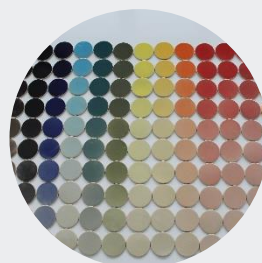




# IMPLEMENTAÇÃO DE UM MÉTODO ESPETROFOTOMÉTRICO PARA CONTROLO DE QUALIDADE DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS VIDRADOS

**ANDREIA MARLENE LEMOS LOPES TEIXEIRA**

Julho de 2021



# IMPLEMENTAÇÃO DE UM MÉTODO ESPETROFOTOMÉTRICO PARA CONTROLO DE QUALIDADE DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS VIDRADOS

**Andreia Marlene Lemos Lopes Teixeira**

*julho de 2021*

# **Implementação de um método espectrofotométrico para controlo de qualidade de revestimentos cerâmicos e desenvolvimento de novos vidrados**

Andreia Marlene Lemos Lopes Teixeira

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química, ramo de Qualidade

Instituto Superior de Engenharia do Porto  
Departamento de Engenharia Química

## **ORIENTADORES**

Constança Malainho – Diretora do Departamento Cerâmico, AQUITEX.  
Teresa Sena Esteves – Professora Doutora, ISEP.  
Margarida Ribeiro – Professora Doutora, ISEP.

*julho de 2021*



*“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”*

(Simone de Beauvoir)





## Agradecimentos

Este trabalho é o reflexo de quatro meses de aprendizagem, esforço e dedicação, num ambiente de trabalho inigualavelmente gratificante. É o culminar de um mestrado, mas também o início de novos projetos, desafios que nos moldam, que nos fazem sair da nossa zona de conforto, que nos fazem procurar ser a melhor versão de nós mesmos, tal como este que eu abracei a 8 de março de 2021. Porém, tudo isto não seria possível sem o contributo de várias pessoas que, de uma forma ou outra, permitiram que eu “voasse” até aqui.

Antes de mais quero agradecer à AQUITEX S.A., pela oportunidade de realização do estágio e por me fazerem acreditar que ainda há espaço para a ética e rigor no mercado de trabalho. Não posso deixar de ter em especial consideração a Engenheira Constança Malainho, Diretora do Departamento Cerâmico e minha orientadora de estágio, por demonstrar que o contacto humano ainda não está esquecido e que pode ser aliado ao profissionalismo. Agradeço pela “figura maternal” adotada para comigo, por toda a atenção disponibilizada, mesmo em dias mais atarefados, pelos momentos de ensinamento e sobretudo pelos de partilha. Valorizo a sua frontalidade e determinação, tanto pessoal como profissional.

Às minhas colegas do laboratório de cerâmica, a Sara e a Mónica, por toda a ajuda demonstrada e pela partilha de conhecimentos e às minhas colegas do laboratório têxtil, a Andreia Marques, a Andreia Laroça e a Soraia, pelas palavras de carinho e atenção. Sem dúvida que a vossa alegria fez cada dia fluir de forma serena. Não posso deixar de agradecer à Engenheira Branca e à Sónia, que de tudo fizeram para me ajudar na integração do método espectrofotométrico, disponibilizando o seu tempo para que eu pudesse aprender e melhorar cada vez mais. Obrigada por me terem deixado à vontade no vosso laboratório, sobretudo numa fase inicial mais árdua. Foram dois dos pilares deste trabalho, sem dúvida.

Agradeço à Doutora Teresa Sena Esteves e à Doutora Margarida Ribeiro, minhas orientadoras de estágio do Departamento de Engenharia Química, do ISEP, por permitirem que este trabalho seguisse até à reta final.

À minha família, pilar número um, por todo o apoio prestado ao longo destes meses, pelo carinho e por estarem sempre presentes quando eu mais preciso, especialmente, aos meus pais e à minha irmã, pelas palavras de incentivo, por acreditarem sempre em mim, mesmo nos dias mais duvidosos e por me darem precisamente a força para viver cada dia. À minha madrinha e à minha avó, com feitios característicos, que me lembram todos os dias que vamos mais longe se formos nós próprios e se acreditarmos que somos capazes.

À Raquel e à Ana Fontoura, um agradecimento especial, por me acompanharem no estágio, por todas as palavras de conforto. Aos meus amigos de Celorico de Basto, pelo carinho, nomeadamente à Daniela, por me acompanhar ao longo de tantos anos, em todos os momentos da minha vida. Às minhas amigas do Porto, a Catarina, a Joana e a Cláudia, por todas as conversas, momentos de partilha e ajuda mútua.

Ao meu avô, a luz que guia o meu caminho!



## Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio, inserida no Mestrado em Engenharia Química, ramo de Qualidade, do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O estágio realizou-se no período de março a julho de 2021 na empresa AQUITEX – Acabamentos Químicos Têxteis S.A. e teve como principal objetivo a implementação de um método espectrofotométrico para controlo de qualidade de revestimentos cerâmicos e desenvolvimento de novos vidrados.

Com o desenvolvimento do setor nacional de cerâmica utilitária e decorativa, surge a necessidade de se implementarem métodos para o desenvolvimento e ajustes dos perfis colorimétricos. Para além disto, tendo em conta a importância da reprodutibilidade de determinado revestimento cerâmico, há necessidade de empregar uma técnica automatizada de controlo de qualidade das superfícies vidradas, relativamente aos padrões aprovados. A AQUITEX compromete-se com a inovação permanente, tendo em conta as exigências cada vez mais preponderantes por parte dos clientes e, neste seguimento, a análise colorimétrica por espectrofotometria é fulcral para uma resposta imediata aos desafios diários.

O processo do desenvolvimento do trabalho foi dividido em três fases: a preparação das pastas de grés, faiança e terracota, para a obtenção de peças planas para vidragem, a realização dos ensaios práticos de vidragem das peças, tanto para a criação da base de dados, como do controlo de qualidade das amostras e a fase de implementação do método espectrofotométrico.

O método desenvolvido teve por base o sistema de medição de cor CIELab, recorrendo ao espectrofotómetro X-rite Color i5, da Neurtek Instruments. Para a leitura das amostras foi utilizado o iluminante D65 (luz do dia média) com observador padrão de 10°, pré-definido pelo sistema. Foram criados três *databases*, para as pastas de grés, faiança e terracota, com dois tipos de bases, transparente brilhante e opaco brilhante para cada um. Para a base transparente brilhante, fez-se variar as concentrações dos corantes mais utilizados, para os valores de 0,1 %, 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8%, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % e 5 %, num total de 23 corantes para grés, 12 corantes para faiança e 12 corantes para terracota. Para as bases opacas brilhantes de faiança e terracota foram utilizadas as concentrações de 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8 %, 1,5 % e 3 % nos corantes mais escuros e de 0,5 %, 1 %, 2%, 3%, 4% e 5 % nos corantes mais claros, num total de 12 corantes para faiança e 12 corantes para terracota.

Para o controlo de qualidade das amostras de produção foi definido o parâmetro de DE\*, sendo o respetivo valor limite de aprovação igual a 2 unidades e os parâmetros L\*, a\*, b\*, DL\*, Da\*, Db\*, Opacidade e Gloss. Foi realizada a avaliação da conformidade de 17 amostras de vidrados em grés, 4 amostras de vidrados em faiança e 3 amostras de vidrados em terracota. As formulações, com as devidas correções/ajustes, em alguns casos, através da leitura de PANTONE e da leitura da cor de peças cerâmicas, demonstraram a eficiência da implementação do método espectrofotométrico.

**Palavras-chave:** Cerâmicos, Revestimentos, Vidrados, Espectrofotometria, CIELab, Controlo de Qualidade, Grés, Faiança, Terracota



## Abstract

This work was developed within the scope of the curricular unit Dissertation/Internship, part of the Master's Degree in Chemical Engineering, Quality area, of Instituto Superior de Engenharia do Porto. The internship was carried out between march and july 2021, in the company AQUITEX - Acabamentos Químicos Têxteis S.A. and had as main objective the implementation of a spectrophotometric method for quality control of ceramic coatings and development of new glazes.

With the development of the national utilitarian and ornamental ceramic sector, there is a need to implement methods for the development and adjustment of colorimetric profiles. Furthermore, considering the importance of the reproducibility of a given ceramic glaze, there is a need to use an automated technique for the quality control of the glazed surfaces, in relation to the approved standards. AQUITEX is committed to permanent innovation, considering the increasing preponderant demands from the customers and, in this context, the colorimetric analysis by spectrophotometry is essential for an immediate answer to the daily challenges.

The work development process was divided into three phases: the preparation of the stoneware, earthenware and terracotta bodies, to obtain flat pieces for glazing; the practical glazing tests of the pieces, both for the creation of the database and for the samples' quality control; and the implementation phase of the spectrophotometric method.

The method developed was based on the CIELab color measurement system, using the X-rite Color i5 spectrophotometer, from Neurtek Instruments. To read the samples, the illuminant D65 (average daylight) was used, with a 10° standard observer, pre-defined by the system. Three databases were created, for stoneware, earthenware and terracotta pastes, with two types of bases, brilliant transparent and brilliant opaque for each one. For the transparent glossy base, the concentrations of the most used stains were varied to the values of 0.1 %, 0.2 %, 0.4 %, 0.6 %, 0.8 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % and 5 %, for a total of 23 stains for stoneware, 12 stains for earthenware and 12 stains for terracotta. For the brilliant opaque bases of earthenware and terracotta, concentrations of 0.2 %, 0.4 %, 0.6 %, 0.8 %, 1.5 % and 3 % were used in the darker stains and of 0.5%, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % and 5 % in the lighter stains, for a total of 12 stains for earthenware and 12 stains for terracotta.

For the quality control of the production samples the parameter DE\* was defined, with its approval limit value equal to 2 units and the parameters L\*, a\*, b\*, DL\*, Da\*, Db\*, Opacity and Gloss. The conformity assessment of 17 stoneware glazing samples, 4 earthenware glazing samples and 3 terracotta glazing samples was performed. The formulations, with the necessary corrections/adjustments, in some cases, through the PANTONE reading and the color reading of ceramic pieces, demonstrated the efficiency of the implementation of the spectrophotometric method.

**Keywords:** Ceramics, Coatings, Glazes, Spectrophotometry, CIELab, Quality Control, Stoneware, Earthenware, Terracotta



## Índice Geral

|  |     |
|--|-----|
| AGRADECIMENTOS.....                                    | I   |
| RESUMO .....   | III |
| ABSTRACT .....   | V   |
| ÍNDICE GERAL .....                                     | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....                                 | XI  |
| ÍNDICE DE TABELAS .....                                | XV  |
| CAPÍTULO 1.....  | 1   |
| 1.1 ÂMBITO DO TRABALHO .....                           | 3   |
| 1.2 A EMPRESA .....                                    | 3   |
| 1.2.1 AQUITEX – ACABAMENTOS QUÍMICOS TÊXTEIS, S.A..... | 3   |
| 1.2.2 CERTIFICAÇÃO .....                               | 4   |
| 1.3 TEMA E OBJETIVOS DO ESTÁGIO .....                  | 4   |
| 1.4 ORGANIZAÇÃO DO RELATÓRIO.....                      | 5   |
| CAPÍTULO 2.....  | 7   |
| 2.1 HISTÓRIA DA CERÂMICA .....                         | 9   |
| 2.2 INDÚSTRIA CERÂMICA .....                           | 13  |
| CAPÍTULO 3.....  | 15  |
| 3.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS CERÂMICOS .....       | 17  |
| 3.2 PROCESSO PRODUTIVO DAS PASTAS CERÂMICAS .....      | 19  |
| 3.2.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....                             | 19  |
| 3.2.1.1 <i>Matérias-primas plásticas</i> .....         | 19  |
| 3.2.1.2 <i>Matérias-primas fundentes</i> .....         | 19  |
| 3.2.1.3 <i>Matérias-primas refratárias</i> .....       | 20  |
| 3.2.1.4 <i>Aditivos</i> .....                          | 20  |
| 3.2.2 MOAGEM E DILUIÇÃO.....                           | 20  |
| 3.2.3 SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO .....                     | 20  |
| 3.2.4 CONFORMAÇÃO.....                                 | 21  |
| 3.2.5 SECAGEM .....                                    | 21  |
| 3.2.6 COZEDURA .....                                   | 21  |
| 3.3 PASTAS CERÂMICAS .....                             | 22  |
| 3.3.1 FAIANÇA.....                                     | 22  |
| 3.3.2 TERRACOTA.....                                   | 23  |
| 3.3.3 GRÉS.....  | 23  |
| 3.3.4 PORCELANA .....                                  | 24  |
| 3.4 VIDRADOS CERÂMICOS.....                            | 25  |
| 3.4.1 CRISTAL E VIDRADO .....                          | 25  |
| 3.4.2 FUSÃO DOS VIDRADOS .....                         | 26  |
| 3.4.3 CONSTITUIÇÃO DOS VIDRADOS .....                  | 26  |
| 3.4.4 PROPRIEDADES DOS VIDRADOS .....                  | 26  |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.4.5 PROPRIEDADES DOS VIDRADOS NA FUSÃO</b> .....                              | <b>27</b> |
| 3.4.5.1 <i>Cristalização</i> .....   | 27        |
| 3.4.5.2 <i>Tensão superficial</i> .....  | 27        |
| 3.4.5.3 <i>Viscosidade</i> .....   | 28        |
| <b>3.4.6 PROPRIEDADES DO VIDRADO ACABADO</b> .....                                 | <b>28</b> |
| 3.4.6.1 <i>Propriedades mecânicas</i> .....  | 28        |
| 3.4.6.2 <i>Propriedades térmicas</i> .....   | 29        |
| <b>3.4.7 COMPATIBILIDADE VIDRADO - PASTA CERÂMICA</b> .....                        | <b>30</b> |
| <b>3.4.8 ENGOBE</b> .....  | <b>31</b> |
| <b>3.4.9 PROCESSO PRODUTIVO DE UM VIDRADO CERÂMICO</b> .....                       | <b>32</b> |
| 3.4.9.1 <i>Formulação e Classificação</i> .....                                    | 32        |
| 3.4.9.2 <i>Matérias-primas</i> .....   | 33        |
| 3.4.9.3 <i>Moagem a Húmido</i> .....   | 36        |
| 3.4.9.4 <i>Vidragem</i> .....  | 37        |
| 3.4.9.5 <i>Cozedura</i> .....  | 38        |
| <b>3.4.10 CORES EM VIDRADOS CERÂMICOS</b> .....                                    | <b>39</b> |
| <b>3.5 ESPETROFOTOMETRIA NA COMUNICAÇÃO DA COR</b> .....                           | <b>41</b> |
| 3.5.1 <b>COR</b> .....   | 42        |
| 3.5.2 <b>ASPETOS QUE INFLUENCIAM A VISUALIZAÇÃO DAS CORES</b> .....                | 43        |
| 3.5.2.1 <i>Luz</i> .....   | 43        |
| 3.5.2.2 <i>Objeto</i> .....  | 44        |
| 3.5.2.3 <i>Observador</i> .....  | 45        |
| 3.5.3 <b>SISTEMAS DE MEDIÇÃO DA COR</b> .....                                      | 45        |
| 3.5.4 <b>COLORÍMETROS E ESPETROFOTÓMETROS</b> .....                                | 48        |
| 3.5.5 <b>METAMERISMO (PELA FONTE DE LUZ) EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS</b> .....      | 49        |
| <b>CAPÍTULO 4</b> .....  | <b>51</b> |
| <b>4. METODOLOGIA</b> .....  | <b>53</b> |
| 4.1 <b>FORMULAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO</b> .....  | 53        |
| 4.2 <b>PREPARAÇÃO DAS PASTAS CERÂMICAS</b> .....                                   | 55        |
| 4.3 <b>PROCESSO DO VIDRADO CERÂMICO</b> .....                                      | 56        |
| 4.4 <b>PREPARAÇÃO DA BASE AQG 10434</b> .....                                      | 60        |
| 4.5 <b>PROCESSO DO CONTROLO DE QUALIDADE</b> .....                                 | 61        |
| 4.6 <b>CRIAÇÃO DA BASE DE DADOS PARA DESENVOLVIMENTO DE VIDRADOS</b> .....         | 61        |
| 4.7 <b>CONTROLO DE QUALIDADE DE REVESTIMENTOS E DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS</b> ..... | 64        |
| 4.8 <b>FORMULAÇÃO DE UMA COR</b> .....   | 66        |
| 4.9 <b>CORREÇÃO DE UMA COR</b> .....   | 68        |
| <b>CAPÍTULO 5</b> .....  | <b>71</b> |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS</b> .....                               | <b>73</b> |
| 5.1 <b>DATABASE DE GRÉS, FAIANÇA E TERRACOTA</b> .....                             | 73        |
| 5.1.1 <i>Grés</i> .....  | 73        |
| 5.1.2 <i>Faiança</i> .....   | 79        |
| 5.1.3 <i>Terracota</i> .....   | 83        |
| 5.2 <b>CONTROLO DE QUALIDADE DA PRODUÇÃO</b> .....                                 | 87        |
| 5.2.1 <i>Grés</i> .....  | 87        |
| 5.2.2 <i>Faiança</i> .....   | 91        |
| 5.2.3 <i>Terracota</i> .....   | 92        |
| 5.3 <b>FORMULAÇÃO E CORREÇÃO DE UMA COR</b> .....                                  | 93        |
| 5.4 <b>METAMERISMO</b> .....   | 98        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>CAPÍTULO 6.....</b>                                   | <b>101</b> |
| <b>6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....</b> | <b>103</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                  | <b>105</b> |
| <b>ANEXOS .....</b>                                      | <b>107</b> |
| <b>ANEXO A .....</b>                                     | <b>107</b> |
| <b>ANEXO B .....</b>                                     | <b>109</b> |
| <b>ANEXO C .....</b>                                     | <b>112</b> |



## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.1-</b> Instalações da AQUITEX S.A. em Pedrouços, Maia.....   | 4  |
| <b>Figura 2.1-</b> Revestimento cerâmico sob a forma de azulejo. Imagem do Dragão de Marduk, que decora a porta de Ishtar, na Mesopotâmia [2] .....  | 10 |
| <b>Figura 2.2-</b> Porta de Ishtar, na Mesopotâmia [2].....  | 10 |
| <b>Figura 2.3-</b> Vaso do pintor grego Euphronios [3].....  | 10 |
| <b>Figura 2.4-</b> Parede interna da Estação de S.Bento, no Porto, revestida por azulejos [4].....   | 11 |
| <b>Figura 2.5-</b> Queijeira da Coleção Couve de Bordallo Pinheiro [5].....  | 12 |
| <b>Figura 2.6-</b> Combinação de faiança e cortiça para a louça utilitária, da Coleção Alma Gémea [5].....   | 12 |
| <b>Figura 2.7-</b> Matriz de posicionamento da indústria cerâmica para os vários mercados relevantes [6].....  | 13 |
| <b>Figura 3.1-</b> Estrutura cristalina tridimensional do material cerâmico, com átomos de oxigénio e de silício [8].....  | 17 |
| <b>Figura 3.2-</b> Representação esquemática da estrutura de um vidro de borossilicato em forma de corte bidimensional [9].....  | 18 |
| <b>Figura 3.3-</b> Peça em pasta de faiança.....   | 22 |
| <b>Figura 3.4-</b> Peça em pasta de terracota.....   | 23 |
| <b>Figura 3.5-</b> Peça em pasta de grés.....  | 24 |
| <b>Figura 3.6-</b> Peça em pasta de porcelana.....   | 24 |
| <b>Figura 3.7-</b> Exemplo de curvas de dilatação térmica de vidro e suporte [28].....   | 31 |
| <b>Figura 3.8-</b> Esquema representativo das etapas do processo de produção e aplicação de um vidro cerâmico.....   | 32 |
| <b>Figura 3.9-</b> Equipamento do moinho de bolas [10].....  | 37 |
| <b>Figura 3.10-</b> Moinho de bolas (Figura à esquerda) e esferas de alumina (Figura da direita) [10].....   | 37 |
| <b>Figura 3.11-</b> Anéis de buller [10].....  | 38 |
| <b>Figura 3.12-</b> Efeitos da presença de corantes num vidro cerâmico [30].....   | 40 |
| <b>Figura 3.13-</b> Gráfico de refletância espectral de diferentes cores [34].....   | 42 |
| <b>Figura 3.14-</b> Representação esquemática da perceção da cor por um observador [30].....   | 43 |
| <b>Figura 3.15-</b> Representação do espectro eletromagnético com destaque para a região visível [35].....   | 43 |
| <b>Figura 3.16-</b> Representação tridimensional do sistema de cor CIELab [33].....  | 46 |
| <b>Figura 3.17-</b> Representação da curva espectral de duas amostras metaméricas [40].....  | 50 |
| <b>Figura 4.1-</b> Fluxograma do processo de preparação das pastas cerâmicas.....  | 56 |
| <b>Figura 4.2-</b> Fluxograma do processo de preparação do vidro cerâmico.....   | 57 |
| <b>Figura 4.3-</b> Copo ford nº4 (à esquerda) e Picnómetro de 100 mL (à direita).....  | 58 |
| <b>Figura 4.4-</b> Fornos de cozedura: forno de “baixa temperatura” (à esquerda) para peças de faiança e de terracota, forno para peças de porcelana ou outras que necessitem de um controlo de temperatura rigoroso (imagem do meio) e forno de “alta temperatura” (à direita), para peças de grés..... | 59 |
| <b>Figura 4.5-</b> Fluxograma da preparação da base AQG 10434, base líquida.....   | 60 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 4.6-</b> Espectrofotómetro X-rite Color i5, da Neurtek Instruments (à esquerda) e abertura utilizada para leitura das amostras (à direita).....  | 62 |
| <b>Figura 4.7-</b> Programa “Color_iControl” para medição e análise das amostras.....  | 62 |
| <b>Figura 4.8-</b> Calibração com a peça branca.....   | 63 |
| <b>Figura 4.9-</b> Calibração com a peça preta.....  | 63 |
| <b>Figura 4.10-</b> Demonstração do sistema de construção da base de dados, com a curva do corante obtida.....   | 64 |
| <b>Figura 4.11-</b> Representação do controlo de qualidade efetuado, através do sistema de medição de cor.....   | 65 |
| <b>Figura 4.12-</b> Janela inicial de visualização do processo de formulação de uma cor.....   | 67 |
| <b>Figura 4.13-</b> Janela de visualização da receita gerada.....  | 67 |
| <b>Figura 4.14-</b> a) Abertura de 10 mm; b) Exemplo de um PANTONE para leitura (dimensões de 20 x 20 mm).....   | 68 |
| <b>Figura 4.15-</b> Janela de visualização da correção da receita da amostra 1 para o PANTONE 18-1018 TPG.....   | 69 |
| <b>Figura 5.1-</b> Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de grés, com a base AQG 10433, para criação do database.....  | 75 |
| <b>Figura 5.2-</b> Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de grés para a criação do database, com a base AQG 10433.....  | 76 |
| <b>Figura 5.3-</b> Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de grés, com a base AQG 10434, para criação do database.....  | 76 |
| <b>Figura 5.4-</b> Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de grés para a criação do database, com a base AQG 10434.....  | 78 |
| <b>Figura 5.5-</b> Vidrados cerâmicos em grés, com a base AQG 10433 e AQG 10434 e o corante ATU.....   | 78 |
| <b>Figura 5.6-</b> Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de faiança, com a base AQV 684, para criação do database.....   | 79 |
| <b>Figura 5.7-</b> Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de faiança, com a base AQV 940, para criação do database.....   | 80 |
| <b>Figura 5.8-</b> Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de faiança, para a criação do database, com os dois tipos de bases.....  | 81 |
| <b>Figura 5.9-</b> Comparação dos vidrados cerâmicos na pasta de faiança, com a base transparente AQV 684 (peças superiores) e opaca AQV 940 (peças inferiores).....   | 82 |
| <b>Figura 5.10-</b> Dados das curvas de construção dos corantes para terracota, com a base AQV 504, para criação do database.....  | 83 |
| <b>Figura 5.11-</b> Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de terracota, com a base AQV 1037, para criação do database.....   | 85 |
| <b>Figura 5.12-</b> Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de terracota para a criação do database, com a base AQV 504 (do lado direito encontra-se o vidrado aplicado sobre o engobe e do lado esquerdo encontra-se o vidrado aplicado diretamente na pasta).....   | 86 |
| <b>Figura 5.13-</b> Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de terracota para a criação do database, com a base AQV 1037 (à exceção da 1ª peça do corante V e da 2ª peça do corante CE, à direita o vidrado está aplicado sobre o engobe e do lado esquerdo das peças, aplicado diretamente na pasta. As peças foram também vidradas metade/metade com diferentes |    |

|  |     |
|--|-----|
| concentrações de corante).....   | 86  |
| <b>Figura 5.14-</b> Gráfico dos valores de DE* em função das amostras de grés, para avaliação da conformidade.....   | 90  |
| <b>Figura 5.15-</b> Exemplo de uma amostra reativa.....  | 91  |
| <b>Figura 5.16-</b> Vidrados aplicados em faiança para controlo de qualidade.....  | 91  |
| <b>Figura 5.17-</b> Gráfico dos valores de DE* em função das amostras de faiança, para avaliação da conformidade.....  | 92  |
| <b>Figura 5.18-</b> Vidrados aplicados em terracota para controlo de qualidade.....  | 93  |
| <b>Figura 5.19-</b> Gráfico dos valores de DE* em função das amostras de terracota, para avaliação da conformidade.....  | 93  |
| <b>Figura 5.20-</b> a) Vidrado cerâmico como resultado da formulação com o PANTONE 7695 C; b) Vidrado cerâmico como resultado da formulação com o PANTONE 187 C..... | 94  |
| <b>Figura 5.21-</b> Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a cor do catálogo “Saddle Brown”, equivalente ao PANTONE 18-1142 TPG.....                      | 94  |
| <b>Figura 5.22-</b> Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a cor da revista “Liquorice”, equivalente ao PANTONE 19-0910 TPG.....                          | 95  |
| <b>Figura 5.23-</b> Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a cor do catálogo “Bark”, equivalente ao PANTONE 18-1018 TPG.....                              | 96  |
| <b>Figura 5.24-</b> Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a peça cerâmica.....   | 97  |
| <b>Figura 5.25-</b> Vidrados cerâmicos da Amostra 2 e da Amostra Cliente.....  | 98  |
| <b>Figura 5.26-</b> Curva de refletância em função do comprimento de onda.....   | 98  |
| <b>Figura B.1-</b> Tabela de conversão da densidade em teor (%) de sólidos (kg/kg papa), para a matéria-prima líquida constituinte da base AQQ 10434.....            | 109 |



## Índice de Tabelas

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 2.1-</b> Subsetores da indústria cerâmica e tipo de produtos [6].....  | 13  |
| <b>Tabela 3.1-</b> Matérias-primas mais comuns utilizadas na composição dos vidrados e respetivas características.....                                   | 34  |
| <b>Tabela 3.2-</b> Matérias-primas auxiliares para a composição de um vidrado e respetiva função.....  | 35  |
| <b>Tabela 3.3-</b> Corantes/Pigmentos cerâmicos, vulgarmente utilizados na composição de um vidrado.....   | 36  |
| <b>Tabela 4.1-</b> Composição da base AQG 10434 e AQG 10433, para a pasta de grés.....   | 53  |
| <b>Tabela 4.2-</b> Composição da base AQV 684 e AQV 940, para a pasta de faiança.....  | 54  |
| <b>Tabela 4.3-</b> Composição da base AQV 504 e AQV 1037, para a pasta de terracota.....   | 55  |
| <b>Tabela 5.1-</b> Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab, para comparação das amostras da base AQV 684 e AQV 940, com 5 % de corante V..... | 83  |
| <b>Tabela 5.2-</b> Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab para controlo de qualidade das amostras de produção de grés.....                   | 88  |
| <b>Tabela 5.3-</b> Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab para controlo de qualidade da produção de faiança.....                             | 91  |
| <b>Tabela 5.4-</b> Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab para controlo de qualidade da produção de terracota.....                           | 92  |
| <b>Tabela 5.5-</b> Resultados dos parâmetros do sistema de medição de cor CIELab, para a comparação das amostras.....                                    | 97  |
| <b>Tabela A.1-</b> Exemplar da tabela auxiliar para registo de todos os ensaios.....   | 107 |
| <b>Tabela C.1-</b> Exemplar da tabela auxiliar para registo de todos os ensaios de controlo de qualidade.....  | 112 |



# CAPÍTULO 1

---

## Enquadramento



## 1.1 Âmbito do trabalho

Este trabalho foi realizado na empresa AQUITEX – Acabamentos Químicos Têxteis, S.A., mais concretamente no laboratório de cerâmica, desde março até julho de 2021, com um horário laboral de 8 h. O trabalho consistiu na implementação de um método espectrofotométrico para o controlo de qualidade de revestimentos cerâmicos e desenvolvimento de novos vidrados.

A produção de revestimentos cerâmicos passou por mudanças consideráveis, nestes últimos anos. Este setor apresenta um volume de negócios notório e tradicionalmente exportador. Muitos processos e métodos de produção de produtos cerâmicos têm sido automatizados garantindo assim uma melhor qualidade. A grande atração do setor de cerâmica é, sem dúvida, a ampla possibilidade de cores e efeitos decorativos que podem ser desenvolvidos. Cada vez mais se preza a característica decorativa ao invés da funcional. Porém, muitas das vezes, existem problemas de variações de tonalidade neste setor. Atualmente, a maior parte das reclamações no mercado dos revestimentos cerâmicos é a incompatibilidade da cor entre os produtos referenciados como tendo a mesma aparência. Ora, no contexto atual, o controlo de qualidade automatizado está a ganhar maior relevo para permitir uma comunicação da cor mais fácil.

A medição das cores e a avaliação das diferenças das mesmas são um enorme auxílio para que se estabeleçam as especificações entre os clientes e os fornecedores, de maneira a melhorar a comunicação da cor. Na eventualidade de ocorrência de reclamação, o método utilizado para controlo de qualidade não deixa dúvidas quanto aos parâmetros analisados e a sua avaliação final, em termos de DE\*. Já no caso de um controlo de qualidade visual das amostras, não haverá possibilidade de se explicar, em termos numéricos, como a avaliação possa estar correta.

## 1.2 A empresa

### 1.2.1 AQUITEX – Acabamentos Químicos Têxteis, S.A.

A empresa foi fundada em 1963 e as suas instalações situam-se na zona Norte de Portugal, mais concretamente na Rua Augusto Simões nº 1042, 4425-626 Pedrouços, Maia, numa propriedade com uma área de implementação de 10.000 m<sup>2</sup>. Tem como enfoque o fabrico e comercialização de produtos químicos para a indústria têxtil e cerâmica e a comercialização de produtos químicos para a indústria cosmética e de detergentes. Diferencia-se através da prestação de um serviço personalizado, de acordo com as necessidades específicas de cada cliente.

O objetivo desta pequena e média empresa é a satisfação do cliente com a visão de inovação permanente aliada ao compromisso social, quer com os colaboradores quer com os clientes. Rege-se pela honestidade e respeito pelas normas ambientais, de qualidade e de segurança e a sua política define-se por uma liderança sustentável numa base de crescimento focalizado na evolução dos diferentes segmentos de mercado.

A AQUITEX (Figura 1.1) dispõe de um laboratório têxtil e um laboratório cerâmico, aliados a equipamentos e tecnologias que garantem um serviço de qualidade, com uma equipa dinâmica e profissional, capaz de desenvolver novos produtos e soluções. Em termos cerâmicos, assenta na vertente utilitária e decorativa (louça de mesa, de cozinha e de decoração, em grés, faiança, porcelana e terracota) e coloca à disposição dos seus clientes uma panóplia alargada de produtos, desde corantes cerâmicos, vidrados coloridos e de efeito, entre outros. O laboratório cerâmico é responsável pelo desenvolvimento de novos vidrados e obtenção de produtos com os acabamentos e cores pretendidos pelos clientes, sendo que o processo de vidragem das peças finais fica à responsabilidade do cliente.



*Figura 1.1- Instalações da AQUITEX S.A. em Pedrouços, Maia.*

### **1.2.2 Certificação**

A certificação atesta que determinado produto, processo ou serviço está em conformidade com os requisitos de um dado referencial. É uma decisão voluntária por parte da empresa que assegura aos seus clientes e ao mercado em geral um nível de qualidade das suas atividades, para além de elevar a empresa a uma posição competitiva.

A AQUITEX tem implementado o Sistema de Gestão da Qualidade, através da norma NP EN ISO 9001:2015 assim como o Sistema de Gestão Ambiental, através da norma NP EN ISO 14001:2015, com recurso à APCER - Associação Portuguesa de Certificação. Através destes dois sistemas de gestão, a empresa garante o cumprimento de todos os requisitos aplicáveis tal como a promoção de qualidade, ambiente e segurança nas metodologias e processos de trabalho.

## **1.3 Tema e objetivos do estágio**

O trabalho desenvolvido durante este estágio, foi assente na vertente utilitária e decorativa, com as pastas cerâmicas de grés, faiança e terracota. Este teve como objetivo a implementação de um método espectrofotométrico para controlo de qualidade de revestimentos cerâmicos e desenvolvimento de novos vidrados.

Um dos objetivos principais foi a criação de uma base de dados que incluísse os três tipos de pasta referidos e para cada um destes utilizar dois tipos de bases diferentes (transparente brilhante e opaco brilhante). Para cada base fazer várias concentrações dos corantes mais utilizados, de maneira a construir-se o *database* para as formulações de cores, tendo em vista a redução do número de ensaios efetuados para o desenvolvimento de novos vidrados. Paralelamente, o outro objetivo foi a definição dos parâmetros de controlo de qualidade de determinada produção de revestimentos cerâmicos para uma correta leitura das amostras no espectrofotómetro. As amostras para controlo de qualidade foram vidradas e posteriormente analisadas no equipamento.

Para a concretização dos objetivos, primeiramente, foi adquirida experiência em todo o processo de vidragem que a empresa executava, desde a pesagem das matérias-primas, passando pela moagem a húmido até à própria aplicação de vidrado nas pastas cerâmicas e posterior cozedura. Desta forma foi fulcral entender todas as etapas de preparação e execução, dando especial atenção às variações que podiam ocorrer e que alterariam a cor final do produto, como um controlo inadequado da reologia das suspensões, má pesagem das matérias-primas, controlo inadequado da camada de vidrado aplicada, entre outros aspetos. Durante duas semanas foi entendido todo o processo realizado e, analogamente, foi efetuado o controlo de qualidade pela análise visual da cor, método aplicado na empresa para avaliação da conformidade das amostras.

Estabeleceu-se que os vidrados seriam aplicados em peças planas, de modo a realizarem-se as leituras corretas no espectrofotómetro. Para isso, foi necessário que as pastas cerâmicas passassem por um processo de preparação (amassar e estender a pasta, corte com molde... até à cozedura). Só para o *database* foram necessárias mais de 600 peças.

## 1.4 Organização do Relatório

Nesta dissertação, apresentam-se seis capítulos. O **capítulo 1** faz um breve enquadramento do trabalho e do seu principal objetivo. O **capítulo 2** diz respeito a uma pequena introdução, onde se faz uma breve abordagem à história da cerâmica e aos tipos de setores existentes, com destaque para o setor de cerâmica utilitária e decorativa. No **capítulo 3** apresentam-se todos os fundamentos teóricos necessários à compreensão do trabalho, como as estruturas e propriedades dos cerâmicos, os tipos de pastas existentes mais utilizadas neste setor e o seu processamento, os vidrados cerâmicos, com abordagem às diversas características que apresentam e diferentes composições do mesmo e a espectrofotometria aliada ao sistema de medição de cor CIELab e todos os aspetos inerentes à avaliação colorimétrica.

No **capítulo 4** descrevem-se as metodologias utilizadas para a realização do trabalho, com um planeamento do mesmo referente à formulação das bases e escolha de corantes, preparação das pastas, a aplicação do vidrado nas mesmas e a implementação do método espectrofotométrico. No **capítulo 5** apresentam-se todos os resultados principais, para a criação do *database*, avaliação da conformidade de amostras de produção e demonstração da eficácia do método. O **capítulo 6** apresenta as principais conclusões e propostas de trabalho futuro.



# CAPÍTULO 2

---

## Introdução



## 2.1 História da Cerâmica

A aplicação de materiais cerâmicos remonta os primórdios da civilização humana e tornou-se relevante quando o Homem descobriu que a argila podia ser encontrada em abundância na Terra e manipulada em objetos decorativos ou utilitários. O artefacto cerâmico mais antigo conhecido é datado já a 28.000 a.C. durante o período Paleolítico. Trata-se de uma estatueta de uma mulher, chamada Vénus, de Dolní Věstonice, encontrada perto de Brno, na República Checa. Neste local, foram ainda encontradas centenas de figuras de barro, representando animais da Idade do Gelo [1].

Os primeiros exemplos de olaria apareceram na Ásia Oriental, mais propriamente na caverna de Xianrendong, na China, onde foram encontrados fragmentos de vasos datados de 18.000-17.000 a.C. Acredita-se que, a partir da China, a utilização da olaria se tenha espalhado sucessivamente pelo Japão e pela região russa do Extremo Oriente, onde arqueólogos encontraram fragmentos de artefactos de cerâmica datados de 14.000 a.C [1].

A utilização de cerâmica aumentou drasticamente durante o período Neolítico, a chamada Era da Cerâmica Tradicional, com um processo de moldagem, secagem e queima. Começando aproximadamente em 9.000 a.C., a cerâmica baseada em argila tornou-se popular como recipientes para água e alimentos, objetos de arte, azulejos e tijolos e a sua utilização espalhou-se da Ásia para o Médio Oriente e Europa [1,2].

