

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**“EFEITO DA POROSIDADE SOBRE O MANCHAMENTO DE  
PORCELANATO POLIDO”**

Helton José Alves

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi.

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**“EFEITO DA POROSIDADE SOBRE O MANCHAMENTO DE  
PORCELANATO POLIDO”**

Helton José Alves

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A474ep

Alves, Helton José.

Efeito da porosidade sobre o manchamento de  
porcelanato polido / Helton José Alves. -- São Carlos :  
UFSCar, 2010.

149 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2009.

1. Revestimentos cerâmicos. 2. Porcelanato. 3.  
Microestrutura. 4. Porosidade. I. Título.

CDD: 620.142 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
**HELTON JOSÉ ALVES**  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 15 DE DEZEMBRO DE 2009

BANCA EXAMINADORA:

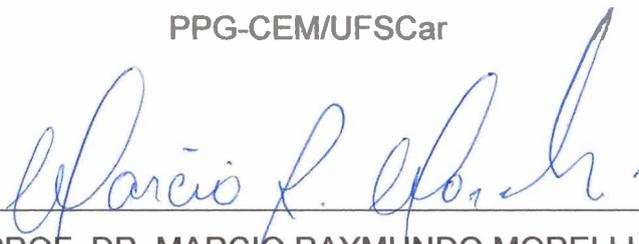


---

PROF. DR. ANSELMO ORTEGA BOSCHI

Orientador

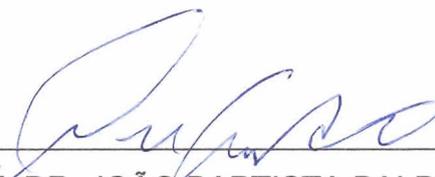
PPG-CEM/UFSCar



---

PROF. DR. MARCIO RAYMUNDO MORELLI

PPG-CEM/UFSCar



---

PROF. DR. JOÃO BAPTISTA BALDO

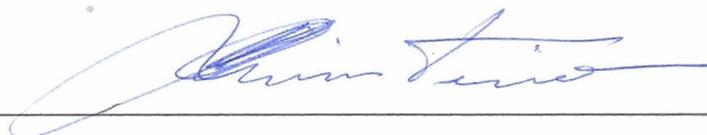
PPG-CEM/UFSCar



---

Dr. RODRIGO TOGNOTTI ZAUBERAS

HESTIA - Instituto Hestia de Ciência e Tecnologia



---

DR. EDUARDO QUINTEIRO

CITEC/CCB – Centro Cerâmico do Brasil



*“Há muitos planos no coração do homem,  
mas é a vontade do Senhor que se realiza”.*

**“Provérbios 19, 21”**





## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese de doutorado às pessoas que mais amo na vida que são meus pais Zeferino Aparecido Alves e Irairde Aparecida Vanette Alves, minha esposa Mabel Karina Arantes, e os meus irmãos Vanderli Aparecido Alves e Josiani Maria Alves. Também dedico esta conquista aos meus avós Antônio Alves, Cezira Dalsasso Alves, Genoefa Borri Vanette e Abílio Vanette (*in memoriam*) por todo o apoio, carinho e motivação que sempre transmitiram.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina (2005), Licenciado em Química pela Universidade Estadual de Maringá (2003).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
**HELTON JOSÉ ALVES**  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 15 DE DEZEMBRO DE 2009

BANCA EXAMINADORA:

---

PROF. DR. ANSELMO ORTEGA BOSCHI

Orientador

PPG-CEM/UFSCar

---

PROF. DR. MARCIO RAYMUNDO MORELLI

PPG-CEM/UFSCar

---

PROF. DR. JOÃO BAPTISTA BALDO

PPG-CEM/UFSCar

---

Dr. RODRIGO TOGNOTTI ZAUBERAS

HESTIA - Instituto Hestia de Ciência e Tecnologia

---

DR. EDUARDO QUINTEIRO

CITEC/CCB – Centro Cerâmico do Brasil



## AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre estar à frente de tudo em minha vida derramando bênçãos e graças. Te louvo Senhor por esta conquista!

