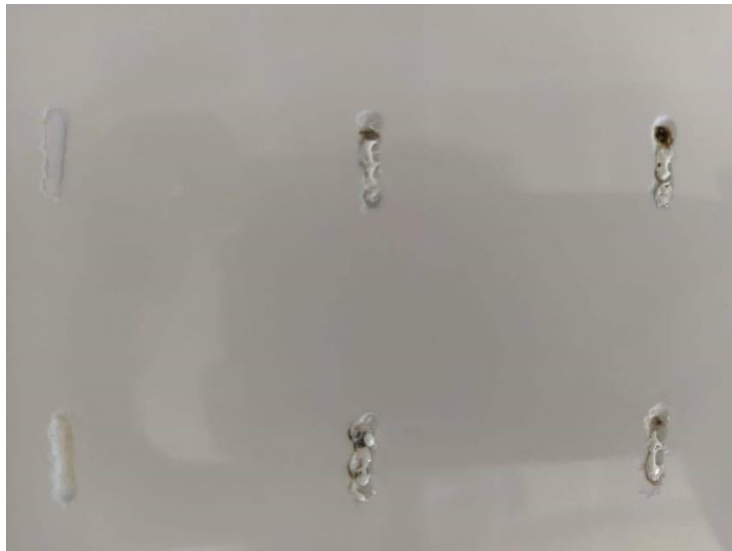
Após as 15 horas na autoclave, os pedaços de peças são mergulhados numa solução de anilina durante 24 horas e de seguida são lavados com água corrente. Os pedaços de peças são mergulhados em anilina com o objetivo de corar as fissuras presentes no vidrado, uma vez que a anilina não consegue corar a superfície vítrea do vidrado, sendo facilmente limpa desta zona, o que não acontece quando aparece uma fissura, que a anilina consegue corar, não se conseguindo limpar.

Como se faz este teste nos vidrados, também é necessário fazê-lo nos provetes com VBT. Desta forma, foram escolhidos três provetes diferentes para a realização do teste de fendilhagem. Foi realizado um ensaio que serve como branco, uma vez que foi retocado de forma “tradicional”, ou seja, um retoque a quente, tendo nos seus defeitos sido aplicado vidrado da produção. Passando

aos ensaios com retoques feitos com VBT foram introduzidos na autoclave o provete A do ensaio do VBT com PL960 diluído (3 defeitos de poros) e o provete B do retoque utilizando VBT com PL960 não diluído (6 defeitos de fissuras). Na Figura 4.16 e na Figura 4.17 estão os ensaios a termem conta antes do teste da fendilhagem.



*Figura 4.16 Ensaios 7, 8 e 9 do provete A do ensaio de VBT com PL960 diluído.*



*Figura 4.17 Ensaios 1 a 6 do provete B do ensaio de VBT com PL960 não diluído.*

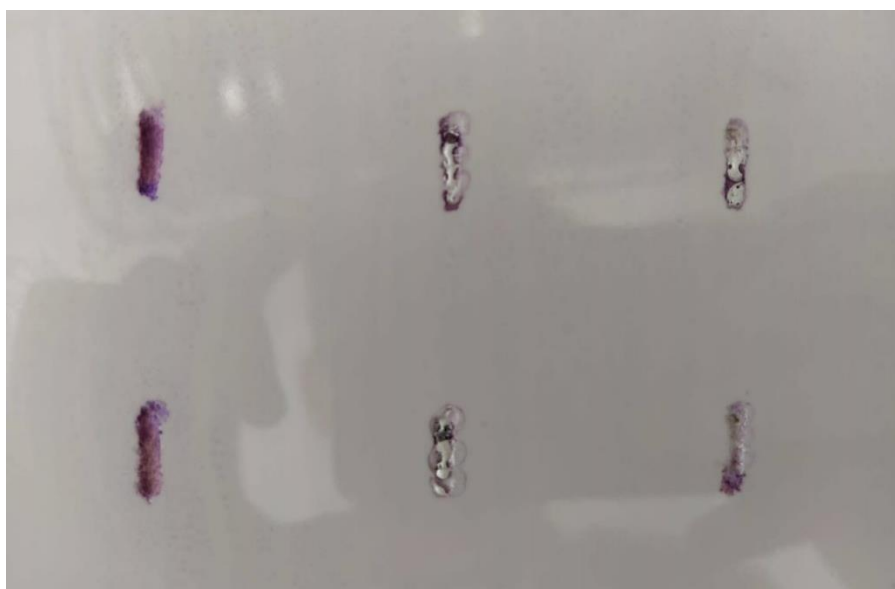
Após a realização completa do teste de fendilhagem os resultados obtidos estão na Figura 4.18, Figura 4.19 e Figura 4.20.



*Figura 4.18 Provete retocado a quente, pelo método tradicional, após o teste de fendilhagem.*



*Figura 4.19 Ensaios 7, 8 e 9 do provete A do ensaio de VBT com PL960 diluído, após teste de fendilhagem.*



*Figura 4.20 Ensaios 1 a 6 do provete B do ensaio de VBT com PL960 não diluído, após teste de fendilhagem.*

Analisando os resultados, é possível, antes de mais, verificar que o provete retocado a quente (branco), não tem fissuras, passando assim no teste, não tendo sequer a percepção de onde

foram feitos os defeitos. Em relação aos ensaios do teste de fendilhagem, pode-se observar nas Figuras 4.19 e 4,20 que o VBT cumpre os requisitos e não forma fissuras. No entanto, à volta e no interior dos seus defeitos, encontra-se uma cor roxa, proveniente da anilina, mas tal apenas acontece uma vez que o VBT em alguns ensaios se aglomera, criando bolhas e noutros ensaios se solta deixando espaço para a anilina corar a zona do defeito que não está coberta de VBT.

Concluindo, o VBT cumpre os objetivos no teste de fendilhagem, sendo que em nenhum ensaio de retoque com VBT este abriu rachas ou manchou com a anilina. Apenas na interface retoque/vidrado original se observaram zonas coradas o que implica que no futuro se tenham que fazer mais testes que permitam obter uma interface corretamente retocada.

#### 4.2.2. Análise da reparação dos defeitos com microscópio

##### **Observação no microscópio ótico**

Os ensaios realizados foram analisados e observados a olho nu, no entanto, é possível uma melhor análise e perceção do ocorrido em cada ensaio ao serem observados com microscópio. Desta forma, foi possível observar os ensaios no microscópio ótico *SZ PT Olympus* do Laboratório Metalográfico do ISEP, mostrado na Figura 4.21.



*Figura 4.21 Microscópio Ótico SZ PT Olympus, Laboratório Metalográfico, ISEP.*

Tal como é possível observar na Figura 4.21, a fonte de luz é móvel, podendo ser direcionada na direção desejada, mas também podendo ser colocada numa posição superior se pretendido. A intensidade da luz também pode ser regulada conforme o utilizador deseje. Com o auxílio do microscópio ótico é possível observar com maior detalhe o que já tinha sido referido previamente. Por exemplo, na Figura 4.22 mostra-se a imagem observada, com um aumento de 2 vezes, no ensaio 1 do provete C, onde se usou frita. É possível observar o local de incidência do laser e que este não incidiu no defeito por completo e que a frita está ligeiramente fundida na zona onde o feixe incidiu.



*Figura 4.22 Observação ao microscópio ótico do ensaio 1 do provete C, onde se usou frita.*

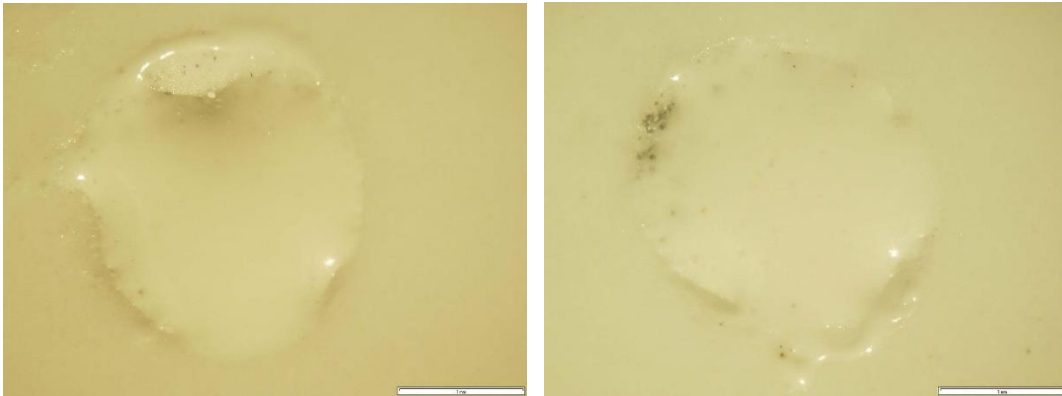
Através do microscópio ótico, com uma ampliação de 4 vezes, é possível observar na Figura 4.23 como no ensaio 6 do provete A, onde se usou VBT com etanol e se usou a lente de 2,5” as reparações ficaram furadas e o VBT não fundiu por completo.



*Figura 4.23 Ensaio 6 do provete A, quando se usou VBT com etanol.*

É também desejável observar os poros do provete B que foram retocados com VBT humedecido com etanol, uma vez que foram os melhores resultados de poros obtidos

nos vários ensaios. Assim, na Figura 4.24, são apresentados os ensaios 1 e 5 do provete referido previamente, usando uma ampliação de 4 vezes.



*Figura 4.24 Ensaio 1 (esquerda) e 5 (direita) do provete B, quando se usou VBT com etanol, com uma ampliação de 4 vezes.*

Nestes ensaios é possível observar que ambos possuem uma interface com o vidro do provete bastante boa, ficando praticamente ao nível do vidro do provete, tendo por isso sido os melhores resultados. É possível também nas imagens da Figura 4.24 observar que o VBT fundiu e criou uma superfície vítrea, no entanto no ensaio 1, na parte superior do poro, observa-se uma zona mais elevada e com uma textura diferente, sendo porosa, e mostrando como será o interior do VBT após os ensaios e o retoque.

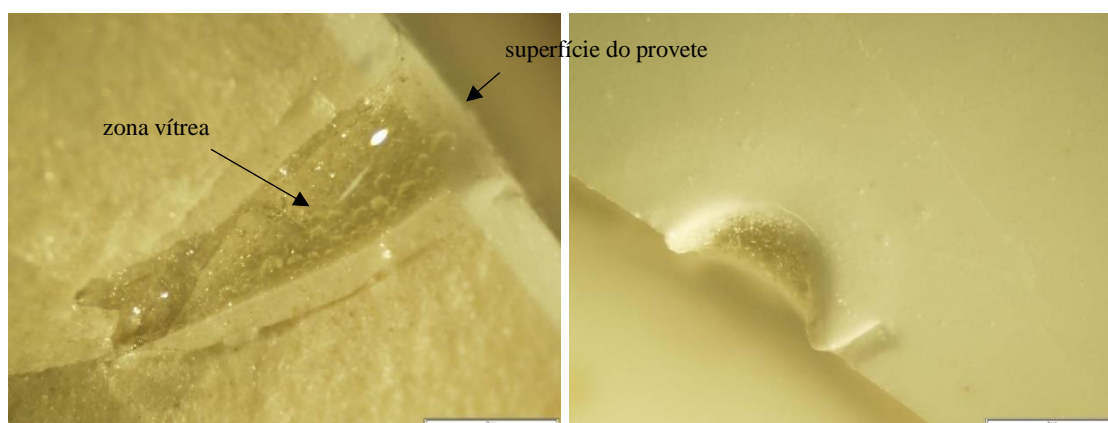
Em relação aos ensaios onde se retocaram fissuras, o melhor resultado foi o ensaio 9 do provete B, dos resultados finais, onde se usou VBT com etanol. Este ensaio apresenta-se na Figura 4.25, com uma ampliação de 2 vezes.



*Figura 4.25 Ensaio 9 do provete B, dos ensaios finais de VBT com etanol.*

Através da Figura 4.25 é possível observar que o Ensaio 9 é muito mais irregular do que o que estava previsto.

Para finalizar, foi possível ainda observar o ensaio 1 do provete A, quando se usou VBT com etanol, e que dividiu o provete em dois. Na Figura 4.26 estão mostradas as vistas em corte e superior do ensaio 1 do provete A, quando se usou VBT com etanol. É possível observar que o feixe laser ao incidir com uma elevada energia associada fez elevar a temperatura local no provete que fez com que se criasse uma zona vítrea.



*Figura 4.26 Vistas em corte e superior do ensaio 1 do provete A, quando se usou VBT com etanol.*

### **Observação no microscópio eletrónico**

Para finalizar as observações e as análises dos retoques com o equipamento laser, alguns ensaios foram observados no microscópio eletrónico de varrimento localizado no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

Ao observar um ensaio, o microscópio eletrónico de varrimento pode mostrar dois tipos de imagem, uma imagem topográfica, onde o brilho da imagem está associado à inclinação e às arestas do que está a ser observado; o outro tipo de imagem é a de eletrões retrodifundidos, onde o brilho, neste caso, está associado ao número atómico dos elementos, ou seja, um material se for mais denso vai ser mais brilhante comparativamente a um que seja menos denso.

Na Figura 4.27 e na Figura 4.28 encontra-se o mesmo ensaio, o ensaio 1 do provete B, quando se utilizou VBT com etanol, com uma ampliação de 75 vezes, mas com tipos de imagens diferentes, topográfica e de eletrões retrodifundidos, respetivamente. Pode-se observar, em ambas as figuras, que existe uma clara definição do local onde foi efetuado o retoque, embora a olho nu isso não fosse tão evidente. Todas as restantes observações no microscópio eletrónico encontram-se no Anexo A.3.

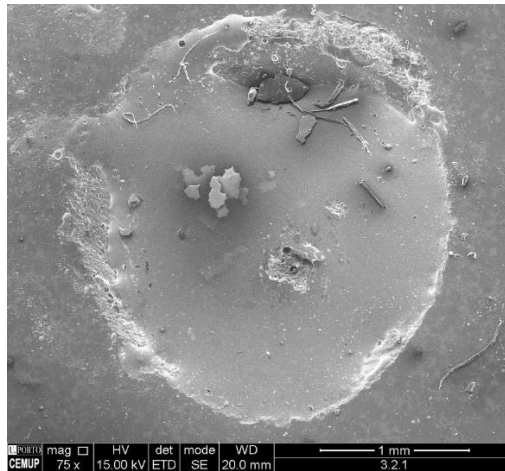


Figura 4.27 Imagem topográfica do ensaio 1 do provete B, quando se utilizou VBT com etanol

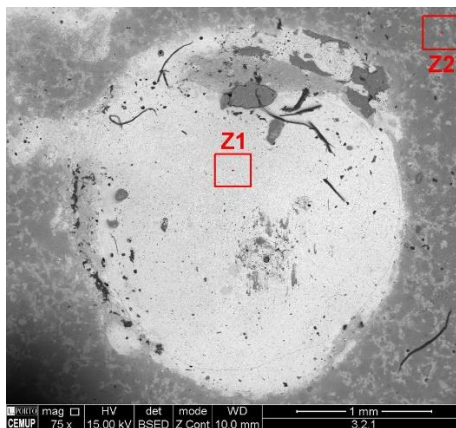


Figura 4.28 Imagem de elétrons retrodifundidos do ensaio 1 do provete B, quando se utilizou VBT com etanol

A imagem de elétrons retrodifundidos permite ainda realizar uma eletro-espectroscopia dispersiva (*electron dispersive spectroscopy* – EDS). A EDS permite fazer uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos que constituem a superfície do que se está a observar, através de raios-x que são emitidos para a superfície do material em análise. Conforme esta se comporta quando for excitada pelos raios-x, é possível determinar o elemento e quantificá-lo dependendo da quantidade de comportamentos característicos de cada elemento recebidos no recetor. Na Figura 4.28 é possível observar dois quadrados vermelhos, sendo que Z1 encontra-se no VBT e Z2 encontra-se no vidro do provete. Desta forma é possível conhecer-se a constituição do VBT, proveniente de Z1, e do vidro, proveniente de Z2, encontrando-se os respetivos EDS na Figura 4.29 (Z1) e Figura 4.30 (Z2).