Os primeiros produtos eram simplesmente secos ao sol ou queimados a baixa temperatura (abaixo de 1.000 °C) em fornos rudimentares escavados no solo e a cerâmica era monocromática ou decorada com uma pintura simples linear ou geométrica. Destaca-se, neste âmbito, por exemplo, a utilização de placas cerâmicas como elemento decorativo, nas paredes interiores das câmaras funerárias dos faraós egípcios [1,2].

O historiador Plínio afirmou que o primeiro vidro feito pelo homem foi acidentalmente produzido por mercadores fenícios em 5.000 a.C., quando estes, enquanto descansavam numa praia, colocaram panelas de cozinha em rochas ricas em sódio perto de uma fogueira. O calor do fogo derreteu as rochas e misturou-as com a areia, formando vidro fundido [1].

No início da Idade do Bronze, a cerâmica vidrada era produzida na Mesopotâmia e em 1.500 a.C., os egípcios começaram a construir fábricas para a criação de artigos de vidro, para óleos e outros produtos que queriam preservar [1].

As Figuras 2.1 e 2.2 apresentam um exemplo de um revestimento cerâmico datado de 575 a.C, que ainda pode ser observado nos dias de hoje, na porta de Ishtar, na Mesopotâmia.



Figura 2.1- Revestimento cerâmico sob a forma de azulejo. Imagem do Dragão de Marduk, que decora a porta de Ishtar, na Mesopotâmia [2].



Figura 2.2- Porta de Ishtar, na Mesopotâmia [2]

Nos séculos V e VI, os romanos utilizavam, nas suas construções, diversos tipos de materiais cerâmicos dos quais se destacam as placas de revestimento e as belíssimas composições de mosaico [2]. Entretanto, a cerâmica foi evoluindo para uma vertente mais decorativa, com pinturas cada vez mais elaboradas. Os objetos criados envolviam o uso de atmosferas de oxidação e redução durante a queima para a obtenção de efeitos especiais nos vasos de decoração [1]. Os vasos gregos desta época são considerados o ápice desta evolução (Figura 2.3 [3]).



Figura 2.3- Vaso do pintor grego Euphronios [3].

Ao longo do século XVI, a faiança continuou a ser a principal classe de produtos cerâmicos fabricados na Europa e no Médio Oriente. Os chineses foram os primeiros a introduzir fornos de alta temperatura capazes de atingir temperaturas até 1.350 °C e desenvolveram a porcelana a partir da argila e caulino. Durante a Idade Média, o comércio, através da Rota da Seda, permitiu a introdução e difusão da porcelana nos países islâmicos, primeiramente, e mais tarde na Europa, devido em grande parte às viagens de Marco Polo [1]

No século XV, os primeiros altos-fornos foram desenvolvidos na Europa, capazes de atingir até 1.500 °C. Eram utilizados para fundir ferro e foram inicialmente construídos a partir de materiais naturais. Quando materiais sintéticos com melhor resistência a altas temperaturas (chamados refratários) foram desenvolvidos no século XVI, nasceu a revolução industrial. Estes refratários criaram as condições necessárias para fundir metais e vidro à escala industrial, bem como para o fabrico de coque, cimento, produtos químicos e cerâmica. Desde então, a indústria cerâmica passou por uma profunda transformação [1].

Após a Segunda Guerra Mundial, a cerâmica e o vidro contribuíram para o crescimento de muitos campos tecnologicamente avançados, incluindo a eletrónica, médica e automóvel. Não só a cerâmica e o vidro tradicionais se tornaram omnipresentes, como ao longo dos anos foram desenvolvidos novos produtos para tirar partido das propriedades únicas destes materiais. Ultimamente, o processamento de cerâmica ganhou um novo vigor com a nanotecnologia. Espera-se que, em 2023, a indústria mundial de cerâmica se torne num mercado de quase 1,1 triliões de euros, um mercado colossal [1].

- **Cerâmica em Portugal**

A cerâmica chegou a Portugal através de Espanha, como influência da presença árabe na Península Ibérica. Começou-se pela utilização de azulejos com padrões geométricos árabes e cores mais neutras, que se alteraram apenas no século XVI, com a criação de vidrados metálicos. A partir desta época, ampliaram-se as cores e as pinturas eram mais delicadas, em peças de porcelana e faiança [4].

Após o século XVII, quando os navegadores portugueses voltavam da China e traziam porcelanas pintadas em azul e branco é que as cores tradicionais, até à atualidade, tomaram parte da cultura portuguesa, tanto em azulejos como em faianças e porcelanas — inicialmente acessíveis apenas aos nobres. É também por volta desta época — período Barroco — que se inicia o costume de retratar imagens, episódios de batalhas e histórias em azulejos, formando-se verdadeiros painéis. Em palácios o uso começa a ser comum, mas é principalmente em igrejas e conventos — com motivos religiosos — que os azulejos se imortalizam [4].

A época de Marquês de Pombal foi responsável pela massificação do azulejo em Lisboa por um motivo muito utilitário: após o terramoto de 1755, era preciso algo barato, resistente, prático e bonito para revestimento exterior de escadarias e construções. Os costumes passaram às igrejas e às casas, a partir da recuperação económica de 1840. No século XX, Rafael Bordallo Pinheiro, figura maior e incontornável da cerâmica decorativa e utilitária, imprimiu a sua marca na Arte Nova, sendo reconhecido como um dos grandes nomes da cerâmica portuguesa, que tem entre os seus destaques a riqueza em detalhes. Mais do que o embelezamento de interiores e exteriores, os azulejos são, hoje, um traço da identidade portuguesa [4].

Na Figura 2.4 ilustra-se um exemplar da utilização dos azulejos como decoração em Portugal.



Figura 2.4- Parede interna da Estação de S.Bento, no Porto, revestida por azulejos [4].

Atualmente, a cerâmica é aliada às tendências contemporâneas internacionais, seja do ponto de vista dos requisitos funcionais e de conforto, seja em relação às evoluções do gosto e movimentos estéticos. O conceito atual português passa pelo lema de “Se o passado é fonte de orgulho, é o futuro que nos move e nos inspira”. Há uma crescente preocupação com as novas atualizações, melhor aproveitamento de materiais e otimização dos processos, paralelamente ao desenvolvimento tecnológico. Algumas das peças revolucionárias, encontram-se nas Figuras 2.5 e 2.6 [5].



Figura 2.5- Queijeira da Coleção Couve de Bordallo Pinheiro [5].



Figura 2.6- Combinação de faiança e cortiça para a louça utilitária, da Coleção Alma Gémea [5].

## 2.2 Indústria Cerâmica

A indústria cerâmica teve como propósito inicial satisfazer as necessidades do setor da construção enquanto produtora de tijolos, telhas, soluções de pavimentação, revestimentos, louça sanitária e utensílios cerâmicos com fins utilitários e decorativos. Contudo, com a evolução tecnológica e o desenvolvimento das funcionalidades da cerâmica foi possível identificar na mesma, um potencial de aplicabilidade eficiente noutros setores de atividade industrial, designadamente: indústrias de aeronáutica, aeroespacial, automóvel, química, mecânica, investigação médica, entre outros. Atendendo ao seu processo de fabrico e às próprias matérias-primas, a cerâmica pode ser classificada em faiança, terracota, grés, porcelana e cerâmica vidrada [6].

A Tabela 2.1 apresenta os diversos subsetores da indústria cerâmica em função dos tipos de produtos.

Tabela 2.1- Subsetores da indústria cerâmica e tipo de produtos [6].

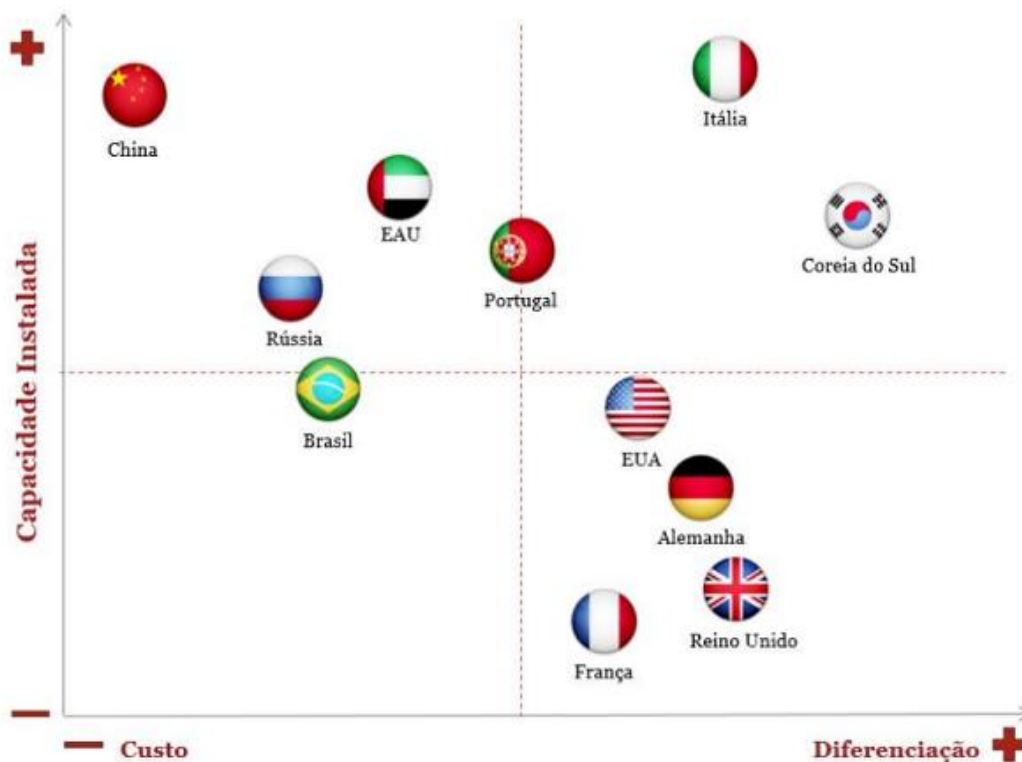
| Subsetor                                | Notação   | Tipo de produtos  |
|---|---|---|
| Cerâmica Estrutural                     | NACE <sup>1</sup> : 2332; HS <sup>2</sup> : [6901;6906] | Telhas, tijolos, abobadilhas, produtos de grés para a construção e pavimentos rústicos.   |
| Cerâmica de Pavimentos e Revestimentos  | NACE: 2331; HS: [6907;6908]                             | Azulejos, ladrilhos, mosaicos e placas cerâmicas.   |
| Cerâmica de Louça Sanitária             | NACE: 2342; HS: 6910                                    | Louça sanitária em porcelana, grés fino e grés, incluindo bacias, bidés, lavatórios de embutir, tanques, colunas, bases de chuveiro e outros. |
| <b>Cerâmica Utilitária e Decorativa</b> | <b>NACE: 2341; HS: [6911;6914]</b>                      | <b>Louça de mesa, de cozinha e de decoração, em porcelana, faiança, grés e terracota.</b>   |
| Cerâmica Especiais                      | NACE: [2320;2343-2349]; HS: [6901;6906]                 | Isoladores elétricos, produtos refratários e outros.  |

<sup>1</sup> NACE é a designação dada à classificação estatística das atividades económicas na Comunidade Europeia e resulta de legislação da União Europeia que determina a existência e a utilização obrigatória de uma classificação uniforme entre todos os estados-membros.

<sup>2</sup> HS é a nomenclatura internacional para a classificação internacional dos produtos, permitindo aos países classificar os produtos transacionados através de uma base de classificação comum.

Segundo a APICER, em 2019, a indústria cerâmica portuguesa apresentava um total de 1.139 empresas (sociedades e empresas individuais), cerca de 18.375 trabalhadores, gerando um volume de negócios de 1.174,2 milhões de euros. Em termos de mercado internacional, o nº de mercados de exportações era de aproximadamente 163 com um saldo de comércio internacional de 505,6 milhões de euros [7]. A indústria da cerâmica é, tradicionalmente, um setor capital intensivo. A Cerâmica Utilitária e Decorativa é o subsetor que emprega um maior número de colaboradores, tendo absorvido um total de 53 % dos colaboradores deste tipo de indústria nacional. É responsável por cerca de 37 % do volume de exportação de cerâmica nacional [6].

Portugal é o país que, em termos absolutos, apresenta um menor volume de produção, contudo, em termos de peso no seu PIB, o setor de cerâmica portuguesa assume um papel relevante na economia nacional, evidenciando dinâmicas de concorrência distintas dependendo da conjugação subsector-mercado. A Figura 2.7 apresenta a matriz de posicionamento do mercado português e de outros mercados relevantes neste tipo de indústria [6].



O posicionamento de cada país está muito dependente de fatores como a qualidade, a notoriedade da marca, a identidade da própria indústria, que pode ser mais tradicional ou mais inovadora, o preço dos fatores de produção, destacando-se os combustíveis e energia, assim como a própria geografia, que pode ser ou não facilitadora dos transportes e logística. Portugal encontra-se razoavelmente bem situado face a todos estes fatores citados [6].

# CAPÍTULO 3

---

## Fundamentos Teóricos



### 3.1 Estrutura e propriedades dos cerâmicos

Tal como em qualquer material, as propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelos tipos de átomos presentes, os tipos de ligação entre os átomos bem como pela forma como estes são agrupados [8].

Neste tipo de materiais é encontrada a ligação iónica e covalente. A ligação iónica ocorre entre um metal e um não-metal, ou seja, entre dois elementos com eletronegatividades muito distintas, onde a eletronegatividade é definida como a capacidade do núcleo, num átomo, de atrair e reter todos os eletrões dentro do próprio átomo, dependendo do número de eletrões e da distância dos mesmos nas camadas exteriores do núcleo. Numa ligação iónica, um dos átomos (o metal) transfere eletrões para o outro átomo (o não-metal), tornando-se assim carregado positivamente (catião), enquanto o não-metal se torna carregado negativamente (anião). Os dois iões com cargas opostas atraem-se um ao outro com uma força eletrostática muito forte. No caso da ligação covalente, esta ocorre entre dois não-metais, melhor dizendo, dois átomos que têm uma eletronegatividade semelhante e envolve a partilha de pares de eletrões entre os dois átomos. Embora estes dois tipos de ligações ocorram entre os átomos de materiais cerâmicos, na maioria deles, em particular no caso dos óxidos, a ligação predominante é a iónica [8].

As ligações iónicas e covalentes são responsáveis por muitas propriedades dos materiais cerâmicos, tais como elevada dureza, altos pontos de fusão, baixa expansão térmica e boa resistência química, mas também por algumas características indesejáveis, nomeadamente a fragilidade, que leva a fraturas no material, a não ser que este seja endurecido por agentes de reforço ou por outros meios convenientes [8].

A Figura 3.1 apresenta um exemplo da estrutura cristalina dos materiais cerâmicos (óxido de silício –  $\text{SiO}_2$ ). Note-se que os constituintes dos mesmos variam, dependendo do material específico.

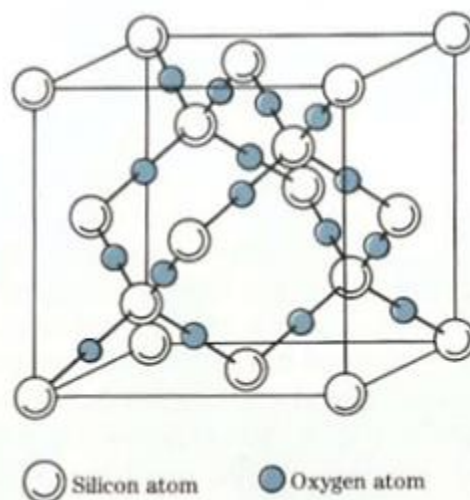


Figura 3.1- Estrutura cristalina tridimensional do material cerâmico, com átomos de oxigénio e de silício [8].

A Figura 3.2 apresenta um exemplo da estrutura dos vidros (amorfa).

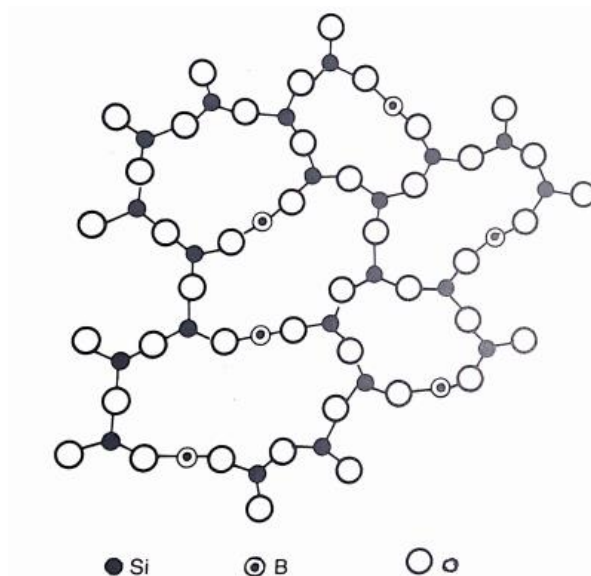


Figura 3.2- Representação esquemática da estrutura de um vidro de borossilicato em forma de corte bidimensional [9].

As propriedades destes materiais dependem também da sua microestrutura. Os cerâmicos são, por definição, materiais inorgânicos naturais ou sintéticos, não metálicos, policristalinos. Os materiais policristalinos são formados por múltiplos grãos de cristal unidos durante o processo de produção, enquanto que os materiais monocristalinos são formados como um cristal tridimensional. Os processos de fabrico de materiais policristalinos são relativamente baratos, quando comparados com os monocristais. Por vezes, mesmo materiais monocristalinos, tais como o diamante e safira são erroneamente incluídos sob a designação de cerâmica [8, 9].

Por outro lado, o vidro é feito de materiais inorgânicos, não metálicos, com uma estrutura amorfa. A estrutura amorfa significa que os átomos não estão organizados de acordo com uma disposição bem ordenada e repetida, como nos cristais. A cerâmica de vidro é feita de pequenos grãos rodeados por uma fase vítrea e tem propriedades entre as do vidro e as dos cerâmicos. Consoante o grau de ligação iónica ou covalente, serão obtidos diferentes tipos de estrutura, cristalina, amorfa ou vidro-cerâmica [8].

As propriedades e o processamento da cerâmica são largamente afetados por características como as dimensões e formas de grão, a densidade, a dureza, a resistência mecânica e propriedades óticas fortemente correlacionadas com a microestrutura da peça sinterizada [8].

De facto, as propriedades destes materiais podem ser adaptadas a aplicações específicas modificando a sua composição, incluindo a criação de materiais compostos com metais e polímeros e, eventualmente, alterando os parâmetros de processamento [8].

## 3.2 Processo produtivo das pastas cerâmicas

O processo de produção das pastas cerâmicas, nomeadamente, faiança, terracota, grés e porcelana, passa por uma sequência de operações que têm a finalidade de efetuar as modificações fundamentais para a transformação das matérias-primas em produtos finais. As operações mais comuns para este processo industrial são as fases de escolha e preparação das matérias-primas (moagem e diluição, secagem por atomização) conformação, tratamento térmico (secagem e cozedura) e acabamento.

### 3.2.1 Matérias-primas

As matérias-primas podem ser divididas em matérias-primas plásticas, fundentes e refratárias, sendo que esta divisão nem sempre é óbvia, já que a mesma matéria-prima pode assumir uma ou outra função, dependendo da sua combinação com outros componentes adicionais ou simplesmente pela influência da temperatura de tratamento térmico. Para completar a composição de uma pasta cerâmica, por vezes adicionam-se inúmeros aditivos, geralmente, em pequenas quantidades, porém com funções muitas vezes imprescindíveis. A composição da pasta é fundamental para um produto final de qualidade [10].

A indústria cerâmica debate-se com diversos problemas, nomeadamente conseguir disponibilidade de matérias-primas com qualidade e preços favoráveis. Além disto, as matérias-primas são de origem natural e podem sofrer grandes oscilações, que se revela como um problema na obtenção de um processo homogéneo [11].

#### 3.2.1.1 Matérias-primas plásticas

No que concerne as pastas cerâmicas, a plasticidade está diretamente relacionada com a natureza e estrutura das argilas e do caulino, que se revelam como os componentes principais deste tipo de matérias-primas. As argilas resultam da meteorização de feldspatos e conferem moldabilidade à pasta assim como uma coloração natural. São responsáveis pela retração da mesma durante a secagem, constituindo a maior parte do corpo cerâmico. Para além disto, aumentam a resistência mecânica da pasta em cru [11, 12].

O caulino é o componente plástico das pastas de porcelana e é constituído por micas, feldspato e quartzo, componentes que se desagregam da rocha-mãe. As argilas são mais plásticas que os caulinos, devido à sua constituição orgânica, bem como ao tamanho das partículas, que são mais finas. As argilas são mais escuras e, portanto, são menos usadas na pasta de porcelana [11].

#### 3.2.1.2 Matérias-primas fundentes

A principal função das matérias-primas fundentes é produzir uma diminuição na temperatura de maturação do corpo cerâmico, possibilitando uma redução do consumo energético. Existem diversos compostos usados na ação fundente, com maior ou menor percentagem, como o feldspato sódico ou potássico, carbonato de cálcio e/ou magnésio (dolomite) e subprodutos de mineração [13].

### 3.2.1.3 Matérias-primas refratárias

Um material cerâmico refratário é um material capaz de resistir a altas temperaturas sem perder as suas propriedades físico-químicas e pode ser classificado como refratário, desde que, a uma temperatura de 1500 °C não ocorra a sua deformação ou fusão. A alumina e o quartzo são bons exemplos de matérias-primas refratárias. Devido a estas características, são mais empregues no revestimento de fornos ou fabrico de materiais refratários [12, 14].

### 3.2.1.4 Aditivos

Os aditivos para a produção das pastas cerâmicas (semelhante aos dos vidrados) têm como finalidade influenciar nas condições de moagem e reologia das suspensões. De uma maneira geral, melhoram o rendimento dos atomizadores e, em virtude disto, do pó atomizado obtido. Também atuam como agentes de suspensão (e.g. caulino e bentonite) ou como agentes desfloculantes (e.g. silicato de sódio e tripolifosfato de sódio) [12, 14].

## 3.2.2 Moagem e Diluição

A qualidade das pastas cerâmicas depende diretamente da granulometria das matérias-primas. O processo de moagem consiste, por conseguinte, na diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, com a finalidade de aumentar a superfície livre para aumentar a velocidade de reação, permitir uma mistura mais homogénea e obter um pó com as características ideais [11].

A moagem das matérias-primas cerâmicas pode ser realizada por via seca ou por via húmida. O processo a seco realiza-se sem a presença de água e tem um ajuste adequado de humidade, complementar. O processo em base húmida é realizado com a presença de água na moagem das matérias-primas e exige uma etapa adicional de secagem por atomização. O critério de escolha entre estes dois processos baseia-se nas matérias-primas a serem utilizadas. O processo a húmido é escolhido quando estas não se encontram com as mesmas características físicas, como por exemplo a dimensão dos grãos, e assim, devem ser misturadas homogeneamente, enquanto que o processo por via seca é usado quando não é necessária uma homogeneização tão rigorosa das matérias-primas, o que proporciona um custo energético menor [10, 11].

## 3.2.3 Secagem por Atomização

A secagem por atomização ocorre quando a moagem é efetuada em base húmida. Resumidamente, pode-se afirmar que a atomização consiste na transformação de uma suspensão aquosa de partículas sólidas (denominada na cerâmica por “barbotina”) em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida (atomizador). O produto resultante pode ser constituído por pó, grânulos ou aglomerados de grânulos mais pequenos. A forma destas partículas depende muito das propriedades físicas e químicas da suspensão, das características do atomizador e das condições de operação [15].

No geral, a temperatura de atomização ronda os 350 °C/400 °C, mas depende sempre do tipo de secadores, horizontais ou verticais, das suas dimensões e das características desejadas em função do tipo de pasta utilizada [15].

### 3.2.4 Conformação

A conformação pode ser realizada por vários processos, atendendo à estrutura desejada para a peça, quer por prensagem, extrusão ou moldagem por injeção. O processo mais utilizado na indústria cerâmica é a conformação por prensagem, não só porque dá uma boa resposta às exigências técnicas dos utilizadores dos produtos, mas também pelo facto de proporcionar uma otimização da produtividade nas linhas de fabrico [10, 17].

A prensagem é classificada com base na percentagem de humidade do sistema a conformar e classifica-se como prensagem seca (0-10 % de humidade), semi-seca (10-15 % de humidade), semi-plástica (15-20 % de humidade) e plástica (20-25 % de humidade). A operação de conformação por prensagem engloba as etapas de enchimento da matriz/molde, a aplicação da força de compactação, o alívio da força de compactação e a extração das peças [10, 17].

### 3.2.5 Secagem

Em cerâmica, a água é um componente fundamental, mas fugaz, isto é, ela tem de ser eliminada, quase na totalidade, antes das peças serem cozidas. É uma regra de ouro utilizar a menor quantidade de água possível, compatível com o processo. A operação de secagem é a etapa do processo produtivo onde ocorre a eliminação da humidade residual dos produtos provenientes da etapa de conformação. Industrialmente, esta operação é realizada por meio de secadores verticais ou horizontais, onde o calor necessário para a secagem é introduzido, predominantemente, por convecção. Dependendo das peças cerâmicas em questão, a temperatura pode atingir até 200 °C [11, 16].

### 3.2.6 Cozedura

Na etapa de queima, ou vulgarmente designada por processo de cozedura, ocorre uma ação do calor sobre a pasta cerâmica que resulta em alterações físicas e químicas. Fatores como o aquecimento, arrefecimento, o tempo necessário de queima, a homogeneidade da temperatura no interior do forno, o controlo do processo de aquecimento e o controlo do processo de arrefecimento, são, consideravelmente, importantes quando se trata desta etapa do processo [10].

De uma forma concisa, durante o processo de queima existem diversas fases ao longo dos diferentes patamares de temperatura. Inicialmente, a uma temperatura de, aproximadamente 100 °C, ocorre a perda de humidade presente na pasta cerâmica e entre os 200-220 °C ocorre a secagem, onde a água absorvida pela pasta evapora. A partir dos 220 °C há uma desorganização da estrutura, onde as pastas diminuem, ligeiramente, o seu volume e aumentam a porosidade [10].

A oxidação acontece numa gama de temperaturas entre os 200-700 °C e, durante esta fase, ocorre a oxidação de toda a matéria orgânica existente na pasta cerâmica. O volume do corpo cerâmico vai variando conforme a temperatura, sendo que a contração acontece principalmente nas últimas fases de cozedura. Por fim, ocorre a vitrificação da pasta cerâmica seguida de um arrefecimento [10].

### 3.3 Pastas cerâmicas

As pastas cerâmicas são o produto final resultante do processo anteriormente descrito e podem ter, ou não, um acabamento posterior, o vidrado cerâmico. Usualmente, as peças finais vitrificadas passam por um duplo processo de cozedura (bicozedura) porém, por questões económicas, existem peças que são cozidas apenas uma vez, após a aplicação do vidrado. Este processo é designado por monocozedura, como é o caso da pasta cerâmica de grés. De seguida, descrevem-se as quatro pastas cerâmicas desde a de menor temperatura de cozedura até à de maior temperatura de cozedura.

#### 3.3.1 Faiança

A faiança (Figura 3.3) é uma pasta cerâmica que apresenta, na generalidade, cor branca. Pode apresentar um tom marfim ou creme se esta passar por um processo de esmaltação. É, normalmente, constituída por argilas mais plásticas e é menos rica em caulino do que os outros tipos de pastas [10].

Assume uma elevada resistência, mas, em contrapartida, é um tipo de pasta bastante porosa, o que leva a que tenha de passar pelos processos de esmaltação. Pelo facto da sua elevada porosidade apresenta, frequentemente, uma absorção superior a 10 %. É de referir que esta percentagem pode sofrer alterações conforme a sua constituição. A peça de faiança é fabricada a uma temperatura de, aproximadamente, 1060 °C e quando lhe é aplicado vidrado, coze a 1020 °C – processo de bicozedura. Caracteriza-se por uma menor resistência mecânica do que as pastas de porcelana e grés [10].



Figura 3.3- Peça em pasta de faiança.

### 3.3.2 Terracota

A terracota adota uma constituição muito simples, somente as argilas mais abundantes na Natureza, tornando-se dura e compacta. Pode apresentar, também, na sua constituição matérias-primas não plásticas, uma vez que as argilas muito plásticas podem levar à rutura das peças na secagem ou na queima. Dependendo da temperatura de queima, a terracota pode apresentar desde cores claras, a cor avermelhada (mais comum) até cores mais escuras, como castanho-avermelhado.

Se tiver vidrado incorporado, revela-se como uma pasta de bicozedura, sendo a temperatura de cozedura da pasta crua de 900 °C e com o vidrado de 1020 °C, aproximadamente. Esta pasta apresenta uma capacidade de absorção de, relativamente, 10 % [10]. Na Figura 3.4 apresenta-se um exemplar de uma peça em pasta de terracota.



Figura 3.4- Peça em pasta de terracota.

### 3.3.3 Grés

A pasta de grés apresenta, na sua constituição, argila de grão fino, plástica, sedimentária e refratária e revela-se como um material cerâmico de monocozedura, dado que coze pela primeira vez após a aplicação de vidrado. O grés, face aos materiais porcelânicos, tende a ser um produto de menor temperatura com matérias-primas menos puras, resultando numa cerâmica ligeiramente mais porosa. Face às peças de faiança, o grés assume uma resistência mecânica superior e menor índice de absorção de água, até cerca de 3,0 %. Com os novos avanços de investigação, desenvolveu-se grés porcelânico com um índice de absorção de 1 % e até de 0 % [10, 18].

As argilas utilizadas na sua constituição não são tão brancas quanto as de porcelana o que possibilita uma vasta gama de cores, desde o cinza-claro até ao castanho-claro. De um modo geral, para além das argilas, este tipo de pasta é composto por caulino, quartzo e rochas feldspáticas. É um produto cuja pasta assume uma densidade elevada, dependendo da origem da argila e da quantidade de óxido de ferro que contém [10, 18]. A Figura 3.5 mostra um exemplar de uma peça em pasta de grés.



Figura 3.5- Peça em pasta de grés.

Em geral estes produtos são queimados a cerca 1150-1180 °C, obtendo-se um material com elevada resistência mecânica, à erosão e a agentes químicos. O tratamento térmico a temperaturas demasiado elevadas pode conduzir ao excesso de vitrificação do corpo cerâmico [10, 18].

### 3.3.4 Porcelana

A porcelana (Figura 3.6) é um produto branco impermeável e translúcido. Assume características distintas dos restantes cerâmicos nomeadamente a sua elevada resistência mecânica, textura lisa e sonoridade. A sua constituição assenta fundamentalmente no caulino e argila, podendo ter também, na sua constituição, feldspato e sílica [10].

Este tipo de pasta cerâmica assume um elevado nível de resistência mecânica e alta densidade, que, no dia-a-dia, lhe confere durabilidade, inocuidade, toque suave e beleza. A sua translucidez é uma característica que advém do facto de ser a única a ser vitrificada e cozida a temperaturas de 1400 °C, aproximadamente. Este processo dá-lhe um brilho, brancura e translucidez ímpares. Salienta-se a porosidade quase nula da porcelana face aos restantes cerâmicos, o que lhe confere uma impermeabilidade excelente. É um produto de bicozedura se lhe for aplicado vidro [10].



Figura 3.6- Peça em pasta de porcelana.

## 3.4 Vidrados cerâmicos

A aplicação de vidrados em materiais cerâmicos prende-se, maioritariamente, com o facto de um material cerâmico não conseguir satisfazer os requisitos de superfície que oferece um vidrado cerâmico. Na vertente decorativa alia-se esta característica ao aspeto pretendido da peça final. Por se tratar de um material poroso, o corpo cerâmico não vidrado não tem características práticas suficientemente satisfatórias, sobretudo ao nível da impermeabilidade. Assim, os vidrados surgem como um meio de impermeabilização do suporte cerâmico. Para além disto, um material cerâmico em que não seja aplicado vidrado carece de resistência mecânica, está mais suscetível à erosão e é esteticamente menos apelativo, o que pode ser determinante na escolha pelo consumidor [19].

Assim, pelo revestimento do material cerâmico com um vidrado é possível otimizar separadamente as características dos dois, conferindo ao produto final melhores propriedades. O vidrado deve ser escolhido de acordo com a natureza do cerâmico em que é aplicado. A sua escolha deve, também, ter em conta o coeficiente de dilatação térmica do suporte [20]. Para além disto, é necessário que a cozedura de ambas as partes se dê num intervalo de temperaturas comum, ou poderá resultar num produto final empenado, o que pode ser bastante prejudicial [19].

Para atenuar diferenças entre as partes, utilizam-se engobes, que têm características intermédias entre o vidrado e o suporte. É aplicada no suporte uma camada de engobe antes da aplicação do vidrado, que permite estabelecer um equilíbrio entre os dois e reduzir a dificuldade em estabelecer o acordo entre o suporte e o vidrado. Além disso, permite reduzir o custo global da aplicação [21].

### 3.4.1 Cristal e Vidrado

A diferença entre cristal e vidrado está no tipo de estrutura que ambos apresentam [22].

- **Cristal:** apresenta estrutura cristalina e nesta, as células elementares estão dispostas no espaço em ordem geométrica, formando uma rede perfeitamente definida. Os constituintes da rede estão distribuídos no espaço (em três direções), em módulos repetidos;
- **Vidrado:** tem estrutura reticular ao acaso, sem nenhuma ordem. Nele só se encontra uma unidade ordenada, a célula elementar. Os constituintes de um vidrado encontram-se irregularmente dispostos no espaço, formando uma estrutura mais ou menos distorcida, uma vez que nas condições de arrefecimento da sua formação, as células unitárias não se reordenaram com regularidade geométrica de um cristal.

Os vidrados são formados pelas mesmas unidades estruturais que os sólidos cristalinos de composição idêntica, embora a diferença esteja na diferente distribuição destas no espaço. Estes apresentam, então, uma estrutura amorfa desordenada enquanto que os cristais apresentam uma estrutura cristalina ordenada [22].

### 3.4.2 Fusão dos vidrados

Os vidrados não apresentam um ponto de fusão determinado, facto que se deve às quantidades variáveis de energia requeridas para romper os diferentes tipos de ligações que formam a rede. Em oposição, os sólidos cristalinos têm um ponto de fusão determinado. Nos vidrados tem-se um intervalo de amolecimento, ou seja, à medida que se aumenta a temperatura, as ligações vão-se rompendo ou enfraquecendo progressivamente [9, 22].

### 3.4.3 Constituição dos vidrados

Os vidrados são formados por [9, 22]:

- **Uma estrutura vítrea:** unidades estruturais que não se repetem a distâncias regulares. A unidade básica é o tetraedro: Si-O ou triangular: B-O formadores de rede;
- **Elementos modificadores de rede:** ocupam os interstícios da rede, enfraquecendo as ligações, diminuindo a energia de rompimento. Propriedades afetadas: fusibilidade, dureza, estabilidade da rede, entre outros;
- **Elementos estabilizadores da rede:** evitam que o estado amorfo passe para o estado cristalino, melhor dizendo, dá estabilidade à estrutura amorfa, evitando a desvitrificação (e.g.  $Al_2O_3$ ).

### 3.4.4 Propriedades dos vidrados

As propriedades dos vidrados dependem da composição química, das condições de aplicação e dos fatores pertinentes ao processo (temperatura de maturação, ciclo de queima, atmosfera do forno, entre outros parâmetros) [19].

As propriedades desejáveis para os vidrados são as seguintes [19]:

- **Na aplicação do vidro:** relacionadas ao processo, salienta-se a viscosidade do material fundido, fusibilidade entre os limites de temperatura estabelecidos, homogeneidade na superfície (tensão superficial adequada), granulometria, reologia da suspensão, entre outros aspetos;
- **Físico-químicas:** relacionam-se diretamente com a finalidade da peça final e o seu processo de fabrico. Algumas das mais relevantes são a impermeabilidade, resistência ao desgaste e risco, resistência aos agentes químicos, resistência a manchas, resistência mecânica e térmica;
- **Estéticas:** condicionam o resultado estético do produto acabado, o tipo de acabamento, (e.g. brilho, opacidade, transparência, mate, etc.), cor e textura.

### 3.4.5 Propriedades dos vidrados na fusão

Na fusão, os vidrados apresentam uma ou mais fases líquidas e, em vários casos, apresentam fases gasosas e cristalinas em suspensão. Por sua vez, comportam-se como líquidos viscosos na temperatura de maturação. As propriedades na fusão são a capacidade de cristalização, tensão superficial e a viscosidade do fundido [9, 19].

#### 3.4.5.1 Cristalização

Os vidrados fundidos podem cristalizar em certos intervalos de temperatura e condições. Face à **cristalização**, esta consiste na formação de estruturas cristalinas (estruturas ordenadas no meio de uma estrutura amorfa) e ocorre em duas etapas, sendo elas a formação de núcleos ou centros de cristalização e o crescimento dos cristais.

Esta propriedade está determinada pelo número de centros de cristalização e pela velocidade de crescimento dos cristais. A capacidade de cristalização depende de certos fatores como as condições de arrefecimento, viscosidade do fundido, tensão superficial e composição química do vidro [9, 19].

#### 3.4.5.2 Tensão superficial

As moléculas que formam os líquidos interagem entre si mediante forças de repulsão ou atração, responsáveis pela coesão dos líquidos. No centro do líquido, as moléculas estão completamente rodeadas por outras moléculas iguais, ou seja, não há interação. Porém, as moléculas da interface líquido-gás apresentam uma assimetria nas suas interações com as moléculas vizinhas, motivo pelo qual há uma força líquida resultante que está dirigida para o interior do líquido e é perpendicular à superfície [23].