Ao Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi por ter sido muito mais do que um orientador. Agradeço pela amizade sincera e pela oportunidade de crescimento profissional oferecida durante o período do doutorado.

Ao amigo Fábio Gomes Melchíades por ser um exemplo de profissional para mim e por todo o conhecimento transmitido nestes anos. Muito obrigado!!!

A Patrícia Cristina Aguiar por ser um exemplo de dedicação, seriedade e organização. Obrigado Paty por todos os galhos quebrados!

As amigas Lisandra, Suelen, Gláucia, Kelly, Raquel e Maria Fernanda por toda ajuda com os trabalhos experimentais desta tese e pelo otimismo que sempre manifestaram em relação aos meus trabalhos. Valeu mesmo!

Aos amigos do LaRC Rodrigo Zauberas (Zuba), Marcelo Cabrelon (Dezena), Márcio Freitas (Jacó), Carlos Lepri (Netão), Silvia Higa, Geocris Santos, Natália Perez, Alexandre (Xandão), Cláudia e Fernando Minussi, pelo companheirismo e por toda ajuda durante os últimos quatro anos.

Ao amigo Cléber por contribuir efetivamente com os resultados deste trabalho obtidos no MEV. Agradeço por ter sido tão prestativo.

Aos técnicos do DEMa Walter e Binoto por todo apoio prestado.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

A PPG-CEM pelos apoios financeiros concedidos para participação em diversos congressos e eventos científicos.

A minha esposa Mabel K. Arantes por compartilhar verdadeiramente cada instante ao meu lado e por ser um exemplo de paciência e dedicação. Te amo muito!!!

Aos amigos do Ministério Universidade Renovadas (MUR) de São Carlos que sempre rezaram por mim e participaram dos momentos de graças e de dificuldades. Somos amigos para sempre unidos pela fé!!!

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa e participaram desta etapa da minha vida.



## RESUMO

O porcelanato é a tipologia de revestimento cerâmico que apresentou maior expansão mundial nos últimos anos. O destaque alcançado deve-se às excelentes qualidades técnicas e estéticas do produto que ampliaram as possibilidades de uso nos mais variados ambientes. Dentre os tipos de porcelanatos produzidos o polido se destaca por oferecer o efeito estético mais apreciado pelos consumidores por causa do elevado brilho característico. Por sua vez, o polimento revela parte dos poros fechados do material e facilita a impregnação de sujeira durante o uso do produto, o que pode comprometer uma de suas propriedades mais importantes: a resistência ao manchamento. O manchamento do porcelanato polido não depende somente da ocorrência de poros fechados na superfície do produto, mas também de outras características como o tamanho e a morfologia. Este trabalho de pesquisa teve como objetivo conhecer as características dos poros que mais contribuem para o manchamento e avaliar como as variáveis de processo atuam na formação da microestrutura porosa do material. A metodologia utilizada para tratar do tema é distinta dos demais trabalhos encontrados na literatura, sendo fundamentada na caracterização da porosidade ao longo das etapas de processamento (compacto verde a produto acabado) e no estudo sistemático de algumas variáveis de processo responsáveis pela formação dos poros (distribuição granulométrica e distribuição do tamanho de partículas). As principais técnicas experimentais empregadas no desenvolvimento do estudo foram: microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica digital, análise de imagens (software), porosimetria de mercúrio, espectrofotometria de reflectância difusa, sedimentometria de raios X, picnometria de gás hélio e perfilometria de contato mecânico. Os resultados obtidos além de atenderem aos objetivos iniciais indicaram algumas alternativas viáveis para reduzir a tendência ao manchamento do porcelanato polido.