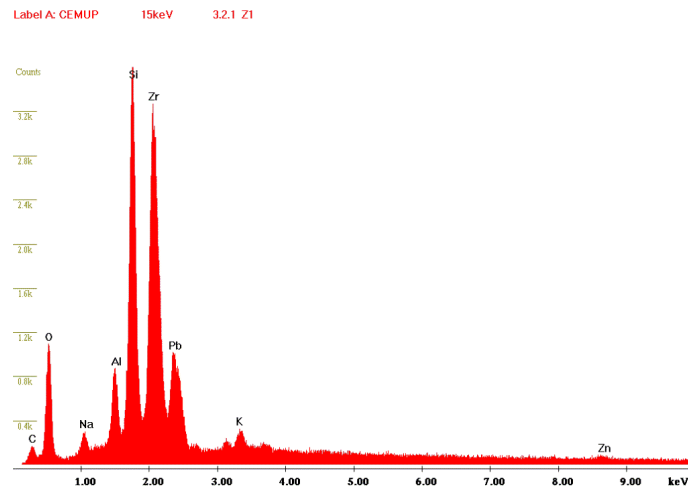


Figura 4.29 EDS da zona ZI (VBT)

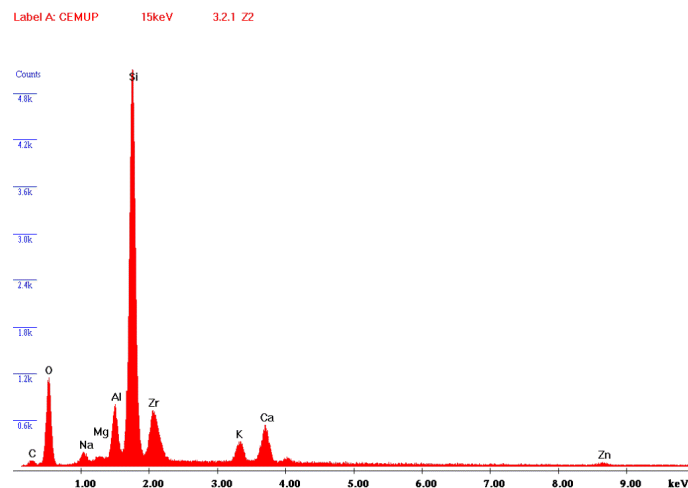


Figura 4.30 EDS da zona Z2 (vidrado original)

Através das Figura 4.29 e Figura 4.30 é possível afirmar-se que o VBT tem como seu principal constituinte o silício, no entanto em percentagens diferentes, uma vez que no vidro o silício está praticamente isolado, enquanto que no VBT o silício tem um pico muito próximo do zircónio. É devido ao zircónio que o VBT possui um ponto de fusão tão baixo, comparativamente ao vidro. É de notar e ter em atenção no EDS do VBT a presença de um pico relativamente elevado de chumbo, trazendo os problemas e riscos que indica no rótulo do VBT (Anexo B).

## 4.3. Estudo experimental do vidroado de baixa temperatura

### 4.3.1. Estudo das propriedades do vidroado de baixa temperatura

O VBT não foi formulado de raiz, mas sim adquirido pela ARCH, sendo, portanto, um novo e “desconhecido” elemento de aplicação nas peças. Assim, e independentemente dos resultados obtidos nos ensaios do laser, é necessário haver uma percepção das características e propriedades do vidro de baixa temperatura para que seja possível aplicá-lo e obter os melhores ensaios possíveis.

Desta forma, foi realizado um teste ao VBT com o objetivo de determinar a temperatura a que este, aproximadamente, funde. Ao realizar este teste acaba por ser possível perceber o comportamento do VBT a diferentes temperaturas. Para a realização da análise da temperatura de fusão do VBT procedeu-se da seguinte forma:

1. Pesou-se 2 gramas de VBT para um cilindro de prensagem, apresentado na Figura 4.31.



*Figura 4.31 Cilindro de prensagem e respetivo esquema.*

2. Colocou-se o cilindro na prensa (Figura 4.32) e compactou-se o VBT até aos 120 bar.



Figura 4.32 Prensa para a formação de pastilhas

3. Transferiu-se a pastilha de 2 gramas de VBT para uma placa de pasta previamente cozida, sendo que foi adicionado na base CMC para fixar a pastilha após a cozedura da mesma.
4. Foi adicionada a placa juntamente com a pastilha num forno elétrico, mostrado na Figura 4.33.



Figura 4.33 Forno elétrico (exterior e interior)

5. O ciclo do forno é definido e alterado conforme o ensaio pretendido, sendo que funciona conforme a rampa de aquecimento apresentada na figura 4.34.

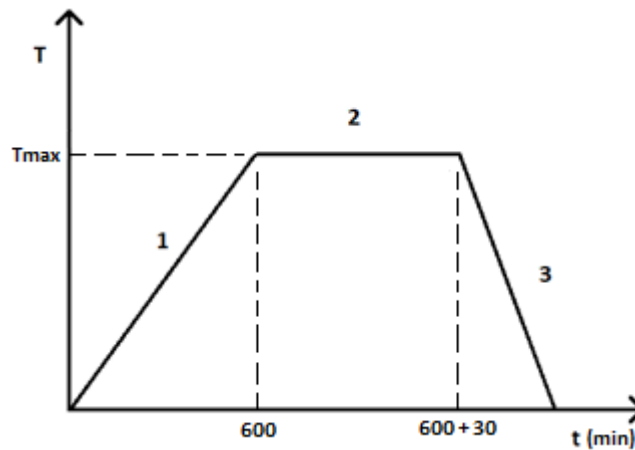














Figura 4.34 Rampa de aquecimento do forno elétrico.

A Figura 4.34 representa um gráfico onde está representado no eixo das abcissas o tempo e nas ordenadas a temperatura do forno. Estão também representadas as etapas de cada ciclo. A etapa 1 representa a fase de aquecimento do forno. A etapa 2 é onde o ciclo atinge a temperatura máxima e onde esta estagna durante um intervalo de tempo (patamar). Por fim, a etapa 3 representa a fase de arrefecimento do forno. Assim, é definido a temperatura máxima do ciclo, o intervalo de tempo da etapa 1, o intervalo de tempo da etapa 2 e o intervalo de tempo de etapa 3.

Desta forma, os valores que foram definidos constantes foi o tempo de aquecimento de 600 minutos e um patamar de 30 minutos. Em cada ensaio foi alterada a temperatura máxima entre 700, 800, 850 e 900 °C. É de notar que se for definido um tempo de aquecimento ou arrefecimento de 0 minutos, esta variação de temperaturas não é instantânea, mas sim na maior capacidade de aquecimento ou arrefecimento do forno elétrico.

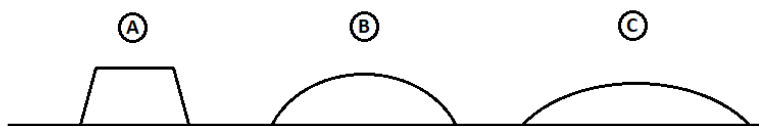
A Tabela 4.3 mostra os resultados dos provenientes ensaios referidos.

*Tabela 4.3 Resultados das pastilhas de VBT após serem cozidas a diferentes temperaturas no forno elétrico.*

Temperatura	Visão de Topo	Visão “Obliqua”	Visão de Perfil
700 °C			
800 °C			
850 °C			
900 °C			

É possível, antes de mais, observar que o VBT teve diferentes comportamentos para as diferentes temperaturas. Para a temperatura mais baixa testada, 700°C, a pastilha de VBT não fundiu, sendo que é possível observar que esta apenas achatou e abateu ligeiramente, ficando com a sua base ligeiramente mais larga. Para a temperatura superior testada imediatamente a seguir, ou seja 800°C, observou-se que o VBT fundiu na quantidade ideal, uma vez que a pastilha fez a

forma de “semiesfera” e ao mesmo tempo ficou brilhante. Para a temperatura de 850°C, é observável que a pastilha fundiu na totalidade e ficou também brilhante, no entanto esta ficou claramente achatada, tendo fundido mais do que o ideal (semiesfera). Na temperatura superior testada, ou seja 900°C, a pastilha teve um comportamento muito idêntico aquando foi cozida a 850°C, sendo que fundiu em demasia, mas também perdeu o seu tom brilhante, sendo que à temperatura superior fica com um tom baço. Desta forma a melhor temperatura para que o VBT seja cozido é a 800°C uma vez que além da aparência brilhante, a pastilha ficou com a forma de “semiesfera”. Pode ser feita uma representação esquemática dos resultados obtidos tal como está na Figura 4.34.



*Figura 4.35 Representação esquemática dos possíveis resultados da cozedura de uma pastilha de vidro.*

Através da Figura 4.35 é possível observar que existem três tipos de resultados possíveis quando existe a cozedura de uma pastilha de vidro. Quando a temperatura de cozedura é inferior à temperatura de fusão, a pastilha de vidro vai ser como o da situação A da Figura 4.35, ficando com a base ligeiramente maior, mas com um aspeto cilíndrico uma vez que o vidro não funde. No lado oposto, quando a temperatura de cozedura é superior à de fusão, o resultado é como o da situação C, em que o vidro funde e se espalha, no entanto, existe um espalhamento excessivo do vidro. Os melhores resultados, quando a temperatura de cozedura é igual à de fusão, o resultado obtido é o da situação B em que o vidro fica com forma de “semiesfera”. O vidro ao ficar com a forma de “semiesfera”, é na temperatura ideal porque é quando o vidro aquece o suficiente para fundir e desta forma também se espalha de forma homogénea pela peça, no entanto não aquece em excesso, espalhando-se também em demasia, podendo até pingar para fora desta, o que não é o desejado.

Assim a melhor temperatura de cozedura do VBT foi a de 800°C uma vez que a esta temperatura a pastilha inicial de VBT fundiu e formou uma “semiesfera”, tendo sido obtido o resultado desejado.

#### 4.3.2. Estudo da adição de aditivos para diminuir a tensão superficial do VBT

Através dos resultados provenientes dos ensaios de retoque com o laser foi possível ter a percepção que os defeitos não ficavam bem reparados, ou seja, não se obtinham os resultados pretendidos, uma vez que o vidro se aglomerava e criava uma espécie de “bolha”.

Assim, conforme estes resultados, pode-se sugerir que o VBT, quando no retoque este funde, possui uma tensão superficial relativamente elevada, fazendo com que este, ao fundir, em vez de se espalhar ao longo do defeito, aglomera-se, juntando-se e criando uma “bolha”. Na Figura 4.36 está representado esquematicamente como evolui o comportamento do líquido com a diminuição da tensão superficial.



Figura 4.36 Variação do comportamento de um líquido dependendo da tensão superficial [13].

Assim, é necessário fazer com que o VBT possua uma menor tensão superficial para que este se consiga espalhar melhor pelo defeito. Desta forma, para diminuir a tensão superficial dos vidrados adiciona-se boro, no entanto, o boro não é adicionado na sua forma “pura”, podendo ser adicionada, essencialmente, através do borato de zinco. Existe uma outra forma de diminuir a tensão superficial do vidro que é através da adição de tetróxido de chumbo, também usualmente designado de zarcão. O zarcão tem, obviamente, uma desvantagem, uma vez que tem chumbo, sendo necessário ter cuidados extra no seu manuseamento pois, entre eles, possui riscos de segurança associados.

Começou-se por fazer ensaios do VBT com o borato de zinco, sendo humidificados com uma solução de PL960 diluída a 25%. A pasta formada para a realização dos ensaios tem a constituição de aproximadamente 75% de VBT e os restantes 25% da solução de PL960 diluído. Foram testadas as constituições em borato de zinco de 1%, 2,5% e 5% da massa de VBT. Isto quer dizer que se tivesse sido preparado uma pasta com cerca de 10,0 g de VBT, seria adicionado cerca de 3,3 g de solução de PL960 diluído e cerca de 0,10 g de borato de zinco para o teste com 1% deste agente tensioativo. Foi também realizado um ensaio Padrão para se ter uma comparação do comportamento do VBT sem este aditivo tensioativo. Foi testado o comportamento do VBT

na forma de pastilha de 2 g, mas também em defeitos para ver o seu comportamento num retoque, sendo preparados numa placa vidrada, com o auxílio da caneta pneumática, dois defeitos distintos, um poro e uma fissura. A estrutura da placa vidrada dos ensaios encontra-se na Figura 4.37.

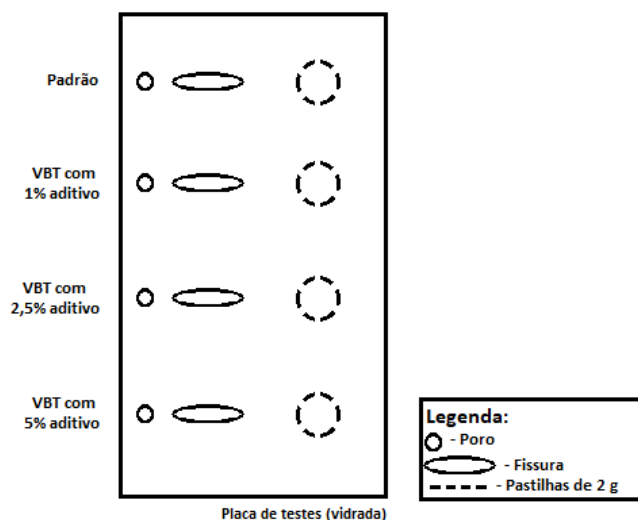


Figura 4.37 Esquema das placas vidradas nos ensaios com diferentes percentagens dos aditivos borato de zinco e zarcão.

As placas de ensaio após estarem com os defeitos retocados, ou seja, preenchidos com o VBT, e com as pastilhas prontas vão para o forno elétrico. Este ensaio teve no forno elétrico uma rampa de aquecimento de 600 minutos, um patamar de 30 minutos e uma temperatura máxima de 750 °C. Foi usada esta temperatura máxima uma vez que nas pastilhas a 700 °C já se observava uns indícios de fusão e a 800 °C estava com a forma de semiesfera, no entanto, como é para retoque poder-se-ia usar uma temperatura inferior, uma vez que desta forma também existe uma poupança energética associada à diminuição da temperatura usada o que é vantajoso. Na Figura 4.38 está o primeiro ensaio do VBT com aditivo de borato de zinco.



Figura 4.38 Ensaio de VBT com solução de PL960 com borato de zinco

Através deste ensaio é possível observar dois tipos de resultados distintos. É possível observar que o VBT com melhor comportamento nas pastilhas foram aqueles em que se utilizou 2,5% e 5% de borato de zinco. No entanto os melhores resultados nos retoques foi no Padrão e quando se utilizou 1% de borato de zinco, sendo que onde se obtiveram melhores resultados foi ao utilizar o Padrão. Assim, foram realizados novos ensaios em que se usou novamente borato de zinco como aditivo, mas também se testou o zarcão. Além dos aditivos, efetuou-se outra diferença, na solução em que se aplica para humedecer e criar a pasta de aplicação. Previamente tinha sido utilizada uma solução de PL960 a 25%, nestes ensaios mudou-se e utilizou-se nuns ensaios o PL960 sem qualquer diluição e noutros ensaios uma solução de CMC a 1%, para ver se com esta solução existe uma melhor adesão ao vidro e um melhor retoque. Na Tabela 4.4 estão os resultados dos ensaios com borato de zinco e zarcão, usando PL960 não diluído e uma solução a 1% de CMC.

Na Tabela 4.4 é possível observar que as pastilhas tiveram bons resultados de forma geral, em quase todos os ensaios. Antes de mais é de notar que os retoques não ficaram ao mesmo nível do vidro da placa, sendo que aquele contraiu. É também possível verificar uma diferença nos defeitos provocados e retocados. No ensaio do VBT com PL960 não diluído com 1% de zarcão (assinalado a verde-claro na Tabela 4.4) os resultados foram favoráveis, uma vez que ambos os defeitos ficaram preenchidos, à exceção de uma pequena zona na fissura, que impossibilitou que a fissura ficasse bem retocada na totalidade.

Tabela 4.4 Resultados do VBT com aditivos com PL960 e solução a 1% de CMC.