A **tensão superficial** define-se como a constante de proporcionalidade entre a energia superficial e a superfície livre de líquido. Quanto maior for a força de interação entre as moléculas, mais alta será a tensão superficial do líquido. Este parâmetro depende da temperatura e da atmosfera do forno, sendo que aumenta com a atmosfera redutora e diminui com o aumento da temperatura do forno (de modo praticamente linear). Na região crítica torna-se muito pequena, devido às forças intermoleculares de coesão que não são tão efetivas por causa da elevada agitação térmica [23]. É uma característica importante, uma vez que tem influência no aparecimento de defeitos no vidro e na molhabilidade do vidro ao suporte (poder de cobertura) [19, 24].

Segundo a sua ação na tensão superficial, pode classificar-se os óxidos em [22]:

- **Tensioativos:** aumentam a tensão superficial do vidro fundido ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlO}_3$ );
- **Intermediários:** diminuem, extraordinariamente, a tensão superficial ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ );
- **Não tensioativos:** diminuem a tensão superficial ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Os alcalinos e alcalinos terrosos diminuem a tensão superficial, nesta ordem:  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$  e  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Cd}$ .

### 3.4.5.3 Viscosidade

A **viscosidade** de um vidro fundido é definida como a força necessária para deslizar duas superfícies paralelas a uma dada distância e velocidade determinada. A viscosidade tem influência na reatividade do vidro com o suporte e na eliminação das bolhas gasosas do vidro durante a queima. Também controla a uniformidade da camada do vidro e influencia na formação de cristais [21].

Este parâmetro depende da temperatura e da composição química do vidro (efeito das matérias-primas). Pode-se afirmar que os seguintes óxidos de fórmula RO têm efeito na viscosidade do vidro (R é a representação de um elemento químico) [22]:

- **BaO e PbO:** reduzem a viscosidade;
- **CaO:** aumenta a viscosidade em temperaturas acima de 1000 °C;
- **MgO:** aumenta a viscosidade em todas as temperaturas –  $\text{PbO} > \text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ ;
- **SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>:** aumentam sempre a viscosidade do vidro fundido;
- **B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** reduz a viscosidade em altas temperaturas e aumenta-a em baixas temperaturas (teores > 15 %).

Os óxidos alcalinos reduzem a viscosidade na seguinte ordem:  $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ .

## 3.4.6 Propriedades do vidro acabado

Um vidro acabado tem propriedades mecânicas (elasticidade, resistência à compressão, flexão, tração, dureza), térmicas (condutividade térmica e dilatação térmica), óticas (brilho, opacidade, cor e matização) e químicas (resistência aos ácidos e bases e à ação da água) [19, 22].

### 3.4.6.1 Propriedades mecânicas

A **elasticidade** é extremamente importante nos vidros e é definida como a capacidade de um corpo de recuperar a sua forma inicial, sujeita a uma força de deformação. O seu módulo é o quociente entre a força aplicada por unidade de superfície e a deformação específica que o corpo experimenta e diminui com o aumento da temperatura. A elasticidade de um vidro é afetada pela composição química do mesmo, presença de opacificantes, bolhas gasosas, espessura da camada de vidro e condições de queima e temperatura [19, 22].

Faz-se notar que os óxidos alcalinos diminuem o módulo de elasticidade ( $\text{Li}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ ) e os alcalinoterrosos (boro e alumina) aumentam-no. As bolhas gasosas, cristais e opacificantes

também aumentam o módulo de elasticidade. É de frisar ainda que uma estrutura vítrea com arrefecimento lento apresenta maior módulo de elasticidade do que uma arrefecida rapidamente [22].

Em termos de **resistência à flexão**, esta depende da composição química e do estado da superfície do vidro assim como da espessura e das tensões presentes no mesmo. Óxidos alcalinos aumentam a resistência e os alcalinoterrosos (PbO, ZnO e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aumentam-na quando adicionados até uma certa percentagem (e.g. 15 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e diminuem-na se se aumentar essa percentagem [22].

Relativamente à **dureza**, esta pode exprimir-se em termos de **resistência ao risco**, **resistência à abrasão** e **resistência ao impacto**. A primeira dá uma ideia da coesão reticular do vidro e, geralmente, para se avaliar este parâmetro utiliza-se a escala de Mohs que apresenta valores padrão de dureza: 1- Talco; 2- Gesso; 3- Calcite; 4- Fluorite; 5- Apatite; 6- Feldspato; 7- Quartzo; 8- Topázio; 9- Coríndon; 10- Diamante. Em geral, um vidro cerâmico apresenta dureza entre 5 e 7 nesta escala.

Observe-se que os opacificantes aumentam a resistência ao risco e que os óxidos Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O a reduzem [22, 25].

Define-se **resistência à abrasão** como a perda de massa na superfície do vidro causada por materiais abrasivos e agentes químicos. É especialmente importante na vertente utilitária (e.g. louças de mesa) e depende, essencialmente, da composição do vidro. Vidros transparentes e mates apresentam uma resistência média, os vidros opacos uma resistência elevada e os vidros à base de chumbo baixas resistências à abrasão [22].

Entende-se como **resistência ao impacto**, a força mecânica necessária para danificar a superfície do vidro após o impacto. Esta propriedade depende das tensões internas do vidro que quanto maior forem, menor será a resistência ao impacto. Avalia-se este parâmetro deixando-se cair uma esfera de aço de massa conhecida de diferentes alturas, até se romper o vidro [22, 26].

#### 3.4.6.2 Propriedades térmicas

A **dilatação térmica** é a variação dimensional que ocorre aquando do aumento de temperatura (vibração molecular) e é influenciada por [22]:

- Óxidos alcalinos: aumentam a dilatação na seguinte ordem: K<sub>2</sub>O > Na<sub>2</sub>O > Li<sub>2</sub>O;
- Óxidos alcalinoterrosos: apresentam coeficientes de dilatação na seguinte ordem: BaO > SrO > CaO > PbO > MgO > ZnO;
- Opacificantes: diminuem o coeficiente de dilatação linear nesta ordem: ZrO<sub>2</sub> > SnO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>.

### 3.4.7 Compatibilidade vidro - pasta cerâmica

A falta de acordo (compatibilidade) entre o vidro e a pasta cerâmica ocasiona defeitos no produto final, sendo os mais comuns o empenamento (côncavos ou convexos), fendilhamento e o descasque. Estes defeitos e tensões ocorrem na fase de arrefecimento, quando o vidro e o suporte já estão rígidos, provocados pela falta de acordo entre as expansões térmicas do vidro e suporte (pasta cerâmica) [27].

Embora o acordo entre o vidro e o suporte, em princípio, possa ser estimado pela comparação dos coeficientes de dilatação térmica linear dos mesmos, na verdade, durante a queima o vidro reage de forma seletiva com o suporte cerâmico, formando-se uma interface entre estes dois materiais que pode afetar, consideravelmente, as tensões que se desenvolvem entre os mesmos [27].

Além disto, existem outros pormenores a ter em consideração como a composição do vidro que pode ser alterada durante a queima, nas reações com o suporte, as variações de textura (e.g. variação da porosidade) e composição mineralógica (e.g. dissolução do quartzo) do mesmo. Tudo isto resulta em alterações mecânicas e térmicas do vidro que afeta a tensão vidro-suporte cerâmico [27].

O vidro não deve apresentar um coeficiente de dilatação térmica nem demasiado superior ao suporte cerâmico, uma vez que pode ocorrer o fendilhamento, nem demasiado inferior ao do suporte, com risco de ocorrer o descasque. A camada de vidro tem uma espessura muito menor do que o suporte e, portanto, possui uma resistência mecânica inferior. Assim, é conveniente que as expansões térmicas da base e do vidro sejam ajustadas, de modo que o vidro fique sob ligeira compressão, após a queima, o chamado acordo vidro-pasta.

Na Figura 3.7 é possível observar um exemplo de duas curvas de expansão térmica, do vidro e do suporte [22].

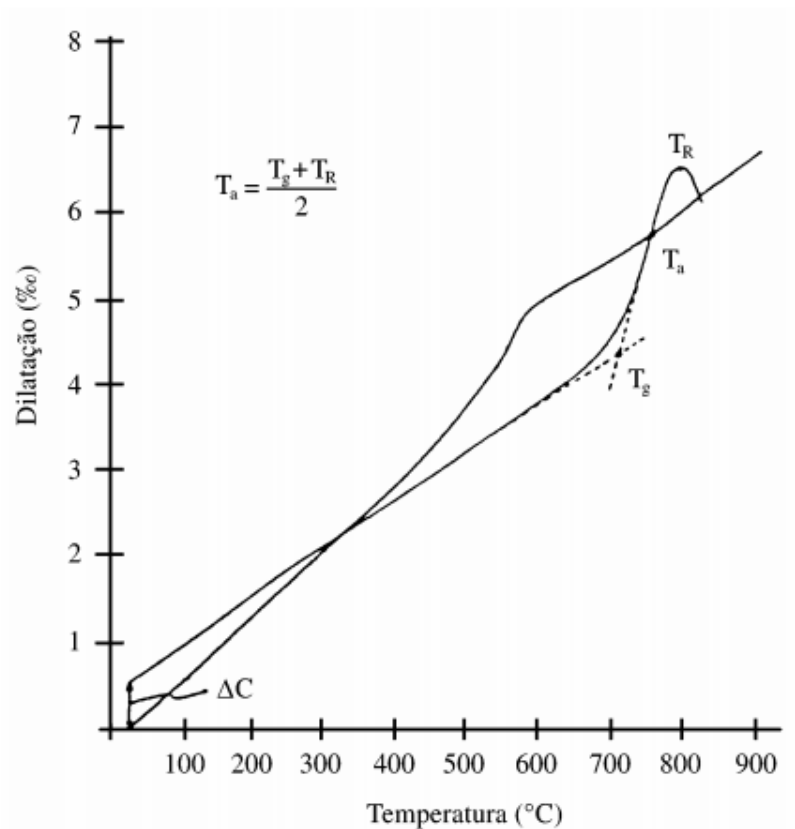


Figura 3.7- Exemplo de curvas de dilatação térmica de vidro e suporte [28].

Observando a Figura 3.7 pode-se afirmar que  $T_R$  marca a temperatura de amolecimento dilatométrico do vidro, a partir da qual se inicia uma contração progressiva, cuja intensidade depende da pressão exercida pelo suporte. A temperatura  $T_a$  é denominada por temperatura de acoplamento efetivo, onde o vidro se deixa de comportar como um material viscoso para se converter em sólido, tão rápido que não é capaz de absorver qualquer esforço a que esteja submetido. A partir desta temperatura, se o vidro e o suporte sofrerem contrações muito distintas, serão originadas tensões que levarão ao aparecimento de defeitos na peça final. O ponto de interseção entre as duas tangentes da curva de expansão térmica do vidro é designado por  $T_g$ , a temperatura de transição vítrea. Para determinar a diferença de contração entre os dois materiais ( $\Delta C$ ), sobrepõe-se as curvas de expansão térmica dos dois materiais à temperatura ambiente, fazendo-as coincidir em  $T_a$  [28].

Na monoczedura as tensões entre os dois materiais são menores do que na bicozedura, pelo facto de existir uma melhor interface entre vidro-suporte [26].

### 3.4.8 Engobe

Por definição, o engobe é uma cobertura aplicada no corpo cerâmico cru ou após cozedura, constituído por uma mistura de argilas, caulino e matérias-primas não plásticas (e.g. quartzo e feldspato). Revela-se como uma camada intermediária entre o suporte cerâmico e o vidro, ligeiramente fundente e de cor branca [26].

O engobe tem a finalidade de atenuar as diferenças de composição entre os dois corpos, limitar os riscos de aparecimento de defeitos nos vidrados, “disfarçar” a cor da pasta cerâmica a vidrar sempre que necessário (fazendo sobressair a cor do vidrado), impermeabilizar a pasta cerâmica e permitir a aplicação de camadas de vidrado menos espessas, o que diminui o custo global [26].

### 3.4.9 Processo produtivo de um vidrado cerâmico

O processo de um vidrado cerâmico passa por várias etapas, descritas na Figura 3.8.

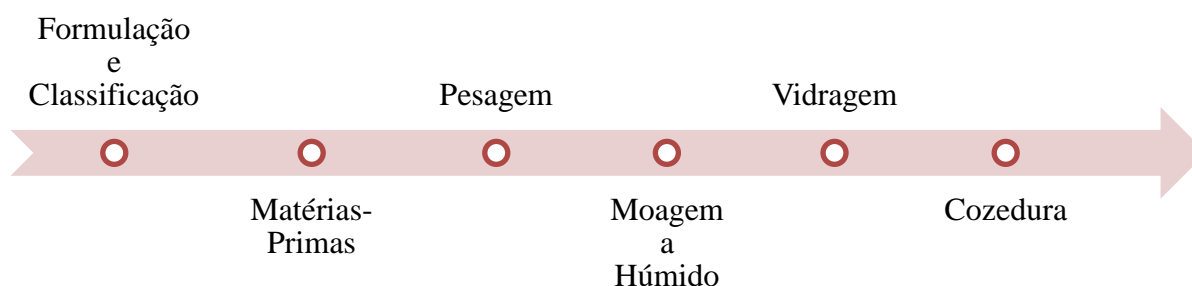


Figura 3.8- Esquema representativo das etapas do processo de produção e aplicação de um vidrado cerâmico.

#### 3.4.9.1 Formulação e Classificação

A formulação de um vidrado cerâmico depende da aplicação a que este se destina e tem por base as propriedades reológicas, o coeficiente de dilatação, resistência química e mecânica, entre outros fatores de relevo para o produto em questão. Deve, portanto, ser formulado de acordo com os requisitos funcionais do produto pretendido com uma seleção adequada das matérias-primas, assim como as temperaturas de cozedura dos produtos. É de notar que as aplicações em faiança seguem para uma vertente mais decorativa pelas boas características estéticas da peça, enquanto que na vertente utilitária se usa, frequentemente, o grés, que apresenta características mecânicas superiores e uma maior durabilidade [21, 22].

Na loiça utilitária há uma preocupação adicional, uma vez que há contacto com alimentos: desta forma, não podem estar presentes na composição do vidrado compostos que possam ser transferidos para o exterior do mesmo e dissolver-se nos alimentos, em especial se forem nocivos ou tóxicos, como é o caso do chumbo [21].

A classificação do vidrado é feita, geralmente, tendo em conta o seu aspeto e pode dividir-se em metálico, mate, opaco, reativo, selénio, transparente, rústico, brilhante, colorido e com granilha [21].

### 3.4.9.2 Matérias-primas

A seleção de matérias-primas deve atender aos seguintes parâmetros: granulometria, composição química, composição mineralógica, presença de impurezas, dilatação térmica, área específica, comportamento aquando do armazenamento, fusibilidade, solubilidade em água, toxicidade, disponibilidade no mercado, preço, entre outros [22].

Normalmente, as matérias-primas primordiais são classificadas como [22]:

- Formadores de vidro: e.g.  $\text{SiO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;
- Estabilizadores de rede: e.g.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Opacificantes: e.g.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ ;
- Modificadores de rede: e.g.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ , alcalinos e alcalinoterrosos.

Para além destas, existem ainda as matérias-primas auxiliares (aditivos), que têm a função de melhorar as propriedades reológicas do vidro e a sua adesão ao suporte cerâmico e os corantes/pigmentos cerâmicos (metais de transição dos óxidos) que, como o próprio nome indica, têm a função de conferir cor aos vidrados [18, 29].

Faz-se notar que, por exemplo, alguns vidrados de baixa temperatura requerem a utilização de compostos de chumbo, solúveis em ácidos diluídos e tóxicos e compostos de boro, muito solúveis em água. Por esta razão, há que combinar estas substâncias díspares, de forma a constituírem um único produto final insolúvel, que permita a sua moagem e aplicação. A fritagem é uma operação que consiste em colocar os compostos a seco num forno, até à sua fusão completa, permitir-lhes que reajam entre si até que se forme uma mistura homogénea, arrefecendo-a rapidamente até à formação do produto final, as fritas [26, 29].

As fritas podem ser incorporadas em vidrados como matéria-prima fundente e permitem a utilização de compostos solúveis e tóxicos, o que leva a uma enorme possibilidade para as composições dos vidrados. As fritas têm ainda outras vantagens como o facto de permitirem uma maior uniformidade na peça final e pela diminuição da possibilidade de aparecimento de defeitos. Os vidrados “fritados” podem ser cozidos a temperaturas diferentes e em intervalos mais amplos [27].

As Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 resumem as características sobre algumas das matérias-primas mais comuns para a composição de um vidro, as matérias-primas auxiliares e os corantes/pigmentos cerâmicos, respetivamente.

Tabela 3.1- Matérias-primas mais comuns utilizadas na composição dos vidrados e respetivas características.

| Óxido desejado                 | Matérias-Primas   | Caraterísticas  |
|--------------------------------|---|---|
| SiO <sub>2</sub>               | (Quartzo) ou Argilas e Silicatos (feldspatos, caulino, wollastonite, talco, etc.)   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Regula a temperatura de maturação;</li> <li>Eleva a viscosidade do vidrado;</li> <li>Melhora a resistência química e mecânica.</li> </ul>  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Fritas (contêm ácido bórico ou bórax na sua composição)                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>Aumenta o brilho – diminui a tensão superficial, o que facilita a eliminação de bolhas durante a queima;</li> <li>Possibilita uma boa adesão vidrado-suporte;</li> <li>Solubiliza facilmente os corantes calcinados;</li> <li>Aumenta o índice de refração e elasticidade do vidrado.</li> </ul> |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (Alumina) ou Caulino e Feldspato  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Diminui a tendência à desvitrificação;</li> <li>Aumenta a resistência mecânica e química;</li> <li>Melhora o desenvolvimento da cor.</li> </ul>  |
| ZrO <sub>2</sub>               | Farinha de zircónio, Zircosil (five e #300) e Areia de Zircónio                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Opacificante;</li> <li>Aumenta a resistência à abrasão, química e mecânica;</li> <li>Reduz o coeficiente de dilatação.</li> </ul>  |
| ZnO                            | Óxido de zinco (calcinado)  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Em altas percentagens: vidrado mate (baixa resistência química);</li> <li>Para vidrados básicos e de altas temperaturas: alta cristalização com arrefecimento especial (cristais de willemite)</li> </ul>  |
| PbO                            | Na sua forma fritada (silicatos e aluminossilicatos de chumbo), insolúvel em ácidos | <ul style="list-style-type: none"> <li>Atua como fundente – aumenta o brilho do vidrado;</li> <li>Diminui a viscosidade do vidrado;</li> <li>Confere um ótimo desenvolvimento da cor;</li> <li>Em altas percentagens dificulta a cristalização do vidrado.</li> </ul>   |

Tabela 3.1- Matérias-primas mais comuns utilizadas na composição dos vidrados e respetivas características (Continuação)..

| Óxido desejado   | Matérias-Primas                                     | Caraterísticas  |
|------------------|---|---|
| TiO <sub>2</sub> | Óxido de titânio                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Opacificante;</li> <li>• Aumenta a viscosidade do vidro;</li> <li>• Melhora a resistência química e mecânica.</li> </ul>                         |
| MgO              | Carbonato de magnésio, Talco e Dolomite             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminui o coeficiente de dilatação;</li> <li>• Eleva a viscosidade do vidro.</li> </ul>  |
| BaO              | Carbonato de bário e Sulfato de bário               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dá brilho ao vidro;</li> <li>• Alto índice de refração do vidro;</li> <li>• Proporciona uma elevada interfase com o suporte cerâmico.</li> </ul> |
| CaO              | Calcite, Dolomite, Wollastonite e Feldspato cálcico | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Melhora a aderência ao suporte cerâmico;</li> <li>• Aumenta a resistência mecânica do vidro.</li> </ul>  |

No caso da wollastonite destaca-se o facto de ser muito utilizado em vidrados rosa e vermelho, já que lhes favorece a cor. É de salientar, ainda, algumas matérias-primas que fornecem os óxidos alcalinos, que têm funções como o aumento de brilho do vidro e o aumento do coeficiente de dilatação. Dentre elas destaca-se a nefelina, o carbonato de lítio, o bórax, o feldspato sódico e potássico [22].

Tabela 3.2- Matérias-primas auxiliares para a composição de um vidro e respetiva função.

| Aditivo       | Matérias-Primas auxiliares                              | Função   |
|---------------|---|--|
| Suspensor     | Argilas (Ballclay), Caulino e Bentonite                 | Evitam a sedimentação e estabilizam o vidro líquido  |
| Desfloculante | Sais de sódio ou de amónio (e.g. tripolifosfato sódico) | Reduzem a viscosidade aparente, tornando o vidro mais fluido o que facilita a sua aplicação. |
| Ligante       | CMC (carboximetilcelulose) e Gomas arábicas             | Atuam na adesão vidro-suporte cerâmico   |

É de salientar o uso das CMC nos vidrados de baixa viscosidade que diminui em menor grau a velocidade de secagem e tem menor poder aglutinante, ao contrário de um vidro de alta viscosidade [22, 26].

Tabela 3.3- Corantes/Pigmentos cerâmicos, vulgarmente utilizados na composição de um vidro.

| Cor                | Nomenclatura para identificação | Componentes químicos principais |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Amarelo            | A                               | Zr, Pr, Si                      |
| Amarelo “torrado”  | ATO                             | Zr, Pr, Si, Cd, S, Se           |
| Azul-cobalto       | AC                              | Co, Si                          |
| Azul-turquesa      | ATU                             | Zr, Si, V                       |
| Castanho “dourado” | CD                              | Zn, Cr, Fe, Al, Zr, Si          |
| Castanho-escuro    | CE                              | Fe, Cr, Si                      |
| Cinza              | C                               | Cr, Fe, Sn, Sb, Zr, V, Si, Pr   |
| Laranja            | L                               | Cd, S, Se, Zr, Si, Pr           |
| Preto              | P*                              | Ni, Fe, Cr, Co, Si              |
| Verde crómio       | VC                              | Cr, Si                          |
| Verde Jade         | VJ                              | Cr, Fe, Si                      |
| Vermelho           | V*                              | Cd, S, Se, Zr, Si               |

P\* - Para o corante preto com tom de cobalto, utilizar a nomenclatura de P e para o outro corante preto P’;

V\* - Para o corante vermelho de utilização geral, utilizar a nomenclatura de V, enquanto que para um vermelho mais vivo utilizar VV e para um vermelho mais “escuro” utilizar VE.

Note-se que a cor do vidro está dependente da temperatura e atmosfera de queima, sendo que existem corantes/pigmentos que são mais ou menos afetados pelas mesmas. A cor desenvolvida também está dependente das restantes matérias-primas que compõem o vidro.

### 3.4.9.3 Moagem a Húmido

A moagem dos vidrados é uma operação crítica, uma vez que exige zero contaminações e uma ótima granulometria dos mesmos. A eficiência desta etapa é crucial na determinação da velocidade de decomposição de certos constituintes e a reatividade entre os mais variados componentes. Vulgarmente, este processo é realizado num moinho de bolas (Figura 3.9 e 3.10), que consiste em reservatórios de forma cilíndrica, ociosos e de porcelana, que funcionam em rotação em volta do seu próprio eixo [10, 26].

No seu interior encontram-se esferas de alumina que possuem uma elevada resistência à abrasão e que se movem à medida que o reservatório gira, mantendo a rotação constante e moendo as matérias-primas [10, 26].



Figura 3.9- Equipamento do moinho de bolas [10].

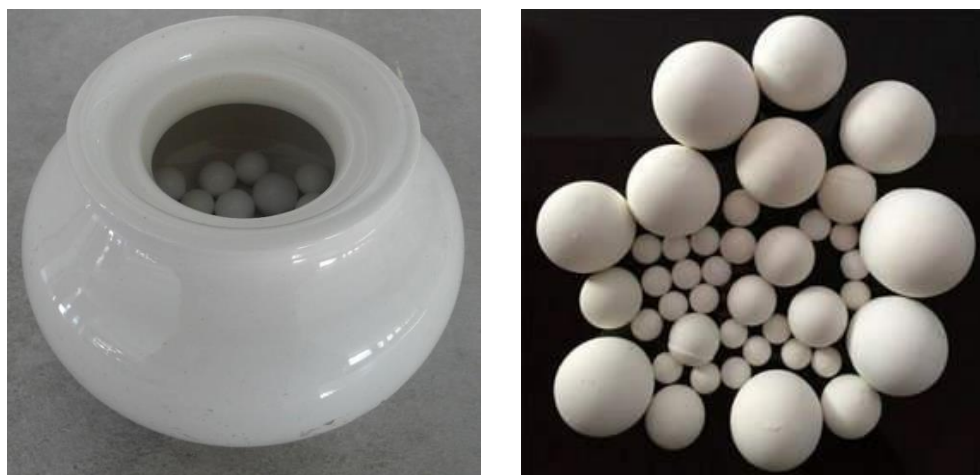


Figura 3.10- Moinho de bolas (Figura à esquerda) e esferas de alumina (Figura da direita) [10].

É, deveras, importante a estabilização dos tempos de moagem para a otimização do processo que é influenciado pela carga das bolas, carga do material a moer, água a adicionar e tipo de material a moer. Estes fatores quando são mal dimensionados, para além de originarem uma má moagem, levam à decomposição dos aditivos orgânicos, lixiviação de alguns compostos e desgaste excessivo das bolas e, conseqüentemente, do moinho [26].

#### 3.4.9.4 Vidragem

A aplicação do vidro deve ser feita após o ajuste da densidade e viscosidade, o controlo reológico da suspensão, de forma a se obter uma camada com espessura constante em todas as peças, em qualquer ocasião. Quando a suspensão é demasiado densa, é feita a adição de água e quando tem uma concentração reduzida pode ter de se repetir o ensaio (pesagem e moagem) ou então, deixa-se a suspensão em repouso o tempo necessário para que se possa decantar a água em excesso. Neste caso, o ajuste é realizado com aditivos adequados ao controlo reológico [27].

A vidragem não deve ser excessivamente rápida para que não fiquem retidas grandes quantidades de ar, que geram imperfeições no vidro cozido, mas também não deve ser excessivamente lenta para que não ocorram escorrimentos. A película de vidro deve consolidar suficientemente e ser aderente à superfície recoberta. A vidragem pode ser feita por imersão, mergulho, cortina, esguicho ou pulverização. Antes deste processo a peça deve ser limpa para garantir uma total aderência do vidro, seja através de ar comprimido, esponjas humedecidas ou escovas [11].

#### 3.4.9.5 Cozedura

Durante a cozedura (ou queima), ocorre um conjunto de transformações que afetam o corpo cerâmico e o próprio vidro. Estas transformações dependem da natureza químico-mineralógica das matérias-primas e da temperatura. O conhecimento destes fatores permite prever e estabelecer a curva de queima mais conveniente para que sejam atingidos os objetivos. De um modo geral, existe uma zona de pré-aquecimento onde inicialmente se dá a eliminação da humidade residual, seguida de um patamar posterior de desgaseificação. De seguida, a temperatura aumenta até um valor máximo, onde ocorre a decomposição dos produtos [26].

Terminada a queima, segue-se a fase de arrefecimento rápido até uma certa temperatura e em seguida um arrefecimento mais lento (transformação do quartzo). No capítulo 3, subcapítulo 3.3, foram abordadas as temperaturas de cozedura dos vidrados quando aplicados aos diferentes tipos de pastas cerâmicas [26].

O controlo da temperatura dos fornos deve ser realizado periodicamente, em várias zonas dos mesmos, através dos anéis de buller, anéis PTCR ou cones pirométricos, de maneira a confirmar a temperatura interior com o set-point. Os anéis de buller (Figura 3.11) são os mais utilizados para confirmar a uniformidade de temperatura no interior do forno. Estes retraem com o calor e a retração é medida pela variação do diâmetro dos anéis. Com o auxílio de uma tabela de temperatura dos anéis, converte-se a retração medida na temperatura correspondente [10].



Figura 3.11- Anéis de buller [10].

### 3.4.10 Cores em Vidrados Cerâmicos

O desenvolvimento das cores nos vidrados cerâmicos dá-se, geralmente, através de dois mecanismos básicos, pelo desenvolvimento da cor na própria matriz vítrea ou pela adição de corantes/pigmentos calcinados [30].

No primeiro caso, existem duas possibilidades para a formação da cor. Pode haver a presença de iões coloridos modificadores da rede do vidro ou o desenvolvimento de coloides no interior do mesmo. Apesar destes dois mecanismos terem sido largamente empregues no passado, especialmente em vidrados de baixa temperatura, atualmente, a coloração em cerâmicos é obtida mediante o uso de corantes/pigmentos calcinados [30, 31].

Notabiliza-se a distinção entre corante e pigmento cerâmico: um corante é, em caráter geral, qualquer substância que confere cor, incluindo os pigmentos cerâmicos e outros que reajam parcialmente com o meio. A coloração deve-se aos elementos cromóforos, em geral, na forma de metais de transição, que absorvem radiação visível de forma seletiva. Já um pigmento cerâmico é qualquer substância capaz de fornecer cor a um meio insolúvel e com o qual não interage física nem quimicamente [33].

A forma mais comum de conferir cor a um material cerâmico é através da dispersão de pigmentos cerâmicos, substâncias inorgânicas formadas por estruturas cristalinas, nas quais possuem os tais elementos cromóforos. Tais estruturas são capazes de desenvolver cor e de serem estáveis a altas temperaturas, resistindo aos ataques agressivos causados pelo vidro, devido à ação fundente dos seus compostos. Estes, devem ter grande poder de coloração, para que, quando adicionados em pequenas proporções, forneçam cores intensas, tanto por razões económicas como para evitar interferências na composição dos vidrados [33].

A maioria dos pigmentos cerâmicos utilizados são os sintéticos, em oposição aos naturais, para que os parâmetros colorimétricos sejam constantes, uma vez que são termicamente estáveis e têm uma composição química regular. Os óxidos complexos, pela grande estabilidade em vidrados silicatos fundidos, são amplamente utilizados como pigmentos [30].

De acordo com a natureza destes compostos, apresentam capacidade de absorver determinados comprimentos de onda da luz e quando um raio de luz incide sobre um vidro com partículas de corante no seu interior, o corante absorve certos comprimentos de onda da radiação e reflete outros. Como resultado, o vidro apresenta reflexão especular e difusa da luz incidente, sendo esta última favorecida pela presença das partículas de corante [30].

A Figura 3.12 apresenta uma representação esquemática deste mecanismo.

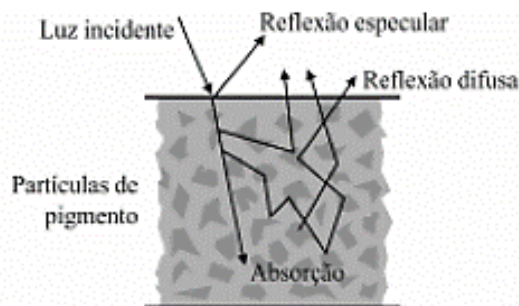


Figura 3.12- Efeitos da presença de corantes num vidro cerâmico [30].

A cor obtida num vidro cerâmico com partículas de corante no seu interior é determinada pelas seguintes variáveis [30]:

- **Área superficial do pigmento/corante:** é determinada pelo tamanho e morfologia das partículas do corante. A interação da luz com o corante dá-se através da superfície das partículas do mesmo e quanto maior a área superficial, maior será o efeito do corante para o desenvolvimento da cor no vidro;
- **Fração volúmica do pigmento/corante:** define a maior ou menor interação da luz com as partículas do corante, afetando a reflexão difusa e, em consequência disto, a intensidade da cor;
- **Natureza do corante:** estabelece a capacidade do corante de absorver e refletir determinados comprimentos de onda da luz incidente.

Controlando o tipo de corante a ser empregue, o teor e a sua granulometria, possibilita-se a garantia da mesma tonalidade nos revestimentos cerâmicos. Contudo, a mesma tonalidade não é sinónimo de conformidade da aparência das peças revestidas, já que as características superficiais podem ser distintas e apresentar a mesma tonalidade [31].

O aspeto superficial da peça final é determinado pela composição química do vidro, pelo caminho ótico, pela textura da superfície e pela presença de cristais na matriz vítrea, entre outros fatores [31].

Em relação à composição química do vidro, esta determina o seu índice de refração. Quanto maior for a diferença entre o índice de refração do vidro e do ar, maior será o desvio que o raio da luz sofre ao passar do meio ambiente para o interior do vidro. Em função deste desvio sofrido, altera-se a quantidade de luz refletida pelo mesmo, trazendo alterações no aspeto superficial [19, 31].

O caminho ótico corresponde ao trajeto que a luz percorre, após incidir na superfície do material. Devido à falta de controlo da espessura da camada de vidro, são produzidas peças com diferentes espessuras de vidro, logo resultam em peças com aparências distintas [19, 31].

A textura da superfície de um vidro é radicalmente afetada pelo sistema de aplicação utilizado. Enquanto que uma superfície mais rugosa aumenta a reflexão difusa do vidro, uma

superfície lisa favorece a reflexão especular da superfície, conferindo maior brilho ao vidro cerâmico. Estas diferenças são detetadas na aparência do produto mas não se manifestam como variação de tonalidade [30].

A cristalização pode afetar profundamente a aparência do produto sem que altere a tonalidade do mesmo. Os vidrados cerâmicos podem conter cristais no seu interior como produto da adição de fases cristalinas insolúveis no meio vítreo ou pela formação de cristais durante o ciclo de queima. A formação de cristais envolve, normalmente, dois estágios necessários: a nucleação e o crescimento. Milhares de pequenos núcleos presentes no interior do vidro podem ocorrer sem alterar as características superficiais, se estes não apresentarem tamanhos suficientemente grandes para interagir com a radiação eletromagnética. Durante o arrefecimento no ciclo de queima, existe um intervalo de temperatura em que o crescimento destes pequenos núcleos é favorecido. A temperatura não pode ser muito elevada para que a agitação molecular excessiva não impeça a organização dos cristais e também não deve ser muito baixa, pois a viscosidade elevada do vidro em baixas temperaturas impede o transporte de matéria para a formação das fases cristalinas. O intervalo ótimo de cristalização situa-se entre 800 e 1000 °C [30].

### 3.5 Espetrofotometria na Comunicação da Cor

Em relação à aparência final de um produto da indústria cerâmica, em particular à cor exibida pelo vidro, é de máxima importância que se controle com maior eficiência todas as etapas do processo produtivo, dando especial atenção para a repetibilidade da cor, ajustada na linha de produção. Na realidade, a indústria cerâmica nacional portuguesa, na sua maioria, adota o método de avaliação visual como o tipo de controlo de qualidade efetuado, quando compara, pelo menos, duas peças, porém este método é consideravelmente impreciso [32].

Se for pedido a quatro pessoas diferentes para dizerem qual é a cor de um determinado objeto, provavelmente obter-se-ão cinco respostas diferentes. Cinco respostas porque alguém, certamente, não se vai contentar com uma única resposta. As possibilidades serão diversificadas. A título de exemplo para um vidro cerâmico de cor verde, as leituras visuais podem variar entre “verde-claro”, “verde-escuro”, “esverdeado”, “verde-tropa”, “verde-azulado”, “verde-esmeralda”, entre outras respostas que podem até ser totalmente díspares. Estas respostas podem ser satisfatórias para as conversas triviais do dia-a-dia, todavia entre dois especialistas que necessitem de trocar informações sobre determinada cor, este tipo de linguagem não é suficientemente específico. Para além destas definições verbais, a subjetividade da perceção e interpretação da cor também está relacionada com os fatores fisiológicos de cada ser humano [30].

Ao longo dos anos, este tipo de problema tem vindo a ser estudado através do desenvolvimento de modelos colorimétricos e espectrofotométricos, sobretudo nos revestimentos cerâmicos decorativos. Associado ao conceito de decoração está a cor e por sua vez a tonalidade. Associada à tonalidade, está o problema de variação da mesma e a definição de intervalos de aceitação destas variações. Estes métodos instrumentais têm o objetivo de facilitar a comunicação de determinada cor com base em valores numéricos, assim como comparar duas

ou mais cores com precisão [30, 33].

Para que se possa minimizar este problema, primeiramente, é necessário compreender todos os aspetos que influenciam a visualização da cor de um objeto. Em segundo lugar é preciso estabelecer uma linguagem precisa para expressar univocamente essa peculiaridade dos revestimentos cerâmicos. Finalmente, é indispensável estabelecer uma metodologia adequada para a caracterização das cores de revestimentos cerâmicos e os limites de variação admissíveis, tendo em vista a sensibilidade média do olho humano em junção com o método aplicado [30].

### 3.5.1 Cor

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Aliás, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto que depende de aspetos fisiológicos e psicológicos [30].

Os estímulos da cor, registados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e pelas propriedades espectrais da luz visível que passa, ou é refletida, por um objeto. A sensação da cor só se concretiza após uma operação complexa, na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto, a cada cor corresponde um espectro característico [30].

A Figura 3.13 apresenta o gráfico da refletância espectral de diferentes cores, na região do visível.

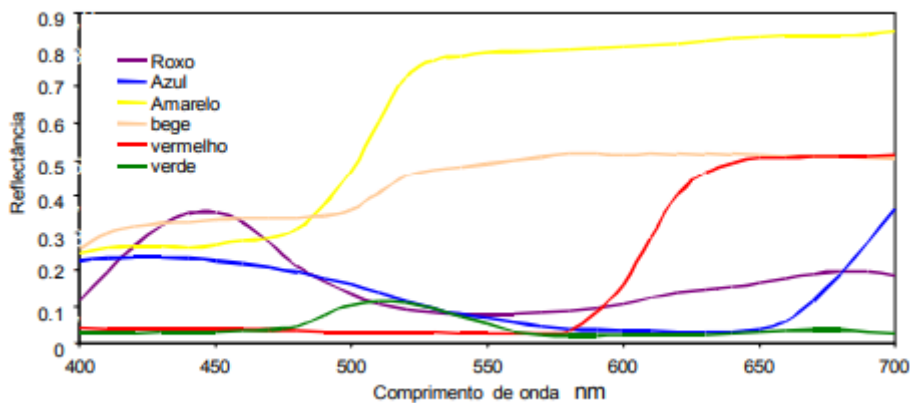


Figura 3.13- Gráfico de refletância espectral de diferentes cores [34].