## **EFFECT OF POROSITY ON STAINING OF POLISHED PORCELAIN TILE**

Porcelain tile is a type of ceramic tile which has shown the highest worldwide expansion in recent years due to the excellent technical and esthetic qualities of the product, which have augmented the possibilities of its use in a wide variety of applications. Among the various types of porcelain tiles today, polished porcelain tile stands out because consumers greatly appreciate the esthetic effect of its characteristically high gloss. However, polishing exposes part of the material's closed pores and facilitates the impregnation of dirt when the product is in use, which may compromise one of its most important properties, i.e., stain resistance. Staining of polished porcelain tile does not depend only on the occurrence of closed pores on the surface of the product but also on other characteristics such as the size and morphology of the pores. This research work aimed to investigate the characteristics of the pores that most contribute to staining and to ascertain how processing variables act in the formation of the material's porous microstructure. The methodology employed to deal with the theme differs from that of other works reported in the literature, since it is based on the characterization of porosity throughout all the stages of processing (green compact to end product) and on a systematic study of several process variables responsible for pore formation (granulometric distribution and particle size distribution). The main experimental techniques used in the development of this study were scanning electron microscopy, digital optical microscopy, image analysis (software), mercury porosimetry, diffuse reflectance spectrophotometry, X-ray sedimentometry, helium gas pycnometry, and mechanical profilometry. In addition to achieving the initial objectives, the results indicated several viable alternatives for reducing the staining tendency of polished porcelain tile.



## PUBLICAÇÕES

ALVES, H. J., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile. *Journal of the European Ceramic Society*, **Paper accept**, 2010.

ALVES, H. J., MINUSSI, F. B., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Spray-dried powder granulometry: Influence on the porous microstructure of polished porcelain tile. In: XI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico – QUALICER 10, Castellón, España, **Paper accept**, 2010.

ALVES, H. J., MINUSSI, F. B., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Characteristics of pores responsible for stain of polished porcelain tile. *Industrial Ceramics*, **Paper accept**, 2010.

ALVES, H. J., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Efeito da granulometria do pó atomizado sobre a microestrutura porosa de porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 2, p. 22-27, 2009.

ALVES, H. J., MINUSSI, F. B., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Influência do tamanho de poros e morfologia sobre o manchamento de porcelanato In: 53 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá – SP, **Proceedings**, 2009.

ALVES, H. J., MINUSSI, F. B., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Porosidade Susceptível ao Manchamento em Porcelanato Polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 21-26, 2009.

ALVES, H. J., MINUSSI, F. B., BOSCHI, A. O. Efeito da Porosidade sobre o Manchamento de Porcelanato Polido. In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, **Proceedings**, 2008.

x

ALVES, H. J., RIELLA, H. G., AQUINO, T. F., SANTOS, A. R. M. Redução da porosidade aberta de grês porcelanato: avaliação da eficiência do tratamento superficial através de técnicas de microscopia e análise de imagens. **Cerâmica Industrial.** , v.11, p.25 - 29, 2006.

## SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxiii
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	5
2.1 O setor de revestimentos cerâmicos.....	5
2.2 Porcelanato.....	9
2.2.1 Etapas de processamento.....	10
2.2.2 Propriedades e características técnicas.....	22
2.2.3 Características microestruturais.....	24
2.3 Porosidade do porcelanato.....	25
2.3.1 Fatores responsáveis pela porosidade.....	27
2.3.1.1 Moagem.....	27
2.3.1.2 Granulometria da massa atomizada.....	29
2.3.1.3 Compactação.....	33
2.3.1.3.1 Preenchimento do molde.....	33
2.3.1.3.2 Prensagem da massa.....	35
2.3.1.4 Sinterização.....	36