	PL960 (Não Diluído)	Solução a 1% CMC
Borato de zinco		
Zarcão		

Os outros resultados que foram favoráveis no retoque dos defeitos foram os retoques com VBT com PL960 e tendo como aditivo o borato de zinco a 2,5% e 5%, estando assinalados a verde-escuro na Tabela 4.4. Nestes ensaios referidos é possível observar que os dois tipos de defeitos ficaram bem retocados, especialmente aquele em que foi usado 2,5% de borato de zinco. Assim, foram realizados novamente ensaios com borato de zinco e os parâmetros mais favoráveis, para comprovar a reprodutibilidade dos resultados e ao mesmo tempo aproveitar para observar o seu comportamento numa maior variedade de defeitos. Para se aumentar a variedade de defeitos, preparou-se a placa vidrada de forma diferente, sendo que para cada ensaio prévio, foram preparados, com a caneta pneumática, cinco conjuntos de 4 defeitos. O novo esquema da placa vidrada encontra-se na Figura 4.39.

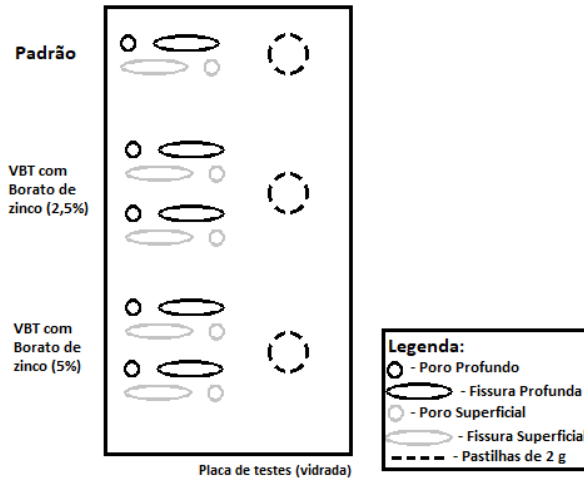


Figura 4.39 Novo esquema da placa do ensaio de VBT com PL960 não diluído e borato de zinco.

Esta placa, tal como as outras, após ter as pastilhas no respetivo lugar da placa e se ter retocado os defeitos realizados, foi ao forno elétrico, com as mesmas características dos ensaios anteriores. Na Figura 4.40 encontra-se a placa com VBT com PL960 (não diluído) e borato de zinco.



Figura 4.40 Placa de verificação de VBT com borato de zinco.

Nesta placa é possível constatar que a pastilha que fundiu e originou o melhor resultado foi a que tem 5% de borato de zinco. Quanto aos resultados da reparação dos defeitos é possível separar em dois grupos diferentes, nos defeitos profundos e nos defeitos superficiais. Em relação

aos defeitos profundos é logo observável que estes não ficaram bem retocados em nenhum dos ensaios desta placa, onde é possível observar que neste tipo de defeitos, principalmente nas fissuras, o VBT aglomerou-se e criou umas bolhas, voltando a acontecer o que se tinha observado previamente. No entanto, os defeitos mais superficiais ficaram bem retocados uma vez que o VBT cobriu o defeito por completo e espalhou-se de forma homogénea pelo defeito.

Assim, é necessário ter em conta quando se for realizar o retoque as dimensões do defeito, sendo que o tamanho deste pode apresentar uma limitação no retoque. É de salientar que os retoques ficaram homogéneos nestas condições, mas não ficaram perfeitos, uma vez que ficaram ligeiramente abaixo do nível do vidro e por isso não ficaram impercetíveis. É preciso ter em conta que estes são resultados realizados com a cozedura no forno elétrico, o que quer dizer que quando for aplicado durante o ensaio no equipamento laser, pode haver um comportamento diferente, uma vez que no ensaio com o equipamento laser existe um aquecimento muito mais repentino. Concluindo, pode-se afirmar que os melhores resultados de VBT com a adição de boro, usando o forno elétrico, foi quando se adicionou 5% de borato de zinco ao VBT e se humedeceu, fazendo a pasta pretendida, com PL960 não diluído.

## 5. Conclusões e propostas de trabalho futuro

O presente trabalho tinha como objetivo desenvolver um novo processo de recuperação de peças sanitárias, através de, mais especificamente, tecnologia laser. Assim pode ser dividido em duas partes, na otimização dos parâmetros usados pelo laser e na formulação de um vidro especial para ser usado com a tecnologia laser. No entanto não se formulou propriamente dito um novo vidro, o que se fez foi estudar a melhor forma de o aplicar. O vidro em questão foi denominado de vidro de baixa temperatura (VBT), sendo que este funciona com tecnologia laser, uma vez que é usado como tinta branca cerâmica de marcação.

Ao longo do trabalho foram testados 6 tipos de “vidrados” para realizar retoques em defeitos de peças vidradas de produção com o laser, usando o próprio vidro de produção, a frita, o VBT com etanol, o VBT com PL960 diluído, o VBT com borato de zinco mais PL960 não diluído e VBT com PL960 não diluído. Destes 6 “vidrados” o que obteve melhores resultados foi o VBT com etanol, seguido pelo VBT com PL960 diluído. Com o VBT com etanol foi possível chegar a retoques de poros em que existe uma interface entre o VBT e o vidro quase imperceptível a olho nu, obtendo-se resultados bastante satisfatórios.

Paralelamente aos ensaios com o equipamento laser, foram realizados ensaios com o objetivo de caracterizar e perceber o comportamento do VBT, e ensaios com o objetivo de diminuir a tensão superficial do VBT quando da sua fusão. Assim, foi possível determinar, aproximadamente, o ponto de semiesfera do VBT, que se encontra a uma temperatura de 800 °C. Relativamente aos ensaios com agentes tensioativos, os melhores resultados foram com a adição de 5% de borato de zinco ao VBT.

Os ensaios, numa fase final, foram observados num microscópio ótico e num microscópio eletrônico, tendo sido possível observar com maior detalhe os ensaios e a interface entre os ensaios e o provete. Foi também possível perceber que o VBT é quimicamente diferente comparativamente ao vidro de produção através do EDS do microscópio eletrônico, que, apesar do silício ser o elemento em maior quantidade em ambos, tem uma quantidade significativamente menor no VBT. É também de salientar uma maior quantidade significativa de zircónio no VBT, mas também a presença de chumbo.

Relativamente às condições de operação do equipamento, ficou comprovado que o uso da lente de 2,5” não é favorável para a realização do retoque, uma vez que concentra o feixe e acaba por furar o retoque, podendo até furar o defeito. Assim, as condições ideais para a realização do retoque é utilizando o VBT branco com etanol, utilizando a potência de 50W, e um tempo de incidência que pode variar conforme o tipo de retoque entre 10 e 30 segundos e sem a utilização de qualquer tipo de lente, com uma distância de 2,5” do laser ao provete.

Propostas de Trabalho Futuras

É necessário continuar a desenvolver o trabalho nomeadamente o processo de reparação, uma vez que os resultados não foram aceitáveis de forma a serem utilizados no processo industrial. Assim, é necessária continuar a otimizar os valores dos parâmetros usados para que se obtenham melhores resultados. É também necessário formular e modificar o VBT de forma que ele não se aglomere, deixando zonas sem VBT, mas sim que se espalhe bem ao longo de todo o defeito. Outro objetivo será começar a testar em peças sanitárias, basicamente passando de ensaios de 2D para ensaios a 3D. E posteriormente implementar industrialmente o processo de recuperação de peças. E por último, estudar a adequação deste processo à reparação de defeitos em peças com outras cores.

## Bibliografia

- [1] V. b. ARCH, *Características Técnicas dos Materiais*.
- [2] J. A. Bogas, *Materiais Cerâmicos*, 2013.
- [3] A. Valadares, *Catálogo de Produtos*, 2018.
- [4] “Dynovo Global Solutions,” [Online]. Available: <http://dynovoglobal.com/services/ceramic-sanitaryware-industries/casting/>.
- [5] “Abadia,” 2017. [Online]. Available: <https://www.abadia.cz/en/high-pressure-casting-sanitary-ware>.
- [6] [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=HK12-S1w-YI>.
- [7] “WHITECH,” [Online]. Available: [https://www.whitech-it.com/ceramic-division/robotic-glazing/..](https://www.whitech-it.com/ceramic-division/robotic-glazing/)
- [8] “SACMI,” [Online]. Available: <https://sacmi.com/pt-pt/Ceramics/Loucas-Sanitarias/Linha-de-nucleo-inteligente/Queima/Fornos-Tuneis/Forno-tunel-TWS>.
- [9] “KAROPAK,” [Online]. Available: <https://www.karopak.net/temperature-control-isolation-bullers-rings/>.
- [10] L. Ewing, “Glaze Teach,” [Online]. Available: <http://www.matrix2000.co.nz/GlazeTeach/StudyUnitMenu.htm>.
- [11] “Digital Fire,” [Online]. Available: <https://digitalfire.com>.
- [12] “Oferta Viva,” [Online]. Available: <https://www.ofertaviva.com.br/produto/pneumatica-caneta-escultura-de-ar-moedor-kits-de-ferramentas-de-esculpir-mini-lapis-polimento-gravura-moagem-ferramentas.html>.
- [13] “DocPlayer,” [Online]. Available: <https://docplayer.com.br/amp/10610696-Aumentando-o-numero-de-aminoacidos-na-sequencia-formam-se-estruturas-complexas.html>.



## Anexos

### Anexo A

Neste anexo são apresentados todos os provetes dos ensaios no equipamento laser de dióxido de carbono e as imagens, no microscópio ótico e no microscópio eletrônico, dos ensaios dos provetes que foram selecionados para tal.

#### A.1. Ensaios de reparação com laser de dióxido de carbono

##### A.1.1. Ensaios de retoque com vidrado da produção ou frita

Nas Figuras A.1 a A.2 e Figuras A.3 a A.4 apresentam-se os resultados dos retoques efetuados com vidrado de produção e vidrado fritado (frita), respetivamente, usando diferentes valores para a potência, a velocidade, nos disparos rápidos, e tempo de incidência, nos disparos manuais. Na Figura A.1 não foi utilizada qualquer tipo de lente nos ensaios e na Figura A.3 apenas foi usada a lente de 2,5” no canto inferior esquerdo do provete. Por outro lado, a Figura A.2 e A.4 apresentam-se os provetes onde se utilizou a lente de 2,5”.

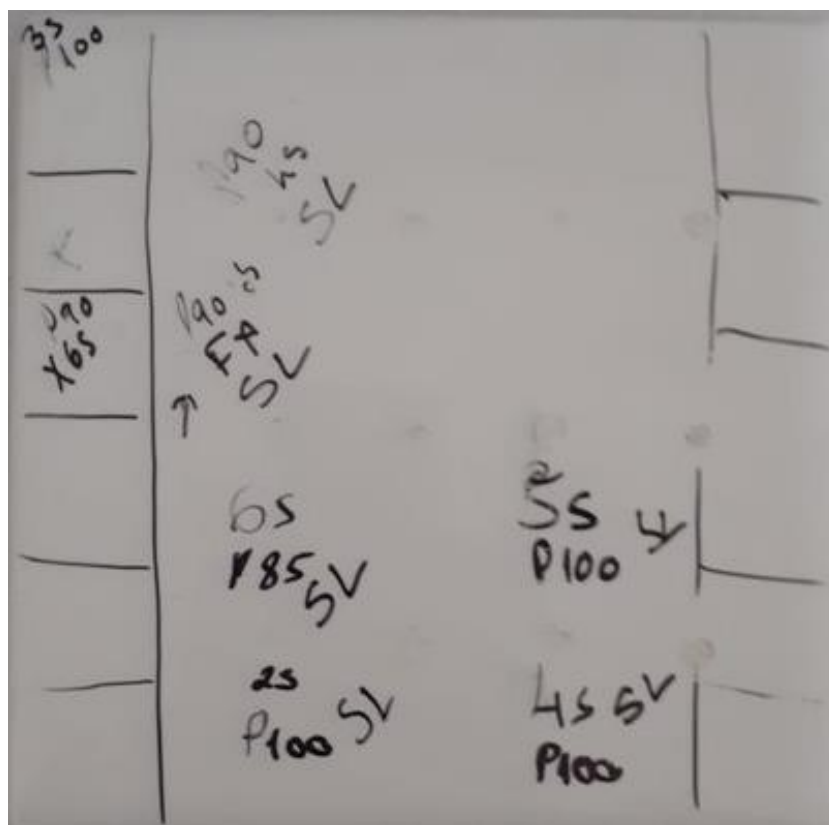


Figura A.1 - Provette A – defeitos reparados com vidrado de produção (sem lente nos ensaios)

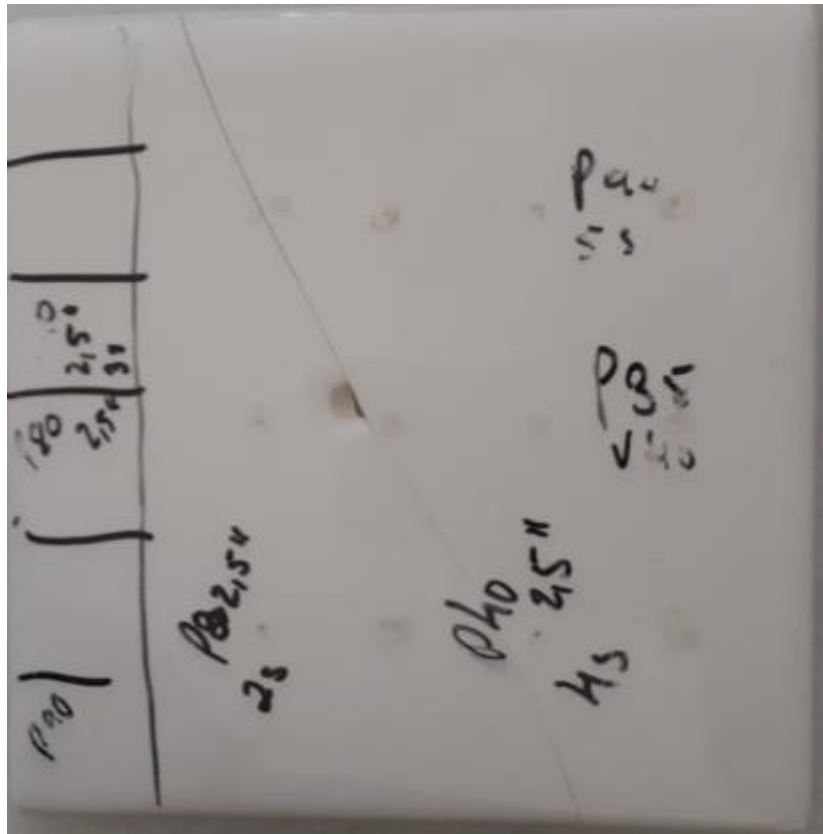


Figura A.2 - Provete B – defeitos reparados com vidro de produção (com lente de 2,5" nos ensaios)