### 3.5.2 Aspetos que influenciam a visualização das cores

Como mostra a Figura 3.14, a percepção das cores abrange a participação de três elementos fundamentais: a fonte de luz, o objeto e o observador.

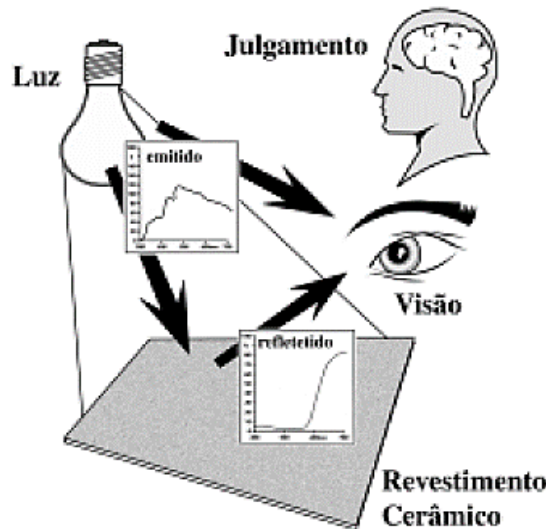


Figura 3.14- Representação esquemática da percepção da cor por um observador [30].

No caso dos revestimentos cerâmicos pode-se dizer que a fonte de luz emite uma radiação eletromagnética que incide sobre o objeto, interage com a superfície e o novo espectro, resultante dessa interação, é refletido e detetado pelo olho do observador. Por conseguinte, são enviados impulsos nervosos ao cérebro que produz a sensação denominada de cor. Assim sendo, para compreender a formação da cor é importante estudar detalhadamente cada um dos elementos envolvidos, assim como as inter-relações entre os mesmos [30].

#### 3.5.2.1 Luz

A luz é, simultaneamente, onda e partícula. Do ponto de vista de onda, tendo em conta o assunto abordado, a luz consiste numa radiação eletromagnética, ou seja, tem uma componente magnética e outra elétrica. Cada luz possui um espectro eletromagnético característico [9]. A Figura 3.15 [35] apresenta os espectros típicos de algumas das fontes de iluminação mais usuais.

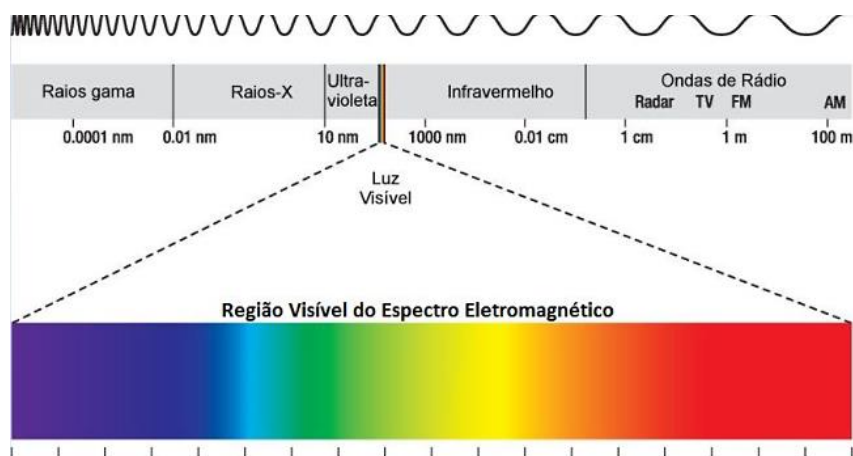


Figura 3.15- Representação do espectro eletromagnético com destaque para a região visível [35].

Cada espectro consiste no registo da intensidade da radiação correspondente aos comprimentos de onda contidos no intervalo estudado. O espectro eletromagnético ordena os diferentes tipos de radiação em função do comprimento de onda. A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta, passando pelo visível até ao infravermelho. A região denominada visível, como mostra a Figura 3.15, contém comprimentos de onda que vão desde 400 a 700 nm, aproximadamente. Nesse intervalo estão situadas as radiações que correspondem a todas as cores que o olho humano pode identificar [9].

Existem, portanto, sete cores básicas com comprimentos de onda característicos, que varrem toda a região visível do espectro eletromagnético. Essas cores, na ordem crescente do comprimento de onda, são o violeta, anil, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho. A soma de todas estas cores produz a cor branca [9].

É importante observar, portanto, que a cor de um objeto depende do espectro da fonte de luz. Se o espectro da luz que incide sobre o objeto for alterado, as interações com o objeto também serão diferentes assim como o produto dessas interações (cor). Por este motivo, um mesmo objeto observado sob a luz do dia, sob uma lâmpada incandescente e sob uma lâmpada fluorescente poderá apresentar cores distintas assim como pode ocorrer metamerismo para dois objetos. Isso ocorre porque estas fontes de luz possuem espectros diferentes. A luz do dia tem distribuição larga de comprimentos de onda, a lâmpada incandescente possui comprimentos de onda mais elevados (daí a sua cor amarelada) e a lâmpada fluorescente privilegia determinados comprimentos de onda que faz com que ela tenha uma cor levemente azulada [9].

A luz interage com o objeto e dá origem a um novo espectro que atinge a retina do observador. A luz incidente possui um espectro e a refletida outro, sendo que a diferença entre esses dois espectros depende da interação da luz com os elementos presentes no objeto. Esses elementos absorvem partes do espectro original e refletem, ou deixam passar no caso dos transparentes, outras partes, dando origem a um novo espectro e a sensação correspondente à cor do objeto. Salienta-se, ainda, que o espectro de uma lâmpada pode mudar com o tempo de uso [9].

### 3.5.2.2 Objeto

Quando uma fonte de luz incide sobre um objeto, ocorrem três fenómenos distintos: reflexão, absorção e transmissão. Sob o ponto de vista da percepção da cor, os fenómenos de absorção e reflexão são os mais relevantes. Isto decorre da capacidade de absorver (ou refletir) determinados comprimentos de onda, que é uma característica específica de cada material. Desta forma, a cor de um objeto é uma decorrência dos comprimentos de onda que o material é capaz de absorver e conseqüentemente daqueles que reflete. A título de exemplo, um objeto é visto como vermelho porque reflete apenas a fração do espectro correspondente ao comprimento de onda da cor vermelha. No caso de um objeto branco, este é capaz de refletir todos os comprimentos de onda da região visível do espectro. De maneira análoga, um objeto preto absorve todos os comprimentos de onda da região visível do espectro, não refletindo nenhum comprimento de onda na região visível [31, 30].

### 3.5.2.3 Observador

O primeiro contato do observador com a cor de um objeto dá-se através da receção da energia luminosa. Este contato é realizado através do olho do observador que funciona como uma espécie de janela para a entrada da energia luminosa proveniente da interação da luz com o objeto [31].

No interior do olho humano existem os cones e os bastonetes que são as estruturas responsáveis pela receção da energia luminosa. Uma vez detetada, a mesma é convertida em impulsos nervosos pela retina, sendo estes transmitidos ao cérebro. O olho humano possui três tipos de cones recetores que apresentam, cada um deles, sensibilidade máxima às cores vermelho, verde e azul. Desta forma, pode-se dizer que o olho humano é capaz de detetar apenas três cores básicas, mas a partir de combinações das mesmas consegue visualizar todas as outras [31].

Ao longo dos anos, ficou claro que para caracterizar uma cor são necessários três parâmetros: luminosidade, saturação e tonalidade. A luminosidade está relacionada com a intensidade da energia eletromagnética, a saturação depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética, enquanto que a tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante [30].

O olho humano é capaz de detetar tanto variações de tonalidade como de luminosidade e saturação. Por conseguinte, pode-se dizer que o termo “variação da tonalidade”, amplamente empregado nos meios cerâmicos, é um termo mal utilizado, visto que não engloba todos os tipos de variação associados à cor de um material que o olho humano consegue detetar [31].

Apesar de toda a complexidade da visão, o olho humano ainda apresenta algumas limitações quando procura identificar cores em objetos. Em primeiro lugar, a perceção da cor pode variar de observador para observador, visto que depende da receção da energia luminosa e da transmissão de impulsos nervosos ao cérebro, como referido anteriormente. Além disto, é de conhecimento geral a existência de casos de daltonismo e outras deficiências visuais que prejudicam a perceção da cor. Finalmente, existem algumas variáveis que afetam a nossa perceção, como o fundo sobre o qual se observa um objeto, a maior sensibilidade do olho para determinadas cores e ainda o cansaço visual decorrente de períodos prolongados de observação. As limitações do olho humano e a necessidade de se utilizar métodos quantitativos para avaliar e expressar, univocamente, as cores, levaram ao desenvolvimento de métodos instrumentais, como a espectrofotometria [31, 30].

### 3.5.3 Sistemas de medição da cor

Representar uma cor através de números sempre foi uma ideia muito atrativa, pois facilitaria consideravelmente a comunicação e a comparação entre cores, permitindo, inclusive, um tratamento quantitativo dessas diferenças [31].

A CIE ou *Comission Internationale de l'Éclairage* (traduzida como Comissão Internacional de Iluminação), padronizou, em 1931, o sistema de ordem de cores, sistema usado para descrever um arranjo tridimensional ordenado de cores, o CIE XYZ. No entanto, os valores tristímulo

tinham uso limitado na especificação das cores, uma vez que se correlacionavam mal com os atributos visuais. Deste modo, para solucionar este problema, surge, em 1976, o método CIELab, atualmente empregue, que utiliza um novo tratamento matemático que visa uniformizar o espaçamento entre as cores no espaço colorimétrico. O sistema faz uso de três parâmetros para a identificação de uma cor, em coordenadas perpendiculares/cartesianas ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) ou cilíndricas/polares ( $L^*$ ,  $C^*$  e  $H^*$ ) [9, 36]:

- **Parâmetro  $L^*$ :** indica o grau de luminosidade e varia entre 0 (preto) e 100 (branco);
- **Parâmetro  $a^*$ :** coordenada cromática;  $a^* < 0$  indica uma maior participação da cor verde e  $a^* > 0$  maior participação da cor vermelha;
- **Parâmetro  $b^*$ :** coordenada cromática;  $b^* < 0$  indica uma maior participação da cor azul e  $b^* > 0$  maior participação da cor amarela;
- **Parâmetro  $C^*$ :** especifica o grau de saturação;
- **Parâmetro  $H^*$ :** especifica a tonalidade da cor (ângulo).

A Figura 3.16 mostra uma representação do espaço tridimensional colorimétrico do sistema de cores CIELab [33]:

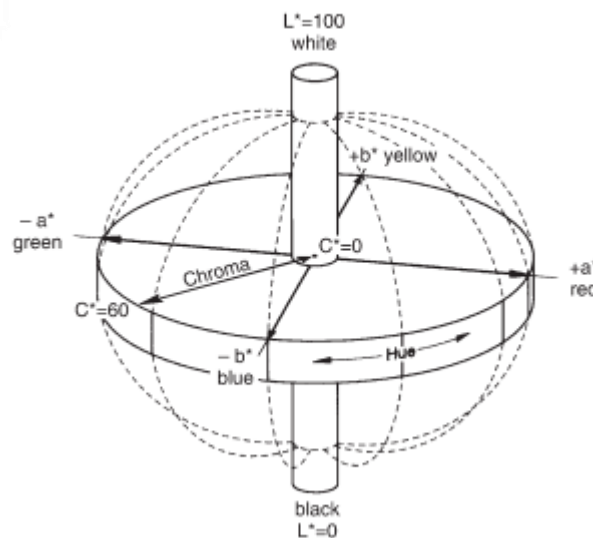


Figura 3.16- Representação tridimensional do sistema de cor CIELab [33].

O parâmetro  $L^*$  é representado no eixo central,  $a^*$  e  $b^*$  aparecem no plano horizontal,  $C^*$  é a hipotenusa com  $a^*$  e  $b^*$  como catetos e  $H^*$  é o arctang ( $b^*/a^*$ ). Atualmente, o sistema de cores CIELab com as coordenadas perpendiculares/cartesianas é largamente usado nas várias indústrias, quando o assunto principal é a cor. Permite uma comunicação fácil e rápida, sobretudo quando é crucial corrigir uma cor, efetuar alterações [36].

Os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  são calculados através das seguintes equações [37]:

$$F_x = \left(\frac{X}{X_0}\right)^{1/3} \quad (\text{Equação 1})$$

a não ser que,

$$\left(\frac{X}{X_0}\right) \leq 0,008856 \quad (\text{Equação 2})$$

e nesse caso,

$$F_x = 7,787 \left(\frac{X}{X_0}\right) + \frac{16}{116} \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $X_0$  é o valor para o branco de referência estabelecido para a iluminação/observador padrão usado. Os valores de  $F_y$  e  $F_z$  são calculados de forma semelhante aos valores de  $F_x$  (com  $\frac{Y}{Y_0}$  e  $\frac{Z}{Z_0}$ , respetivamente) [37].

$$L^* = 116F_y - 16 \quad (\text{Equação 4})$$

$$a^* = 500[F_x - F_y] \quad (\text{Equação 5})$$

$$b^* = 200[F_y - F_z] \quad (\text{Equação 6})$$

De encontro ao que foi referido no subcapítulo 2.7.2., os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  dependem de vários fatores como o objeto, observador e fonte de iluminação, logo estes devem ser especificados aquando da utilização deste tipo de sistema [37].

A distância entre duas cores é especificada como  $dE$  (anotações alternativas:  $DE^*$ ,  $\Delta E^*$  ou  $\delta E$ ) e pode ser calculada através da Equação 9 [33, 34].

$$dE^* = [(L^*)^2 + (da^*)^2 + (db^*)^2]^{1/2} \quad (\text{Equação 9})$$

onde,

$$dL^* = (L^*A - L^*p) \quad (\text{Equação 10})$$

$$da^* = (a^*A - a^*p) \quad (\text{Equação 11})$$

$$db^* = (b^*A - b^*p) \quad (\text{Equação 12})$$

onde  $A$  representa a amostra e  $p$  o padrão.

Na indústria cerâmica, os especialistas sugerem que se utilize o  $dE^*$ , devido ao brilho que pode existir nos produtos, enquanto que, por exemplo, na indústria têxtil, é recomendado o sistema de uniformização do CMC ( $dE$  CMC) [34].

A tolerância instrumental é estabelecida em função dos limites da visão humana junto do método aplicado e traduz-se num limite tridimensional das variáveis referidas. Não existe um ajuste cromático perfeito, porém as discussões entre o fabricante de cerâmicos e o cliente, em relação aos valores de limite a adotar para cada produto têm-se traduzido numa redução das diferenças encontradas e numa melhoria da uniformidade cromática do produto [32].

### 3.5.4 Colorímetros e Espectrofotómetros

Há fundamentalmente dois tipos de equipamentos disponíveis para se caracterizar a cor de um objeto, os colorímetros e os espectrofotómetros. Nos colorímetros a radiação refletida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  são calculados e utilizados para se identificar a cor do objeto. Os colorímetros apresentam, no entanto, limitações em relação ao brilho [30, 33].

Os espectrofotómetros não se limitam a ler as reflexões correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Neles, a luz refletida pelo objeto é subdividida num grande número de intervalos de comprimentos de onda e é feita a leitura da intensidade relativa correspondente a cada um desses intervalos. Desta forma, os espectrofotómetros fornecem a curva de refletância espectral da cor do objeto, além dos dados numéricos. Ou seja, a caracterização da cor fornecida pelos espectrofotómetros é bastante mais completa do que a dos colorímetros tristímuli [30].

Embora os colorímetros baseados em leituras tristímuli sejam mais simples e baratos, os espectrofotómetros são os equipamentos mais utilizados para a caracterização das cores de revestimentos cerâmicos [37].

Apesar da enorme evolução destes equipamentos, existem ainda alguns problemas para a aplicação destas técnicas aos materiais cerâmicos. A decoração de determinados produtos, formada pela deposição de diferentes vidrados em diferentes regiões de uma mesma peça, pode comprometer a repetibilidade das leituras. Além disto, as características da superfície do objeto também podem afetar a percepção da cor pelo olho humano ao passo que os equipamentos ainda não conseguem detetar tais diferenças [30].

Efetivamente, surgem variações colorimétricas que alertam para a necessidade de se controlar as características das matérias-primas, das suspensões de engobes e os vidrados (e.g. densidade e viscosidade) até aos parâmetros de queima (atmosfera e ciclo de queima no forno). Todos estes parâmetros contribuem para a formação da cor final e, desta forma, para os desvios detetados [32].

### 3.5.5 Metamerismo (pela fonte de luz) em Revestimentos Cerâmicos

Os produtos cerâmicos tornam-se atrativos, sem dúvida, pela ampla possibilidade de cores e efeitos decorativos que podem ser desenvolvidos, além da característica funcional. E quando se fala de cor, é inevitável falar de metamerismo. O metamerismo é definido como um fenómeno onde duas amostras coloridas são iguais sob determinada fonte de luz, mas diferentes sob outra condição de iluminação. Este fenómeno pode levar a problemas na comunicação da cor, entre o fabricante e o cliente, que, conseqüentemente, se traduz na rejeição dos produtos e/ou retrabalho da empresa [38].

Para avaliar o fenómeno metamérico, a maioria das indústrias mede as amostras sob dois ou mais iluminantes, com distribuição espectral muito distinta. As cores são verificadas, normalmente, sob três fontes de luz primárias, a luz do dia, luz incandescente (ou luz residencial) e luz fluorescente (luz de escritório/loja). Por esta comparação, as empresas verificam se os problemas na comunicação da cor podem ser diminuídos [39].

Um iluminante, ao contrário de uma fonte de luz, não é um objeto físico, mas sim uma representação da curva de distribuição de energia espectral de uma luz. Os dados espectrais, para estes iluminantes, são armazenados no instrumento de medição de cor para calcular a cor de uma amostra, tal como ela seria sob cada luz [38, 39].

A CIE definiu vários iluminantes para representar certas fontes de luz [39]:

- **Iluminante padrão D65:** Luz do dia média (inclui a região do comprimento de onda ultravioleta) com uma temperatura de cor correlacionada de 6504 K);
- **Iluminante padrão C:** Luz do dia média (não inclui a região do comprimento de onda ultravioleta) com uma temperatura de cor correlacionada de 6774 K);
- **Iluminante padrão A:** Luz incandescente com uma temperatura de cor correlacionada de 2856 K;
- **Iluminante F2:** Luz fluorescente (branco frio);
- **Iluminante F7:** Luz fluorescente (luz do dia);
- **Iluminante F11:** Luz fluorescente (branco frio, com três bandas estreitas).

Apesar dos espectrofotómetros utilizarem, unicamente, uma fonte de luz, estes podem calcular os resultados das medições baseados nos dados dos iluminantes armazenados na memória do dispositivo, fornecendo, assim, dados de medição sob vários iluminantes. Ainda possuem a capacidade de mostrar os gráficos de distribuição espectral para que se vejam, exatamente, as diferenças na refletância espectral das duas amostras (Figura 3.17) [40].

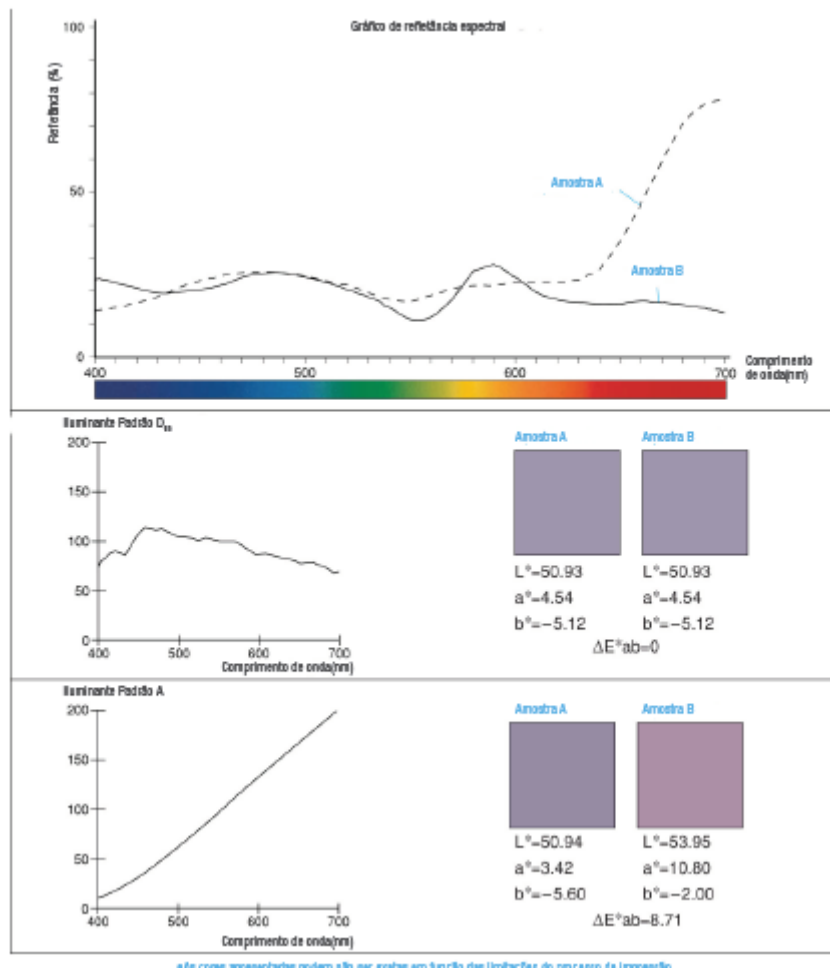


Figura 3.17- Representação da curva espectral de duas amostras metaméricas [40].

Do ponto de vista das distribuições espectrais, as curvas (espectrais) de dois objetos metaméricos, cruzam-se, no mínimo, em três pontos, fornecendo a mesma sensação visual sob uma condição de iluminação, porém diferente sob outro sistema de iluminante [40].

Relativamente aos revestimentos cerâmicos, as características metaméricas correlacionam-se com a utilização de diferentes matérias-primas, como o quartzo, caulino, zircónio, entre outras, a tipologia e reologia do vidro, utilização de engobe, variação da camada e variação de corantes. Destaca-se que, quanto mais espessa for a camada, maior será o fenómeno metamérico, o que remete, mais uma vez, para a importância do controlo da reologia da suspensão. A característica brilhante dos revestimentos, por si só, contribui para o metamerismo, ao contrário de um revestimento mate. Os opacificantes usados amenizam a reflexão da luz, diminuindo o aparecimento da característica metamérica [40].

# CAPÍTULO 4

---

**Metodologia**



## 4. Metodologia

Tendo em conta o objetivo deste trabalho, a implementação do método espectrofotométrico para controlo de qualidade de revestimentos cerâmicos e desenvolvimento de novos vidrados, estabeleceram-se metas convenientes para que este ficasse o mais completo possível.

Numa primeira fase, o objetivo foi a criação do *database* para as três pastas cerâmicas, fazendo ensaios com bases diferentes para cada uma, variando os corantes em dez concentrações. Em segundo plano, paralelamente à criação do *database* da pasta cerâmica em questão, foi feito o controlo de qualidade da produção em comparação com o ensaio laboratorial aprovado (*standard*), com a definição dos parâmetros corretos para análise espectrofotométrica das amostras. Por último, foi necessário demonstrar a eficácia do sistema desenvolvido, recorrendo a várias formulações, através de misturas arbitradas dos corantes, de PANTONE e leitura de peças cerâmicas para desenvolvimento de vidrados.

### 4.1 Formulação e Classificação

Primeiramente, decidiu-se que seriam utilizadas as três pastas cerâmicas com que a empresa mais trabalha para revestimentos cerâmicos, o grés, a faiança e a terracota. Seguidamente, foram definidas as bases para cada uma das pastas, considerando que se pretendia abranger tanto uma formulação de vidro transparente brilhante assim como de vidro opaco brilhante. As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam a composição das bases para cada uma das pastas, a identificação das mesmas e a classificação atribuída.

É de salientar que as matérias-primas que compõem as bases são vidrados cerâmicos sob a forma de silicatos, na sua maioria e que contêm os óxidos, presentes nas tabelas, na sua composição, em diferentes teores (% m/m). As matérias-primas são escolhidas tendo em conta o produto final desejado, o coeficiente de dilatação cúbica, percentagem de expansão, temperatura de cozedura, entre outros aspetos. As quantidades de cada matéria-prima (MP) são estritamente confidenciais.

Tabela 4.1- Composição da base AQG 10434 e AQG 10433, para a pasta de grés.

| Tipo de pasta | Composição química da base   | Identificação       | Classificação          |
|---------------|--|---------------------|------------------------|
| Grés          | 1ª MP- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; BaO; CaO; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; K <sub>2</sub> O; MgO; Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ; ZnO<br>(Transparente brilhante – suspensão aquosa) | AQG 10434<br>(Liq.) | Transparente Brilhante |
|               | 2ª MP- SiO <sub>2</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ZrO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Na <sub>2</sub> O; CaO; MgO, ZnO<br>(Opaco brilhante – sólido (pó))  |                     |                        |

|  |   |                     |   |
|--|---|---------------------|---|
|  | <b>3ª MP-</b> SiO <sub>2</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ZrO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Na <sub>2</sub> O;<br>BaO; CaO; MgO<br>(Transparente brilhante – sólido (pó))                    |                     |   |
|  | <b>1ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; BaO; CaO; K <sub>2</sub> O;<br>MgO; Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ; ZrO <sub>2</sub> (Transparente<br>brilhante – sólido (pó))   | AQQ 10433<br>(Sól.) | Transparente<br>Brilhante (25<br>% opacidade) |
|  | <b>2ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; MgO;<br>Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ; ZnO (Transparente brilhante<br>– sólido (pó))                     |                     |   |
|  | <b>3ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; MgO;<br>Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ; ZnO; ZrO <sub>2</sub> ; (Transparente<br>brilhante – sólido (pó)) |                     |   |
|  | <b>4ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; MgO;<br>Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ; ZnO; ZrO <sub>2</sub> ; PbO (Opaco<br>brilhante – sólido (pó))    |                     |   |
|  | <b>5ª MP-</b> Peptapon (aditivo reológico)  |                     |   |

O peptapon é um estabilizador para vidrados e melhora a ligação entre o vidro e o suporte cerâmico, aumentando a resistência à abrasão, sem prolongar o tempo de secagem.

Tabela 4.2- Composição da base AQQ 684 e AQQ 940, para a pasta de faiança.

| <b>Tipo de pasta</b> | <b>Composição química da base</b>  | <b>Identificação</b> | <b>Classificação</b>      |
|----------------------|--|----------------------|---------------------------|
| Faiança              | <b>1ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O;<br>Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub><br>(Transparente brilhante – sólido (pó)) | AQQ 684<br>(Sól.)    | Transparente<br>Brilhante |
|                      | <b>2ª MP-</b> Bentone (aditivo reológico)  |                      |                           |
|                      | <b>1ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SiO <sub>2</sub> ; PbO<br>(Transparente brilhante – sólido (pó))  | AQQ 940<br>(Sól.)    | Opaco<br>Brilhante        |
|                      | <b>2ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; Na <sub>2</sub> O;<br>SiO <sub>2</sub><br>(Transparente brilhante – sólido (pó)) |                      |                           |
|                      | <b>3ª MP-</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; MgO; Na <sub>2</sub> O;  |                      |                           |

|  |   |  |  |
|--|---|--|--|
|  | SiO <sub>2</sub> ; ZnO; ZrO <sub>2</sub><br>(Opaco brilhante – sólido (pó))   |  |  |
|  | <u>4ª MP</u> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; MgO;<br>Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ; ZnO; ZrO <sub>2</sub><br>(Opaco brilhante – sólido (pó)) |  |  |

Tabela 4.3- Composição da base AQV 504 e AQV 1037, para a pasta de terracota.

| Tipo de pasta | Composição química da base   | Identificação      | Classificação             |
|---------------|--|--------------------|---------------------------|
| Terracota     | <u>1ª MP</u> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O;<br>Na <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ; PbO; MgO; ZrO <sub>2</sub> ; ZnO;<br>BaO<br>(Transparente brilhante – sólido (pó)) | AQV 504<br>(Sól.)  | Transparente<br>Brilhante |
|               | <u>2ª MP</u> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; Na <sub>2</sub> O;<br>SiO <sub>2</sub><br>(Transparente brilhante – sólido (pó))  |                    |                           |
|               | <u>1ª MP</u> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; Na <sub>2</sub> O;<br>SiO <sub>2</sub> ; PbO; MgO; ZrO <sub>2</sub> ; ZnO; BaO<br>(Transparente brilhante – sólido (pó))    | AQV 1037<br>(Sól.) | Opaco<br>Brilhante        |
|               | <u>2ª MP</u> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CaO; K <sub>2</sub> O; SiO <sub>2</sub> ;<br>ZrO <sub>2</sub> ; Na <sub>2</sub> O; MgO; ZnO<br>(Opaco brilhante – sólido (pó))                     |                    |                           |

Numa segunda fase, decidiram-se os corantes a utilizar para a criação do *database*. A escolha baseou-se nos corantes mais utilizados pela empresa, com o fundamento de abranger todas as cores “básicas”, o amarelo, amarelo “torrado”, azul-cobalto, azul-turquesa, castanho “dourado”, castanho-escuro, cinza, laranja, preto, verde crómio, verde jade e vermelho.

## 4.2 Preparação das Pastas Cerâmicas

Para que o trabalho fosse possível, as leituras no espectrofotómetro exigiram que as peças cerâmicas fossem planas e não curvas, como as que a empresa utiliza, sob a forma de vaso, como apresentado no subcapítulo 3.3. Assim sendo, foi necessário fazer a preparação das pastas cerâmicas, segundo o fluxograma presente na Figura 4.1.

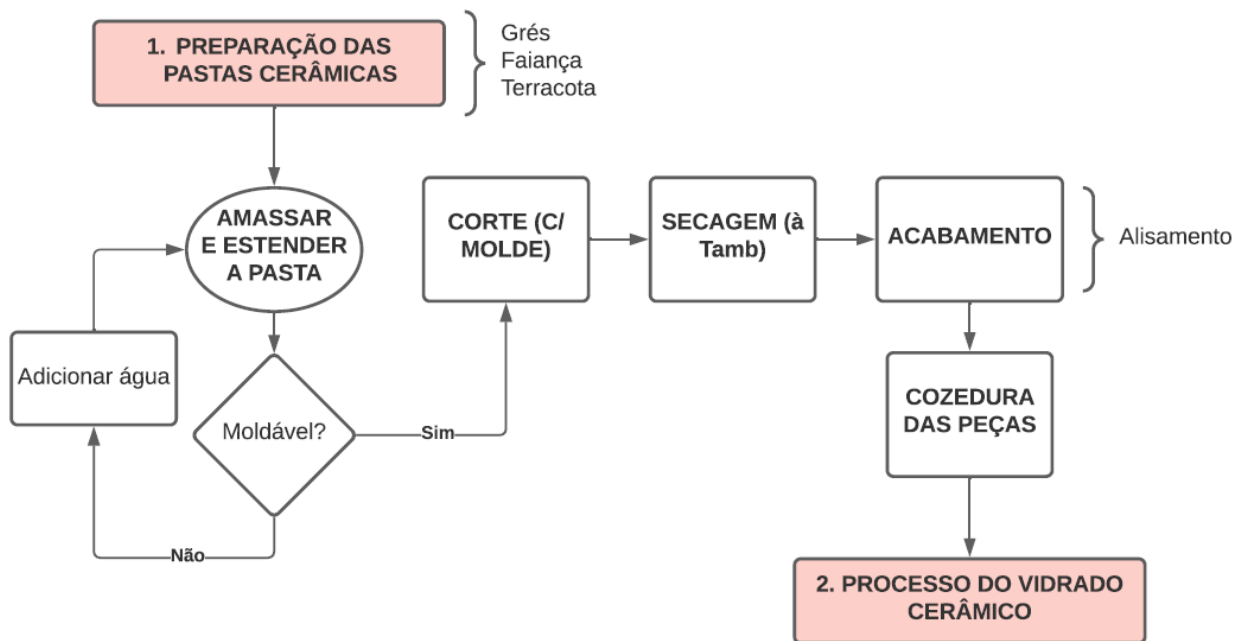


Figura 4.1- Fluxograma do processo de preparação das pastas cerâmicas.

Adicionalmente ao fluxograma, é importante realçar que a pasta de grés que a empresa utilizava era de monocozedura, logo não passava pela última etapa do fluxograma, como as outras duas pastas. Apenas é cozida aquando da cozedura do vidro cerâmico. Noutra nota, a etapa do acabamento das peças exigiu que estas ficassem completamente alisadas nas duas superfícies, principalmente na que teria o vidro, para uma leitura espectrofotométrica correta. Paralelamente, as peças também foram limpas com a esponja humedecida para remover qualquer tipo de vestígio.

A cozedura das peças de faiança e terracota foi realizada em empresas externas, que já realizavam a cozedura das suas próprias peças, assegurando que estas teriam a cozedura ideal, com o programa de temperatura correto.

### 4.3 Processo do Vidrado Cerâmico

O processo de preparação do vidro cerâmico foi o processo mais demorado e cauteloso deste trabalho, tendo em conta as várias etapas do mesmo, que podem ser observadas no fluxograma presente na Figura 4.2. Salienta-se que, no decorrer do trabalho, se faz uso do termo “densidade” (vulgarmente utilizado), mas que na verdade corresponde a massa volúmica.

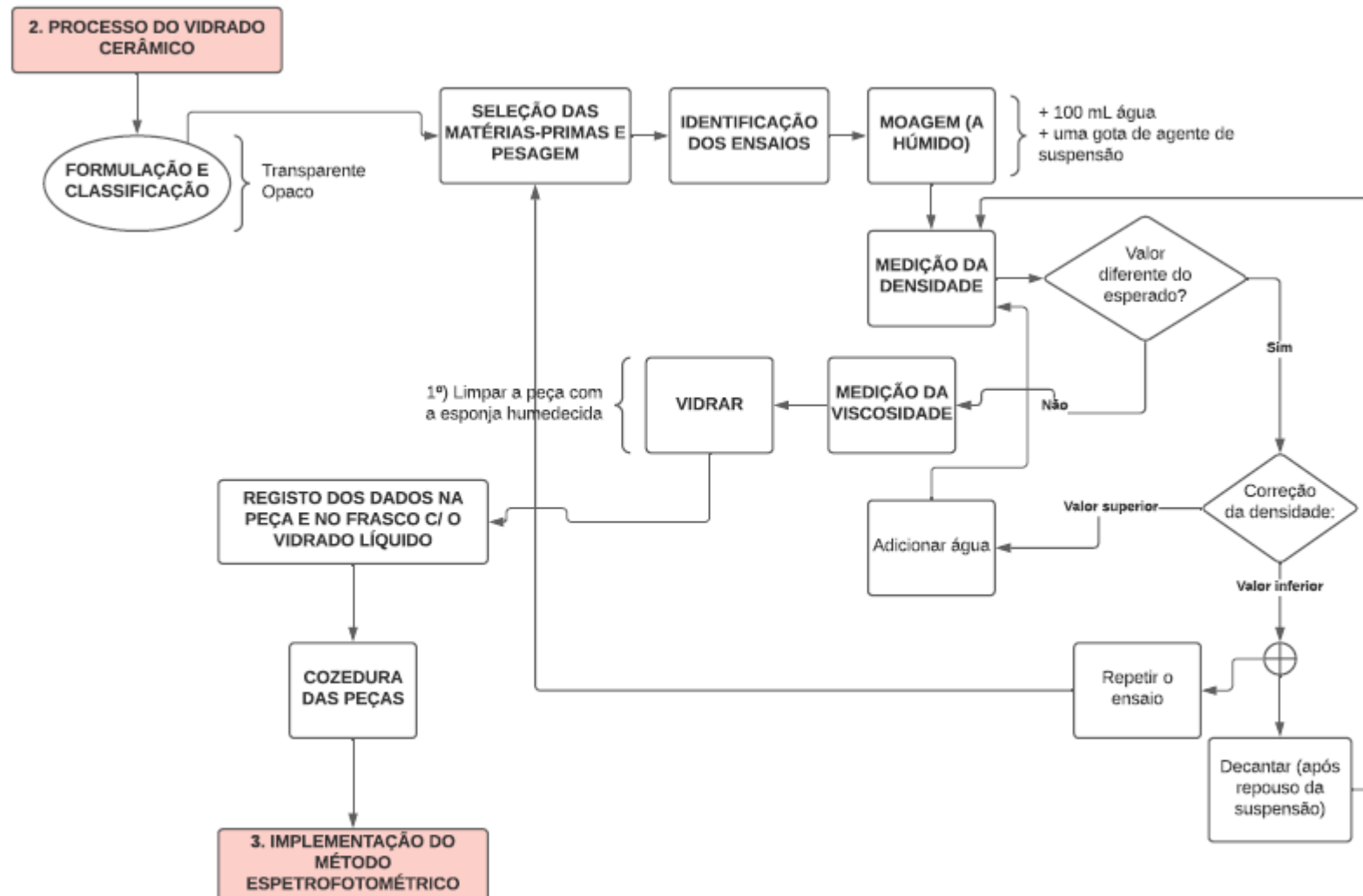


Figura 4.2- Fluxograma do processo de preparação do vidrado cerâmico.