4.2.1 Pré-seleção e características dos grânulos atomizados.....	88
4.2.2 Caracterização da microestrutura verde.....	89
4.2.3 Caracterização da microestrutura após a sinterização.....	90
4.3 Resultados e discussões.....	92
4.3.1 Resultados prévios.....	92
4.3.1.1 Caracterização da porosidade do compacto verde...	92
4.3.2 Resultados Complementares.....	95
4.3.2.1 Características do pó atomizado.....	95
4.3.2.2 Porosidade do compacto verde.....	97
4.3.2.3 Porosidade dos corpos de prova sinterizados.....	99
4.3.2.4 Resistência ao manchamento.....	100
4.3.2.5 Análise de Imagens.....	101
4.3.2.6 Relação entre a granulometria do pó atomizado e a microestrutura porosa após a sinterização.....	106
4.4 Conclusões parciais.....	107
CAPÍTULO 5 EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS SOBRE A MICROESTRUTURA POROSA DE PORCELANATO.....	109
5.1 Objetivos do capítulo.....	109
5.2 Materiais e métodos.....	110
5.2.1 Moagem da massa padrão.....	111
5.2.2 Moagem das matérias-primas.....	112
5.2.3 Obtenção e caracterização dos corpos de provas.....	114
5.3 Resultados e discussões.....	115
5.3.1 Parâmetros de moagem e características das suspensões...	115
5.3.2 Efeito da moagem sobre a distribuição do tamanho de partículas (DTP).....	117
5.3.3 Efeito da DTP sobre a microestrutura verde.....	119
5.3.4 Sinterização dos corpos de prova verdes.....	123
5.3.5 Caracterização física dos corpos de prova sinterizados.....	126
5.3.6 Análise de imagens e manchamento.....	127

5.3.7 Relação entre as propriedades avaliadas antes e depois da sinterização.....	135
5.4 Conclusões parciais.....	138
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES FINAIS.....	139
CAPÍTULO 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145

## ÍNDICE DE TABELAS

		Pág.
Tabela 2.1	- Classificação dos revestimentos cerâmicos quanto à absorção de água (NBR 154623/2007 e NBR 13818/1997) [21, 22].....	23
Tabela 2.2	- Classes de resistência ao manchamento de acordo com o tipo de mancha e teste de limpeza (NBR 13818/1997 – Anexo G) [45].....	44
Tabela 3.1	- Resultados do ensaio de resistência ao manchamento, conforme a norma NBR 13818 – Anexo G [45].....	56
Tabela 3.2	- Área de poros das imagens com tratamento e sem tratamento.....	60
Tabela 3.3	- Caracterização da porosidade das amostras STD e A2	62
Tabela 3.4	- Área correspondente aos poros.....	64
Tabela 3.5	- Diâmetro médio dos poros.....	64
Tabela 3.6	- Razão de aspecto dos poros.....	64
Tabela 3.7	- Área correspondente aos poros das superfícies geradas pelo desgaste progressivo.....	72
Tabela 3.8	- Diâmetro médio dos poros superficiais.....	72
Tabela 3.9	- Razão de aspecto dos poros superficiais.....	73
Tabela 3.10	- Área correspondente aos poros da seção transversal e da superfície.....	78
Tabela 3.11	- Diâmetro médio dos poros da seção transversal.....	78
Tabela 3.12	- Razão de aspecto dos poros da seção transversal.....	79
Tabela 4.1	- Composições granulométricas avaliadas.....	89
Tabela 4.2	- Valores de densidade aparente ( $\rho_c$ ) dos corpos de prova verdes e calcinados de STD e A2.....	93
Tabela 4.3	- Valores de densidade absoluta das amostras STD e A2 (antes da sinterização).....	93
Tabela 4.4	- Grau de densificação das amostras STD e A2 (antes da sinterização).....	94