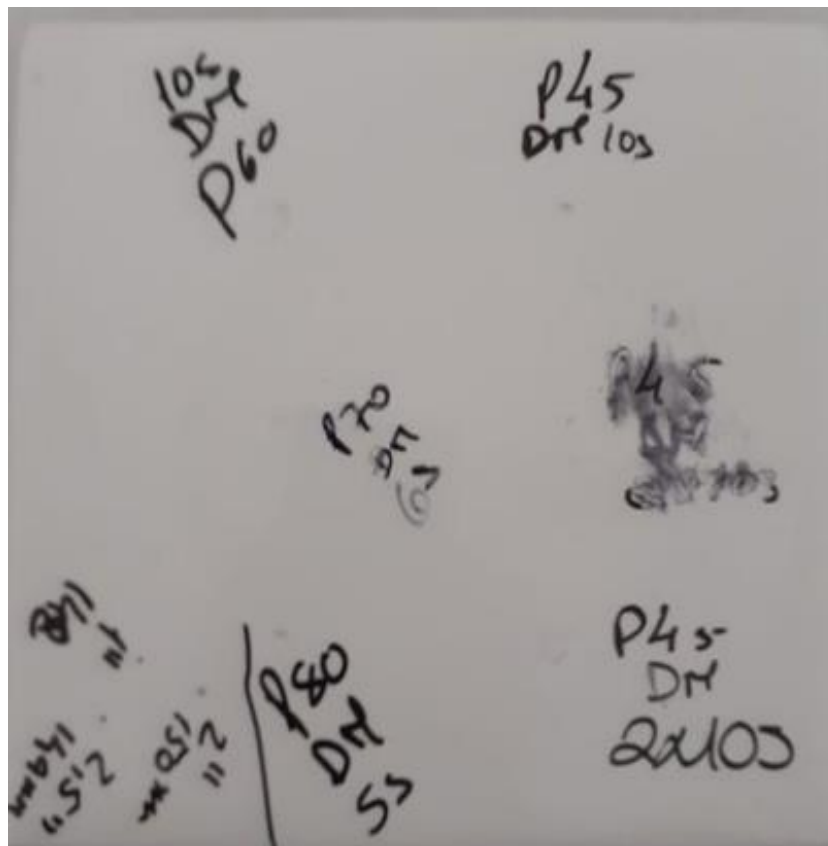
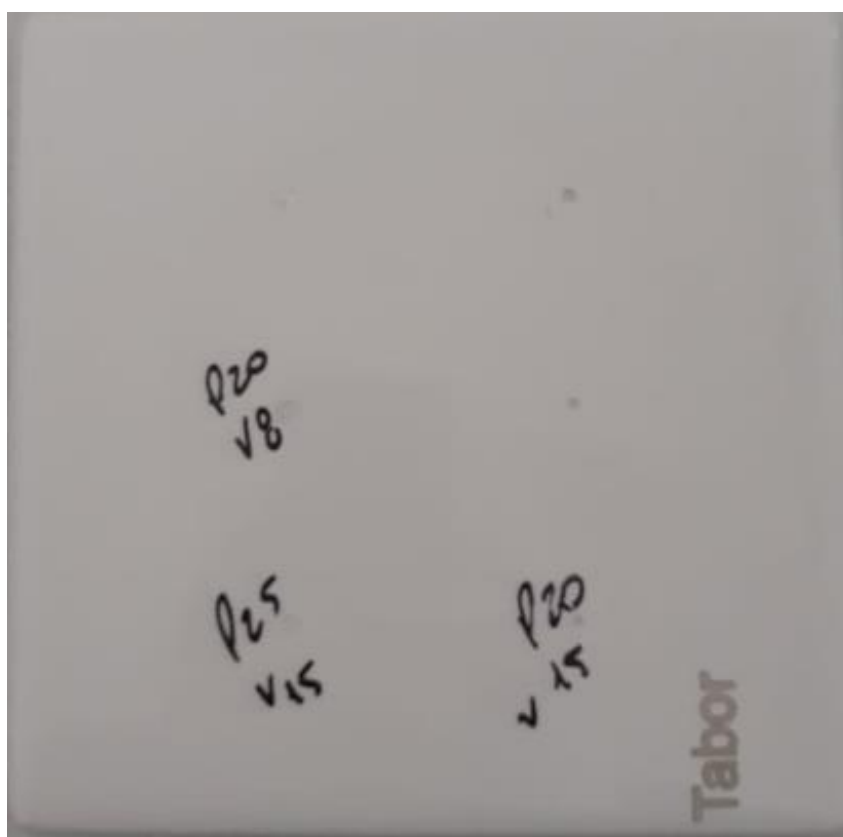


Figura A.3 - Provete C – defeitos reparados com fritada (sem lente nos ensaios)



*Figura A.4 - Provet D – defeitos reparados com frita (com lente de 2,5” nos ensaios)*

#### A.1.2. Ensaios com vidrado de baixa temperatura, VBT, cinzento

Nas Figuras A.5 a A.8 encontram-se os ensaios onde se utilizou o VBT cinzento com PL960, onde nas Figuras A.5 a A.7 foram realizadas marcações e na Figura A.8 o retoque de defeitos provocados. Nas Tabelas A.1 a A.4 encontram-se as respectivas condições de operação dos diversos ensaios realizados com o VBT cinzento, ou seja, a potência utilizada, a velocidade, a resolução da marcação e se foi, ou não, utilizado qualquer tipo de lente no ensaio.



Figura A.5 – Provetete A dos ensaios com VBT cinzento

Tabela A.1 – Condições de operação dos ensaios do Provetete A (ensaios com VBT cinzento)

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Velocidade (%V<sub>max</sub>)</b>	<b>Lente</b>	<b>Resolução (dpi)</b>
<b>1</b>	30	30	2,5"	333
<b>2</b>	30	20	2,5"	333
<b>3</b>	30	10	2,5"	333
<b>4</b>	100	90	2,5"	333
<b>5</b>	100	80	2,5"	333
<b>6</b>	100	60	2,5"	333
<b>7</b>	100	30	2,5"	333
<b>8</b>	20	30	2,5"	333
<b>9</b>	20	30	2,5"	1000
<b>10</b>	100	30	2,5"	1000
<b>11</b>	50	30	2,5"	1000
<b>12</b>	30	30	2,5"	1000
<b>13</b>	30	30	5"	1000
<b>14</b>	20	30	5"	1000
<b>15</b>	10	30	5"	1000

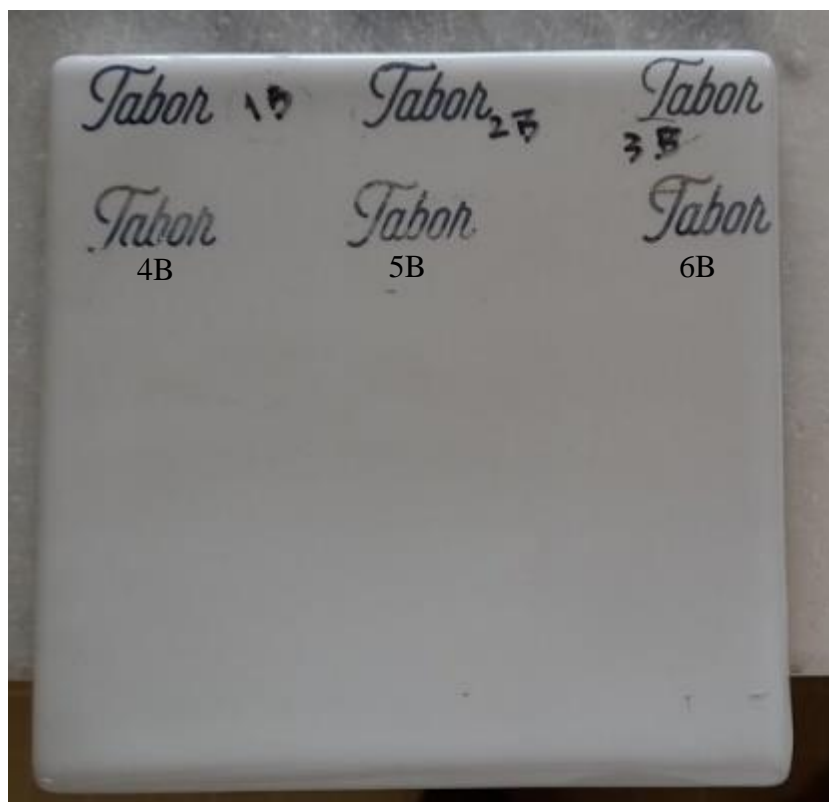


Figura A.6 – Provet B dos ensaios com VBT cinzento

Tabela A.2 – Condições de operação dos ensaios do Provet B (ensaios com VBT cinzento)

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%<math>P_{max}</math>)</b>	<b>Velocidade (%<math>V_{max}</math>)</b>	<b>Lente</b>	<b>Resolução (dpi)</b>
<b>1B</b>	25	40	5"	1000
<b>2B</b>	25	50	5"	1000
<b>3B</b>	25	60	5"	1000
<b>4B</b>	30	50	5"	1000
<b>5B</b>	25	50	5"	1000
<b>6B</b>	20	50	5"	1000

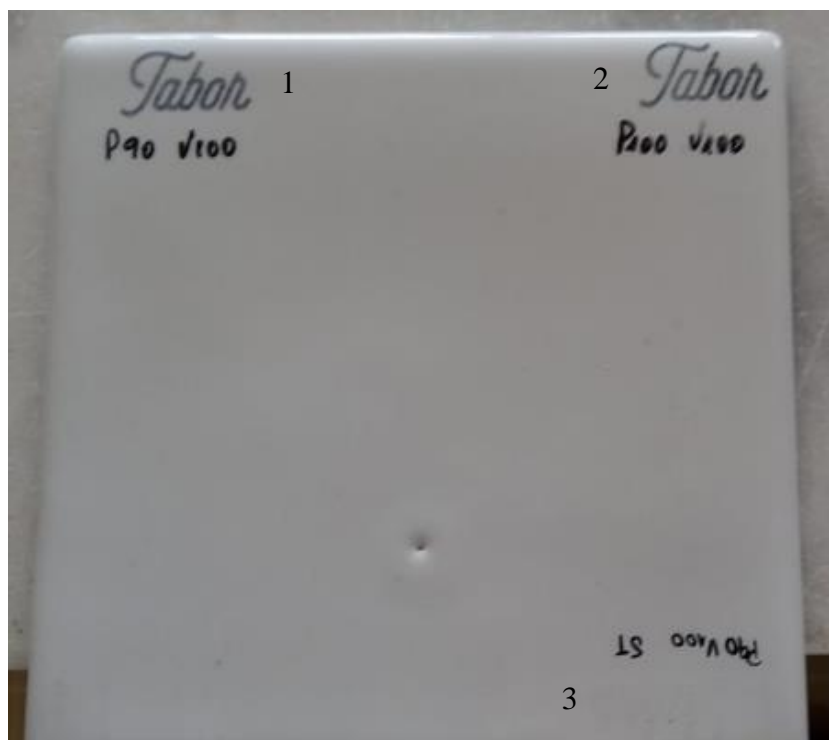


Figura A.7 – Provete C dos ensaios com VBT cinzento

Tabela A.3 – Condições de operação dos ensaios do Provete C (ensaios com VBT cinzento)

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Velocidade (%V<sub>max</sub>)</b>	<b>Lente</b>	<b>Resolução (dpi)</b>
<b>1B</b>	90	100	2,5"	333
<b>2B</b>	100	100	2,5"	333
<b>3B</b>	90	100	2,5"	333



Figura A.8 – Provete D dos ensaios com VBT cinzento

Tabela A.4 – Condições de operação dos ensaios do Provete D (ensaios com VBT cinzento)

<i>Ensaio</i>	<i>Potência</i> (% $P_{max}$ )	<i>Velocidade</i> (% $V_{max}$ )	<i>Lente</i>
<b>1</b>	20	30	2,5"
<b>2</b>	25	40	2,5"
<b>3</b>	25	50	2,5"
<b>4</b>	30	30	2,5"
<b>5</b>	30	40	2,5"
<b>6</b>	20	40	2,5"

### A.1.3. Ensaios com VBT com etanol

Nas Figuras A.9 a A.12 encontram-se os ensaios com VBT branco com etanol, sendo que as suas condições de operação são apresentadas nas Tabelas A.5 e A.6. Nestes ensaios apenas se realizaram disparos manuais, pelo qual, as condições apenas são o tempo de incidência, a potência e a utilização de lente.

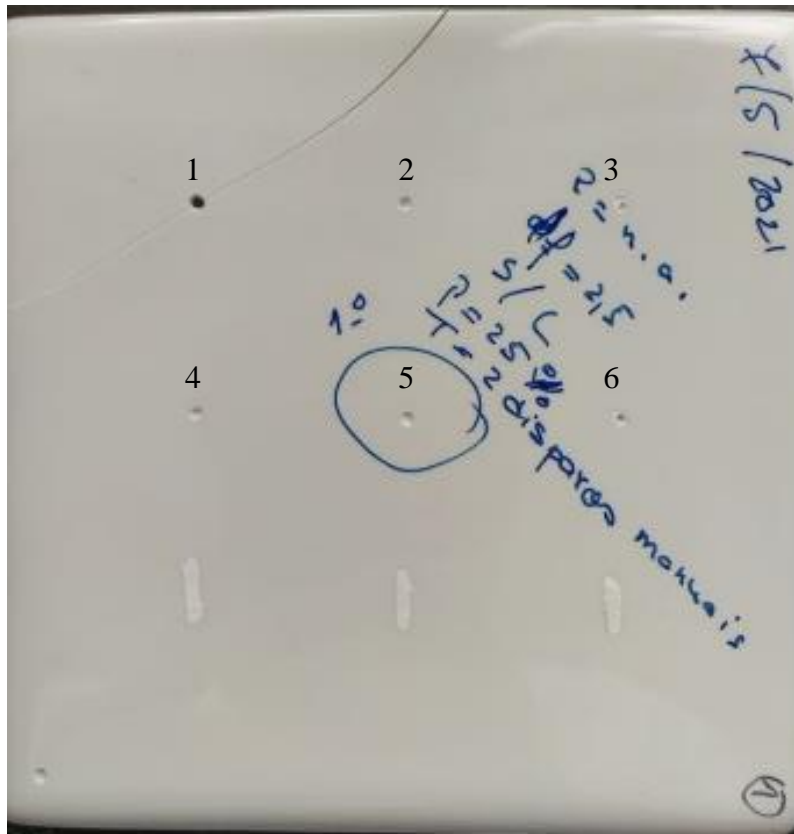


Figura A.9 – Provete A dos ensaios com VBT branco com etanol.

Tabela A.5 – Condições de operação dos ensaios do Provete A (ensaios com VBT branco com etanol).

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	60	5	2,5"
<b>2</b>	30	3	2,5"
<b>3</b>	30	5	2,5"
<b>4</b>	25	5	Sem Lente
<b>5</b>	25	20	Sem Lente
<b>6</b>	25	5	2,5"



Figura A.10 – Provet B dos ensaios com VBT branco com etanol.

Tabela A.6 – Condições de operação dos ensaios do Provet B (ensaios com VBT branco com etanol).

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	25	30	Sem Lente
<b>2</b>	35	30	Sem Lente
<b>3</b>	35	30	Sem Lente
<b>4</b>	30	20	Sem Lente
<b>5</b>	30	30	Sem Lente
<b>6</b>	35	30	Sem Lente
<b>7</b>	25	3x30	Sem Lente
<b>8</b>	25	3x30	Sem Lente
<b>9</b>	25	3x30	Sem Lente

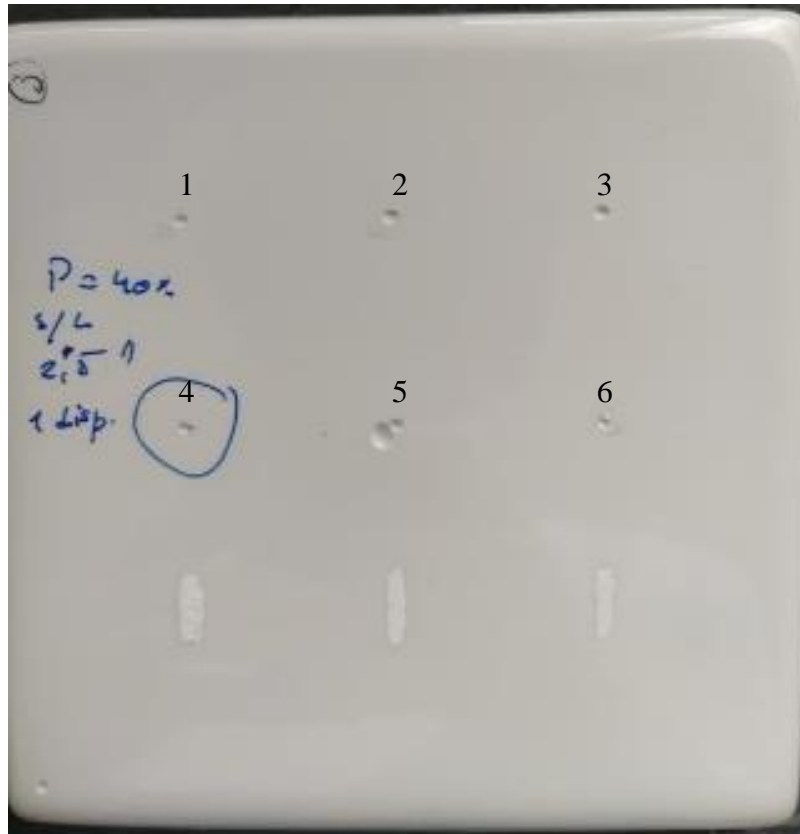


Figura A.11 – Provete C dos ensaios com VBT branco com etanol.