Para iniciar este processo, de encontro ao objetivo da construção do *database*, definiram-se 10 concentrações para os corantes, sendo elas 0,1 %, 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % e 5 %. A escolha destas percentagens teve, por base, o facto de na indústria cerâmica não se usarem nem quantidades tão pequenas nem tão elevadas de corante, na formulação de vidrados. No Anexo A, Tabela A.1, encontra-se um exemplar da tabela auxiliar para registo de todos os ensaios realizados. É de notar que a formulação, por vidrado, deve ser sempre feita para 100 g. Neste caso, duplicou-se a formulação (à semelhança dos ensaios feitos pela empresa), tendo em conta algumas perdas consideráveis nos moinhos de diluição, na medição da densidade e na medição da viscosidade, assim como no passo final de vidragem e também para que fosse possível fazer o controlo reológico da suspensão pela utilização de um copo ford nº4 (tempo em segundos) e da massa volúmica pelo uso de um picnómetro de 100 mL (Figura 4.3).



Figura 4.3- Copo ford nº4 (à esquerda) e Picnómetro de 100 mL (à direita).

Geralmente, a empresa faz os ensaios para 200 g, também com o intuito de armazenar a suspensão para qualquer eventualidade, repetição de vidragem, inclusão numa peça com outro vidrado, entre outros aspetos.

A pesagem foi realizada em balanças analíticas de precisão ( $\pm 0,0001$  g), com rigor, uma vez que foi o ponto de partida para a formulação correta da cor desejada. Na moagem a húmido, realizada em moinhos de bolas, o tempo de moagem ideal, cerca de 10 minutos, foi determinado pela empresa, tendo em conta a generalidade de vidrados cerâmicos utilizados e a sua granulometria (a maioria estava sob a forma de pó – 325 mesh (0,044 mm)). O agente de suspensão, derivado de poliamónio em solução aquosa, foi adicionado nesta fase, com a função de estabilizador, para que não houvesse sedimentação da suspensão. É de realçar que a empresa apenas possui um equipamento com dois moinhos de bolas, necessário para os seus ensaios internos. Foi indispensável fazer o planeamento e organização para a utilização deste equipamento, nas horas vagas.

É importante controlar a viscosidade e a massa volúmica, que dão “corpo” ao produto final. Normalmente, acertando a massa volúmica para o valor pretendido, a viscosidade também fica ajustada, isto se a suspensão não estiver em repouso num período considerável. Dependendo da sua composição, há suspensões que, quando ficam em repouso, podem sofrer variações nos valores de viscosidade e, então, o ajuste é feito com Dolapix, um dispersante e desfloculante à base de ácido policarbónico ou com o agente de suspensão. Nesta fase não foi necessário fazer

o ajuste da viscosidade, uma vez que as suspensões foram, de imediato, utilizadas para vidragem.

A técnica de vidragem das peças cerâmicas foi por mergulho com controlo do tempo de imersão, para que não existissem variações na camada aplicada. É de frisar que os ensaios com a pasta de terracota exigiram uma etapa adicional, na fase de vidragem. As peças foram vidradas na sua metade, previamente, com o engobe e, posteriormente, foi colocado o vidro na peça. A vidragem foi feita metade/metade de maneira a se poder estudar as diferenças que o engobe permite no aparecimento da cor sob a pasta. A criação do *database* para a pasta de terracota só foi possível com a utilização do engobe, para disfarçar a cor do substrato (pasta cerâmica), uma vez que a terracota possui uma cor escura que, aquando das medições de cor, entraria em conflito com a cor do corante. As peças de faiança e de terracota foram vidradas metade/metade, com diferentes concentrações de vidrados, tendo em consideração a falta de material (placas das pastas para vidragem). Esta vidragem de metade/metade, em nada prejudicou a leitura das peças, uma vez que a área da superfície era suficiente para a abertura de 25 mm para o feixe do equipamento, fazendo, igualmente, a leitura em dois pontos (centrais) das peças.

A cozedura das peças com o vidro aplicado foi feita ao mesmo tempo da cozedura dos ensaios internos da empresa e teve um período de 8 horas. A empresa possui três fornos de cozedura (Figura 4.4) e atribui-lhes a designação de “baixa temperatura” para o forno que coze vidrados cerâmicos nas peças de faiança e de terracota (imagem do lado esquerdo), a 1020 °C, outro mais pequeno (imagem do meio) para cozedura de vidrados na pasta de porcelana ou outras peças que exijam um controlo mais rigoroso de temperatura (não utilizado) e um forno maior para cozedura de peças de grés, a 1150 °C (imagem da direita), vulgarmente designado de “alta temperatura”. Salienta-se que este tempo de cozedura se tornou um pequeno obstáculo, uma vez que os resultados só poderiam ser analisados no dia seguinte.



Figura 4.4- Fornos de cozedura: forno de “baixa temperatura” (à esquerda) para peças de faiança e de terracota, forno para peças de porcelana ou outras que necessitem de um controlo de temperatura rigoroso (imagem do meio) e forno de “alta temperatura” (à direita), para peças de grés.

### 4.4 Preparação da Base AQG 10434

A base AQG 10434, ao contrário de todas as outras bases, foi preparada em grande quantidade, segundo o fluxograma, presente na Figura 4.5.

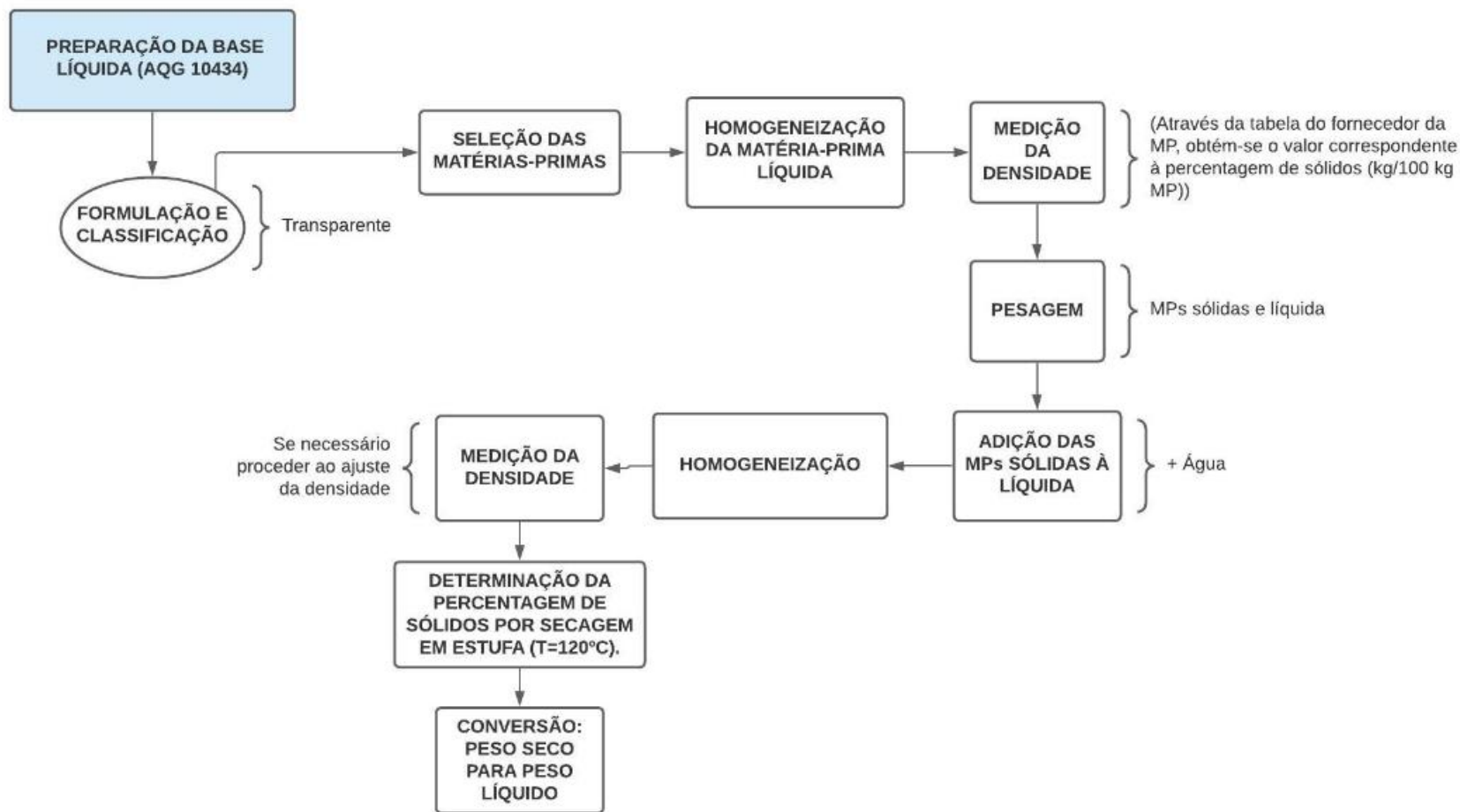


Figura 4.5- Fluxograma da preparação da base AQG 10434, base líquida.

Todas as matérias-primas líquidas são acompanhadas de uma tabela de conversão de massa volúmica em teor de sólidos (% m/m) da MP. Com a medição da massa volúmica da MP, é possível saber o teor em sólidos da mesma e assim converter o peso seco em peso líquido, que é o que pretende pesar. É de frisar que a homogeneização da base foi feita com uma varinha/misturadora mecânica e que para os ensaios de preparação do vidro cerâmico, se utilizou o agitador/misturador, em vez dos moinhos de bolas. O cálculo auxiliar para conversão do peso seco em peso líquido e o cálculo do teor de sólidos na base, encontram-se presentes no Anexo B.

#### **4.5 Processo do Controlo de Qualidade**

Como referido, anteriormente, um dos objetivos do trabalho, para além da criação da base de dados, com o processo de preparação dos vidrados cerâmicos, foi também o controlo de qualidade da produção. Na empresa, o armazém trata de preparar, em grandes quantidades, os pedidos dos clientes, tendo em conta o que foi desenvolvido no laboratório e aprovado pela diretora do departamento cerâmico. Todos os dias são enviadas amostras para o laboratório verificar a sua conformidade.

Após a moagem a húmido das amostras, realizada pelas analistas da empresa, foi feito o ajuste de densidade e viscosidade das mesmas e posterior vidragem nas peças cerâmicas correspondentes. Para verificar a conformidade das amostras de produção, também foi necessário vidrar as amostras originais. O laboratório de cerâmica tem armazenadas as suspensões de vidrados originais e, neste caso, apenas se fez o controlo reológico das mesmas.

As suspensões em repouso, muitas vezes sofrem variações nos valores de viscosidade (aumentam ou diminuem), dependendo da sua composição. Logo, é fundamental proceder ao ajuste da viscosidade sem alterar o valor da densidade (os valores de densidade raramente sofrem variações, uma vez que as suspensões se encontram armazenadas em frascos bem fechados). Normalmente utiliza-se o agente de suspensão para aumentar o valor de viscosidade ou o reagente Dolapix que reduz a viscosidade com apenas a adição de uma gota à suspensão de vidro.

Depois da vidragem das duas amostras (produção e original), procedeu-se à definição dos parâmetros para uma leitura correta das amostras físicas no espectrofotómetro, de maneira a implementar um controlo automatizado da conformidade de determinada produção, referente ao padrão aprovado. Atualmente, a empresa procede ao controlo de qualidade visual das duas amostras e, como mencionado no subcapítulo 3.5.2.3, sabe-se que é um método relativo e pouco rigoroso, estando dependente do juízo de cada observador.

#### **4.6 Criação da Base de Dados para Desenvolvimento de Vidrados**

O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro X-rite Color i5, da Neurtek Instruments (Figura 4.6). Este equipamento já era utilizado pelo laboratório têxtil (há cerca de 15 anos) e, com o desenvolvimento deste trabalho, começou a ser utilizado pelo laboratório de cerâmica. O

iluminante escolhido foi o D65, luz do dia média, com observador padrão 10°, aconselhado pela colaboradora da Neurtek, uma vez que as peças desenvolvidas são avaliadas sob luz natural e não sob luz artificial, por exemplo e uma vez que é o tipo de iluminante mais comum nas empresas que avaliam a cor de um material.



Figura 4.6- Espectrofotómetro X-rite Color i5, da Neurtek Instruments (à esquerda) e abertura utilizada para leitura das amostras (à direita).

A Figura 4.7 mostra o aspeto do programa do sistema de medição de cor do espectrofotómetro.

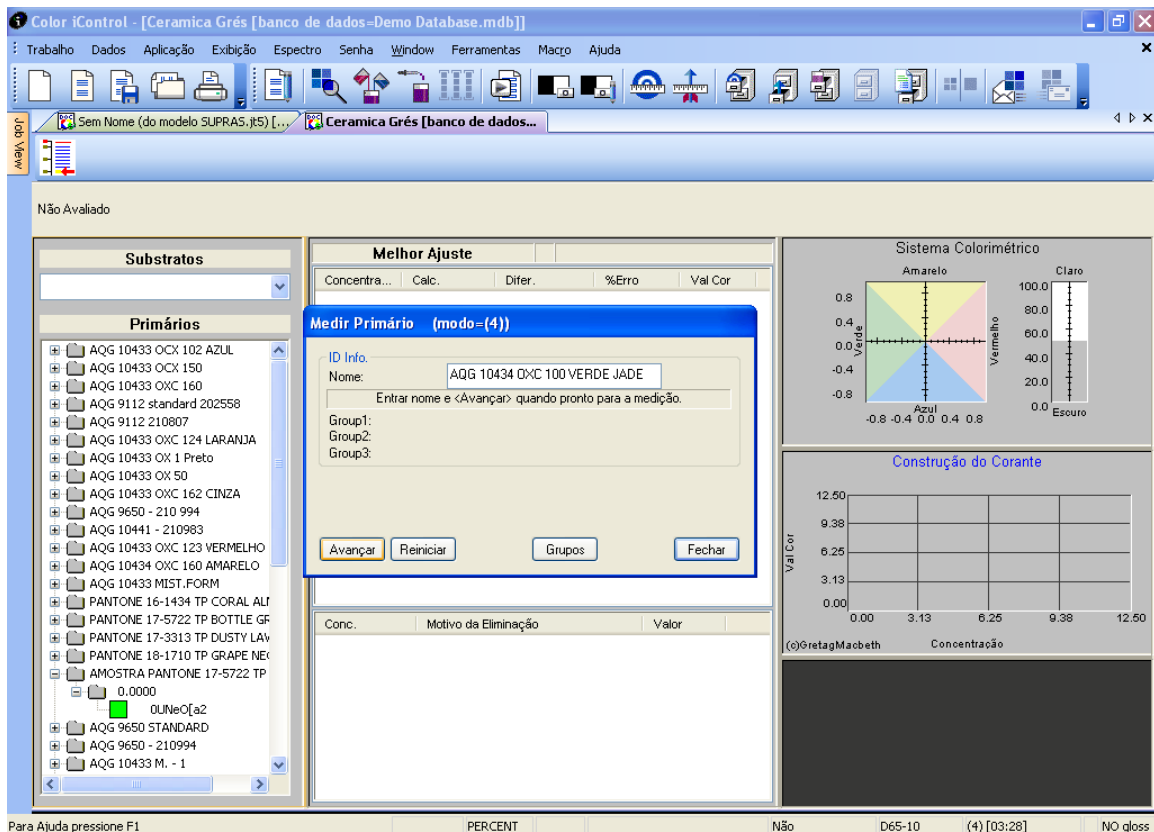


Figura 4.7- Programa “Color\_iControl” para medição e análise das amostras.

O procedimento para a criação da base de dados (exemplo do *database* de grés) teve os seguintes passos (em paralelo observar a Figura 4.7):


1. Depois de abrir o programa “Color\_iControl”, selecionou-se a pasta “Abrir sem Abrir Trabalho” e selecionou-se a opção “Novo Trabalho”. Para a pasta de grés, por exemplo, o nome do *database* incluiu as palavras “Cerâmica Grés”, de maneira a ser devidamente identificado;
2. Seguidamente, o *database* foi guardado como modelo e ficheiro, na opção “Salvar Como”;
3. Antes de se efetuar as medições, o equipamento foi calibrado na opção:  com uma peça padrão branca e outra preta (Figuras 4.8 e 4.9), respetivamente por esta ordem. A abertura do feixe escolhida foi a de 25 mm, a maior possível, para que abrangesse a maior parte do vidro cerâmico, para leituras mais rigorosas;



Figura 4.8- Calibração com a peça branca.



Figura 4.9- Calibração com a peça preta.

4. Para criar a base de dados, foi necessário, em primeiro lugar, fazer a leitura do substrato, a pasta de grés sem a aplicação do vidro cerâmico através da opção “Dados”-> “Medir” e “Substrato”. Foi dado o nome do substrato, no caso do exemplo, “Grés” e foram feitas duas leituras na peça;
5. Na mesma opção de “Dados”, fazer a medição dos “Primários”, começando por identificar a base que compõe o vidro e o respetivo corante em análise (Exemplo da Figura 4.7: “AQG 10434 OXC 100 VERDE JADE”). Antes da medição das amostras, procedeu-se à limpeza das suas superfícies, com álcool etílico, com vista a eliminar poeiras, marcas de impressões digitais ou algum outro tipo de gordura que, quando presentes na área de leitura, tendem a influenciar a refletância, dando uma resposta não coincidente com a realidade. As peças foram colocadas na vertical, com a superfície voltada para o feixe de leitura do espectrofotómetro e foram feitas duas leituras em cada medição (sempre no mesmo ponto da peça para resultados mais corretos), sob um tempo médio de 5 segundos. Após cada medição, foi colocada a concentração de corante que a amostra continha, para construção da curva valor da cor em função da concentração do corante em estudo. Na Figura 4.10 é possível observar um exemplar da curva referida e da gama de diferentes concentrações do corante em análise.

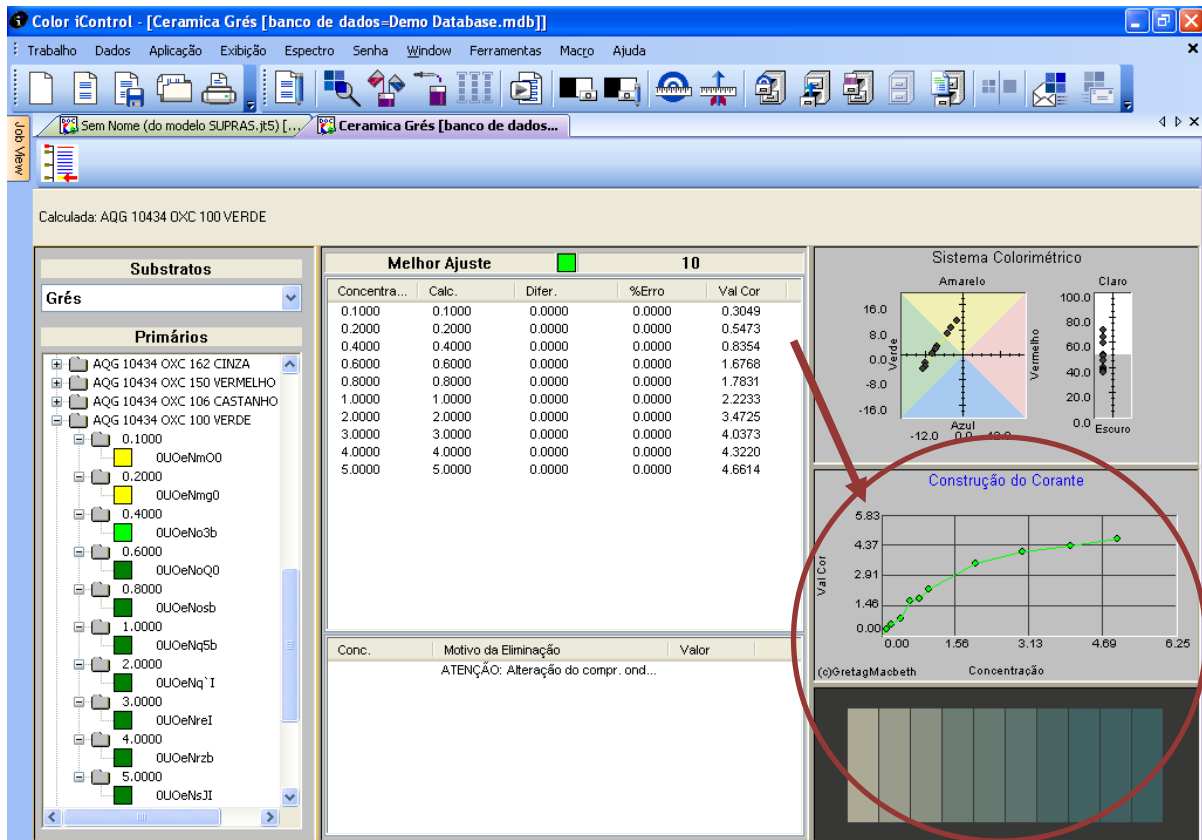




Figura 4.10- Demonstração do sistema de construção da base de dados, com a curva do corante obtida.



6. Após cada medição do primário, num total de 12 corantes em média, com 10 concentrações cada, procedeu-se ao armazenamento da informação recolhida, carregando no botão . O trabalho, depois de finalizado voltou a ser guardado em “Arquivo” -> “Salvar Como” e “Salvar como Modelo”.

É importante referir que qualquer medição incorreta em apenas uma peça, levaria a repetir as leituras, uma vez que não dá para alterar individualmente as medições efetuadas, nem acrescentar mais concentrações, por exemplo, caso se pretendesse acrescentar uma concentração superior a 5 % (máximo utilizado neste trabalho). As leituras teriam de começar “do zero”! Por isso, antes da criação da base de dados foi fundamental definir, exatamente, as concentrações de corante a trabalhar.

#### 4.7 Controlo de Qualidade de Revestimentos e Definição dos Parâmetros

Nesta etapa, foram definidas as condições e os parâmetros adequados para controlo de qualidade da conformidade de revestimentos cerâmicos e interpretação dos seus resultados. A tabela auxiliar para registo de todos os ensaios realizados encontra-se no Anexo C. O procedimento, realizado no espectrofotómetro, foi o seguinte:

1. Após abrir o *database* pretendido, dependendo se o controlo de qualidade fosse feito em grés, terracota ou faiança, seleccionou-se o botão  (ver Figura 4.10);

2. Efetuou-se a medição do padrão, a amostra original selecionando o botão  e identificando-a (e.g. “AQG 10020 STANDARD”). A amostra seguiu, previamente, a mesma preparação para medição, descrita no ponto 5. do subcapítulo 4.6;
3. Depois da medição do padrão, mediu-se a amostra para controlo de qualidade, a amostra de produção, carregando em  e identificando-a (e.g. “AQG 10020 – lote 211735”). A amostra seguiu, previamente, a mesma preparação para medição, descrita no ponto 5. do subcapítulo 4.6;

A representação da visualização do controlo de qualidade, através da aplicação do método, encontra-se na Figura 4.11.

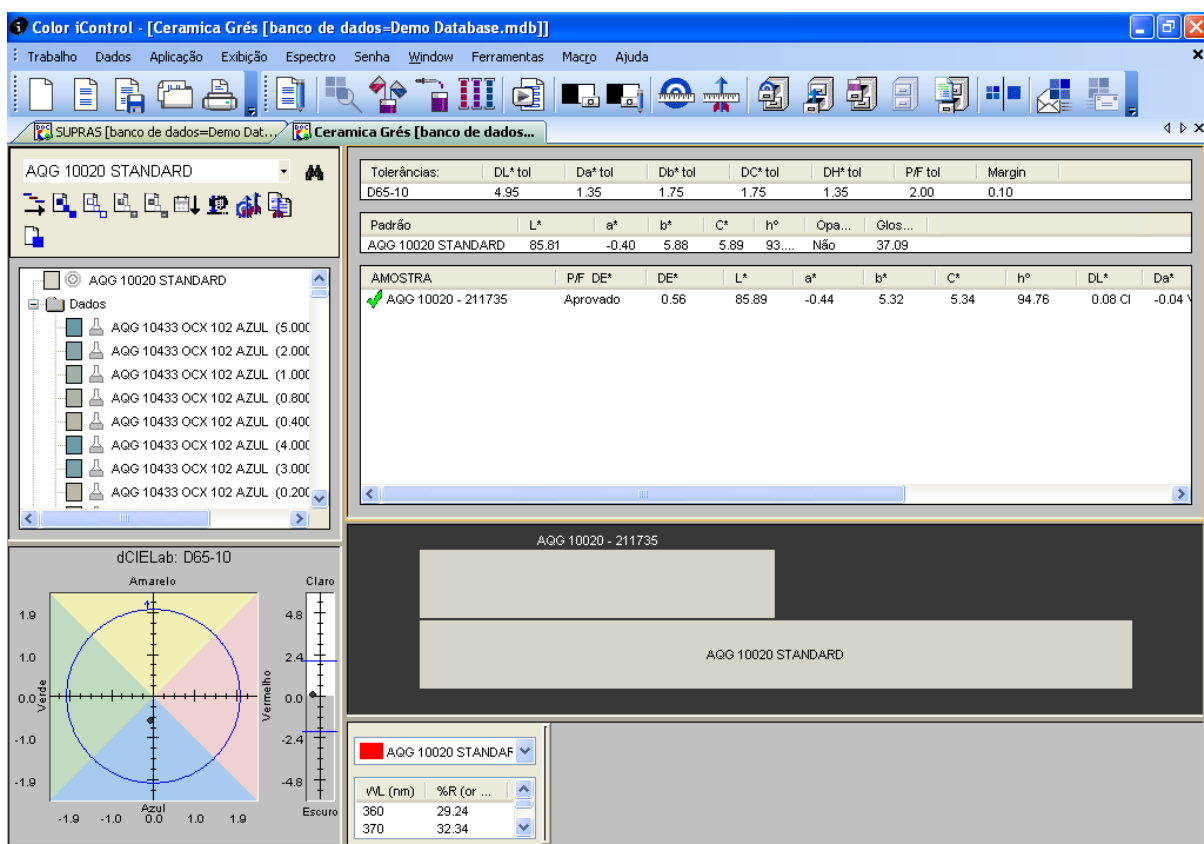


Figura 4.11- Representação do controlo de qualidade efetuado, através do sistema de medição de cor

Após um debate com a colaboradora da Neurtek, chegou-se à conclusão de que o DE\* seria o melhor parâmetro para explicitar a diferença entre duas amostras, uma vez que na indústria cerâmica está, maioritariamente, presente o fator brilho. Segundo a mesma, o limite de aceitabilidade da cor é definido pela empresa, de acordo com as especificações dos clientes, mas, geralmente, encontra-se entre um valor de 2-3 unidades (ou até superior), tendo em conta todas as variações que um produto cerâmico pode sofrer, seja com a temperatura de queima, aplicação de mais camada de vidro, valor de densidade ou viscosidade diferentes, entre outros aspetos de relevo.

Primeiramente, fez-se o controlo de qualidade com limite igual a 1 para três amostras, que foram reprovadas, porém, estas tinham sido aprovadas pelos clientes e pela observação visual.


Desta forma e após o recomendado pela colaboradora da Neurtek, verificou-se que o limite mais correto seria um limite com valor igual a 2, ou seja, qualquer diferença entre as amostras superior a 2, automaticamente indicaria que estas estavam não conformes.


Como mencionado anteriormente, é de aplicação comum o uso do sistema CIELab, atendendo aos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Desta forma, verificou-se que seria o sistema que melhor se enquadraria neste tipo de controlo de qualidade, permitindo atuar nas amostras e resolver qualquer tipo de problema de comunicação da cor. A título de exemplo, na Figura 4.11 pode-se ver que a amostra da produção foi aprovada. Se esta fosse reprovada pelo cliente, seria fácil resolver o problema de comunicação da cor, através dos valores numéricos obtidos pelos parâmetros analisados.

Para o controlo de qualidade das amostras foram definidos os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $DL^*$ ,  $Da^*$ ,  $Db^*$ , Opacidade e *Gloss* (Brilho). É de notar que os valores de  $C^*$  e  $H^*$  aparecem na Figura 4.11 porque numa primeira abordagem, estipulou-se que faziam parte do sistema de avaliação da cor CIELab com coordenadas cartesianas. Contudo, após um estudo mais aprofundado, verificou-se que estes, assim como  $DC^*$  e  $DH^*$ , não deveriam ser considerados e que não seriam utilizados na avaliação do controlo de qualidade dos revestimentos.

## 4.8 Formulação de uma Cor

A formulação de uma cor, é obtida a partir do *database* criado no sistema. Deste modo, para formular uma cor, podem seguir-se dois caminhos: fazer a leitura de uma peça cerâmica em que se pretenda obter a mesma cor (o espectrofotómetro deve dar uma resposta da mistura de corantes, a receita, para chegar a essa cor) ou através da leitura de PANTONE ou outro tipo de cor em papel, revista, catálogo, etc.

Neste caso, foram efetuados os dois tipos de formulação, carregando na opção . Para a leitura das peças cerâmicas e leitura de PANTONE (ou outro tipo de material como catálogo), para desenvolvimento do vidro, seguiu-se o passo 2 do subcapítulo 4.7, com a preparação da peça para medição (no caso do PANTONE, não há preparação), a medição do padrão e posterior identificação. Após a medição, o padrão deve ser selecionado na coluna “Padrão” (ver Figura 4.12), assim como os corantes (em junção com a base respetiva), com que se pretende formular, em “Pigmentos/Corantes”. Geralmente, após a escolha da base (e.g. para grés ou seria a base AQG 10433 ou a base AQG 10434), seleciona-se o “Substrato” e seleciona-se a opção de “Formulação”.

Após a conclusão das formulações (o programa apresenta o valor de “100 % - Concluído”), seleciona-se a opção “Todas Fórmulas” e são apresentadas várias receitas para se chegar à cor pretendida (ver Figura 4.13). A melhor receita, com base na pontuação atribuída da performance e menor  $DE^*$  aparece com o símbolo .

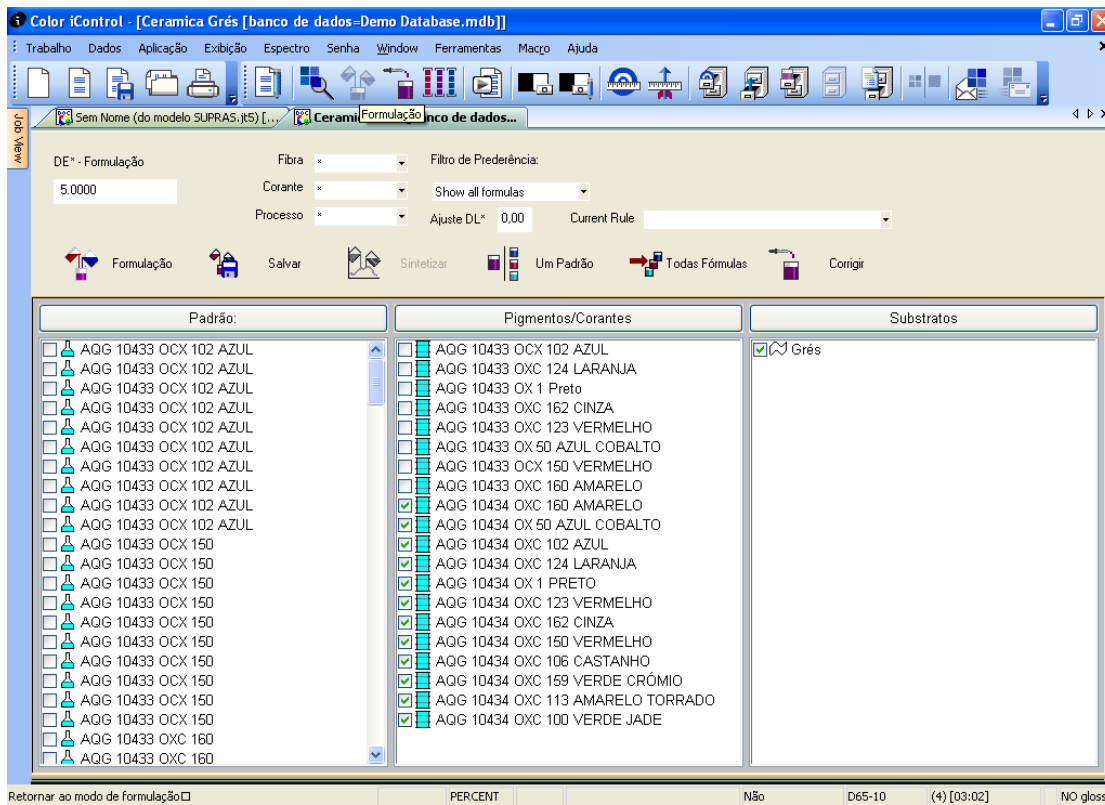


Figura 4.12- Janela inicial de visualização do processo de formulação de uma cor.

Na Figura 4.12, aparece um DE\* formulação com o valor de 5 unidades, que foi alterado, à posteriori, aquando da definição correta das condições de avaliação das amostras, para um valor de 2 unidades, como mencionado anteriormente.

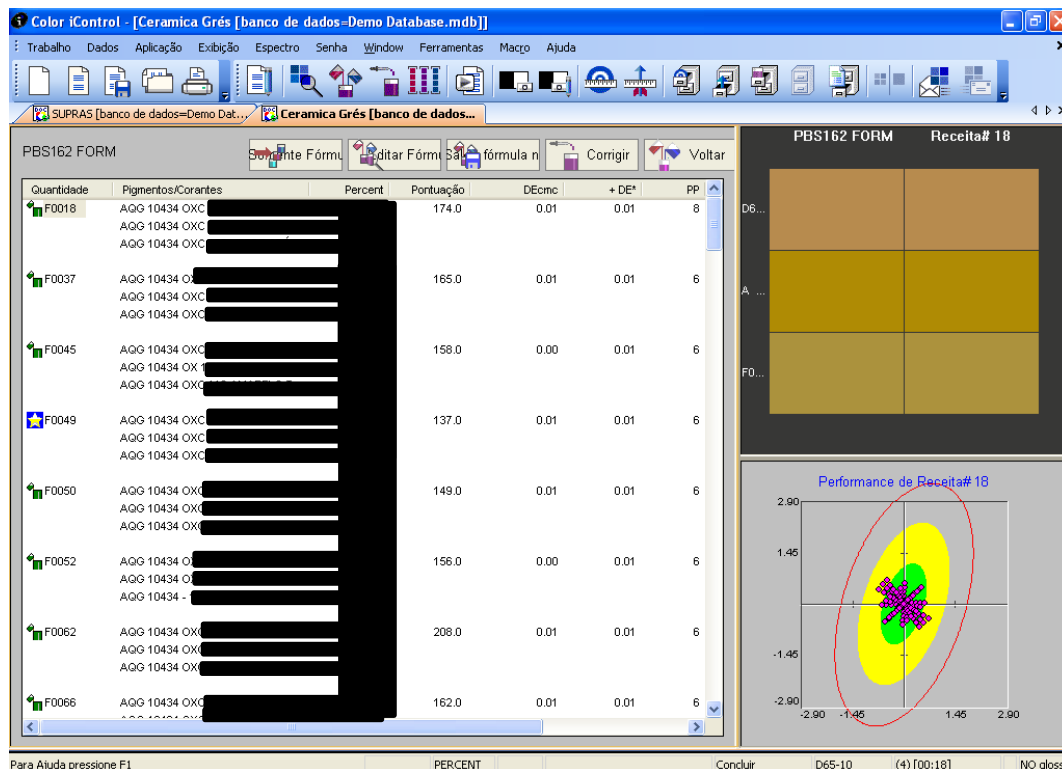


Figura 4.13- Janela de visualização da receita gerada.

É de salientar que na Figura 4.13 aparece o  $DE_{cmc}$ , porém este não pertence aos parâmetros definidos para o database de cerâmica, mas sim para o da têxtil. O parâmetro  $DE^*$  foi o parâmetro definido e a partir do qual se fizeram as avaliações colorimétricas.



Na Figura 4.13, é possível observar que do lado direito da imagem, aparece a cor do padrão em paralelo com a cor da futura amostra, que a receita indica. Deste modo é possível, não só observar a performance da receita, tendo em atenção também ao valor de  $DE^*$ , como verificar se a cor possui metamerismo. O espectrofotómetro utiliza o iluminante D65 como referência para as leituras, mas com base nos dados da memória do dispositivo, consegue calcular e prever a cor do padrão sob outros iluminantes (neste caso o iluminante A e F2). As receitas de formulação são sigilosas, por isso encontram-se ocultadas.

Ainda se faz referência ao facto de que na leitura das amostras de PANTONE (ou outro tipo de papel ou revista), a medição é, geralmente, efetuada com uma abertura menor, de 10 mm (Figura 4.14-a)), uma vez que a cor em catálogo (Figura 4.14-b)) não apresenta uma área suficiente para ser medida com a abertura maior (de 25 mm).



Figura 4.14- a) Abertura de 10 mm; b) Exemplo de um PANTONE para leitura (dimensões de 20 x 20 mm).

## 4.9 Correção de uma Cor

A correção de uma cor é efetuada sempre que a amostra não se encontra conforme o desejado. Existem cores mais difíceis de conseguir, seja pela questão metamérica, seja pelos corantes e bases usados na formulação, entre outros aspetos, e a quantidade de correções a efetuar dependerá dessas mesmas características. Antes de qualquer correção, a receita original deve ser armazenada e identificada, selecionando-se a opção  fórmula n (ver Figura 4.13 do subcapítulo 4.8). O espectrofotómetro apresenta a possibilidade de correção de uma cor, selecionando-se a opção . Nesta etapa, deve selecionar-se o padrão de interesse (ver Figura 4.15), a amostra obtida para correção e a formulação da receita utilizada. Depois deve selecionar-se a opção “Corrigir” e a nova receita é obtida pela adição ou subtração dos corantes utilizados previamente, tendo em conta o que aparece na coluna “% Add”. Aqui, devem-se fazer todos os cálculos para correção da receita inicial, obtendo-se uma nova.