Tabela 4.5	- Análise química do pó atomizado A2.....	96
Tabela 4.6	- Densidade aparente dos corpos de prova verdes.....	98
Tabela 4.7	- Caracterização da porosidade dos corpos de prova sinterizados.....	99
Tabela 4.8	- Resultados do ensaio de resistência ao manchamento dos corpos de prova polidos.....	100
Tabela 4.9	- Área correspondente aos poros.....	102
Tabela 4.10	- Diâmetro médio dos poros superficiais.....	103
Tabela 4.11	- Razão de aspecto dos poros superficiais.....	104
Tabela 5.1	- Formulação da massa do porcelanato A2.....	110
Tabela 5.2	- Composição de A2 rebalanceada.....	113
Tabela 5.3	- Parâmetros de moagem e propriedades das suspensões.....	116
Tabela 5.4	- Parâmetros de avaliação das curvas de DTP.....	119
Tabela 5.5	- Valores de $D_{50}$ , densidade aparente ( $\rho_c$ ) e volume de Hg intrudido.....	120
Tabela 5.6	- Caracterização física dos corpos de prova sinterizados.....	126
Tabela 5.7	- Resultados da análise de imagens e de $\Delta E^*$ de Mass, $F_{dsp}$ e Arg.....	134

## ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág
Figura 2.1	- Produção brasileira de revestimentos cerâmicos [1].....	5
Figura 2.2	- Maiores países exportadores mundiais de revestimentos cerâmicos [1].....	6
Figura 2.3	- Principais países produtores mundiais de revestimentos cerâmicos [1].....	7
Figura 2.4	- Principais países consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos [1].....	8
Figura 2.5	- Fluxograma das etapas de processamento do porcelanato [8].....	11
Figura 2.6	- Representação dos mecanismos de transporte de matéria durante o processo de secagem.....	18
Figura 2.7	- Representação do sistema de aplicação de esmaltes por cortina contínua.....	19
Figura 2.8	- Esquema ilustrativo da disposição inicial dos poros intra e intergranulares após o preenchimento das cavidades do molde [11].....	27
Figura 2.9	- Estrutura interna de um grânulo atomizado composto por uma grande variedade de partículas e poros – Micrografia obtida no MEV [31].....	30
Figura 2.10	- Imagem de grânulos atomizados contendo “oco” (massa de porcelanato). Micrografia obtida no MEV [32].....	31
Figura 2.11	- Modelo de formação dos grânulos ocos [32].....	31
Figura 2.12	- Influência da fluidez sobre o preenchimento das cavidades do molde [11].....	34
Figura 2.13	- Diagrama de compactação de um pó atomizado.....	36
Figura 2.14	- Visão lateral de uma peça de revestimento cerâmico. Surgimento de uma nova superfície com maior volume de poros abertos após a etapa de polimento...	40

Figura 3.1	- Regiões das amostras de porcelanato (peças inteiras) onde foram seccionados os corpos de prova: CA1 e CA2 (canto), CE1 e CE2 (centro).....	48
Figura 3.2	- Esquema do polimento progressivo efetuado nos corpos de prova não polidos. (a) 0,5 mm de material removido; (b) 1,0 mm de material removido; e (c) 1,5 mm de material removido.....	50
Figura 3.3	- Esquema de coleta de imagens dos corpos de prova (seção transversal e topo).....	52
Figura 3.4	- Método de medição do diâmetro, área e razão de aspecto dos poros.....	53
Figura 3.5	- Micrografia obtida no MEV da superfície da amostra A2: (a) sem tratamento e (b) com tratamento.....	58
Figura 3.6	- Ampliação da Figura 3.5 (a) analisada pelo <i>software</i> .....	59
Figura 3.7	- Ampliação da Figura 3.5 (b) analisada pelo <i>software</i> .....	59
Figura 3.8	- Distribuição de diâmetros dos poros das imagens sem tratamento e com tratamento.....	60
Figura 3.9	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros das imagens sem tratamento e com tratamento.	61
Figura 3.10	- Micrografias obtidas no MEV da superfície das amostras de porcelanato polido: (a) e (b) STD; (c) e (d) A2.....	63
Figura 3.11	- Distribuição de diâmetros dos poros superficiais das amostras STD e A2.....	65
Figura 3.12	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais das amostras STD e A2.....	65
Figura 3.13	- Distribuição do tamanho de partículas de hematita.....	67