Tabela A.7 – Condições de operação dos ensaios do Provete C (ensaios com VBT branco com etanol).

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%<math>P_{max}</math>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	25	60	Sem Lente
<b>2</b>	20	70	Sem Lente
<b>3</b>	25	40	Sem Lente
<b>4</b>	40	10	Sem Lente
<b>5</b>	40	20	Sem Lente
<b>6</b>	40	10	Sem Lente



Figura A.12 – Provete D dos ensaios com VBT branco com etanol.

Tabela A.8 – Condições de operação dos ensaios do Provete D (ensaios com VBT branco com etanol).

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%<math>P_{max}</math>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	25	3	2,5"
<b>2</b>	15	10	2,5"
<b>3</b>	5	10	2,5"
<b>4</b>	5	10	2,5"
<b>5</b>	5	20	2,5"
<b>6</b>	10	15	2,5"

#### A.1.4. Ensaios com VBT humedecido com PL960 diluído a 25%

Nas Figuras A.13 e A.14 são mostrados os provetes onde se utilizou o VBT branco com PL960 diluído a 25% e nas Tabelas A.9 e A.10 as respectivas condições de operação dos ensaios.

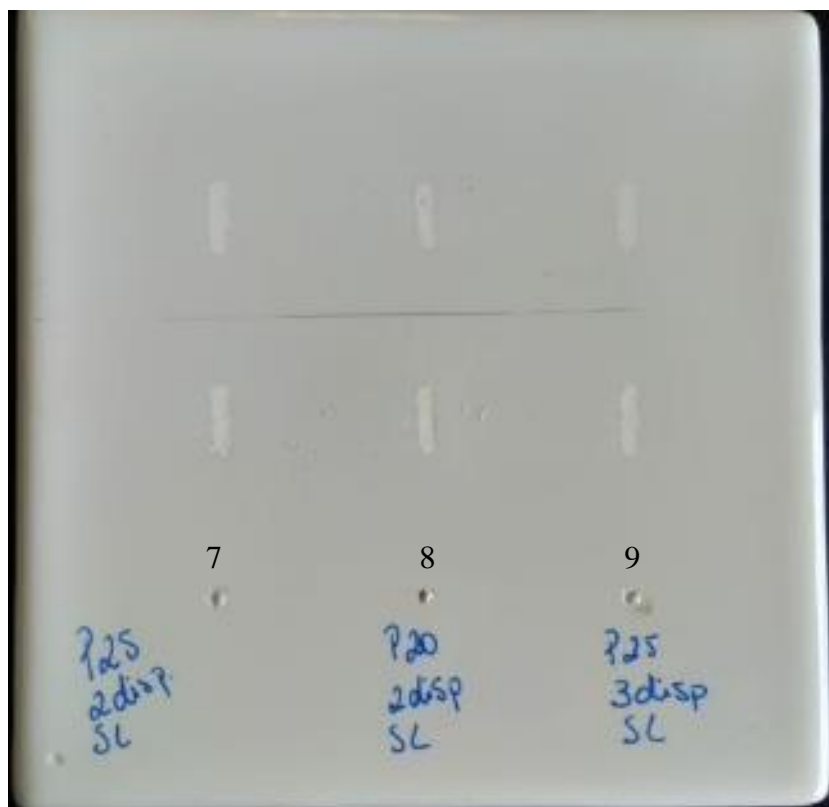


Figura A.13 – Provet A dos ensaios com VBT branco com PL969 diluído a 25%.

Tabela A.9 – Condições de operação dos ensaios do Provet A (ensaios com VBT branco com PL960 diluído a 25%).

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s)</b>	<b>Lente</b>
7	25	30	Sem Lente
8	20	20	Sem Lente
9	25	20	Sem Lente



Figura A.14 – Provet B dos ensaios com VBT branco com PL969 diluído a 25%.

Tabela A.10 – Condições de operação dos ensaios do Provet B (ensaios com VBT branco com PL960 diluído a 25%).

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s) ou Velocidade (%V<sub>max</sub>)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	20	V30	Sem Lente
<b>7</b>	25	T20	Sem Lente
<b>8</b>	25	T20	Sem Lente
<b>9</b>	25	T20	Sem Lente

#### A.1.5. Ensaios com VBT com borato de zinco humedecido com PL960 (não diluído)

Nas Figuras A.15 a A.18 apresentam-se os provetes dos ensaios com VBT branco com borato de zinco e humedecido com PL960 não diluído e nas Tabelas A.11 a A.14 estão as respectivas condições de operação de cada ensaio. Como estes ensaios foram realizados essencialmente em defeitos do tipo fissuras, foram realizados quer disparos manuais, quer disparos rápidos. Assim as condições de operação passam pela potência utilizada, se o ensaio foi realizado com ou sem lente e qual o tempo de incidência, para os disparos manuais, ou a velocidade utilizada, para os disparos rápidos.

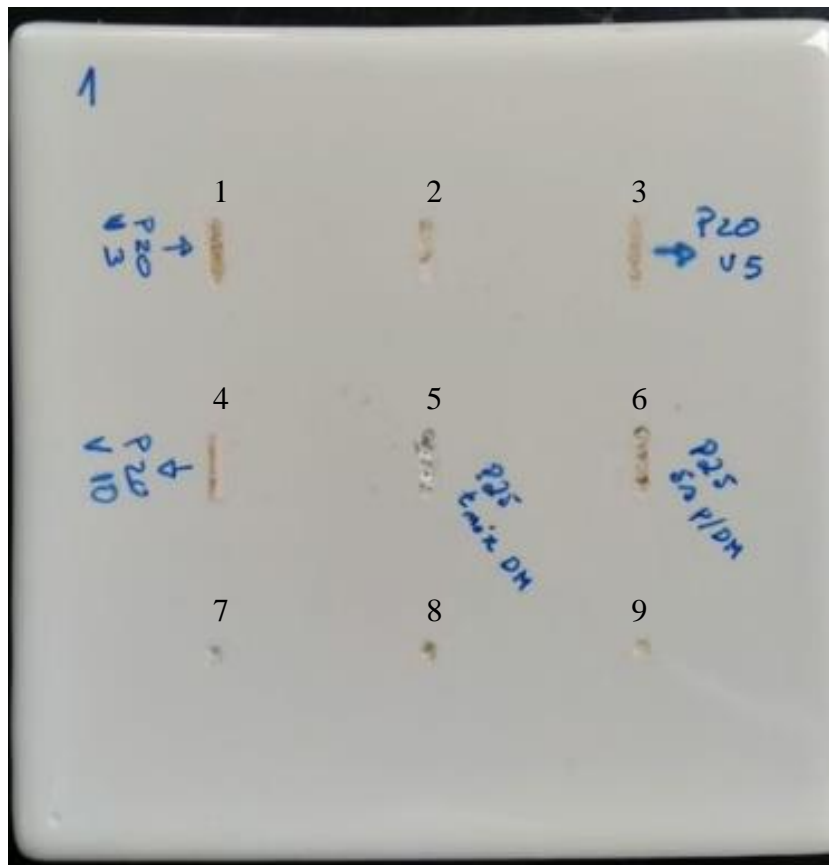


Figura A.15 – Provetes A dos ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído.

Tabela A.11 – Condições de operação dos ensaios do Provete A (ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído).

<i>Ensaio</i>	<i>Potencia (%P<sub>max</sub>)</i>	<i>Tempo de Incidência (s) ou Velocidade (%V<sub>max</sub>)</i>	<i>Lente</i>
<b>1</b>	20	V3	Sem Lente
<b>2</b>	20	V3	Sem Lente
<b>3</b>	20	V5	Sem Lente
<b>4</b>	20	V10	Sem Lente
<b>5</b>	25	3xT10	Sem Lente
<b>6</b>	25	3xT5	Sem Lente
<b>7</b>	25	T10	Sem Lente
<b>8</b>	15	T10	Sem Lente
<b>9</b>	10	T10	Sem Lente

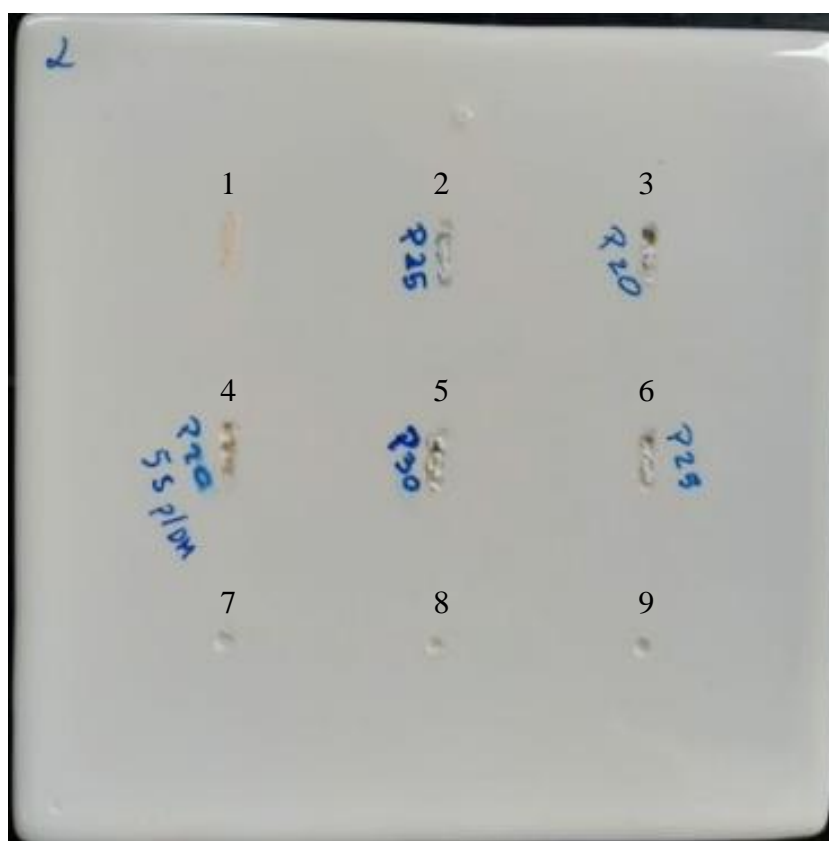


Figura A.16 – Provete B dos ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído.

Tabela A.12 – Condições de operação dos ensaios do Provete B (ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído).

<b>Ensaio</b>	<b>Potencia (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s) ou Velocidade (%V<sub>max</sub>)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	20	V3	Sem Lente
<b>2</b>	25	3xT10	Sem Lente
<b>3</b>	20	3xT10	Sem Lente
<b>4</b>	20	3xT5	Sem Lente
<b>5</b>	30	3xT10	Sem Lente
<b>6</b>	25	3xT10	Sem Lente
<b>7</b>	25	T10	Sem Lente
<b>8</b>	25	T10	Sem Lente
<b>9</b>	25	T10	Sem Lente



Figura A.17 – Provete C dos ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído.

Tabela A.13 – Condições de operação dos ensaios do Provete C (ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído).

<b>Ensaio</b>	<b>Potencia (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s) ou Velocidade (%Vmax)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	25	3xT20	Sem Lente
<b>2</b>	25	V5	Sem Lente
<b>3</b>	10	3xT10	Sem Lente
<b>4</b>	15	3xT5	Sem Lente
<b>5</b>	40	3xT10	Sem Lente



Figura A.18 – Provete D dos ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído.

Tabela A.14 – Condições de operação dos ensaios do Provete D (ensaios com VBT branco com borato de zinco com PL969 não diluído).

<i>Ensaio</i>	<i>Potencia (%P<sub>max</sub>)</i>	<i>Tempo de Incidência (s) ou Velocidade (%V<sub>max</sub>)</i>	<i>Lente</i>
<b>1</b>	25	3xT10	Sem Lente
<b>2</b>	25	3xT10	Sem Lente
<b>3</b>	20	V10	Sem Lente
<b>4</b>	30	V5	Sem Lente
<b>5</b>	40	V5	Sem Lente
<b>6</b>	50	V20	Sem Lente
<b>7</b>	25	V5	Sem Lente
<b>8</b>	25	3xT10	Sem Lente
<b>9</b>	20	3xT10	Sem Lente

#### A.1.6. Ensaio Finais de VBT

Nas Figuras A.19 e A.20 encontram-se os resultados dos ensaios finais com VBT, sendo que, nas Tabelas A.15 e A.16 encontram-se, respetivamente, as condições de operação dos ensaios. Estes ensaios foram os últimos realizados e tiveram como objetivo fazer uma última análise a ensaios do VBT branco, mas com diferentes formas de o humedecer. No Provete A foram realizados os ensaios dos retoques com VBT branco humedecido com PL960 diluído a 25%, apresentado na Figura A.19, já no Provete B os ensaios foram retocados com VBT branco humedecido com etanol, apresentado na Figura A.20. Nestes ensaios é de salientar que foram realizados quer disparos manuais, quer disparos rápidos, uma vez que os defeitos retocados foram todos do tipo fissuras. Desta forma, e tal como observado previamente, as condições de operação passam pela potência utilizada, se o ensaio foi realizado com ou sem lente e qual o tempo de incidência, para os disparos manuais, ou a velocidade utilizada, para os disparos rápidos.



Figura A.19 – Provete A dos ensaios finais de VBT branco (com PL960 diluído a 25%).

Tabela A.15 – Condições de operação dos ensaios do Provete A (ensaios finais de VBT branco (com PL969 diluído a 25%).

<b>Ensaio</b>	<b>Potencia (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Velocidade (%V<sub>max</sub>)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	25	10	Sem Lente
<b>2</b>	25	5	Sem Lente
<b>3</b>	30	5	Sem Lente
<b>4</b>	30	3	Sem Lente
<b>5</b>	30	1	Sem Lente
<b>6</b>	25	2	Sem Lente
<b>7</b>	27	3	Sem Lente
<b>8</b>	27	3	Sem Lente
<b>9</b>	27	2	Sem Lente



Figura A.20 – Provetes B dos ensaios finais de VBT branco (com etanol)

Tabela A.16 – Condições de operação dos ensaios do Provetes A (ensaios finais de VBT branco (com etanol)).

<b>Ensaio</b>	<b>Potência (%P<sub>max</sub>)</b>	<b>Tempo de Incidência (s) ou Velocidade (%V<sub>max</sub>)</b>	<b>Lente</b>
<b>1</b>	28	V3	Sem Lente
<b>2</b>	27	V2	Sem Lente
<b>3</b>	25	3xT10	Sem Lente
<b>4</b>	28	V3	Sem Lente
<b>5</b>	30	V3	Sem Lente
<b>6</b>	20	Tx10	Sem Lente
<b>7</b>	28	V3	Sem Lente
<b>8</b>	35	V3	Sem Lente
<b>9</b>	15	Tx10	Sem Lente

## A.2 Observação dos Ensaio no microscópio Ótico

Com o objetivo de se ter uma melhor percepção dos ensaios realizados, foram observados alguns ensaios com o auxílio de um microscópio ótico, conseguindo ser possível observar a interface do retoque e as diferenças entre o retoque e o vidro original de cada provete.

### A.2.1. Ensaio com Vidrado de produção ou Vidrado fritado

Nas Tabelas A.17 e A.18 são apresentadas as observações realizadas com o auxílio do microscópio ótico nos ensaios onde se utilizou vidro de produção ou vidro fritado, sendo que foram observados o ensaio 8 do Provete B, na Tabela A.17, e o ensaio 1 do Provete C, na Tabela A.18, ambos com uma ampliação quer de 2x quer de 4x.