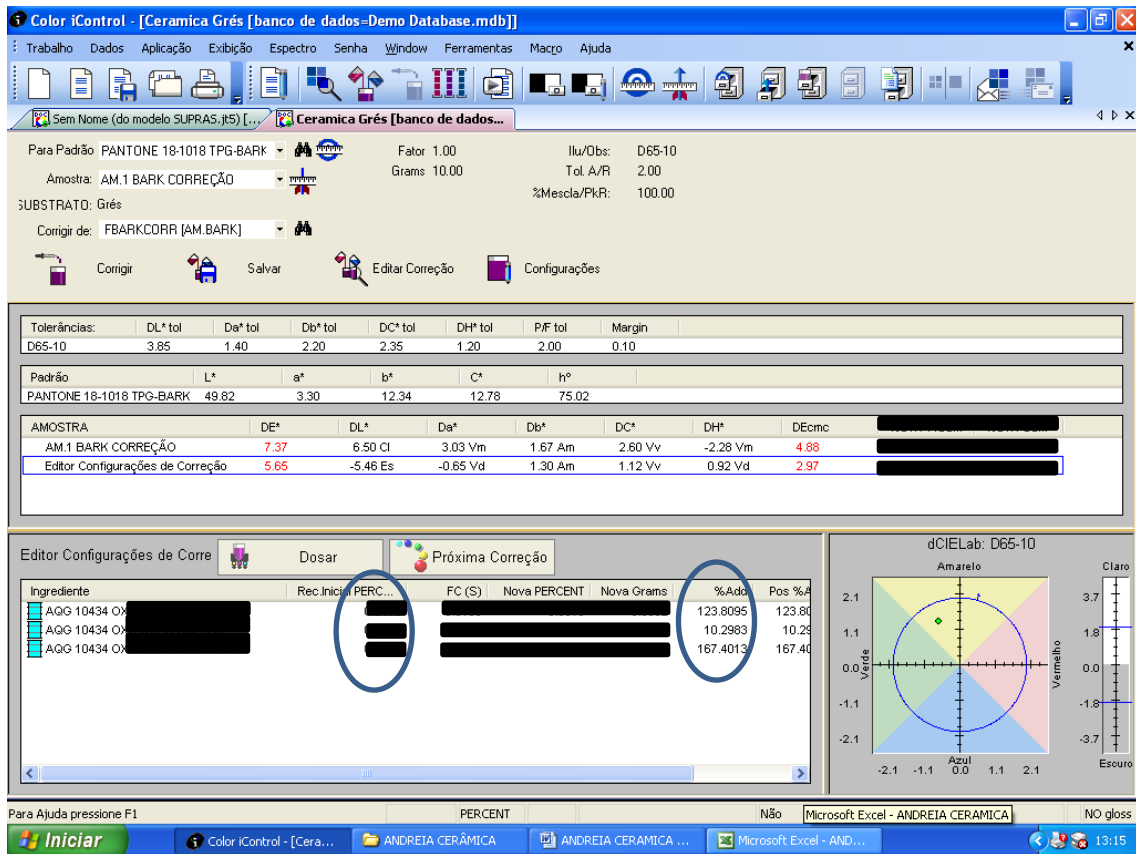


Figura 4.15- Janela de visualização da correção da receita da amostra 1 para o PANTONE 18-1018 TPG .

Na Figura 4.15 também é possível observar que aparece o DE\* do padrão e da cor proveniente da nova receita. Com isto, prevê-se se esta nova receita permitirá que a cor do vidro se aproxime mais do pretendido.



# CAPÍTULO 5

---

## **Resultados e Discussão de Resultados**



## 5. Resultados e Discussão de Resultados

O objetivo deste trabalho foi a implementação do método espectrofotométrico, com a criação de três *databases*, para a pasta de grés, faiança e terracota. Para demonstrar e testar o sistema de medição de cor, foram feitas várias formulações, através da leitura de peças cerâmicas e PANTONE. Paralelamente, foi implementado o sistema de controlo de qualidade, com a definição dos parâmetros para uma avaliação correta das amostras.

Para comprovar que o sistema estava a funcionar corretamente, o trabalho foi centrado na utilização da pasta de grés, pelo facto da empresa desenvolver novos vidrados, em maior volume, com esta pasta e necessitar de um método adequado para reduzir o número de ensaios de desenvolvimento de novos vidrados, em laboratório. Por isso, apresentam-se mais resultados para este tipo de pasta, nomeadamente para a base AQG 10434.

A legenda dos corantes foi feita de acordo com a nomenclatura apresentada no subcapítulo 2.4.9.2, Tabela 3.3, onde A corresponde a amarelo, ATO a amarelo “torrado”, AC a azul-cobalto, ATU a azul-turquesa, CD a castanho “dourado”, CE a castanho escuro, C a cinza, L a laranja, P a preto com tom de cobalto, P’ a preto, VC a verde crómio, VJ a verde jade, V a vermelho, VE a vermelho-escuro e VV a vermelho “vivo”. É de salientar que a cor dos corantes varia, de acordo com a temperatura de cozedura e em função também da base escolhida para formulação.

### 5.1 Database de Grés, Faiança e Terracota

Para cada pasta foram definidas duas bases, uma opaca brilhante e outra base transparente brilhante. Na indústria cerâmica podem existir imensas combinações de matérias-primas, logo, para este trabalho, foram definidas duas das bases básicas para que nas formulações da cor se pudesse facilmente correlacionar com outros tipos de bases, futuramente. As tabelas auxiliares para identificação dos ensaios e controlo da viscosidade e massa volúmica, encontram-se no Anexo A, Tabela A.1. No total foram feitas 627 peças só para a criação dos três *databases*.

#### 5.1.1 Grés

A pasta de grés foi a primeira a ser utilizada, com dois tipos de bases, AQG 10433 e AQG 10434, duas bases transparentes brilhantes (a base AQG 10433 possui 25 % de opacidade). A base AQG 10434 foi a base de maior destaque para este trabalho, por ter uma matéria-prima líquida, comum a outros tipos de bases existentes, fácil para formulações de cor. Com este intuito, o *database* para esta base contou com 15 corantes (12 corantes descritos no subcapítulo 3.4.9.2, Tabela 3.3 e mais dois tipos de vermelho e um preto).

A base AQG 10433 contou apenas com 8 corantes (amarelo, azul-cobalto, azul-turquesa, vermelho, laranja, preto, cinza e outro tipo de vermelho), por serem os mais utilizados neste tipo de base. Esta foi a primeira a ser utilizada e com o avanço do trabalho, não foi possível completar o *database*, contudo, seria importante inserir mais corantes, como castanhos e verdes, para uma maior eficácia das formulações.

Os resultados da criação do *database* de grés encontram-se na Figura 5.1 e 5.2, para a base AQG 10433 e na Figura 5.3 e 5.4 para a base AQG 10434. Para cada corante, foram feitas as 10 concentrações para a construção da curva do corante, que se traduz no valor da cor da leitura espectrofotométrica, em função da concentração de corante.

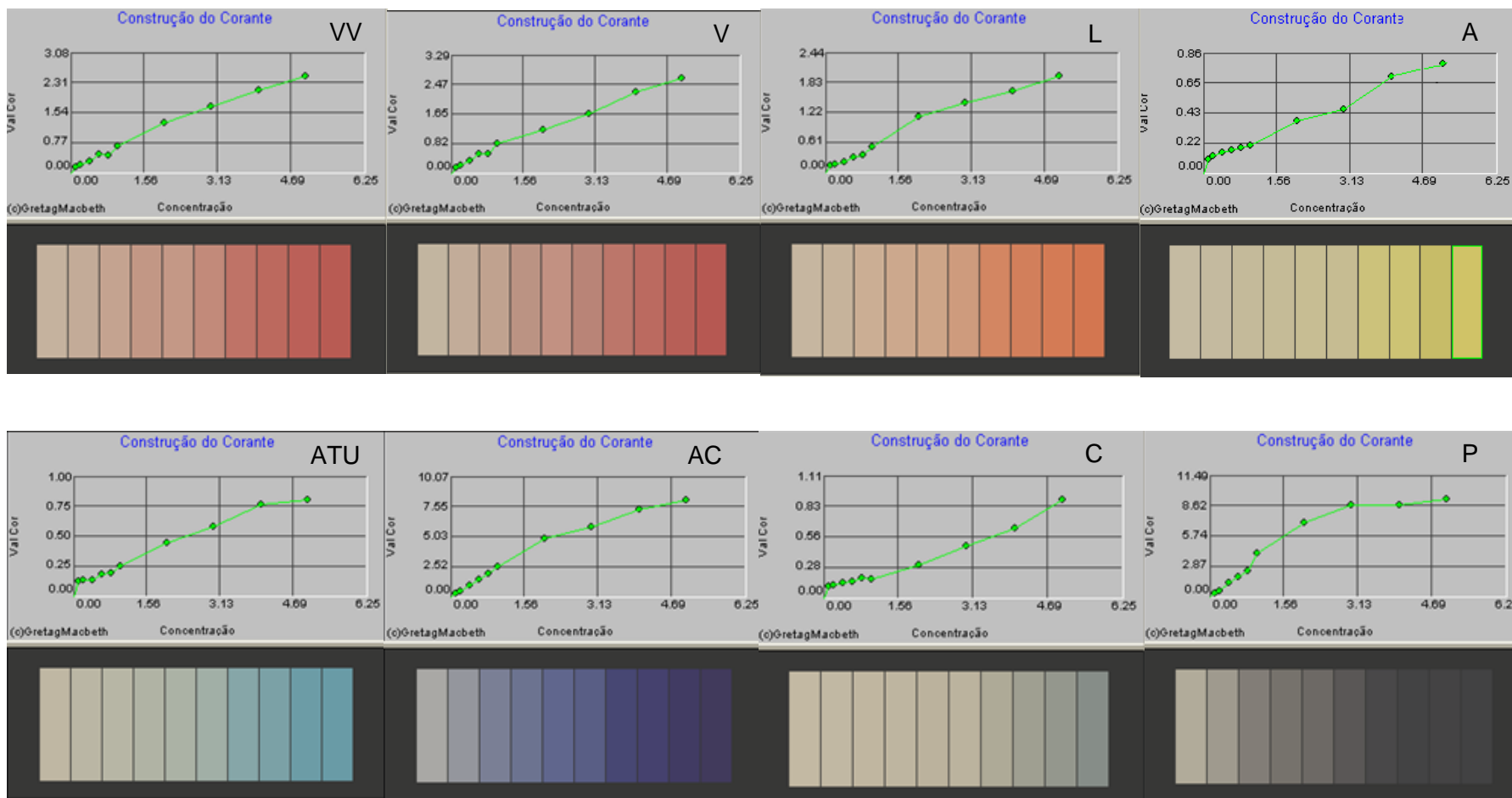


Figura 5.1- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de grés, com a base AQG 10433, para criação do database.

Observando a Figura 5.1, é de fácil percepção que na curva do corante P, entre os valores de concentração de 3 % e 4 %, há uma zona praticamente horizontal, ou seja, o valor da cor lida para a amostra de 3 % é praticamente igual ao da amostra de 4 %. Após alguns ensaios com os corantes, sobretudo nas cores mais escuras, verificou-se que para percentagens elevadas de corante, o valor da cor começava a ser muito próximo do anterior, sobretudo para 3 %, 4 % e 5 %. Tendo isto em conta e aliado ao período restante de trabalho, para a criação dos *databases* de faiança e de terracota, com base opaca e uma vez que os corantes escuros, são, na sua maioria, utilizados nas formulações em pequenas quantidades, decidiu-se que a percentagem máxima dos próximos ensaios seria de 3 %.

A Figura 5.2 mostra os resultados das peças cerâmicas, com a aplicação do vidro.



Figura 5.2- Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de grés para a criação do *database*, com a base AQG 10433.

A Figura 5.3 apresenta, então, os resultados da criação do *database* de grés, para a base AQG 10434.

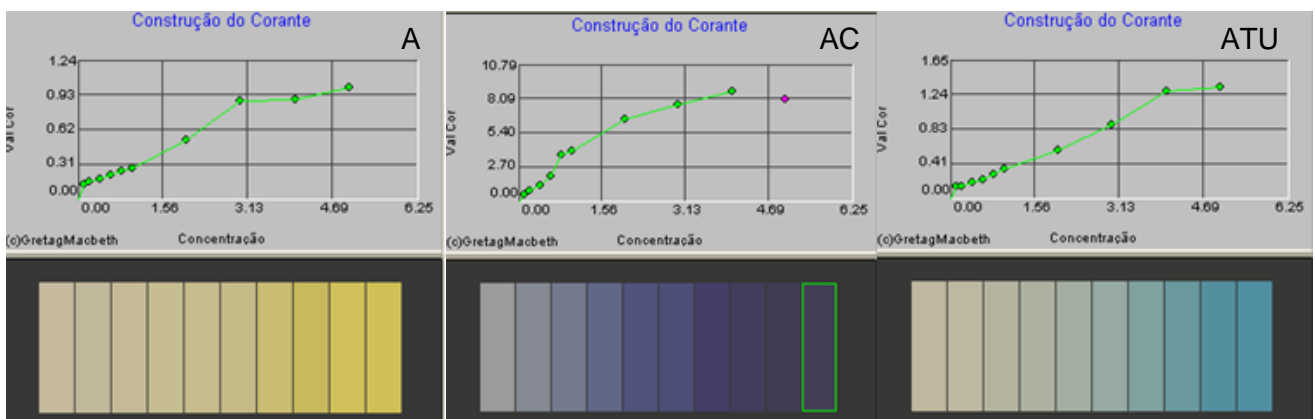


Figura 5.3- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de grés, com a base AQG 10434, para criação do *database*.

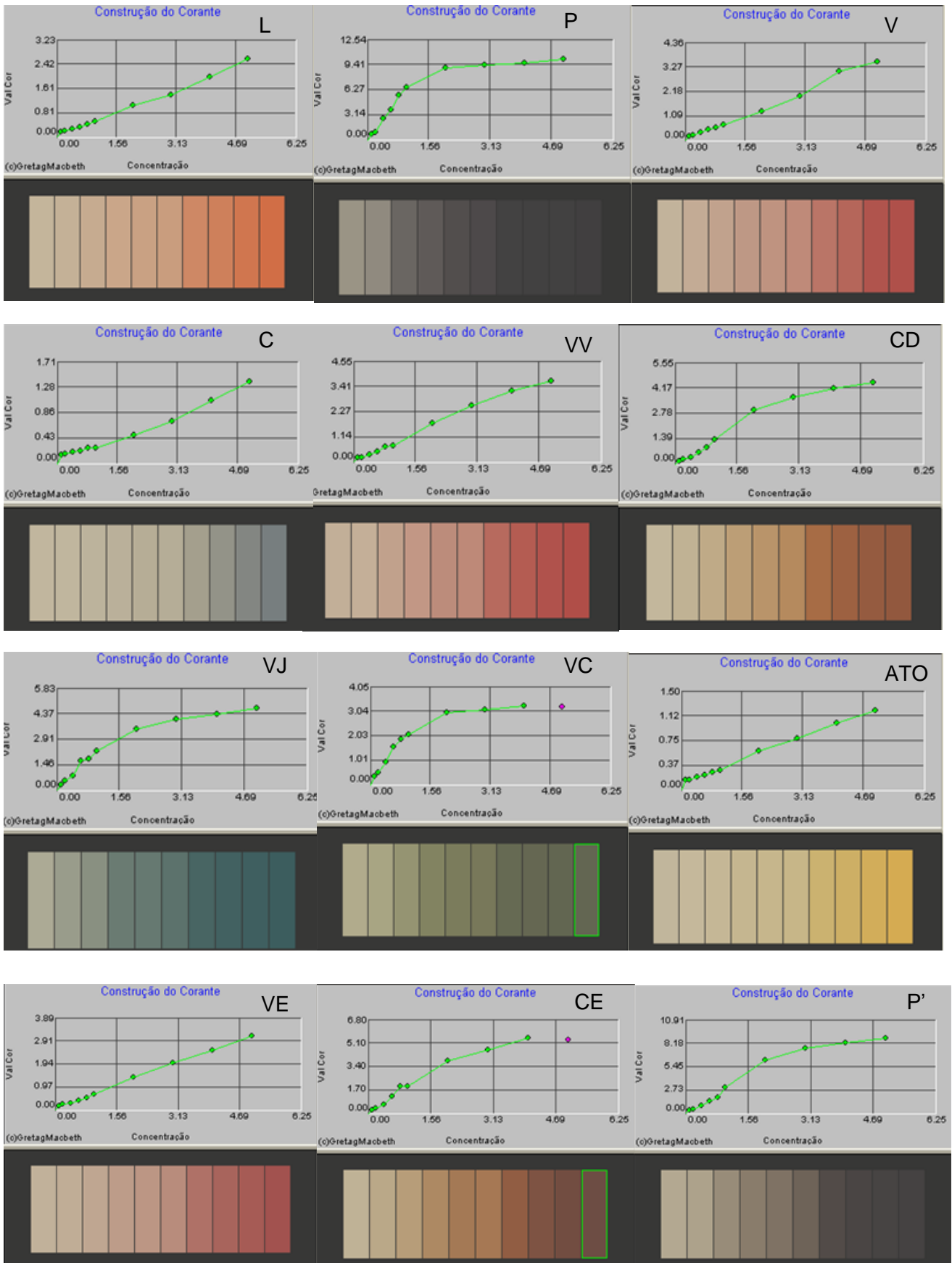


Figura 5.3- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de grés, com a base AQG 10434, para criação do database (Continuação).

Analisando todos estes resultados, verificou-se que, nomeadamente, nas curvas dos corantes mais escuros como o corante AC, P, VJ, VC, CE e P', há uma tendência para que os valores da cor sejam constantes para as últimas concentrações de corante. No caso do AC, VC e CE, a amostra com concentração de 5 % de corante foi eliminada porque se observou uma diminuição do valor da cor, ainda que ligeira, contrariamente ao esperado. Isto pode ser explicado por erros mínimos de leitura que, quando as amostras apresentam valores de cor muito próximos se fazem notar mais, por exemplo pela razão da peça não ter ficado totalmente encostada à abertura, fazendo com que a amostra apresentasse mais luminosidade e um menor valor da cor, quando comparada com a amostra de concentração inferior.

A Figura 5.4 mostra todos os resultados das peças cerâmicas com a aplicação do vidrado, para a base AQQ 10434.



Figura 5.4- Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de grés para a criação do database, com a base AQQ 10434.

Através da Figura 5.5 pode-se constatar as diferenças no desenvolvimento da cor na pasta de grés, utilizando-se as bases AQQ 10433 e 10434 com o corante ATU.



Figura 5.5- Vidrados cerâmicos em grés, com a base AQQ 10433 e AQQ 10434 e o corante ATU.

As amostras, presentes na Figura 5.5, contêm a mesma concentração de corante (5 %). A grande diferença está na presença de um alto teor de  $ZrO_2$  na base AQG 10433, que tem a função de opacificante. Este elemento é abordado mais à frente, na comparação dos vidrados para faiança.

### 5.1.2 Faiança

Para a criação dos *databases* de faiança e terracota, com as bases transparentes, foram utilizados os 12 corantes principais (presentes no subcapítulo 3.4.9.2, Tabela 3.4) e as 10 concentrações de corante.

Após alguns debates, para a criação dos *databases* com as bases opacas de faiança e de terracota, que foram os últimos a ser criados, chegou-se à conclusão de que não haveria necessidade de se utilizarem percentagens tão elevadas como as de 4 % e 5 %, para os corantes mais escuros, isto porque com 3 % já se obteria uma cor forte, como desejado, na maioria dos casos. Em virtude desta assimilação, constatou-se que para os corantes mais claros (A, ATO, ATU, CD, C, L e V) não fazia sentido utilizarem-se percentagens tão baixas, uma vez que a cor era fraca e mal se desenvolvia. Face a estas constatações e como o tempo era escasso, para as bases opacas optou-se por trabalhar igualmente com os 12 corantes principais, porém reduzindo as concentrações (percentagens) de corante para 6. Para os corantes claros foram definidas as percentagens de 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % e 5 % e para os corantes mais escuros (P, VJ, VC, CE e AC) os valores de 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8 %, 1,5 % e 3 %. Na Figura 5.6 apresentam-se os resultados para a criação do *database* de faiança, para a base AQV 684, transparente brilhante.

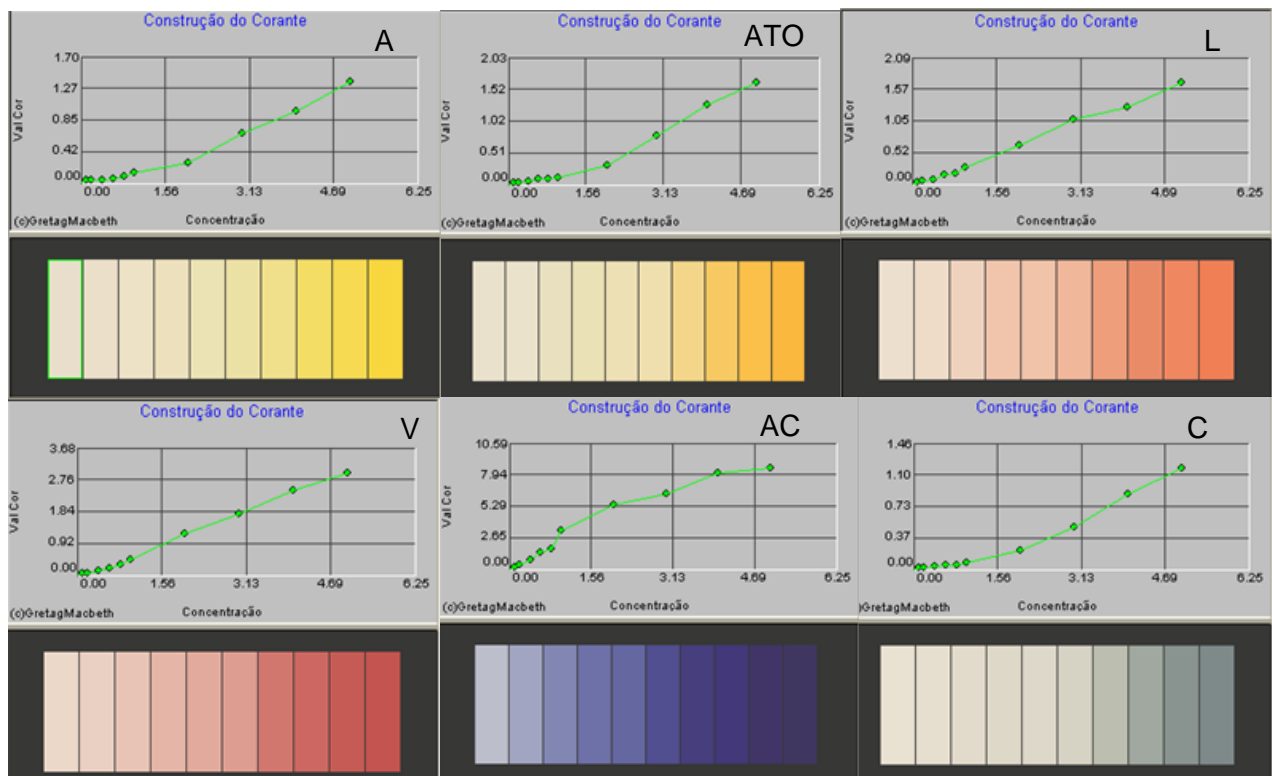


Figura 5.6- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de faiança, com a base AQV 684, para criação do *database*.

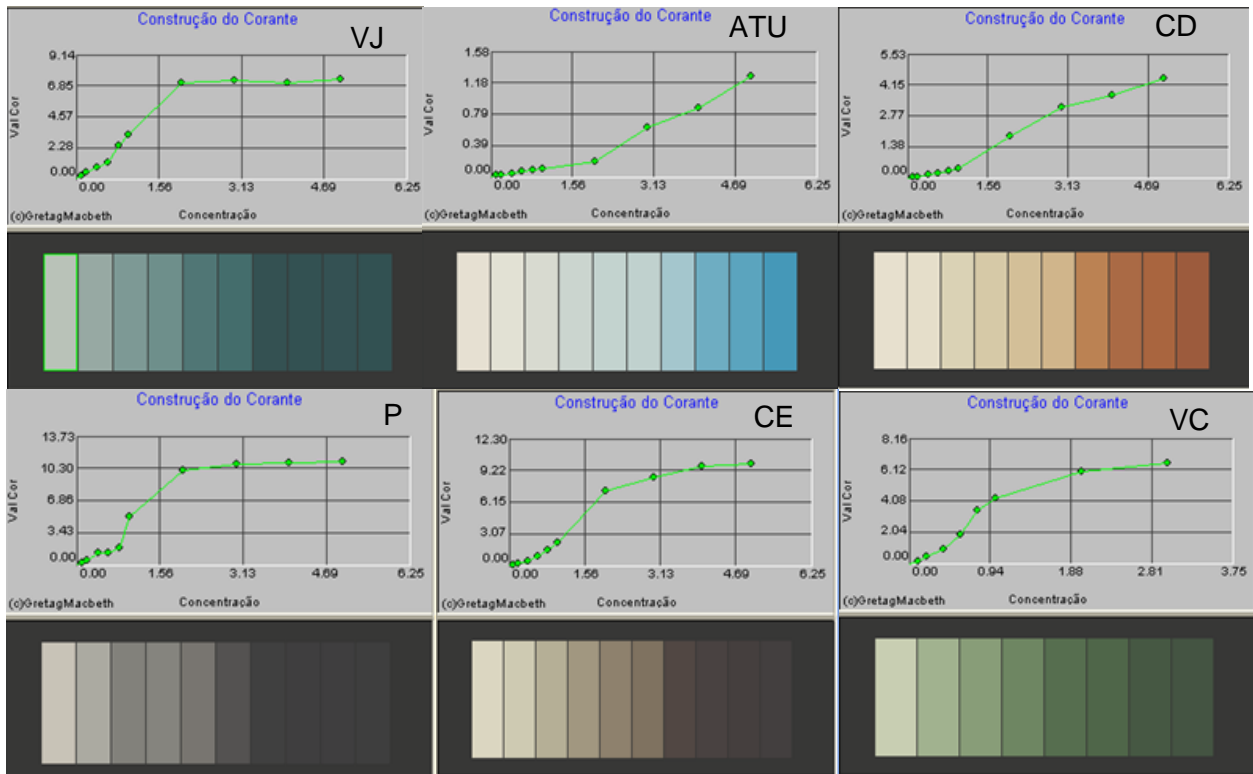


Figura 5.6- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de faiança, com a base AQV 684, para criação do database (Continuação).

Os resultados da criação do database para faiança, com a base AQV 940, opaco brilhante, encontram-se na Figura 5.7.

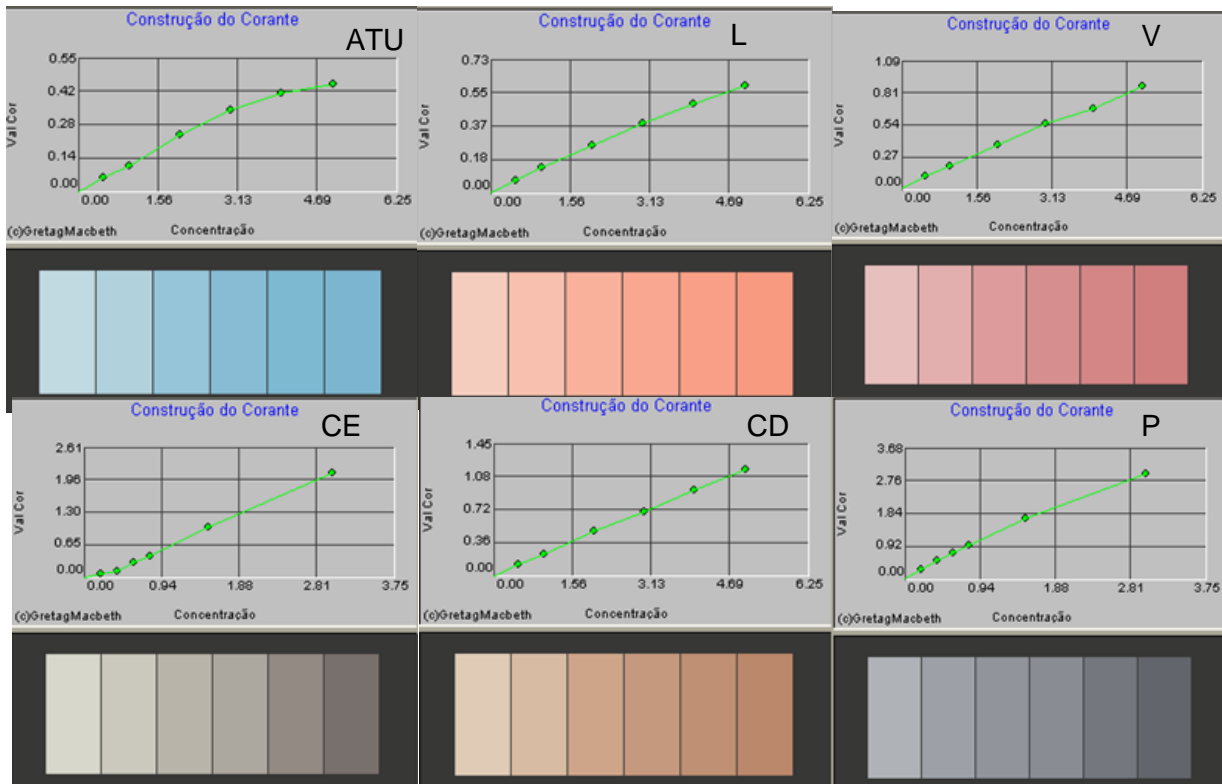


Figura 5.7- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de faiança, com a base AQV 940, para criação do database.

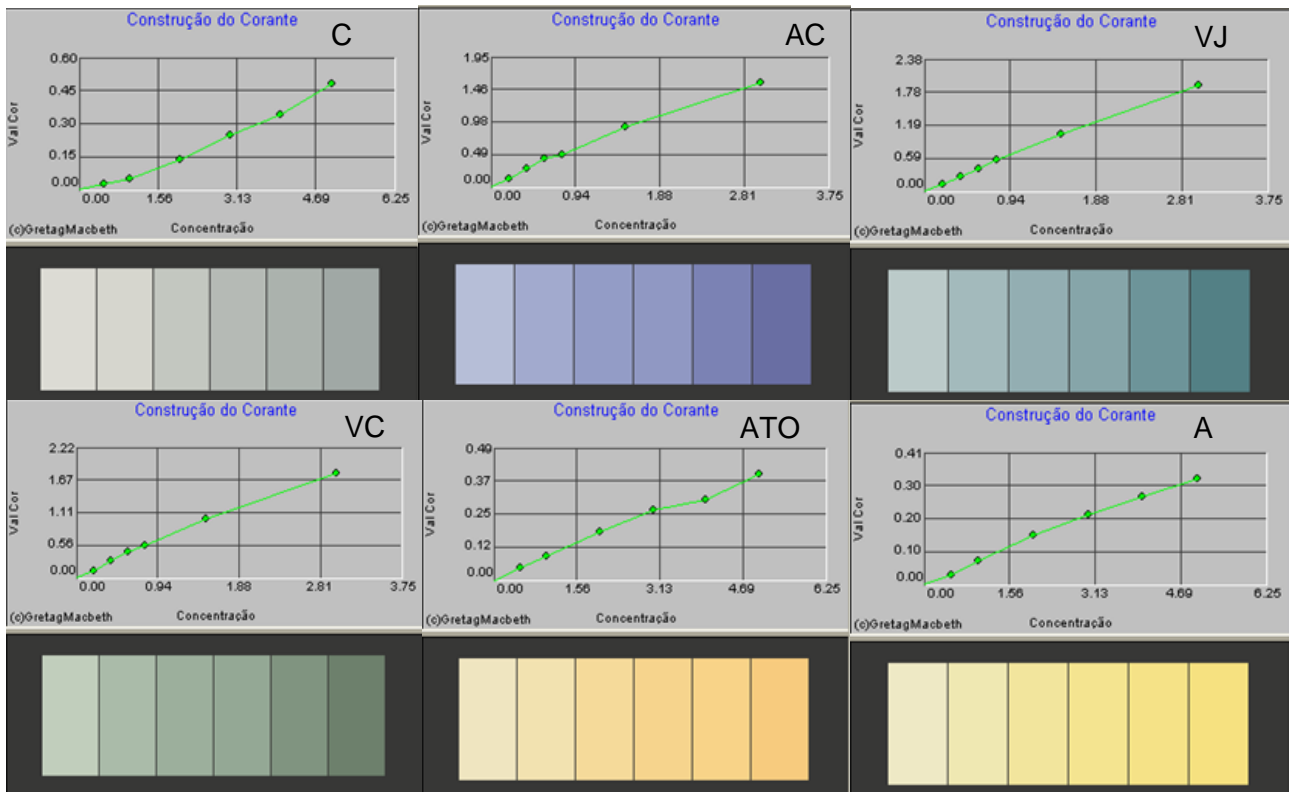


Figura 5.7- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de faiança, com a base AQV 940, para criação do database (Continuação).

Comparando as curvas obtidas da base opaca AQV 940 com as da base transparente AQV 684, verificou-se que estas são distintas, pelo facto de se terem reduzido as percentagens, tendo em conta a situação descrita acima. Contudo, isto não quer, necessariamente, dizer que com a base opaca o desempenho será melhor. Suponha-se que se formula uma cor mais clara e, então o valor pode ter de ser arbitrado segundo a curva do corante, enquanto que com a base transparente, o valor pode estar mais próximo do ponto, da amostra medida. As peças de faiança utilizadas para as medições e criação do *database* de faiança, encontram-se na Figura 5.8.



Figura 5.8- Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de faiança, para a criação do database, com os dois tipos de bases.

Para uma melhor comparação do desenvolvimento da cor com os dois tipos de bases, pode-se observar um exemplar na Figura 5.9.



*Figura 5.9- Comparação dos vidrados cerâmicos na pasta de faiança, com a base transparente A Q V 684 (peças superiores) e opaca A Q V 940 (peças inferiores).*

Através da comparação das peças representadas na Figura 5.9, é possível observar o impacto que a base tem no desenvolvimento da cor no vidrado. Os vidrados na parte superior da imagem foram obtidos com a utilização da base transparente A Q V 684 e os de baixo com a base opaca A Q V 940. A metade superior da peça corresponde ao vidrado com concentração de 5 % de corante e a metade inferior corresponde ao vidrado com uma concentração de 4 % de corante.

Pela composição da base A Q V 940, verificou-se que o  $ZrO_2$  é o principal responsável pelo grau de opacidade desenvolvido. Este foi incluído através da utilização de fritas e quando uma frita é utilizada como matéria-prima ocorre a desvitrificação deste elemento, durante o aquecimento a temperaturas superiores a 900 °C. Através deste mecanismo, obtêm-se pequenos tamanhos de partícula de  $ZrO_2$  desvitrificado, que potencializam o desenvolvimento da cor branca (opacificação). Com isto e através da Figura 5.9, concluiu-se que a cor desenvolvida no vidrado através da utilização de uma base opaca, para além de ficar mais uniforme, fica menos forte, mais “suave” e é possível atingir outras tonalidades, como um vermelho “rosado”, por exemplo, que com a base transparente não seria possível, utilizando o mesmo corante.

Para uma comparação mais eficaz, recorreu-se ao sistema de medição de cor CIELab e foram medidas as amostras de concentração de 5 % de corante V, dos dois tipos de base, obtendo-se os resultados dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $DL^*$ ,  $Da^*$ ,  $Db^*$ , Opacidade (Op.) e *Gloss* presentes na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab, para comparação das amostras da base AQV 684 e AQV 940, com 5 % de corante V.

| Amostra         | L*    | a*    | b*    | DL*          | Da*         | Db*         | Op. | Gloss |
|-----------------|-------|-------|-------|--------------|-------------|-------------|-----|-------|
| AQV 940 – 5 % V | 62,53 | 33,71 | 14,52 | -            | -           | -           | Sim | 83,56 |
| AQV 684 – 5 % V | 50,55 | 47,00 | 26,60 | -11,98<br>Es | 13,29<br>Vm | 12,07<br>Am | Não | 81,69 |

Através da Tabela 5.1, observa-se que a amostra da base AQV 940 (Opaco) apresenta valores de a\* e b\* de 33.71 e 14.52 unidades, respetivamente, inferiores aos valores de a\* (47.00 unidades) e b\* (26.60 unidades) para a base transparente AQV 684. Esta diminuição é consequência do efeito opacificante na composição base. Verifica-se também, que a amostra da base AQV 940 possui um valor de L\* de 62.53 unidades, superior ao da amostra AQV 684 (50.55 unidades), uma vez que tem um grau de luminosidade superior. Os valores de DL\*, Da\* e Db\*, indicam que a amostra da base AQV 684 apresenta uma tonalidade mais escura, um maior fator de vermelho e amarelo, face à amostra da base AQV 940, como demonstrado na Figura 5.9.

### 5.1.3 Terracota

Por último, para a criação do *database* de terracota, foram utilizadas as bases AQV 504, transparente brilhante e a base AQV 1037, opaco brilhante. Os resultados referentes à primeira base encontram-se na Figura 5.10. Para esta base, foram feitos os 12 corantes e as 10 concentrações dos mesmos.