Figura 3.14	- Micrografias obtidas no MEV da superfície polida da amostra A2: (a) características da superfície manchada com hematita após processo de limpeza; (b) detalhe de um poro preenchido com hematita.....	68
Figura 3.15	- Micrografias obtidas no MEV da superfície polida das amostras: (a) BSE e (b) SE – amostra STD; (c) BSE e (d) SE – amostra A2.....	69
Figura 3.16	- Micrografias obtidas no MEV da superfície de A2, sem polimento e após sofrer desgaste progressivo. (a) e (b) superfície original; (c) e (d) camada removida de 0,5 mm; (e) e (f) camada removida de 1,0 mm; (g) e (h) camada removida de 1,5 mm.....	71
Figura 3.17	- Distribuição de diâmetros dos poros superficiais da amostra A2 após desgaste progressivo.....	72
Figura 3.18	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais após desgaste progressivo.....	73
Figura 3.19	- Variação da tonalidade de acordo com o percentual de poros com diâmetro crítico ao manchamento, gerados em cada condição de desgaste progressivo...	74
Figura 3.20	- Micrografias obtidas no MEV da seção transversal do produto. (a), (b), (c) e (d) representam uma região próxima à superfície original da peça sem polimento; (e), (f), (g) e (h) correspondem a uma região mais interna do produto (ligeiramente abaixo da superfície polida).....	77
Figura 3.21	- Distribuição de diâmetros dos poros da seção transversal.....	78
Figura 3.22	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros da seção transversal.....	79
Figura 3.23	- Parâmetro de rugosidade média superficial (Ra) utilizado no estudo. (a) revestimento cerâmico esmaltado; (b) porcelanato polido.....	81

Figura 3.24	- Perfis de rugosidade superficial das amostras de porcelanato polido.....	82
Figura 3.25	- Distribuição de diâmetros dos poros determinados por perfilometria de contato mecânico.....	83
Figura 4.1	- Curva de gresificação da massa atomizada A2.....	91
Figura 4.2	- Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de STD e A2 (canto e centro).....	95
Figura 4.3	- Micrografias obtidas no MOD de distintas frações granulométricas do pó atomizado A2: (a) < 150 µm, (b) 150 - 300 µm e (c) > 300 µm.....	97
Figura 4.4	- Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio (compacto verde).....	98
Figura 4.5	- Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos: (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) A2.....	101
Figura 4.6	- Distribuição de diâmetros dos poros superficiais.....	103
Figura 4.7	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais.....	104
Figura 4.8	- Variação da limpabilidade de acordo com a área de poros superficiais dos corpos de provas polidos.....	105
Figura 5.1	- Esquema ilustrativo da metodologia adotada para a avaliação da influência do grau de moagem das matérias-primas individuais sobre a formação de poros (Etapas 1, 2 e 3 do item 5.2.2).....	112
Figura 5.2	- DTP de Mass moída (distintos resíduos na malha #325 mesh).....	118
Figura 5.3	- DTP de Fdsp moído (distintos resíduos na malha #325 mesh).....	118
Figura 5.4	- DTP de Arg moída (distintos resíduos na malha #325 mesh).....	119
Figura 5.5	- Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de Mass.....	121