*Tabela A.17 – Observação do Ensaio 8 do Provete B dos ensaios com vidro de produção ou vidro fritado no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.*

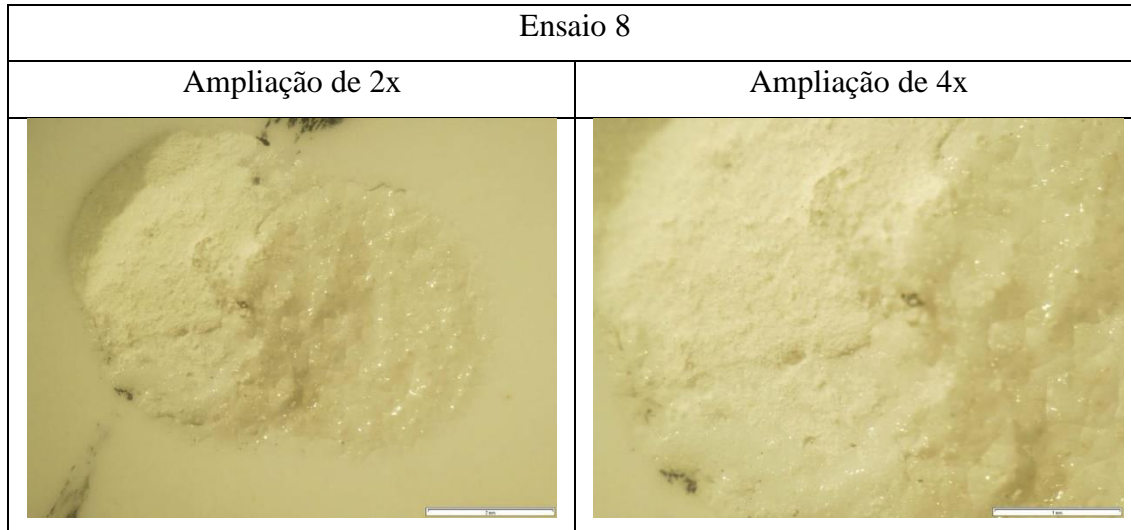

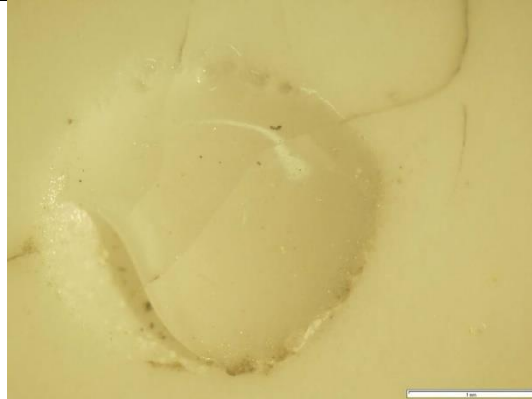


Tabela A.18 – Observação do Ensaio 1 do Provete C dos ensaios com vidro ou vidro fritado no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.

Ensaio 1	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	

#### A.2.2. Ensaios com VBT cinzento

Nas Tabelas A.19 e A.20 são apresentadas as observações realizadas com o auxílio do microscópio ótico nos ensaios onde se utilizou VBT cinzento, sendo que foram observados os ensaios 13 e 14 do Provete A, na Tabela A.19, e os ensaios 1 e 2 do Provete C, na Tabela A.20, com uma ampliação quer de 2x quer de 4x.

Tabela A.19 – Observação dos Ensaios 13 e 14 do Provete A dos ensaios com VBT cinzento no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.


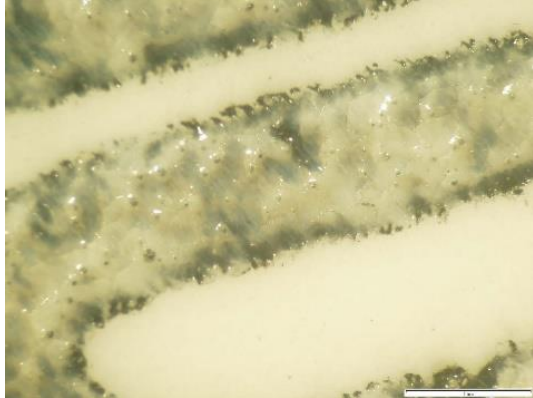

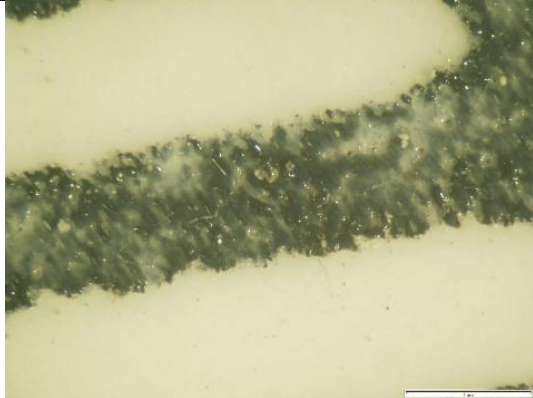
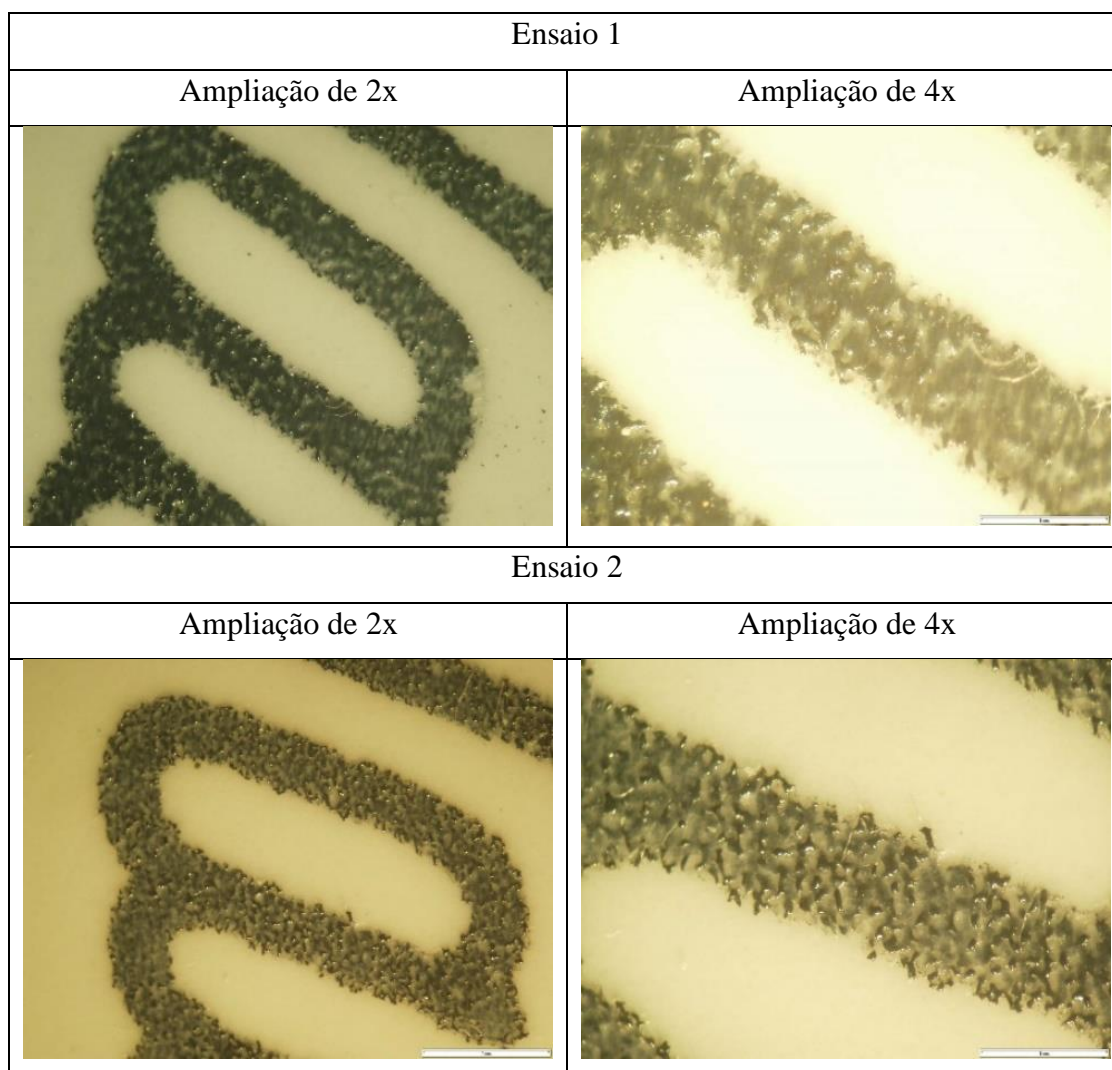
Ensaio 13	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 14	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	

Tabela A.20 – Observação dos Ensaios 1 e 2 do Provete B dos ensaios com VBT cinzento no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.



### A.2.3. Ensaios com VBT branco com etanol

Nas Tabelas A.21 a A.24 apresentam-se as observações realizadas com o auxílio do microscópio ótico nos ensaios onde se utilizou VBT branco humedecido com etanol, sendo que foram observados os ensaios 5 e 6 do Provete A, na Tabela A.21, os ensaios 1, 2, 3, 4, 5 e 6 do Provete B, nas Tabelas A.22 e A.23, e o ensaio 4 do Provete C, na Tabela A.24, todos com uma ampliação quer de 2x quer de 4x.

Tabela A.21 – Observação dos Ensaio 5 e 6 do Provete A dos ensaios com VBT branco com etanol no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.





Ensaio 5	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 6	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	

Tabela A.22 – Observação dos Ensaio 1, 2 e 3 do Provete B dos ensaios com VBT branco com etanol no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.







Ensaio 1	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 2	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 3	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	

Tabela A.23 – Observação dos Ensaio 4, 5 e 6 do Provete B dos ensaios com VBT branco com etanol no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.






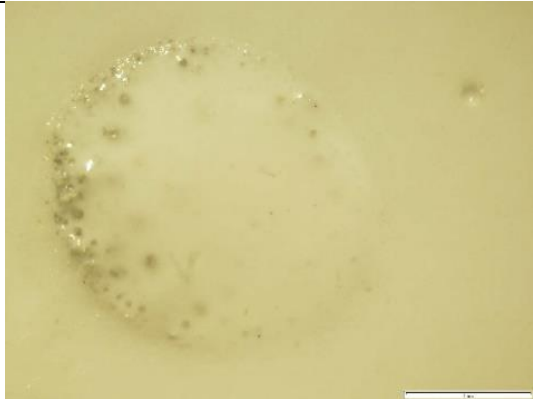
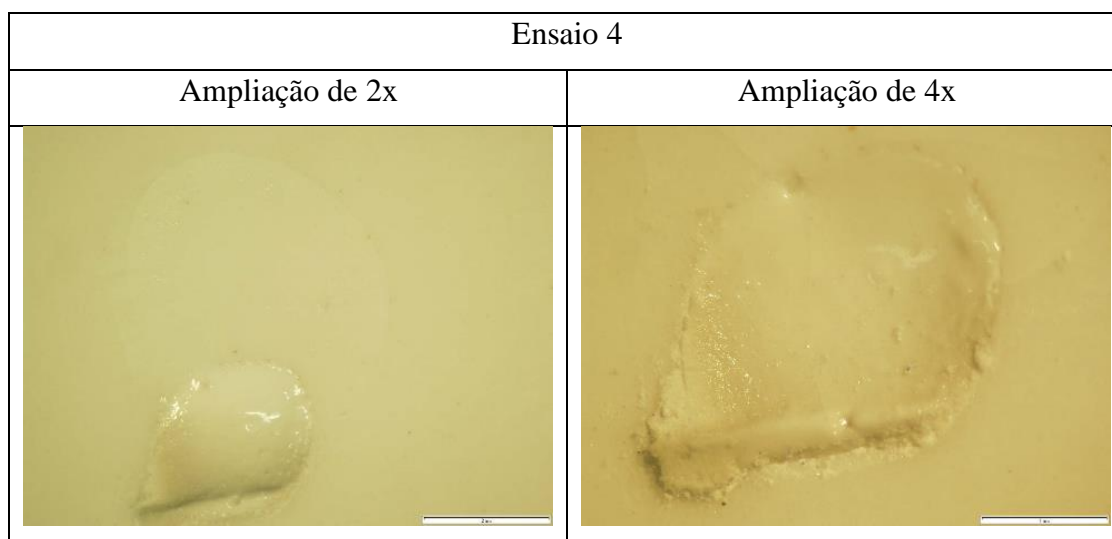
Ensaio 4	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 5	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 6	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	

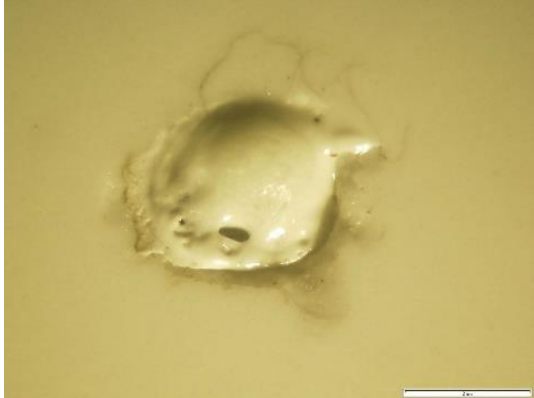
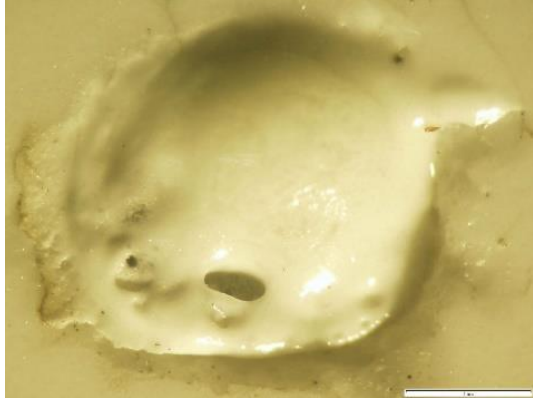



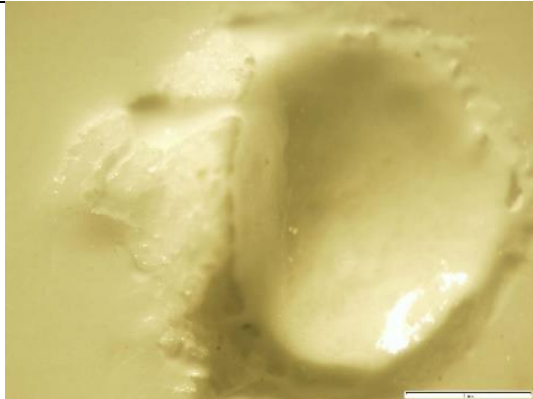
Tabela A.24 – Observação do Ensaio 4 do Provete C dos ensaios com VBT branco com etanol no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.



#### A.2.4. Ensaios com VBT humedecido com PL960 diluído

Na Tabela A.25 apresentam-se as observações realizadas com o auxílio do microscópio ótico nos ensaios onde se utilizou VBT branco humedecido com PL960 diluído a 25%, sendo que foram observados os ensaios 7, 8 e 9 do Provete A, na Tabela A.25, com uma ampliação quer de 2x quer de 4x.

Tabela A.25 – Observação dos Ensaios 7, 8 e 9 do Provete A dos ensaios com VBT branco com PL960 diluído a 25% no microscópio ótico com ampliação de 2x e 4x.

Ensaio 7	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 8	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	
Ensaio 9	
Ampliação de 2x	Ampliação de 4x
	

#### A.2.5. Ensaios com VBT com borato de zinco humedecido com PL960 não diluído

Na Tabela A.26 e A.27 apresentam-se as observações realizadas com o auxílio do microscópio ótico nos ensaios onde se utilizou VBT branco com borato de zinco humedecido com PL960 não diluído, sendo que foram observados os ensaios 5 e 6 do Provete A, na Tabela A.26, e os ensaios 2, 4 e 6 do Provete B, na Tabela A.27, todos com uma ampliação de 2x, para ser perceptível o defeito na sua totalidade sem ficar omitida nenhuma parte, uma vez que são defeitos do tipo fissura.