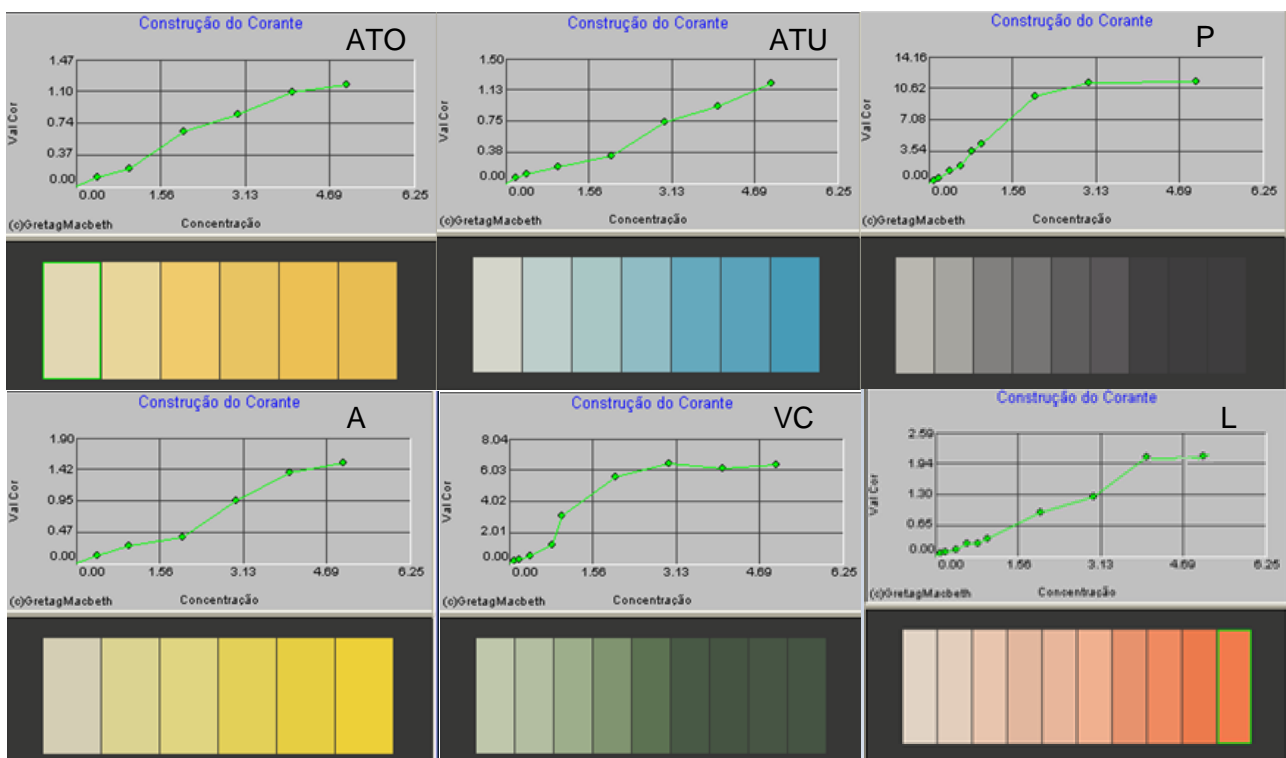


Figura 5.10- Dados das curvas de construção dos corantes para terracota, com a base AQV 504, para criação do database.

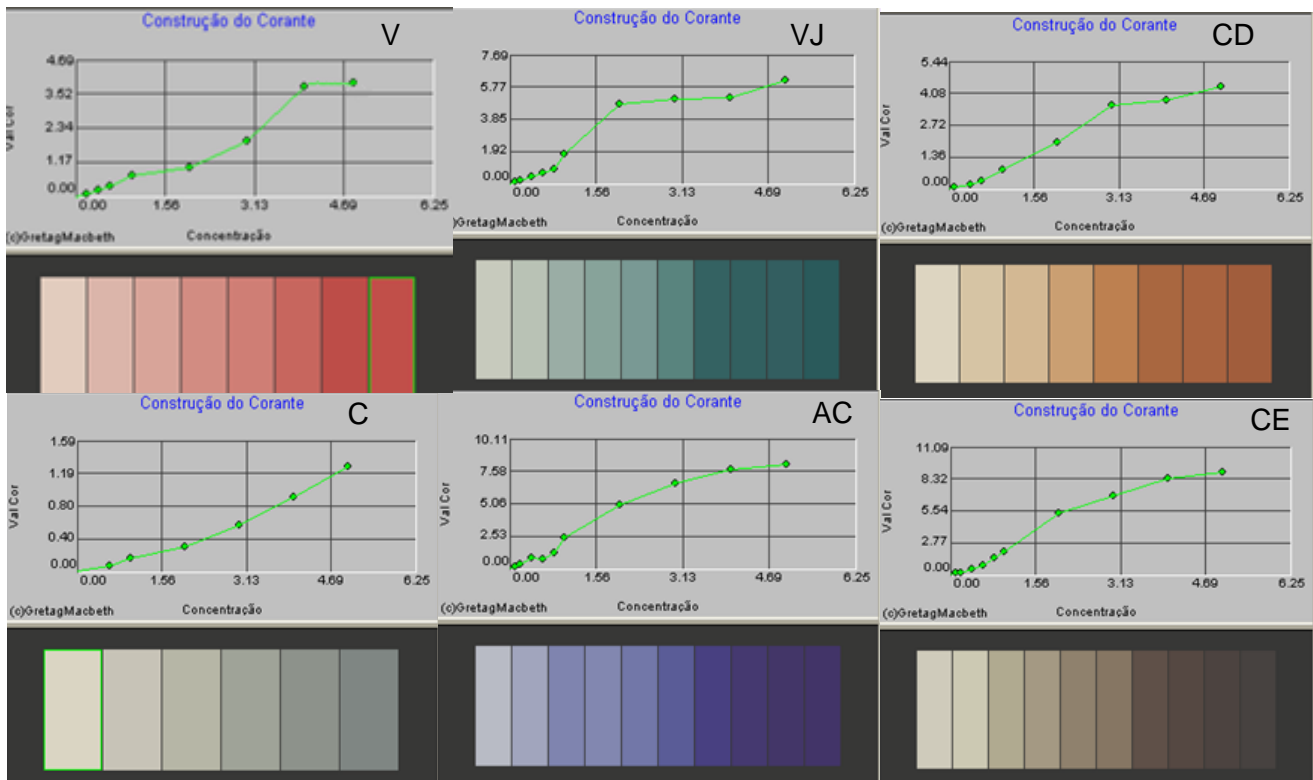


Figura 5.10- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de terracota, com a base AQV 504, para criação do database (Continuação).

A pasta de terracota, como apresenta cor escura necessita de engobe para que seja possível fazer a medição da cor do vidro, no sistema desenvolvido. Alguns corantes, especificamente, o corante A, ATO e C, por exemplo, como são muito claros, para as concentrações mais pequenas, não se verificou grande desenvolvimento da cor no vidro cerâmico. A base AQV 504 é uma base muito transparente e, portanto, nessas concentrações apenas aparecia a cor do engobe com um leve tom do corante. Deste modo, o equipamento rejeitava as concentrações mais baixas por apresentarem um valor da cor ligeiramente inferior às amostras medidas anteriormente, por causa da leitura do engobe. Assim, mediu-se apenas as amostras com concentração de corante a partir de 0,4 % para que a curva pudesse ser construída.

No caso dos corantes ATU, V e CD, pelas mesmas razões descritas acima, eliminaram-se algumas amostras com baixas concentrações de corante. A curva de corante P, não contempla a amostra de 4 %, uma vez que estava a ser igualmente rejeitada.

Para a base opaca de terracota, à semelhança da base opaca de faiança, foram utilizados os 12 corantes e as 6 concentrações, já descritos anteriormente. Na Figura 5.11 é possível observar os resultados da criação do *database* com a base AQV 1037.

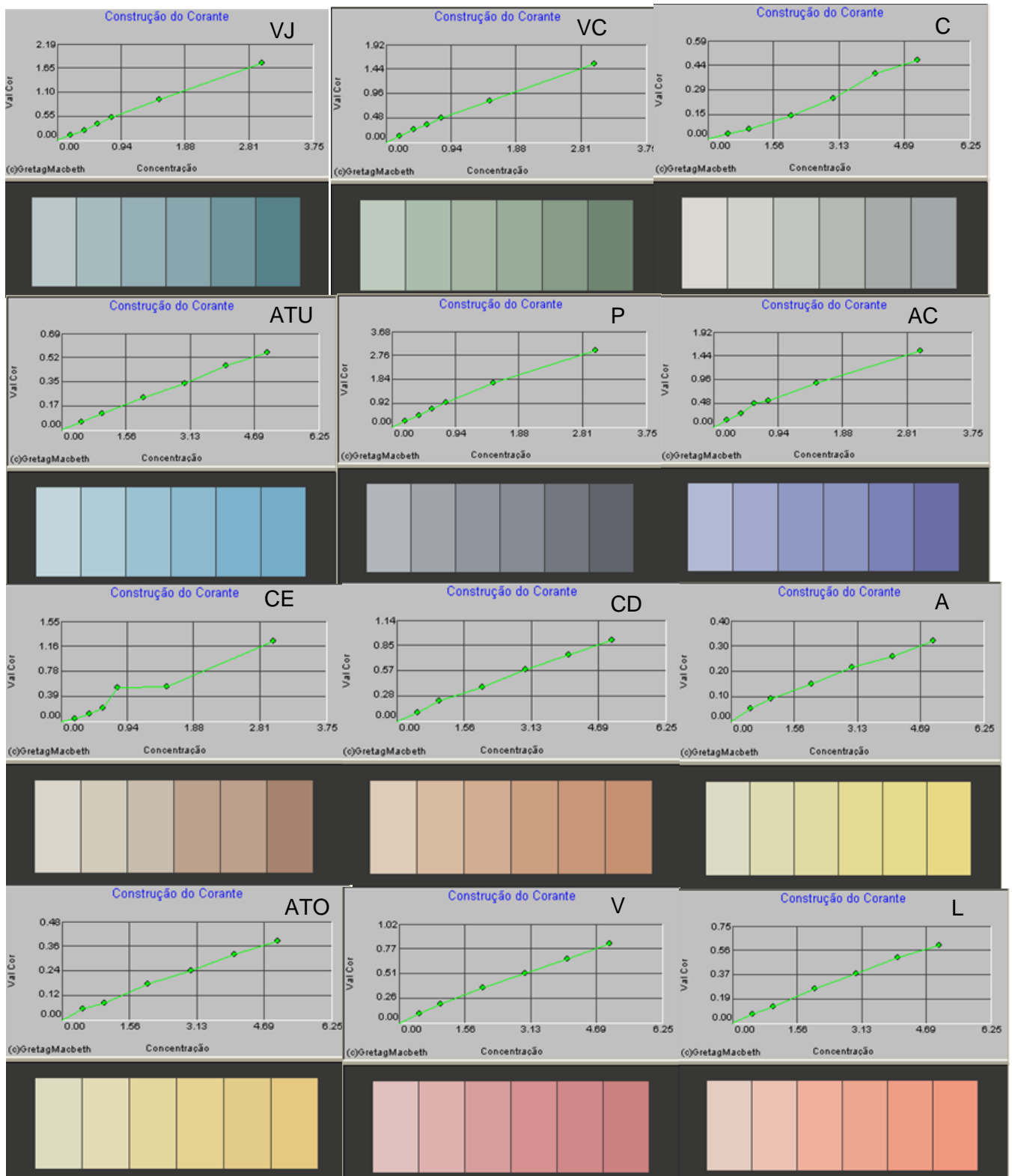


Figura 5.11- Dados das curvas de construção dos corantes utilizados na pasta de terracota, com a base AQV 1037, para criação do database.

As peças de terracota utilizadas para a criação do *database*, encontram-se nas Figuras 5.12 e 5.13, base transparente e base opaca, respetivamente.



Figura 5.12- Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de terracota para a criação do database, com a base AQV 504 (do lado direito encontra-se o vidrado aplicado sobre o engobe e do lado esquerdo encontra-se o vidrado aplicado diretamente na pasta).

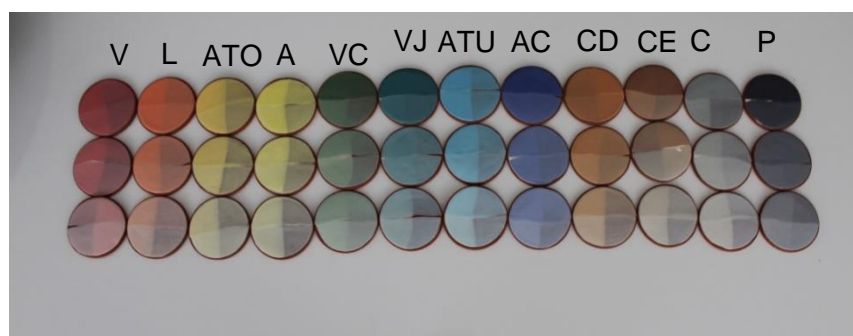


Figura 5.13- Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de terracota para a criação do database, com a base AQV 1037 (à exceção da 1ª peça do corante V e da 2ª peça do corante CE, à direita o vidrado está aplicado sobre o engobe e do lado esquerdo das peças, aplicado diretamente na pasta. As peças foram também vidradas metade/metade com diferentes concentrações de corante).

Através da Figura 5.12 é possível ver o resultado dos vidrados aplicados nas peças de terracota sem e com a aplicação de engobe. O engobe disfarça a cor da peça, fazendo com que a cor “sobressaia”. Na Figura 5.13, como a base é opaca, a cor desenvolvida na pasta de terracota fica diferente e sobressai mais. Nas peças utilizadas para a vidragem com a base opaca foi aplicado engobe nas suas metades e, posteriormente, foram vidradas metade/metade com diferentes vidrados (concentrações de corante distintas), dada a escassez de material.

## 5.2 Controlo de Qualidade da Produção

Como neste trabalho o foco foram os ensaios com a pasta de grés, apresentam-se mais resultados da avaliação da conformidade da produção de revestimentos cerâmicos aplicados a esta pasta cerâmica. O valor limite da tolerância de aprovação da cor, como referido anteriormente, foi estabelecido como um valor limite de 2 unidades, que classificou as amostras de “Aprovado (A)”, “Reprovado (R)” ou “Margem (M)”. Esta última classificação aparece quando as amostras ultrapassam o valor de 1,9 unidades (margem de 0,1 unidades), indicando que se encontram muito próximas de serem reprovadas. O parâmetro “Class.” E “Op.” referem-se a “Classificação” e “Opacidade”, respetivamente.

### 5.2.1 Grés

Os resultados das leituras espectrofotométricas, em função dos parâmetros definidos para análise das 34 amostras da produção, na pasta de grés, encontram-se na Tabela 5.2. Na Figura 5.14 é possível observar o aspeto de cada uma das amostras (amostras superiores correspondem às originais e as inferiores correspondem às da produção).

Tabela 5.2- Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab para controlo de qualidade das amostras de produção de grés.

| Amostra |                    | Class. | DE*  | L*    | a*    | b*    | DL*      | Da*      | Db*      | Op. | Gloss  |
|---------|--------------------|--------|------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|-----|--------|
| 1       | AQG 9112 STANDARD  | -      | -    | 83,33 | -0,73 | -1,94 | -        | -        | -        | Não | 79,80  |
|         | AQG 9112 - 210807  | A      | 1,29 | 84,59 | -1,00 | -1,93 | 1,26 Cl  | -0,27 Vd | 0,01     | Não | 73,05  |
| 2       | AQG 9650 STANDARD  | -      | -    | 91,92 | -1,12 | 1,92  | -        | -        | -        | Não | 90,96  |
|         | AQG 9650 - 210994  | M      | 1,96 | 89,99 | -1,17 | 1,57  | -1,93 Es | -0,04 Vd | -0,35 Az | Não | 94,92  |
| 3       | AQG 10441 STANDARD | -      | -    | 82,62 | 0,18  | 8,72  | -        | -        | -        | Não | 20,14  |
|         | AQG 10441 - 210983 | A      | 0,95 | 82,75 | 0,15  | 9,66  | 0,12 Cl  | -0,03 Vd | 0,94 Am  | Não | 28,02  |
| 4       | AQG 10445 STANDARD | -      | -    | 58,03 | -5,30 | 4,88  | -        | -        | -        | Não | 86,84  |
|         | AQG 10445 - 211001 | M      | 1,91 | 59,58 | -5,43 | 5,98  | 1,56 Cl  | -0,14 Vd | 1,10 Am  | Não | 79,77  |
| 5       | AQG 9241 STANDARD  | -      | -    | 87,44 | -0,95 | 8,38  | -        | -        | -        | Não | 96,53  |
|         | AQG 9241 - 210001  | A      | 0,48 | 87,69 | -0,79 | 8,75  | 0,25 Cl  | 0,16 Vm  | 0,37 Am  | Não | 97,19  |
| 6       | AQG 9166 STANDARD  | -      | -    | 75,86 | 1,39  | 18,80 | -        | -        | -        | Não | 79,11  |
|         | AQG 9166 - 210259  | A      | 1,52 | 74,40 | 1,56  | 19,18 | -1,46 Es | 0,17 Vm  | 0,38 Am  | Não | 85,59  |
| 7       | AQG 9308 STANDARD  | -      | -    | 86,82 | -0,48 | -0,92 | -        | -        | -        | Não | 89,46  |
|         | AQG 9308 - 203221  | A      | 1,52 | 85,33 | -0,16 | -0,89 | -1,49 Es | 0,32 Vm  | 0,04 Am  | Não | 100,00 |
| 8       | AQG 9733 STANDARD  | -      | -    | 38,27 | 1,65  | 12,54 | -        | -        | -        | Não | 100,00 |
|         | AQG 9733 - 210369  | A      | 0,77 | 38,51 | 1,89  | 11,84 | 0,25 Cl  | 0,23 Vm  | -0,70 Az | Não | 91,37  |
| 9       | AQG 10435 STANDARD | -      | -    | 32,42 | -0,16 | -0,92 | -        | -        | -        | Sim | 10,27  |
|         | AQG 10435 - 210749 | A      | 0,88 | 31,55 | -0,11 | -0,98 | -0,87 Es | 0,04 Vm  | -0,06 Az | Sim | 7,65   |
| 10      | AQG 9850 STANDARD  | -      | -    | 40,76 | 0,95  | 0,42  | -        | -        | -        | Sim | 4,00   |
|         | AQG 9850 - 210670  | A      | 1,64 | 39,16 | 0,93  | 0,78  | -1,60 Es | -0,02    | 0,36 Am  | Sim | 4,00   |
| 11      | AQG 9749 STANDARD  | -      | -    | 36,95 | -2,13 | -3,91 | -        | -        | -        | Não | 80,26  |
|         | AQG 9749 - 211730  | A      | 0,94 | 36,02 | -2,00 | -3,99 | -0,93 Es | 0,13 Vm  | -0,07 Az | Não | 61,26  |

Tabela 5.2- Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab para controlo de qualidade das amostras de produção de grés (Continuação).

| Amostra |                    | Class, | DE*  | L*    | a*    | b*    | DL*      | Da*      | Db*      | Op, | Gloss |
|---------|--------------------|--------|------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|-----|-------|
| 12      | AQG 9724 STANDARD  | -      | -    | 88,60 | -0,28 | 1,51  | -        | -        | -        | Sim | 8,81  |
|         | AQG 9724 - 210964  | A      | 0,37 | 88,25 | -0,20 | 1,57  | -0,35 Es | 0,08 Vm  | 0,06 Am  | Sim | 9,13  |
| 13      | AQG 9700 STANDARD  | -      | -    | 83,05 | -1,59 | 10,21 | -        | -        | -        | Sim | 9,60  |
|         | AQG 9700 - 211191  | A      | 0,24 | 83,02 | -1,63 | 10,44 | -0,03 Es | -0,04 Vd | 0,23 Am  | Sim | 8,10  |
| 14      | AQG 10020 STANDARD | -      | -    | 85,81 | -0,40 | 5,88  | -        | -        | -        | Não | 37,09 |
|         | AQG 10020 - 211735 | A      | 0,56 | 85,89 | -0,44 | 5,32  | 0,08 Cl  | -0,04 Vd | -0,56 Az | Não | 36,16 |
| 15      | AQG 9427 STANDARD  | -      | -    | 84,09 | -0,63 | 5,72  | -        | -        | -        | Sim | 4,00  |
|         | AQG 9427 - 211725  | A      | 0,35 | 84,32 | -0,89 | 5,74  | 0,23 Cl  | -0,26 Vd | 0,02 Am  | Sim | 5,84  |
| 16      | AQG 9750 STANDARD  | -      | -    | 86,18 | -1,55 | 4,74  | -        | -        | -        | Sim | 13,22 |
|         | AQG 9750 - 211729  | A      | 0,16 | 86,24 | -1,47 | 4,62  | 0,06 Cl  | 0,08 Vm  | -0,12 Az | Sim | 9,84  |
| 17      | AQV 1023 STANDARD  | -      | -    | 49,28 | 11,73 | 32,45 | -        | -        | -        | Não | 87,32 |
|         | AQV 1023 - 210430  | A      | 0,75 | 49,31 | 11,77 | 33,19 | 0,02 Cl  | 0,04 Vm  | 0,74 Am  | Não | 88,09 |

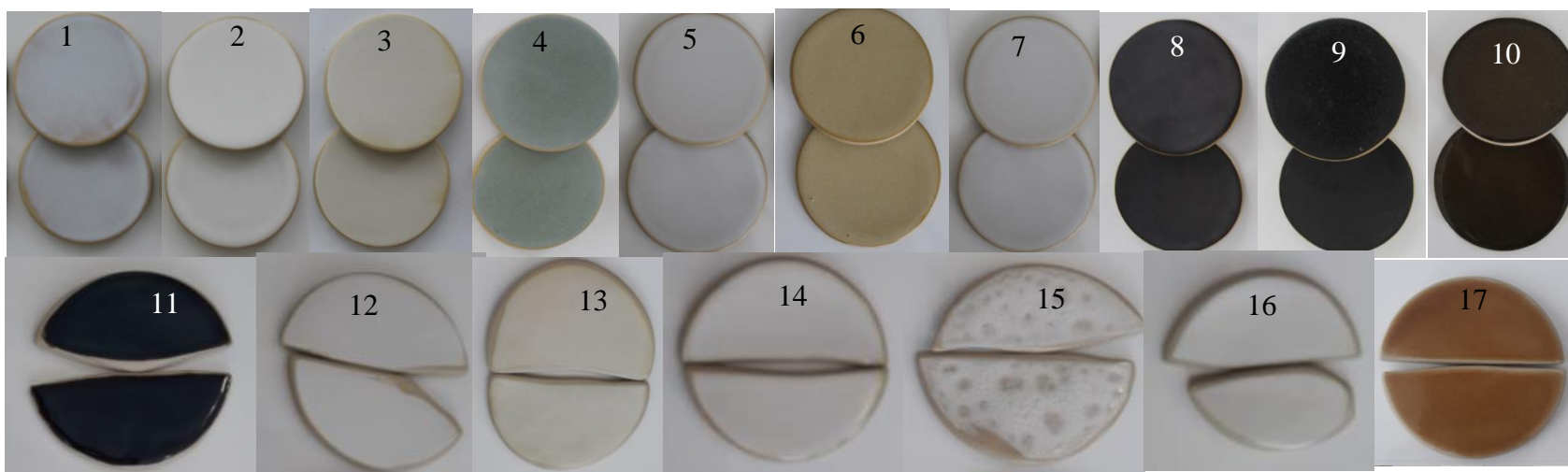


Figura 5.14- Resultados dos vidrados cerâmicos na pasta de grés para controlo de qualidade das amostras de produção.

Como complemento à Tabela 5.2 e para uma melhor visualização, os valores de DE\* das amostras 1 a 17 foram representadas no gráfico da Figura 5.14.

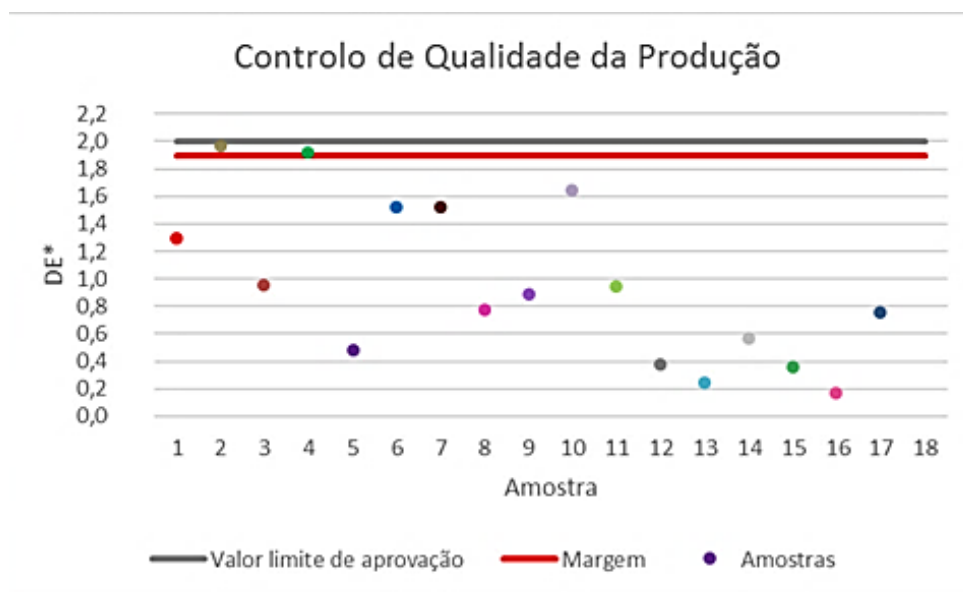


Figura 5.14- Gráfico dos valores de DE\* em função das amostras de grés, para avaliação da conformidade.

Pela análise da Figura 5.14 e através da Tabela 5.2, verifica-se que todas as amostras de produção se encontravam conformes, uma vez que estas apresentaram um valor de DE\* inferior ao valor limite de 2 unidades. A amostra 2, “AQG 9650 – 210994” e a amostra 4, “AQG 10445 – 211001” apesar de aceites, apresentaram a classificação de “M (margem)”, uma vez que se encontravam muito próximas de serem reprovadas. Estas amostras, assim como as amostras “AQG 9166” (amostra 6) e “AQG 9308” (amostra 7), são reativas (ver Figura 5.15), possuem um efeito para além da cor que interfere na medição da mesma, logo, é natural que apresentem mais variações do que um revestimento de apenas uma cor uniforme. Estas variações acabam por interferir na leitura das amostras e consequentemente, os valores de DE\*, para essas amostras, são maiores. Para estes casos, tendo em conta também o juízo de avaliação visual, o valor limite de aprovação pode ser aumentado para 3, por exemplo, mas depende sempre do acordo com o cliente.

Analisando, por exemplo, a amostra “AQG 9724 - 210964” (amostra 12), através da avaliação do DL\*, Da\* e Db\*, constatou-se que esta se encontrava mais escura que a amostra original, assim como tinha presente um maior fator de vermelho (Vm) e amarelo (Am). Por outro lado, no caso da amostra “AQG 10020 – 211735” (amostra 14), esta encontrava-se mais clara que a original e tinha presente um maior fator de verde (Vd) e azul (Az). Estas indicações são fundamentais na resolução de problemas na comunicação da cor com os clientes (e.g. reclamação) e no caso da execução de correções da cor.

As amostras 9, 10, 12, 13, 15 e 16 são amostras mate e semi-mate e, portanto, apresentam valores de Gloss (brilho) muito baixos. Amostras mates reativas, como a amostra 9 e 10, podem apresentar valores de brilho por causa desse mesmo efeito de reatividade.

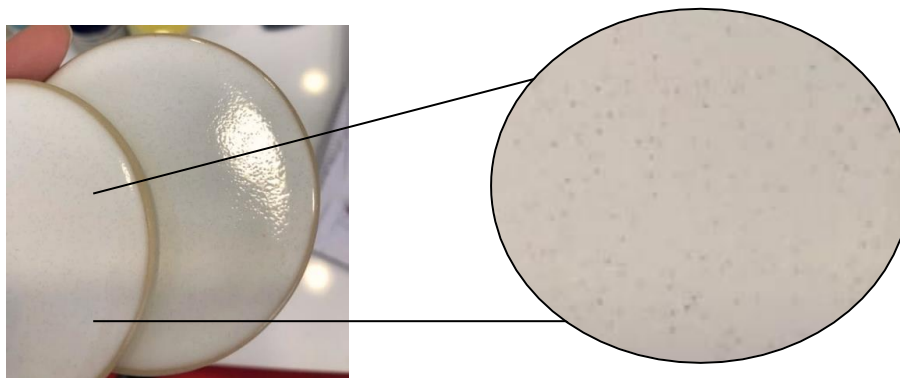


Figura 5.15- Exemplo de uma amostra reativa.

### 5.2.2 Faiança

Para as produções de faiança e terracota foi feito o mesmo tipo de análise de controlo de qualidade. Os resultados das 8 leituras espectrofotométricas, para a pasta de faiança, encontram-se na Tabela 5.3 e as peças cerâmicas podem ser observadas na Figura 5.16 (amostras superiores correspondem às originais e as inferiores às da produção). As amostras 3 e 4 foram vidradas metade/metade nas peças cerâmicas, onde a amostra original corresponde à parte superior da peça e a a da produção corresponde à parte inferior.

Tabela 5.3- Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab para controlo de qualidade da produção de faiança.

| Amostra |                     | Class. | DE*  | L*    | a*    | b*    | DL*         | Da*        | Db*         | Op. | Gloss  |
|---------|---------------------|--------|------|-------|-------|-------|-------------|------------|-------------|-----|--------|
| 1       | AQ 6275 STANDARD    | -      | -    | 46,74 | 17,35 | 24,97 | -           | -          | -           | Não | 100,00 |
|         | AQ 6275 - 210192    | A      | 1,79 | 45,94 | 17,35 | 23,37 | -0,79<br>Es | 0,00       | -1,60<br>Az | Não | 100,00 |
| 2       | AQ 4407 STANDARD    | -      | -    | 50,47 | -5,82 | 3,73  | -           | -          | -           | Não | 81,09  |
|         | AQ 4407 - 211172    | A      | 1,37 | 51,83 | -5,76 | 3,54  | 1,35<br>Cl  | 0,06<br>Vm | -0,19<br>Az | Não | 71,20  |
| 3       | AQG 2685/7 STANDARD | -      | -    | 65,21 | 0,04  | 4,70  | -           | -          | -           | Não | 100,00 |
|         | AQG 2685/7 - 210990 | A      | 0,39 | 64,82 | 0,10  | 4,73  | -0,39<br>Es | 0,06<br>Vm | 0,03<br>Am  | Não | 100,00 |
| 4       | AQ 6124 STANDARD    | -      | -    | 92,34 | 0,75  | 5,18  | -           | -          | -           | Não | 96,16  |
|         | AQ 6124 - 211695    | A      | 0,39 | 92,33 | 0,77  | 4,79  | -0,01<br>Es | 0,02<br>Vm | -0,39<br>Az | Não | 80,44  |

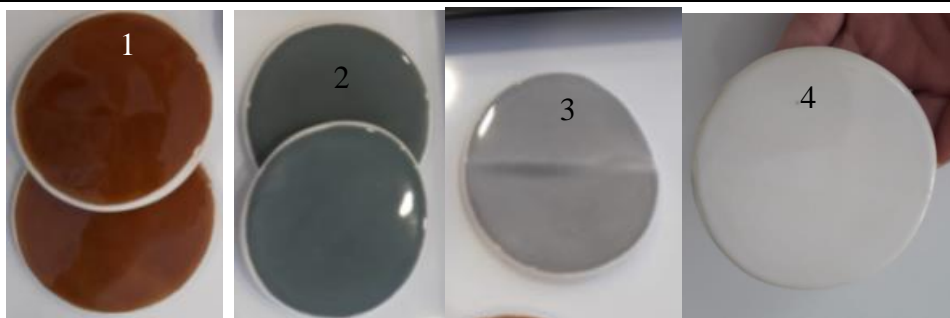


Figura 5.16- Vidrados aplicados em faiança para controlo de qualidade.

Em acréscimo, apresenta-se o gráfico da representação dos valores de DE\* das amostras 1 a 4, na Figura 5.17, tendo em conta a margem definida e o valor limite de aceitação.

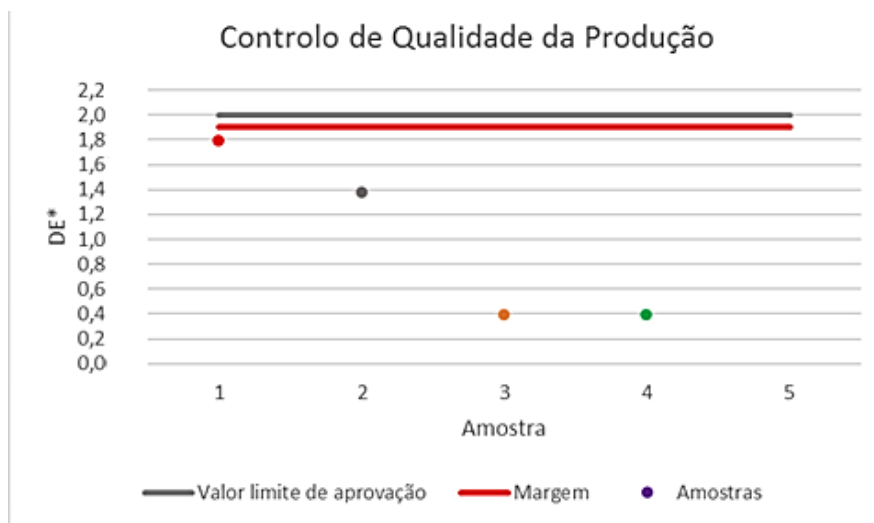


Figura 5.17- Gráfico dos valores de DE\* em função das amostras de faiança, para avaliação da conformidade.

Pela análise da Tabela 5.3 e da Figura 5.17, concluiu-se que as amostras se encontravam todas conformes, uma vez que os valores de DE\* obtidos foram inferiores ao valor limite de aprovação. A amostra 1, “AQ 6275 – 210192”, apesar de ter um valor de a\* igual ao da amostra original apresenta diferenças significativas nos outros parâmetros e, portanto, apresenta um DE\* de 1,79 unidades, próximo da margem definida. Esta amostra, à semelhança de algumas amostras para a pasta de grés, também é reativa e, como mencionado anteriormente, sofre algumas variações no efeito produzido que influenciam a leitura da cor da amostra.

### 5.2.3 Terracota

A Tabela 5.4 apresenta as leituras espectralométricas para as 6 amostras da pasta de terracota. As peças produzidas podem ser observadas na Figura 5.18 (amostras na parte superior das peças correspondem às originais e na parte inferior correspondem às da produção).

Tabela 5.4- Resultados dos parâmetros do sistema de cor CIELab para controlo de qualidade da produção de terracota.

| Amostra | Class. | DE*  | L*    | a*    | b*    | DL*         | Da*         | Db*         | Op. | Gloss |
|---------|--------|------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-----|-------|
| 1       | -      | -    | 59,92 | 9,84  | 47,29 | -           | -           | -           | Não | 76,97 |
|         | A      | 0,80 | 59,22 | 10,12 | 47,02 | -0,70<br>Es | 0,28<br>Vm  | -0,27<br>Az | Não | 73,73 |
| 2       | -      | -    | 38,94 | 17,38 | 16,38 | -           | -           | -           | Não | 68,63 |
|         | A      | 0,15 | 39,00 | 17,25 | 16,33 | 0,06<br>Cl  | -0,13<br>Vd | -0,19<br>Az | Não | 71,80 |
| 3       | -      | -    | 73,67 | -0,30 | 5,80  | -           | -           | -           | Não | 80,87 |
|         | A      | 0,33 | 73,56 | -0,32 | 5,50  | -0,11<br>Es | -0,03<br>Vd | -0,31<br>Az | Não | 67,45 |



Figura 5.18- Vidrados aplicados em terracota para controlo de qualidade.

Para uma análise complementar e melhor visualização, os valores de  $DE^*$  das amostras 1 a 3 foram representados no gráfico da Figura 5.19.

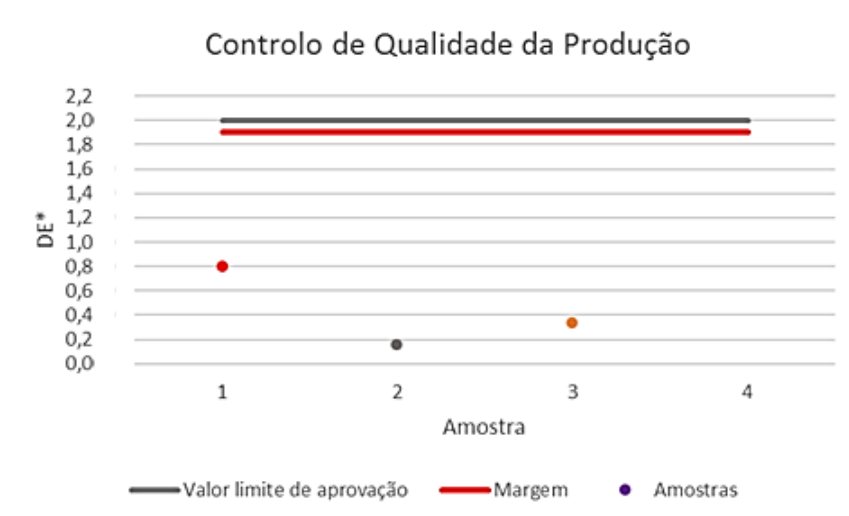


Figura 5.19- Gráfico dos valores de  $DE^*$  em função das amostras de terracota, para avaliação da conformidade.