Figura 5.6	- Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de Fdsp.....	122
Figura 5.7	- Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de Arg.....	122
Figura 5.8	- Curva de gresificação de Mass.....	123
Figura 5.9	- Curva de gresificação de Fdsp.....	124
Figura 5.10	- Curva de gresificação de Arg.....	124
Figura 5.11	- Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos de Mass: (a) e (b) Mass 0,5%, (c) e (d) Mass 2,0%, (e) e (f) Mass 4,3%.....	128
Figura 5.12	- Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos de Fdsp: (a) e (b) Fdsp 2,1%, (c) e (d) Fdsp 4,3%, (e) e (f) Fdsp 8,9%.....	129
Figura 5.13	- Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos de Arg: (a) e (b) Arg 1,9%, (c) e (d) Arg 3,5%, (e) e (f) Arg 8,9%.....	130
Figura 5.14	- Distribuição de diâmetros dos poros superficiais de Mass.....	131
Figura 5.15	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais de Mass.....	131
Figura 5.16	- Distribuição de diâmetros dos poros superficiais de Fdsp.....	132
Figura 5.17	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais de Fdsp.....	132
Figura 5.18	- Distribuição de diâmetros dos poros superficiais de Arg.....	133
Figura 5.19	- Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais de Arg.....	133
Figura 5.20	- Variação de $D_{50}$ , $\varepsilon_F$ e $\Delta E^*$ com o grau de moagem da massa A2.....	135
Figura 5.21	- Variação de $D_{50}$ , $\varepsilon_F$ e $\Delta E^*$ com o grau de moagem do Feldspato.....	136

Figura 5.22 - Variação de  $D_{50}$ ,  $\varepsilon_F$  e  $\Delta E^*$  com o grau de moagem da Argila I..... 136

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

TPF	Tripolifosfato de sódio
DTP	Distribuição de tamanhos de partículas
CPFT	Porcentagem acumulada de partículas
$D_P$	Diâmetro da partícula
$D_s$	Diâmetro da menor partícula
$D_L$	Diâmetro da maior partícula
$q$	Coeficiente de distribuição
$D_{50}$	Diâmetro médio das partículas para um percentual de massa acumulada igual a 50%
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$\Delta P$	Diferença de pressão que corresponde à força de capilaridade
$v_{LV}$	Tensão na interface líquido/vapor
$v_{SL}$	Tensão na interface sólido/líquido
$v_{SV}$	Tensão na interface sólido/vapor
$\cos \theta$	Molhabilidade entre o líquido e a partícula sólida
$R_c$	Raio do capilar (ou raio do poro)
NBR	Norma Brasileira
$\Delta E^*$	Variação colorimétrica
$L^*$	Coordenada cromática indicadora de luminosidade (branco/preto)
$a^*$	Coordenada cromática indicadora da tonalidade vermelho/verde
$b^*$	Coordenada cromática indicadora da tonalidade amarelo/azul
$AA$	Absorção de água
$M_u$	Massa úmida
$M_s$	Massa seca
$M_i$	Massa imersa
$\rho_{Hg}$	Densidade absoluta do mercúrio
$\rho_C$	Densidade aparente
$\varepsilon_A$	Porosidade aparente

$\varepsilon$	Total de poros
$\varepsilon_F$	Poros fechados
$\rho_R$	Densidade absoluta
$\phi$	Grau de densificação do produto acabado
$\phi_V$	Grau de densificação do compacto verde
BSE	Módulo de detecção de elétrons retro-espalhados
SE	Módulo de detecção de elétrons secundários
Ra	Rugosidade média
LM	Linha média
MOD	Microscopia ótica digital
$V_{Susp}$	Volume da suspensão
$\rho_{Susp}$	Densidade da suspensão
$RLq$	Retração linear de queima
$T_{máx}$	Temperatura ótima de sinterização na condição de máxima densificação

## **CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO**

A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos ocupa hoje um papel de destaque no cenário nacional e internacional. Cada vez mais os produtos fabricados no Brasil têm ganhado espaço no mercado interno e externo. O porcelanato foi a principal tendência seguida pelos produtores nos últimos anos e continua sendo a mais promissora do setor. Só no Brasil a produção de porcelanato aumentou mais de dez vezes em menos de dez anos. Esta grande expansão na produção foi acompanhada pela redução do custo do produto, principalmente em relação às pedras naturais (concorrente direto), o que o tornou mais acessível ao consumidor, popularizando assim o seu uso. A modernização do parque industrial e o investimento em novas tecnologias impulsionaram ainda mais o crescimento do setor.