*Tabela A.26 – Observação dos Ensaios 5 e 6 do Provete A dos ensaios com VBT branco com borato de zinco humedecido com PL960 não diluído no microscópio ótico com ampliação de 2x.*



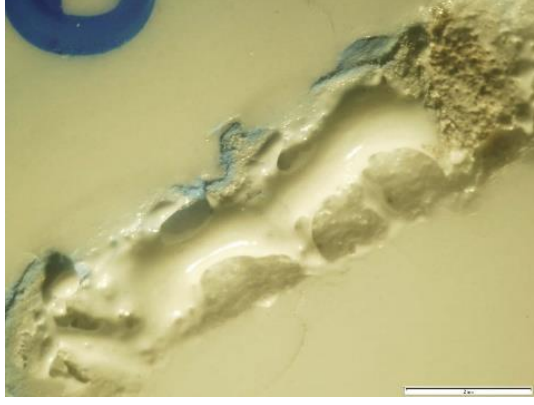
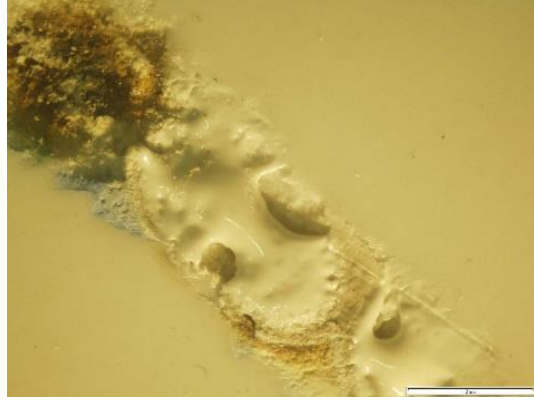

Ensaio 5	Ensaio 6
Ampliação de 2x	Ampliação de 2x
	



Tabela A.27 – Observação dos Ensaios 2, 4 e 6 do Provete B dos ensaios com VBT branco com borato de zinco humedecido com PL960 não diluído no microscópio ótico com ampliação de 2x.

Ensaio 2	Ensaio 4
Ampliação de 2x	Ampliação de 2x
	
Ensaio 6	
Ampliação de 2x	
	

#### A.2.6. Ensaios Finais de VBT

Na Tabela A.28 apresentam-se as observações realizadas com o auxílio do microscópio ótico dos ensaios finais de VBT, sendo que foram observados os ensaios 6 e 9 do Provete B, na Tabela A.28, ambos com uma ampliação de 2x, para ser perceptível o defeito na sua totalidade sem ficar omitida nenhuma parte, uma vez que são defeitos do tipo fissura. É de referir que neste Provete B dos ensaios finais com VBT foi utilizado o etanol para humedecer o VBT.

*Tabela A.28 – Observação dos Ensaios 6 e 9 do Provete B dos ensaios finais com VBT branco no microscópio ótico com ampliação de 2x.*

<b>Ensaio 6</b>	
<b>Ampliação de 2x</b>	
	
<b>Ensaio 9</b>	
<b>Ampliação de 2x</b>	
	

### A.3 Observação dos ensaios no Microscópio Eletrónico

Apesar de já terem sido visualizados alguns ensaios no microscópio ótico, é importante ter uma melhor perceção da estrutura dos ensaios com VBT e do próprio VBT em cada ensaio, assim foram observados os ensaios, em se obteve melhores resultados, no microscópio eletrónico, sendo que foram observados quer através de Imagem Eletrões Retrodifundidos (IER) quer através de Imagem Topográfica (IT) sendo possível obter observações distintas.

#### A.3.1. Ensaios de VBT humedecido com etanol

Nas Tabelas A.29 a A.31 apresentam-se as observações realizadas com o auxílio do microscópio eletrónico dos ensaios com VBT branco humedecido com etanol. Foram selecionados do Provete B os ensaios 1, 3 e 7. Para o ensaio 1 foram feitas observações com ampliação de 75x, 200x, 250x e 500x. Para o ensaio 3 foram feitas observações com ampliação de 75x, 250x, 500x e 20 000x. Já para o ensaio 7 foram feitas observações com ampliação de 50x, 70x, 250x e 2500x. A maioria das observações foram realizadas através de Imagem Topográfica e apenas 2 observações foram com Imagem Eletrões Retrodifundidos, no ensaio 1 com ampliação de 75x e no ensaio 7 com ampliação de 50x.

Tabela A.29 – Observação do Ensaio 1 do Provete B dos ensaios com VBT branco com etanol no microscópio eletrônico.

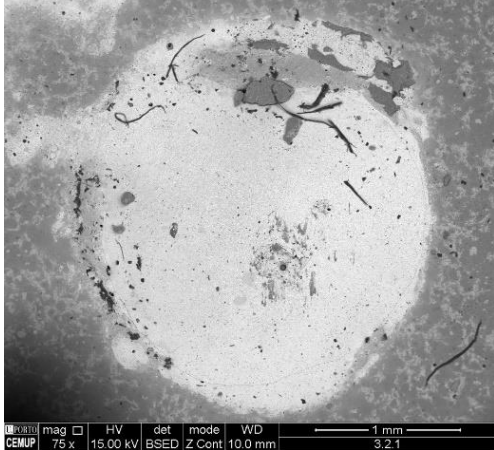
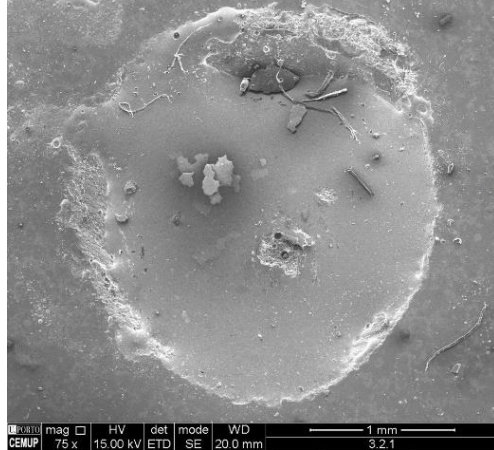
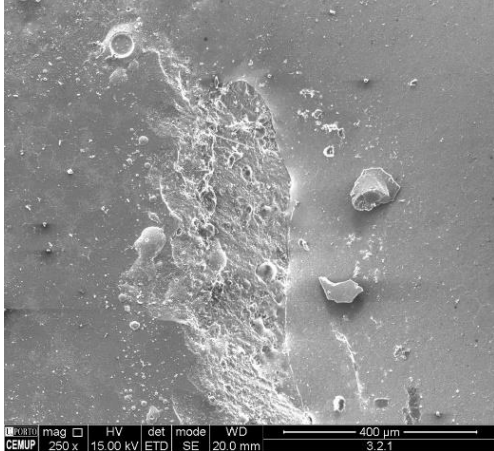
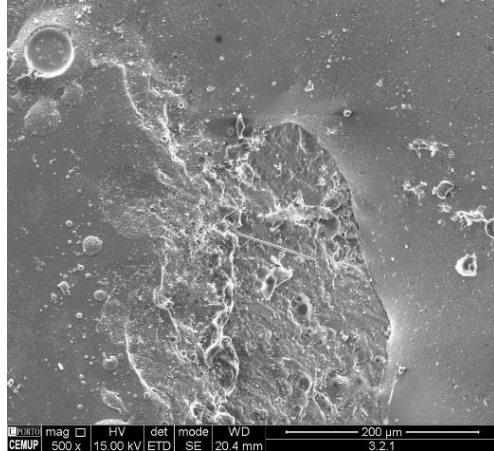
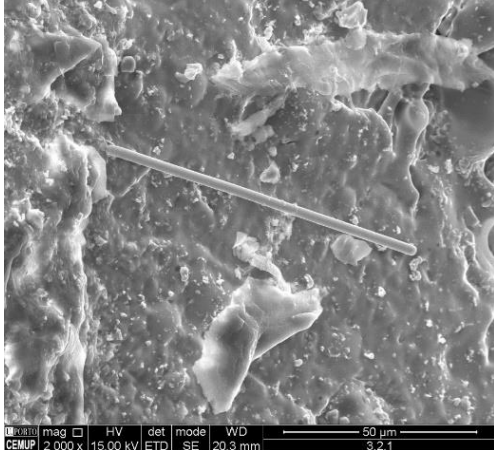
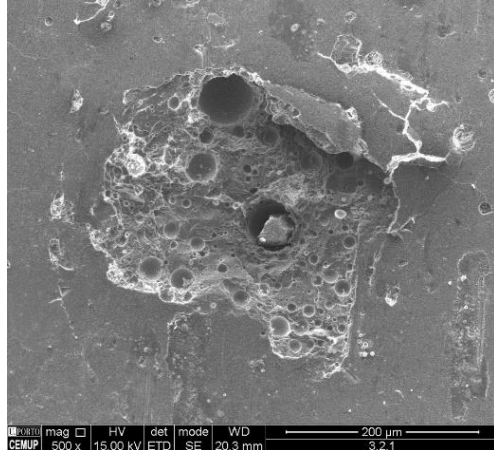
Ensaio 1	
Ampliação de 75x (IER)	Ampliação de 75x (IT)
	
Ampliação de 250x (IT)	Ampliação de 500x (IT)
	
Ampliação de 2000x (IT)	Ampliação de 500x (IT)
	

Tabela A.30 – Observação do Ensaio 3 do Provete B dos ensaios com VBT branco com etanol no microscópio eletrônico.

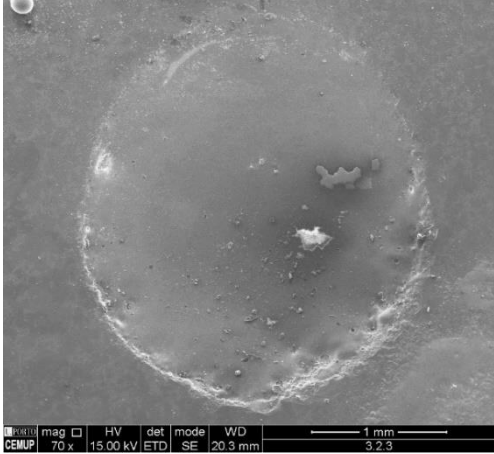
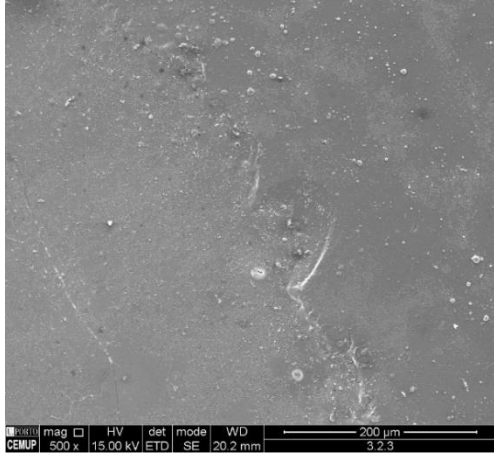
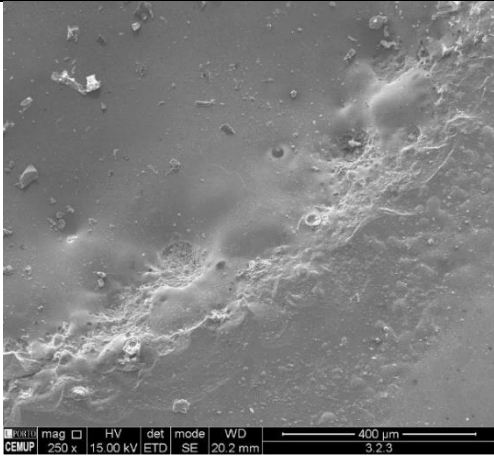
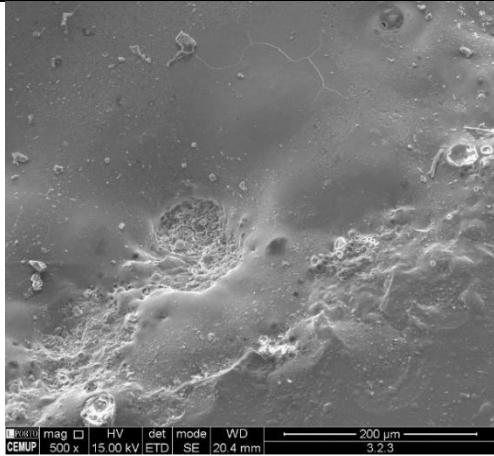
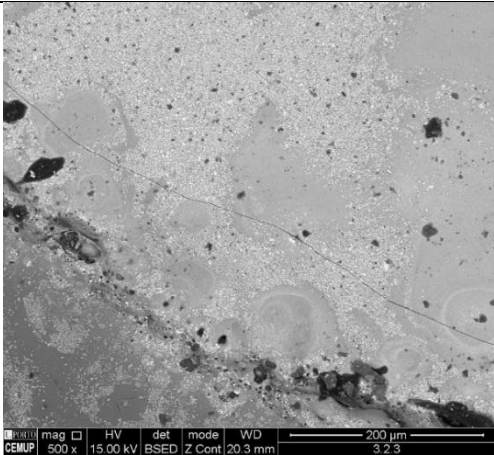
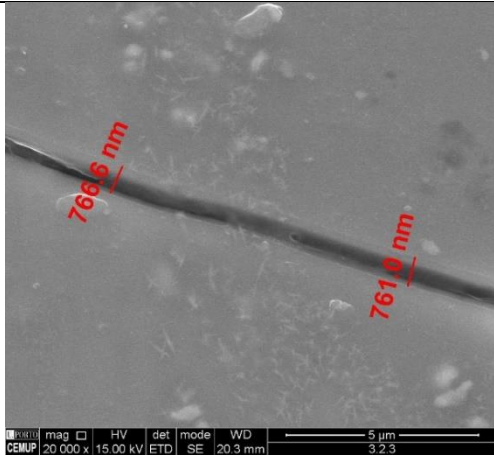
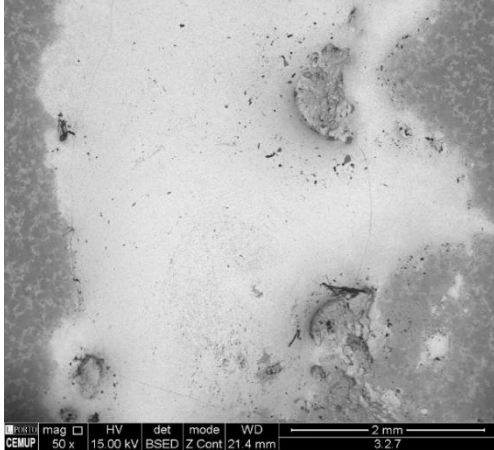
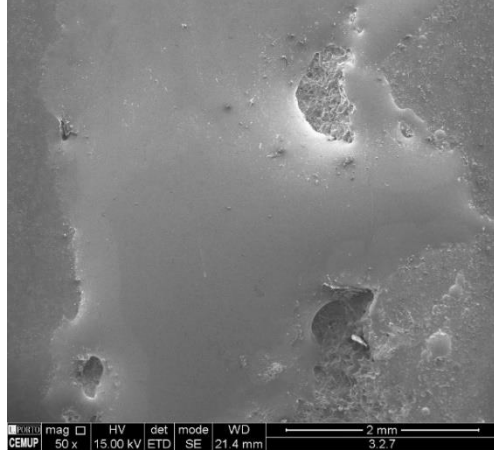
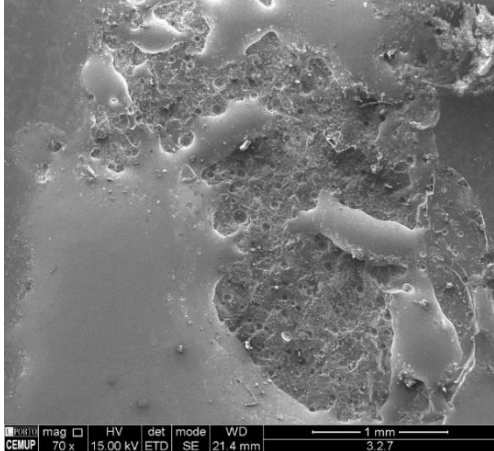
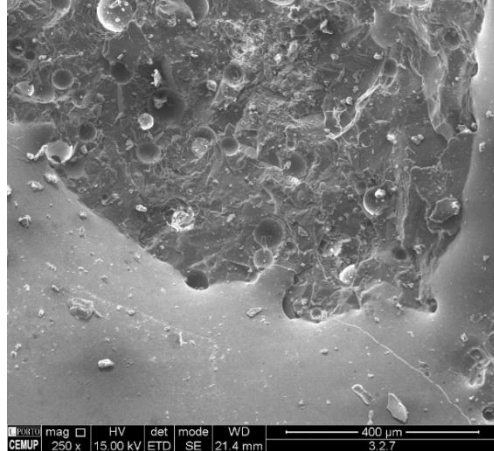
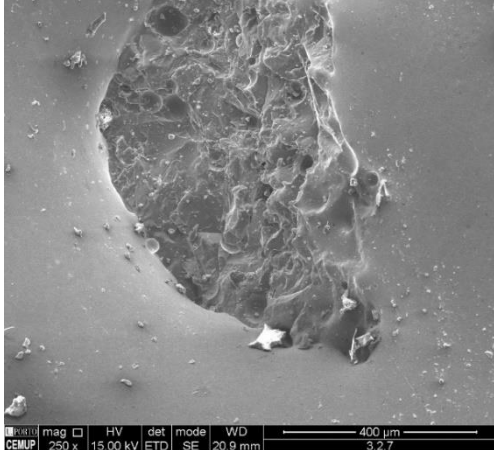
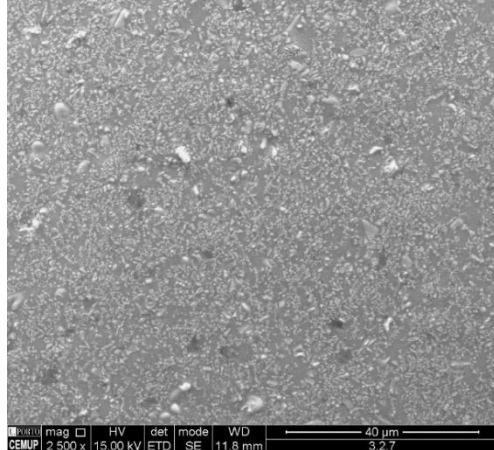
Ensaio 3	
Ampliação de 75x (IT)	Ampliação de 500x (IT)
	