Pela análise, tanto da Tabela 5.4 como da Figura 5.19, constatou-se que as amostras se encontravam todas conformes. Verificou-se que a amostra 2, “AQ 1290 – 211501” foi a que teve um menor  $DE^*$ , pois como se pode ver na Figura 5.18, o vidro é mais simples que os das outras amostras, por ser um vidro transparente em que visualiza a cor da pasta cerâmica. É de salientar que as amostras 1 e 2 foram vidradas com a aplicação prévia de engobe, ao contrário da amostra 3.

### 5.3 Formulação e Correção de uma Cor

Como descrito no subcapítulo 4.8, foram feitos dois tipos de formulações, quer através da leitura de PANTONE, quer através da leitura de peças cerâmicas de interesse e, nalgumas dessas formulações foi necessário recorrer à correção da cor, como descrito no subcapítulo 4.9.

As formulações e correções da cor, foram incididas apenas na pasta de grés, de maneira a testar a eficiência do método implementado, antes de se iniciarem os ensaios com as pastas de faiança e terracota e a maioria foi realizada com a base AQG 10434, de acordo com as necessidades da empresa.

Os resultados das formulações com PANTONE encontram-se nas Figuras 5.20 a) e b).



Figura 5.20- a) Vidrado cerâmico como resultado da formulação com o PANTONE 7695 C; b) Vidrado cerâmico como resultado da formulação com o PANTONE 187 C.

O vidrado cerâmico da Figura 5.20 a), foi formulado com a base AQQ 10433 através da leitura do PANTONE 7695 C e o da Figura 5.20 b) com a base AQQ 10434, através da leitura do PANTONE 187 C. A receita para a obtenção da cor do PANTONE azul foi gerada com dois corantes enquanto que a receita do PANTONE vermelho foi gerada com três corantes (previamente inseridos no *database*). A partir desta leitura em papel obtiveram-se resultados satisfatórios, sem necessidade de correção das cores obtidas.

Nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam-se mais resultados de formulações de PANTONE, tendo em conta as tendências de 2022, desafio proposto pela empresa. Estas formulações foram realizadas com a base AQQ 10434, geradas com uma mistura de três corantes.



Figura 5.21- Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a cor do catálogo “Saddle Brown”, equivalente ao PANTONE 18-1142 TPG.

Através da leitura da cor “*Saddle Brown*” do catálogo, referente ao PANTONE 18-1142 TPG, obteve-se a receita da mistura de três corantes que permitiu formular o vidro apresentado na Figura 5.21. Como a amostra obtida ficou próxima do pretendido, não foi efetuada nenhuma correção, o que demonstrou, mais uma vez, a eficácia do *database* criado.

O castanho foi uma das cores de destaque para formulação, por ser bastante empregue neste tipo de indústria, para desenvolvimento de vidrados, por isso a cor foi analisada numa perspetiva mais aprofundada. Esta cor é bastante estável e versátil, devido à sua estrutura cristalina de espinela castanha de cromite de zinco-ferro,  $(Zn,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ . Para além do zinco e do crómio, que ocupam posições tetraédricas e octaédricas na estrutura, o ferro distribui-se pelas posições disponíveis na mesma. Um dos corantes utilizados foi o castanho e um outro corante que tem presente o elemento de alumínio que, na estrutura de espinela castanha, faz com que o vidro adquira a cor “castanho-avermelhado”.

Apesar do êxito destas formulações, houve necessidade de se estudar a formulação com outras cores, nomeadamente, cores mais escuras, uma vez que, na teoria foi compreendido que estas cores seriam mais difíceis de se obterem.

A Figura 5.22 mostra os resultados dos vidrados obtidos a partir da formulação e correção da cor “*Liquorice*” presente no catálogo (PANTONE 19-0910 TPG).



Figura 5.22- Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a cor da revista “*Liquorice*”, equivalente ao PANTONE 19-0910 TPG.

O vidro n°1 foi obtido a partir da formulação original, porém apresentava um excesso do ião cobalto, que estava em discordância com a cor pretendida. De maneira a se verificar até onde é que seria possível corrigir a amostra, efetuaram-se as correções 2, 3 e 4, sucessivamente, a partir do sistema de medição de cor. As amostras foram aproximando-se, gradualmente, da cor desejada, ao reduzirem a concentração de cobalto proveniente de um dos corantes da formulação original.

A amostra 4 revelou-se praticamente igual à cor desejada, contudo verificou-se que esta cor necessitou de 3 correções, evidenciando o pressuposto, de serem mais difíceis de formular. Para uma avaliação mais fundamentada seria interessante fazer a análise da difração por raios-X, para o estudo das fases cristalinas. Na impossibilidade de o realizar, e como um dos corantes utilizados apresentava cobalto na sua constituição, considerou-se a possibilidade do cobalto estar fortemente estável na estrutura de espinela  $(Fe,Co)(Fe,Cr)_2O_4$ , que dificultasse a correção da cor pela diminuição do seu teor na estrutura da cor formada.

Outra cor escura utilizada para formulação foi a cor “Bark” presente no catálogo (PANTONE 18-1018 TPG). Após a leitura da cor em papel, obteve-se a formulação da amostra 1 (Figura 5.23).

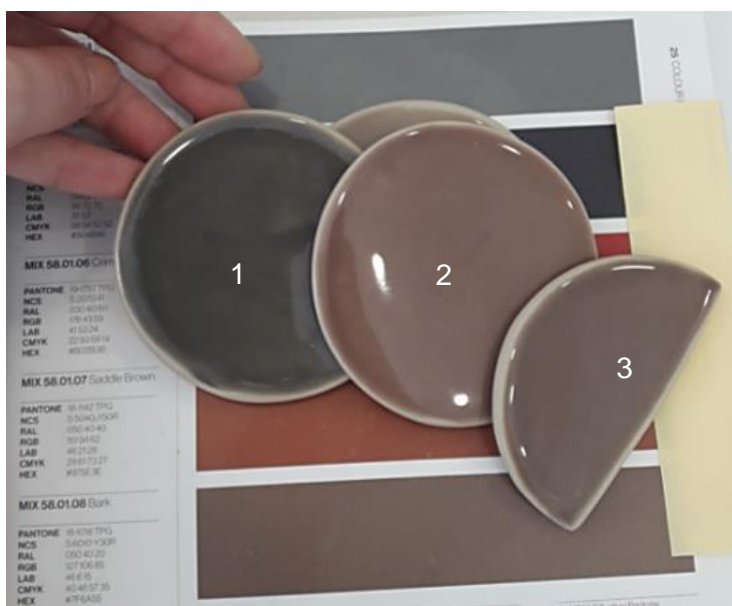


Figura 5.23- Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a cor do catálogo “Bark”, equivalente ao PANTONE 18-1018 TPG.

Para esta formulação, foram feitas duas correções, partindo da amostra originalmente formulada (1). Verificou-se que a amostra 3, após a correção, se encontrava muito semelhante à cor desejada. Apesar das correções, comprovou-se, de igual forma, que o *database* criado era eficiente na formulação desta cor, ainda por cima, pelo facto de apresentar metamerismo. Este fenómeno, muitas vezes, pode “confundir” o sistema de medição da cor, que se traduz em formulações insatisfatórias. Porém, após algumas correções, como neste caso, deve ser possível chegar à cor pretendida.

O outro tipo de formulação efetuado foi através da leitura de peças cerâmicas. Neste caso, era do interesse da empresa fazer a formulação da cor de um determinado vidrado, mas com um número reduzido de ensaios para obtenção dessa cor. Deste modo, recorreu-se ao método espectrofotométrico desenvolvido com a base de dados para a pasta de grés e utilizando a base AQQ 10434.

Os vidrados formulados, assim como a peça cerâmica para formulação estão presentes na Figura 5.24.



Figura 5.24- Vidrado cerâmico como resultado da formulação com a peça cerâmica.

Para a leitura espectrofotométrica desta peça notaram-se algumas dificuldades pelo facto de esta apresentar curvatura. A leitura com a abertura de 25 mm foi praticamente impossível, uma vez que o feixe não incidia totalmente na superfície do vidrado e, devido a isto, utilizou-se a abertura de 10 mm para leitura. Com esta abertura foi possível reduzir este problema, mas mesmo assim constatou-se que havia “fugas” do feixe pelas laterais da abertura que interfeririam nos parâmetros de leitura e consequente formulação da cor pretendida.

Apesar disto tudo, após tentar-se colocar devidamente a peça para a leitura, obteve-se uma formulação que permitiu desenvolver o vidrado da amostra 1, insatisfatória. Com este resultado, foi efetuada uma correção que permitiu obter a amostra 2, aceitável quando comparada com o padrão.

Esta formulação, com apenas uma correção, provou, mais uma vez, a eficácia do *database* criado, mesmo com todas as condições adversas de leitura da cor e tendo em consideração que a cor apresentava um ligeiro metamerismo, como se pode verificar na Figura 4.13 do subcapítulo 4.8. Após o sucesso desta formulação, foi preparado um vidrado para um cliente e foi feito o controlo de qualidade da amostra produzida face à amostra formulada, presente na Tabela 5.5 e na Figura 5.25.

Tabela 5.5- Resultados dos parâmetros do sistema de medição de cor CIELab, para a comparação das amostras.

| Amostra         | Class. | DE*  | L*    | a*    | b*    | DL*        | Da*         | Db*        | Op. | Gloss |
|-----------------|--------|------|-------|-------|-------|------------|-------------|------------|-----|-------|
| Amostra 2       | -      | -    | 60,02 | 12,35 | 39,17 | -          | -           | -          | Não | 38,13 |
| Amostra Cliente | A      | 1,54 | 61,17 | 11,79 | 40,05 | 1,14<br>Cl | -0,56<br>Vd | 0,87<br>Am | Não | 46,88 |



Figura 5.25- Vidrados cerâmicos da Amostra 2 e da Amostra Cliente.

O vidro produzido (Amostra Cliente), como se pode verificar na Tabela 5.5, apresenta um  $DE^*$  de 1,54 unidades, aprovado segundo o valor limite de aprovação e os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  encontram-se relativamente próximos dos parâmetros do padrão. Face aos valores de  $DL^*$ ,  $Da^*$  e  $Db^*$ , verificou-se que a amostra se encontrava ligeiramente mais clara que o padrão (Amostra 2), com mais presença de verde e amarelo, respetivamente. Também apresentou um maior valor de brilho, possivelmente explicado pelo parâmetro  $L^*$ , de luminosidade, que fez realçar a característica de brilho, já que a “Amostra Cliente” estava mais clara que a “Amostra 2”.

#### 5.4 Metamerismo

Aquando da formulação da cor de PANTONE 187 C, verificou-se que as amostras apresentavam metamerismo, uma vez que as curvas espectrais das duas amostras se cruzavam em mais do que 3 pontos, como se pode observar na Figura 5.26.

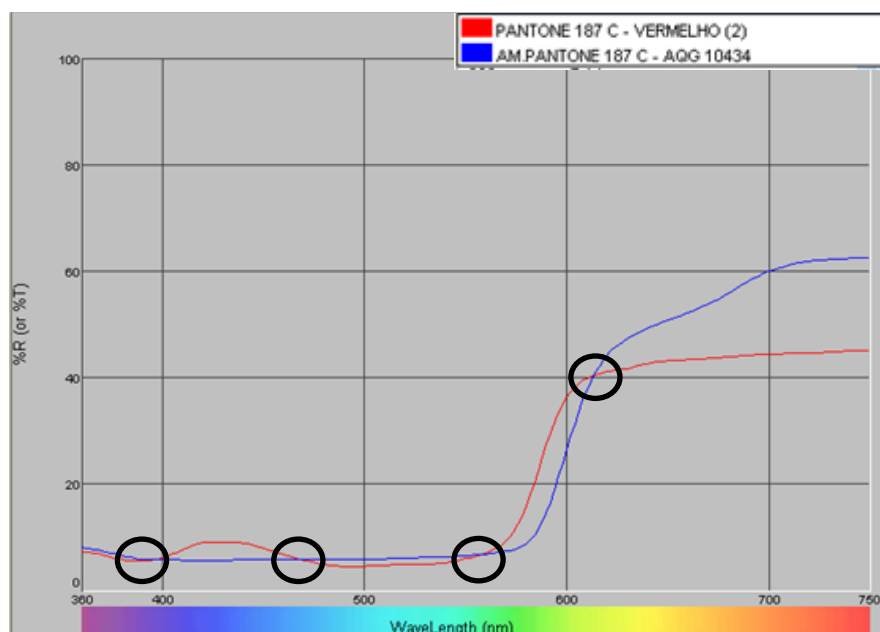


Figura 5.25- Curva de refletância em função do comprimento de onda.

A curva a cor azul representa a amostra de PANTONE formulada com a base AQQ 10434 e a curva a vermelho representa a amostra (em papel) de PANTONE lida para formulação. O resultado desta formulação pode ser visto na Figura 5.20-b).

Pelos factos compreendidos da literatura e através da Figura 5.26, entende-se que as duas amostras forneçam a mesma sensação visual sob uma condição de iluminação, porém distintas sob outros iluminantes. Desta forma, é importante destacar esta característica metamérica aquando da comunicação da cor com o cliente. Para além da melhoria da comunicação, diminuem-se as possíveis reclamações de não-conformidade das amostras e, consequentemente, aumenta-se a produtividade, lucro e o leque de clientes.



# CAPÍTULO 6

---

## **Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro**



## 6. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

O principal objetivo deste trabalho, realizado na empresa AQUITEX – Acabamentos Químicos Têxteis S.A., teve por base a implementação de um método espectrofotométrico para controlo de qualidade de revestimentos cerâmicos e desenvolvimento de novos vidrados.

Indiscutivelmente, o aspeto da superfície de um revestimento cerâmico é dos fatores mais importantes a considerar, tendo em conta os requisitos por parte dos clientes. A cor traduz-se numa das principais características do aspeto superficial e é desejável que seja reproduzível, ao longo do tempo. Para que isto seja possível, é necessário estabelecer metodologias adequadas que permitam avaliar a cor e as suas variações, assim como, mecanizar as formulações da cor, para dar resposta com prontidão aos desafios diários.

De encontro ao objetivo referido, estabeleceu-se um plano de trabalho dividido em três fases, a preparação das pastas de grés, faiança e terracota, para a obtenção de peças planas, a realização dos ensaios práticos de vidragem das peças, tanto para a criação da base de dados, como do controlo de qualidade das amostras e a fase de implementação do método espectrofotométrico tanto para o *database* como para a definição dos parâmetros de avaliação da conformidade.

O método desenvolvido teve por base o sistema de medição de cor CIELab, recorrendo ao espectrofotómetro X-rite Color i5, da Neurtek Instruments. O iluminante escolhido para realização das leituras foi o iluminante D65 (luz do dia média) com observador padrão de 10°, pré-definido pelo sistema. Foram criados três *databases*, para as pastas de grés, faiança e terracota, com dois tipos de bases, transparente brilhante e opaco brilhante para cada um. Para a base transparente brilhante, fez-se variar as concentrações dos corantes mais utilizados, para os valores de 0,1 %, 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8%, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % e 5 %, num total de 23 corantes para grés, 12 corantes para faiança e 12 corantes para terracota. Para as bases opacas brilhantes de faiança e terracota foram utilizadas as concentrações de 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %, 0,8 %, 1,5 % e 3 % nos corantes mais escuros e de 0,5 %, 1 %, 2%, 3%, 4% e 5 % nos corantes mais claros, num total de 12 corantes para faiança e 12 corantes para terracota.

Os parâmetros de avaliação da conformidade definidos, no controlo de qualidade da produção, através do modelo CIELab, foram o DE\* como valor limite de aprovação igual a 2 unidades e os parâmetros L\*, a\*, b\*, DL\*, Da\*, Db\*, Opacidade e *Gloss*. Foi realizada a avaliação da conformidade de 17 amostras de vidrados em grés, 4 amostras de vidrados em faiança e 3 amostras de vidrados em terracota., todas aprovadas.

As formulações através da leitura em PANTONE e através da leitura de peças cerâmicas, com as devidas correções nalguns casos, demonstraram que o método espectrofotométrico foi implementado com sucesso.

Concluiu-se que esta experiência foi muito enriquecedora, inserida na vertente cerâmica e no campo de controlo de qualidade, com a aquisição de competências pessoais e profissionais.

Tendo em conta o trabalho desenvolvido, existem, efetivamente, pontos do mesmo que poderão ser aprimorados. A indústria cerâmica abrange diferentes composições de vidrados pela possibilidade imensurável de formulações e, deste modo, o *database* poderia ficar mais completo com a continuidade do trabalho, inserindo diferentes tipos de bases (composições) para as três pastas cerâmicas utilizadas. Paralelamente, o ideal seria alargar a utilização de corantes, nas bases de dados criadas e nas de utilização futura, para uma maior eficácia nas formulações e para se poder entrar em consideração com o custo de utilização de cada receita gerada, aumentando a possibilidade de escolha e permitindo uma possível redução dos gastos económicos.

Analogamente, seria importante efetuar mais ensaios de controlo de qualidade das amostras de produção, de maneira a automatizar este processo a todos os revestimentos cerâmicos existentes, evitando, completamente, o controlo visual como forma de avaliação da conformidade.

As formulações com PANTONE, peças cerâmicas ou outro tipo de padrões também são um aspeto a melhorar, pela introdução de mais ensaios com corantes distintos no *database*, tendo em vista a redução do número de ensaios realizados atualmente.

Para que o sistema funcionasse a cem por cento, o programa do espectrofotómetro deveria sofrer uma atualização para um programa mais recente.

Neste trabalho não foram abordadas as estruturas de cada pigmento, dada a elevada dimensão de ensaios a realizar e dado que o cerne do trabalho era a implementação do método espectrofotométrico com os testes de eficiência do funcionamento do mesmo. Contudo, seria interessante recorrer a outras técnicas para analisar, por exemplo, as estruturas cristalinas dos corantes.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. Smith, “*A Brief History of Ceramics and Glass*”, The American Ceramic Society (ACerS), 2018
- [2] E. Dinis, J. Vaz, “*Aplicação de Revestimentos Cerâmicos Aderentes*”, 2013.
- [3] Euphronios, “*Euphronios krater*”, *HiSoUR*.
- [4] Conexão Lusófona, “*Cerâmica portuguesa: o guia definitivo*”, 2012.
- [5] APICER, “*Cerâmica Portuguesa - Tradição e Inovação*”, p. 172, 2016.
- [6] Blogue Engenharia Química, “*Sobre a indústria cerâmica portuguesa em 2016: subsectores, empresas, trabalhadores, e fatores de competitividade*”, 2016.
- [7] APICER, “*A Cerâmica Portuguesa em Números*”, 2019.
- [8] M. Riley, “*Structure and Properties of Ceramics*”, 2017.
- [9] E. Pérez, “*Apuntes de esmaltes y colores cerámicos*”, 1991.
- [10] A. Laroca, “*Indústria Cerâmica: Estado da Arte e Potencial de Inovação*”, 2019.
- [11] C. S. C. Oliveira, “*Controlo Estatístico - Indústria Cerâmica*”, 2012.
- [12] D. Hotza, A. Oliveira, “*Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos*”, 2015.
- [13] H. Ferreira, R. Menezes, G. Neves, “*O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas*”, 2001.
- [14] H. Dachamir, P. Barbeta, M. Bó, “*Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais*”, 2014.
- [15] M. J. Ribeiro, J. M. Ventura, “*A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Indústria Cerâmica*”, *Cerâmica Ind.*, vol. 6, Janeiro, p. 34–40, 2014.
- [16] A. T. da Fonseca, “*Tecnologia do processamento cerâmico*” 2000.
- [17] R. Cardoso, “*Vidro: Ciência dos materiais*” p. 23, 2013.
- [18] J. A. Bogas, “*Materiais cerâmicos*”, 2013.
- [19] W. Matthes, “*Vidriados cerâmicos*”, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, 1990.
- [20] R. Eppler and D. Eppler, “*Glazes and Glazes Coating*”, 2000.
- [21] R. Pereira, “*Implementação de protocolos de monitorização de parâmetros de qualidade em produtos e matérias primas de um colorifício*”, 2018.
- [22] S. Pracidelli, “*Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes*”, *Cerâmica Ind.*, vol. 13, nº. 1/2, p. 8–20, 2008.
- [23] A. Belda and I. Castillo, “*Tensão Superficial de Suspensões de Esmaltes*” vol. 9, nº. 4, p. 7–16, 2004.
- [24] D. dos S. Menezes, “*Avaliação de patologias provenientes da etapa de queima na produção de revestimentos cerâmicos*” 2017.
- [25] UNL, “*Propriedades físicas dos materiais: Escala de Mohs*”, 2015.
- [26] H. J. Oliveira, J. A. Labrincha, “*Esmaltes e Engobes para Monoporosa*”, *Cerâmica Ind.*, vol. 7, nº. 2, p. 25–29, 2002.
- [27] J. L. Amorós, F. Negre, A. Belda, E. Sánchez, “*Acordo Esmalte-Suporte ( I ): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento Curvaturas e Tensões Esmalte-Suporte nos Revestimentos Queimados*” *Cerâmica Ind.*, vol. 1, nº. 04/05, p. 6–13, 1996.
- [28] J. L. Amorós, A. Blasco, J. V Carceller, V. Sanz, “*Acordo Esmalte-Suporte ( II ) Expansão Térmica de Suportes e Esmaltes Cerâmicos Dilatação Térmica dos Vidrados*” *Cerâmica Ind.*, vol. 02, nº. 01/02, p. 8–16, 1997.
- [29] S. Sapinho, “*Processamento de materiais cerâmicos*”, 2012.
- [30] F. G. Melchiades, A. O. Boschi, “*Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos: Introdução Aspectos que Influenciam a Visualização das Cores*” *Cerâmica Ind.*, vol. 4, Janeiro, p. 11–18, 1999.
- [31] M. Paganelli, “*Effetto delle variabili processo sul colore e l'apparenza nell'industria ceramica e del vetro*”, 2014.
- [32] P. P. Machado, D. Hotza, C. Petter, and P. Bergmann, “*Controle de Qualidade para*

- Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática Introdução,*” vol. 2, p. 51–55, 1997.
- [33] X-Rite, “*A Guide to Understanding Color Communication*” Grandville, USA, p. 28, 2000.
- [34] L. Schabbach, “*Utilização da espectrofotometria na caracterização e predição de cores de esmaltes cerâmicos monocromáticos opacos*”, 2004.
- [35] Knoow.net, “*Espetro Eletromagnético*”, site: <https://knoow.net/espetro-de-absorcao>, 2016, acessado a 11 de abril de 2021.
- [36] Datacolor, “*Princípios de gerenciamento de cores: distâncias de cores, metamerismo e equações práticas de cores*”, Lawrenceville, USA, 2019.
- [37] A. Gilchrist and J. Nobbs, “*Colorimetry, Theory*”, 3<sup>a</sup> ed., vol. 7. Elsevier Ltd., 2017.
- [38] Konica Minolta, “*Metamerismo de iluminante – Não é sempre que ‘Aquilo que você vê é aquilo que você recebe’*”, site: <https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/metamerismo-de-iluminante-nao-e-sempre-que-aquilo-que-voce-ve-e-aquilo-que-voce-recebe/>, 2006, acessado a 23 de abril de 2021.
- [39] A. Maccari, A. Ferro, C. Pérez, R. Luiz, C. Sc, “*Estudo do Fenômeno de Metamerismo em Revestimentos Cerâmicos*” p. 33–39, 1964.
- [40] K. Minolta, “*Como a aparência da cor muda com a mudança da fonte de luz ?*” p. 40–44, 2010.

## Anexos

### Anexo A

A Tabela A.1 apresenta um exemplar da tabela auxiliar para registo dos ensaios realizados para a construção do database, para a pasta de grés, com a utilização da base AQG 10433. É de realçar que os ensaios são formulados para 100 g por vidro mas duplicados, tendo em conta perdas, processo de vidragem, medição da densidade e viscosidade, entre outros aspetos referidos anteriormente.

Tabela A.1- Exemplar da tabela auxiliar para registo de todos os ensaios.

| MPs                           | Pesagem (g)  |              |              |              |              |          |          |          |          |           | Identificação dos Ensaio |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|----------|----------|----------|-----------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               | 0,1%         | 0,2%         | 0,4%         | 0,6%         | 0,8%         | 1,0%     | 2,0%     | 3,0%     | 4,0%     | 5,0%      | 0,1%                     | 0,2%  | 0,4%  | 0,6%  | 0,8%  | 1,0%  | 2,0%  | 3,0%  | 4,0%  | 5,0%  |
| Base AQG 10433<br>Corante A   | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 34/AT                    | 35/AT | 36/AT | 37/AT | 38/AT | 1/AT  | 2/AT  | 3/AT  | 4/AT  | 5/AT  |
| Base AQG 10433<br>Corante AC  | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 39/AT                    | 40/AT | 41/AT | 42/AT | 43/AT | 6/AT  | 7/AT  | 8/AT  | 9/AT  | 10/AT |
| Base AQG 10433<br>Corante V   | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 29/AT                    | 30/AT | 31/AT | 32/AT | 33/AT | 11/AT | 12/AT | 13/AT | 14/AT | 15/AT |
| Base AQG 10433<br>Corante L   | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 44/AT                    | 45/AT | 46/AT | 47/AT | 48/AT | 17/AT | 23/AT | 19/AT | 20/AT | 21/AT |
| Base AQG 10433<br>Corante ATU | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 54/AT                    | 55/AT | 56/AT | 57/AT | 58/AT | 59/AT | 60/AT | 61/AT | 62/AT | 63/AT |
| Base AQG 10433<br>Corante P   | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 64/AT                    | 65/AT | 66/AT | 67/AT | 68/AT | 69/AT | 70/AT | 71/AT | 72/AT | 73/AT |
| Base AQG 10433<br>Corante C   | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 74/AT                    | 75/AT | 76/AT | 77/AT | 78/AT | 79/AT | 80/AT | 81/AT | 82/AT | 83/AT |
| Base AQG 10433<br>Corante VV  | 199,8<br>0,2 | 199,6<br>0,4 | 199,2<br>0,8 | 198,8<br>1,2 | 198,4<br>1,6 | 198<br>2 | 196<br>4 | 194<br>6 | 192<br>8 | 190<br>10 | 84/AT                    | 85/AT | 86/AT | 87/AT | 88/AT | 89/AT | 90/AT | 91/AT | 92/AT | 93/AT |

Tabela A.1- Exemplo da tabela auxiliar para registo de todos os ensaios (Continuação).

| Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      |      |      |      |      | Viscosidade (") segundos |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0,1%                           | 0,2% | 0,4% | 0,6% | 0,8% | 1,0% | 2,0% | 3,0% | 4,0% | 5,0% | 0,1%                     | 0,2% | 0,4% | 0,6% | 0,8% | 1,0% | 2,0% | 3,0% | 4,0% | 5,0% |
| 1,62                           | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,60 | 1,62 | 23"                      | 23"  | 23"  | 22"  | 23"  | 22"  | 22"  | 22"  | 22"  | 22"  |
| 1,62                           | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 23"                      | 23"  | 22"  | 22"  | 22"  | 23"  | 23"  | 22"  | 23"  | 23"  |
| 1,62                           | 1,62 | 1,62 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,62 | 1,61 | 1,62 | 22"                      | 23"  | 22"  | 22"  | 22"  | 22"  | 22"  | 22"  | 23"  | 23"  |
| 1,62                           | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,60 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,60 | 1,62 | 22"                      | 23"  | 23"  | 22"  | 22"  | 23"  | 22"  | 22"  | 22"  | 22"  |
| 1,62                           | 1,61 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,62 | 1,61 | 1,62 | 1,62 | 1,61 | 22"                      | 23"  | 21"  | 22"  | 21"  | 23"  | 21"  | 23"  | 22"  | 21"  |
| 1,61                           | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,62 | 1,62 | 22"                      | 23"  | 23"  | 22"  | 22"  | 21"  | 22"  | 21"  | 22"  | 22"  |
| 1,61                           | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 22"                      | 22"  | 22"  | 23"  | 23"  | 23"  | 22"  | 24"  | 23"  | 23"  |
| 1,61                           | 1,62 | 1,61 | 1,62 | 1,61 | 1,62 | 1,62 | 1,61 | 1,61 | 1,61 | 23"                      | 23"  | 23"  | 23"  | 21"  | 23"  | 23"  | 21"  | 21"  | 21"  |

## Anexo B

Nesta parte está demonstrado o cálculo de conversão do peso seco (pretendido) em peso líquido da matéria-prima líquida, chamada de “papa”, assim como o cálculo do teor de sólidos da base AQG 10434. A Figura B.1 apresenta a tabela de conversão, especificada pelo fornecedor, da densidade no teor (%) de sólidos (kg/kg papa) para a matéria-prima líquida, especificada pelo fornecedor da mesma.

Tabela de Cálculo e Conversão de Densidade de Papas 05-jun-20

Peso Específico: 2,58

| DENSIDADE<br>Kg/m <sup>3</sup> | % SÓLIDOS<br>Kg/100 Kg papa | DENSIDADE<br>Kg/m <sup>3</sup> | % SÓLIDOS<br>Kgs po/100 Kgs papa |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 1660                           | 64,89                       | 1750                           | 69,95                            |
| 1662                           | 65,01                       | 1752                           | 70,05                            |
| 1664                           | 65,13                       | 1754                           | 70,16                            |
| 1666                           | 65,25                       | 1756                           | 70,27                            |
| 1668                           | 65,36                       | 1758                           | 70,37                            |
| 1670                           | 65,48                       | 1760                           | 70,48                            |
| 1672                           | 65,60                       | 1762                           | 70,58                            |
| 1674                           | 65,71                       | 1764                           | 70,69                            |
| 1676                           | 65,83                       | 1766                           | 70,79                            |
| 1678                           | 65,95                       | 1768                           | 70,90                            |
| 1680                           | 66,06                       | 1770                           | 71,00                            |
| 1682                           | 66,18                       | 1772                           | 71,11                            |
| 1684                           | 66,29                       | 1774                           | 71,21                            |
| 1686                           | 66,41                       | 1776                           | 71,31                            |
| 1688                           | 66,52                       | 1778                           | 71,42                            |
| 1690                           | 66,64                       | 1780                           | 71,52                            |
| 1692                           | 66,75                       | 1782                           | 71,62                            |
| 1694                           | 66,86                       | 1784                           | 71,73                            |
| 1696                           | 66,98                       | 1786                           | 71,83                            |
| 1698                           | 67,09                       | 1788                           | 71,93                            |
| 1700                           | 67,20                       | 1790                           | 72,03                            |
| 1702                           | 67,32                       | 1792                           | 72,13                            |
| 1704                           | 67,43                       | 1794                           | 72,24                            |
| 1706                           | 67,54                       | 1796                           | 72,34                            |
| 1708                           | 67,65                       | 1798                           | 72,44                            |
| 1710                           | 67,77                       | 1800                           | 72,54                            |
| 1712                           | 67,88                       | 1802                           | 72,64                            |
| 1714                           | 67,99                       | 1804                           | 72,74                            |
| 1716                           | 68,10                       | 1806                           | 72,84                            |
| 1718                           | 68,21                       | 1808                           | 72,94                            |
| 1720                           | 68,32                       | 1810                           | 73,04                            |
| 1722                           | 68,43                       | 1812                           | 73,14                            |
| 1724                           | 68,54                       | 1814                           | 73,24                            |
| 1726                           | 68,65                       | 1816                           | 73,34                            |
| 1728                           | 68,76                       | 1818                           | 73,44                            |
| 1730                           | 68,87                       | 1820                           | 73,53                            |
| 1732                           | 68,98                       | 1822                           | 73,63                            |
| 1734                           | 69,09                       | 1824                           | 73,73                            |
| 1736                           | 69,20                       | 1826                           | 73,83                            |
| 1738                           | 69,30                       | 1828                           | 73,93                            |
| 1740                           | 69,41                       | 1830                           | 74,02                            |
| 1742                           | 69,52                       | 1832                           | 74,12                            |
| 1744                           | 69,63                       | 1834                           | 74,22                            |
| 1746                           | 69,73                       |                                |                                  |

Figura B.1- Tabela de conversão da densidade em teor (%) de sólidos (kg/kg papa), para a matéria-prima líquida constituente da base AQG 10434.

Mediu-se a densidade da matéria-prima líquida, obtendo-se um valor de 1,728 g/cm<sup>3</sup> que, segundo a tabela de conversão, corresponde a 68,76 % de sólidos (kg/kg papa).

Em seguida, de maneira a saber o peso líquido correspondente ao peso seco que se pretendia pesar da matéria-prima líquida, fez-se o seguinte cálculo:

$$\text{Peso líquido (kg)} = \frac{100 \% \times \text{Peso seco (kg)}}{68,76 \%}$$

Para 4,250 kg em peso seco:

$$\text{Peso líquido (kg)} = \frac{100 \% \times 4,25}{68,76 \%}$$

$$\text{Peso líquido (kg)} = 6,18 \text{ kg}$$

Depois da pesagem da matéria-prima líquida, pesaram-se as matérias-primas sólidas (em pó) e fez-se a homogeneização das duas matérias-primas, depois de adicionar água. Desta forma obteve-se a base AQG 10434 e foi medida a sua densidade – 1,69 g/cm<sup>3</sup>.

Para determinação do teor (%) de sólidos da base (kg/kg base AQG 10434), fizeram-se os seguintes passos, recorrendo à secagem em estufa a 120 °C.

$$m_{\text{vidro de relógio}} = 220,28 \text{ g}$$

$$m_{\text{base AQG 10434}} = 100,06 \text{ g}$$

$$m_{(\text{vidro de relógio}+\text{base AQG 10434})\text{seco}} = 288,61 \text{ g}$$

$$m_{(\text{base AQG 10434})\text{seco}} = m_{(\text{vidro de relógio}+\text{base AQG 10434})\text{seco}} - m_{\text{vidro de relógio}}$$

$$\equiv m_{(\text{base AQG 10434})\text{seco}} = 288,61 - 220,28$$

$$\equiv m_{(\text{base AQG 10434})\text{seco}} = 68,33 \text{ g}$$

Para o cálculo do teor (%) de sólidos na base AQG 10434:

$$\text{Teor (\%)} \text{ de sólidos } \left( \frac{\text{kg}}{\text{kgbase}} \right) = \frac{m_{(\text{base AQG 10434})\text{seco}}}{m_{\text{base AQG 10434}}}$$

$$\equiv \text{Teor (\%)} \text{ de sólidos } \left( \frac{\text{kg}}{\text{kgbase}} \right) = \frac{68,33}{100,06}$$

$$\equiv \text{Teor (\%)} \text{ de sólidos } \left( \frac{\text{kg}}{\text{kgbase}} \right) = 68,29 \%$$

Posteriormente, para as pesagens dos ensaios para a construção do *database*, foi necessário proceder ao cálculo do peso líquido tendo em conta o peso (seco) pretendido, como pode ser observado na Tabela A.1.

Exemplo (Ensaio com 0,1 % de corante):

$$m_{base\ a\ pesar\ (seco)} = 199,80\ g$$

Conversão para peso líquido:

$$m_{base\ a\ pesar\ (líquido)}(g) = \frac{100\ \% \times 199,8\ g}{68,29\ \%}$$

$$\equiv m_{base\ a\ pesar\ (líquido)}(g) = 292,58g$$

### Anexo C

Na Tabela C.1 encontra-se um exemplar da tabela auxiliar para registo dos ensaios de controlo de qualidade das amostras de produção, em função das amostras *standard*. Neste exemplo apresenta-se a tabela utilizada para o registo dos primeiros 9 ensaios para a avaliação da conformidade das amostras de grés.

Tabela C.1- Exemplar da tabela auxiliar para registo de todos os ensaios de controlo de qualidade.

| MPs                | Identificação               | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Viscosidade (") segundos |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| AQG 9112 Standard  | AQG 9112 <i>standard</i>    | 1,70                           | 25                       |
| AQG 9112 Produção  | AQG 9112 produção - 210 807 | 1,70                           | 26                       |
| AQG 9650 Standard  | AQG 9650 <i>standard</i>    | 1,68                           | 38                       |
| AQG 9650 Produção  | AQG 9650 produção - 210994  | 1,68                           | 35                       |
| AQG 10441 Standard | AQG 10441 <i>standard</i>   | 1,60                           | 19                       |
| AQG 10441 Produção | AQG 10441 produção - 210983 | 1,60                           | 18                       |
| AQG 10445 Standard | AQG 10445 <i>standard</i>   | 1,60                           | 20                       |
| AQG 10445 Produção | AQG 10445 produção - 211001 | 1,60                           | 19                       |
| AQG 9166 Standard  | AQG 9166 <i>standard</i>    | 1,70                           | 36                       |
| AQG 9166 Produção  | AQG 9166 produção - 210259  | 1,70                           | 39                       |
| AQG 9241 Standard  | AQG 9241 <i>standard</i>    | 1,67                           | 36                       |
| AQG 9241 Produção  | AQG 9241 produção - 210001  | 1,68                           | 37                       |
| AQG 9308 Standard  | AQG 9308 <i>standard</i>    | 1,71                           | 28                       |
| AQG 9733 Produção  | AQG 9308 produção - 202895  | 1,70                           | 27                       |
| AQG 9850 Standard  | AQG 9850 <i>standard</i>    | 1,66                           | 21                       |
| AQG 9850 Produção  | AQG 9850 produção - 210670  | 1,66                           | 24                       |
| AQG 10435 Standard | AQG 10435 <i>standard</i>   | 1,60                           | 19                       |
| AQG 10435 Produção | AQG 10435 produção - 210749 | 1,60                           | 17                       |