Ampliação de 250x (IT)	Ampliação de 500x (IT)
	
Ampliação de 500x (IT)	Ampliação de 20 000x (IT)
	

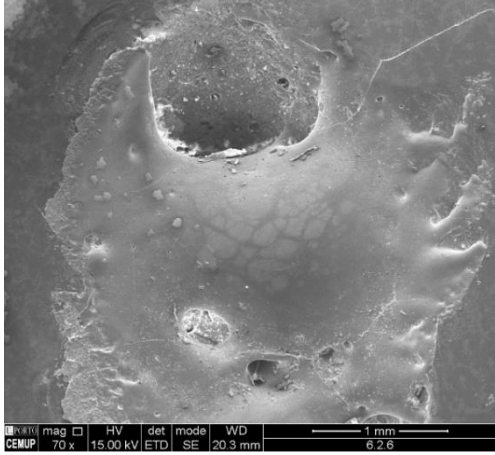
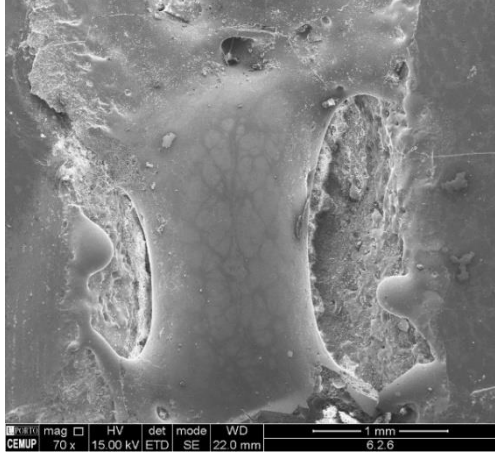
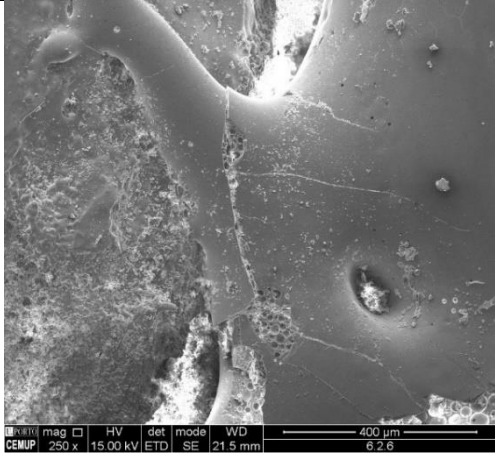
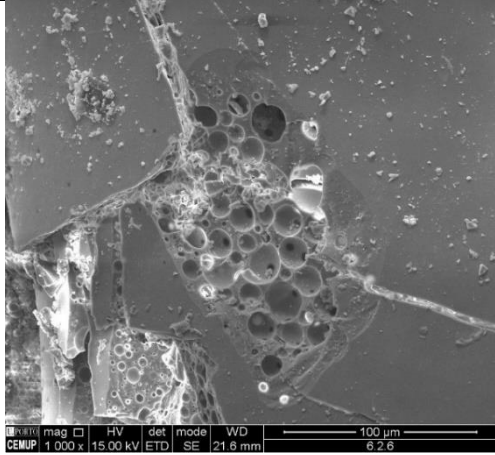
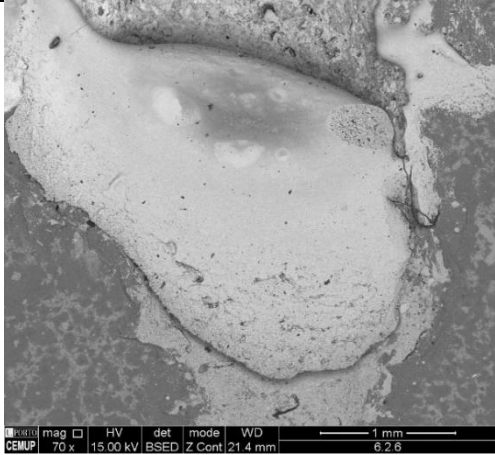
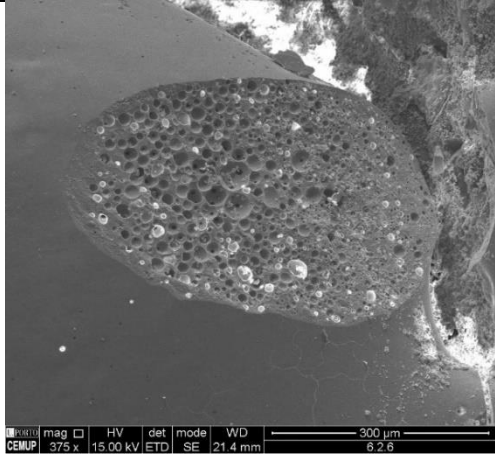
Tabela A.31 – Observação do Ensaio 7 do Provete B dos ensaios com VBT branco com etanol no microscópio eletrônico.

Ensaio 7	
Ampliação de 50x (IER)	Ampliação de 50x (IT)
	
Ampliação de 70x (IT)	Ampliação de 250x (IT)
	
Ampliação de 250x (IT)	Ampliação de 2500x (IT)
	

### A.3.2. Ensaios Finais com VBT

Nas Tabelas A.32 apresentam-se as observações realizadas com o auxílio do microscópio eletrônico dos ensaios finais com VBT branco, neste caso, humedecido com etanol. Foi selecionado o ensaio 6 do Provete B. Para este ensaio foram feitas observações com ampliação de 70x, 250x, 375x e 1000x. Neste ensaio, tal como anteriormente, a maioria das observações foram realizadas através de Imagem Topográfica e apenas uma observação foi com Imagem Eletrões Retrodifundidos, com ampliação de 70x. É de salientar que este ensaio é do tipo fissura e por isso não é possível observar todo o ensaio na sua totalidade.

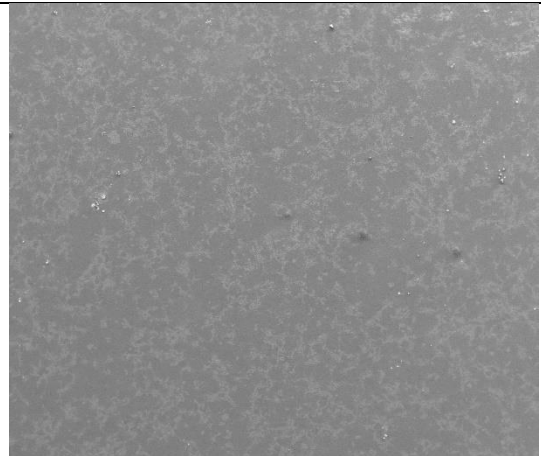
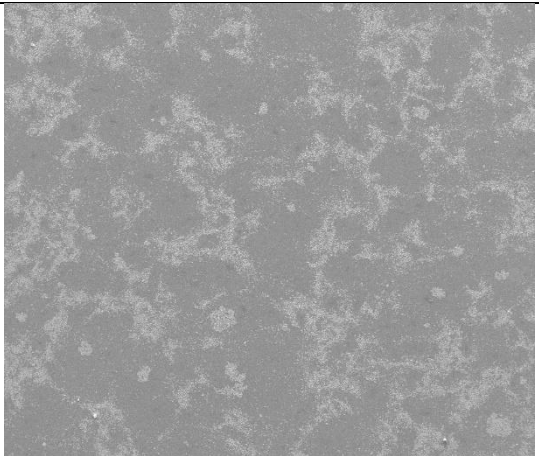
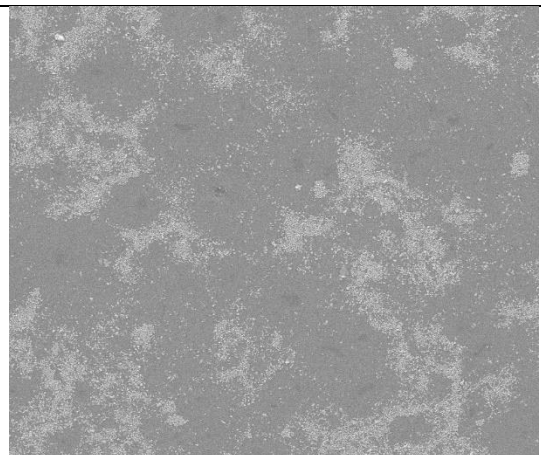
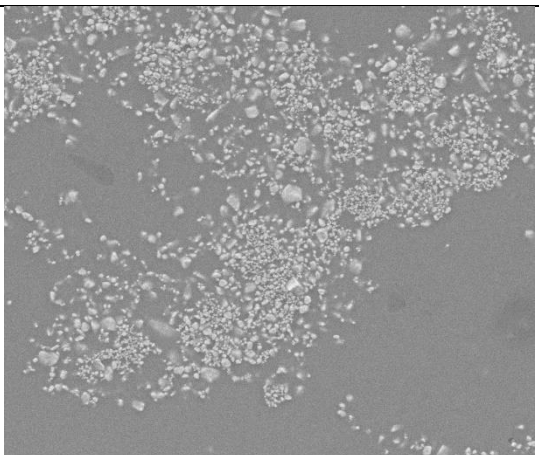
Tabela A.32 – Observação do Ensaio 6 do Provete B dos ensaios finais do VBT branco no microscópio eletrônico.

Ensaio 6	
Ampliação de 70x (IT)	Ampliação de 70x (IT)
	
Ampliação de 250x (IT)	Ampliação de 1000x (IT)
	
Ampliação de 70x (IER)	Ampliação de 375x (IT)
	

### A.3.3. Observações do vidro dos Provetes

Para além das observações realizadas aos respetivos ensaios, referidos anteriormente, foram também realizadas observações do vidro dos provetes com o microscópio eletrónico. Nestas observações a ampliação usada foi de 70x, 100x, 500x e 2500x. As observações são Imagens Topográficas na sua totalidade e estão na Tabela A.33

Tabela A.33 – Observação do vidro original dos provetes dos ensaios no microscópio eletrónico.

Ampliação de 70x (IT)	Ampliação de 100x (IT)
 <p data-bbox="240 1205 782 1249">1 mm Standard</p>	 <p data-bbox="813 1205 1353 1249">400 µm Standard</p>
Ampliação de 500x (IT)	Ampliação de 2500x (IT)
 <p data-bbox="240 1765 782 1809">200 µm Standard</p>	 <p data-bbox="813 1765 1353 1809">40 µm Standard</p>

Anexo B – Rótulo da embalagem do vidroado de baixa temperatura, VBT.

Na Figura B.1 apresenta-se o rótulo do vidroado de baixa temperatura branco onde se encontra a designação do produto, figuras de risco, presença de alguns elementos (Pb, B e Cd) e riscos associados à utilização do produto.

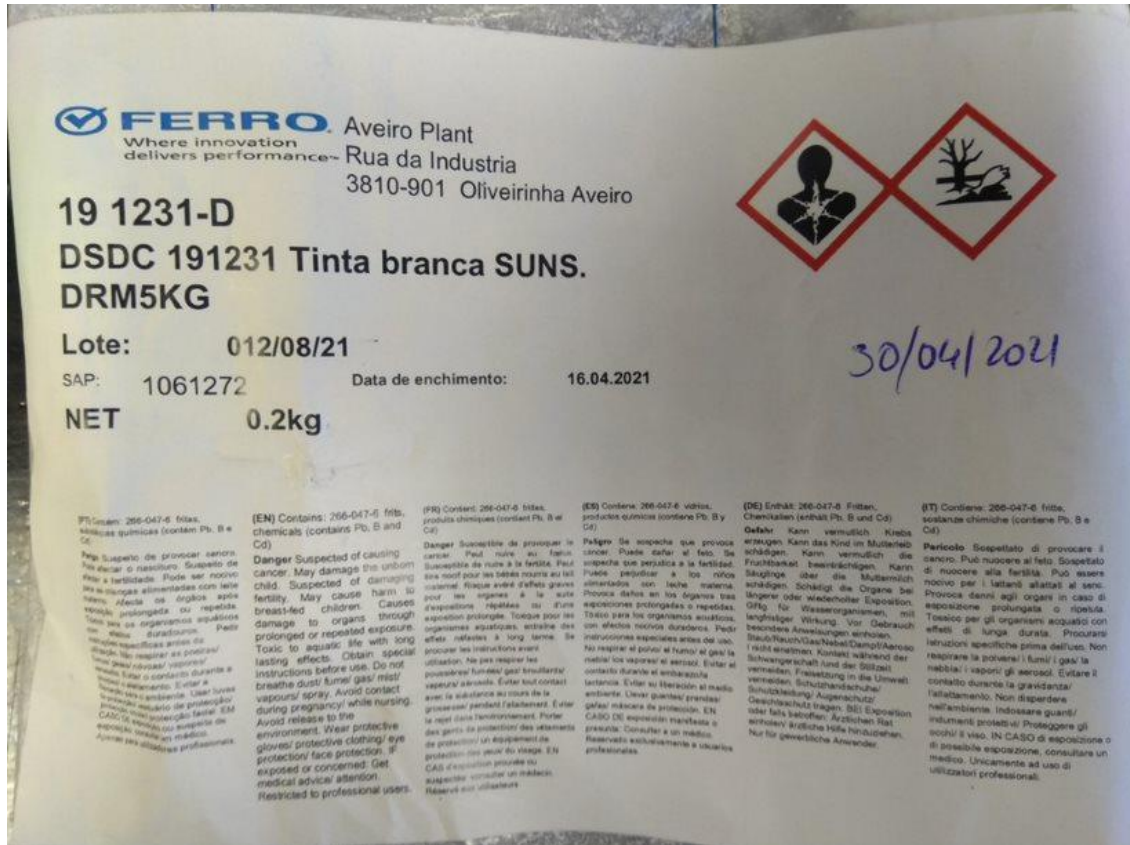


Figura B.1 Rótulo do vidro de baixa temperatura branco