Dentro deste contexto, a implantação da norma técnica específica para esta tipologia de produto (NBR 15463/2007), que estabelece os requisitos de qualidade para os mesmos, trouxe a necessidade do aprimoramento técnico e de processos de fabricação. Atualmente, muitos esforços são concentrados para o domínio tecnológico do processo de fabricação do porcelanato e a obtenção de produtos de qualidade superior.

Em geral, as propriedades do produto resultam da baixa porosidade alcançada, devido às condições de processamento do material (alto grau de moagem das matérias-primas, elevada força de compactação e temperatura de sinterização) e ao potencial das matérias-primas na formação de fases líquidas durante a sinterização (elevada densificação).

Embora possua excelentes qualidades técnicas e estéticas, no que diz respeito à resistência ao manchamento e resistência ao risco, os produtos polidos apresentam deficiências. A maior incidência de reclamações dos consumidores está relacionada à perda da qualidade estética do produto. Dependendo do local onde é instalado, o revestimento cerâmico está susceptível à ação de agentes manchantes capazes de comprometer seu desempenho estético.

O fenômeno do manchamento está diretamente ligado à presença de poros na superfície do produto. No caso do porcelanato grande parte destes poros é revelada pela etapa de polimento das peças, devido à remoção de uma fina camada superficial que cobre os poros fechados presentes no interior do corpo cerâmico. Os poros fechados são resultantes do incompleto processo de densificação do material durante a sinterização e dependem fundamentalmente da microestrutura do compacto verde e do ciclo térmico adotado. A revelação destes poros à superfície provoca a impregnação de partículas de sujeira durante o uso do produto o que dificulta sua remoção, caracterizando assim o manchamento das peças.

O ideal é que fossem obtidos produtos isentos de poros, ou ainda, que se formassem poros com características tais que não contribuíssem para a ocorrência do manchamento, uma vez que este fenômeno está relacionado intimamente à natureza dos mesmos (diâmetro, volume e formato) e não apenas à sua existência. Considerando que isto dificilmente pode ser alcançado de acordo com as condições industrialmente praticadas na atualidade (curtos ciclos de queima, alta produtividade, etc.), o conhecimento aprofundado dos mecanismos que atuam sobre a formação de poros pode ser um caminho para a maior compreensão e controle do manchamento.

Na última década o tema “manchamento” foi abordado por vários autores, entretanto, não são conhecidos estudos que avaliam de maneira sistemática o efeito das variáveis de processo sobre a origem do fenômeno. O presente trabalho de pesquisa, por sua vez, apresenta um estudo fundamentado na caracterização da porosidade do produto acabado e na influência de algumas variáveis de processo como a distribuição de tamanhos de partículas e a distribuição granulométrica, sobre a formação da estrutura porosa do material.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Contribuir para uma melhor compreensão das causas do manchamento em placas cerâmicas de porcelanato polido através do estudo da porosidade do produto acabado e das variáveis de processo.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar a microestrutura porosa distribuída ao longo do volume do corpo cerâmico;
- Identificar quais são as características dos poros responsáveis pelo manchamento;
- Avaliar a correlação existente entre a microestrutura porosa do compacto verde (antes da sinterização) e a do produto acabado (após a sinterização);
- Compreender como as variáveis relacionadas ao tamanho das partículas e tamanho dos grânulos atomizados atuam sobre a formação dos poros;
- Determinar se existem possibilidades de melhoria das condições de processamento do material para que o manchamento seja evitado.



## CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### 2.1 O SETOR DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Nas últimas décadas a indústria brasileira de revestimentos cerâmicos tornou-se altamente automatizada, fato este que contribuiu para a expansão de sua produção. De 1998 a 2008 a produção de revestimentos aumentou 58,7%, conforme é ilustrado na Figura 2.1, e como resultado dessa expansão houve uma significativa redução dos preços, o que popularizou o uso dos revestimentos cerâmicos.

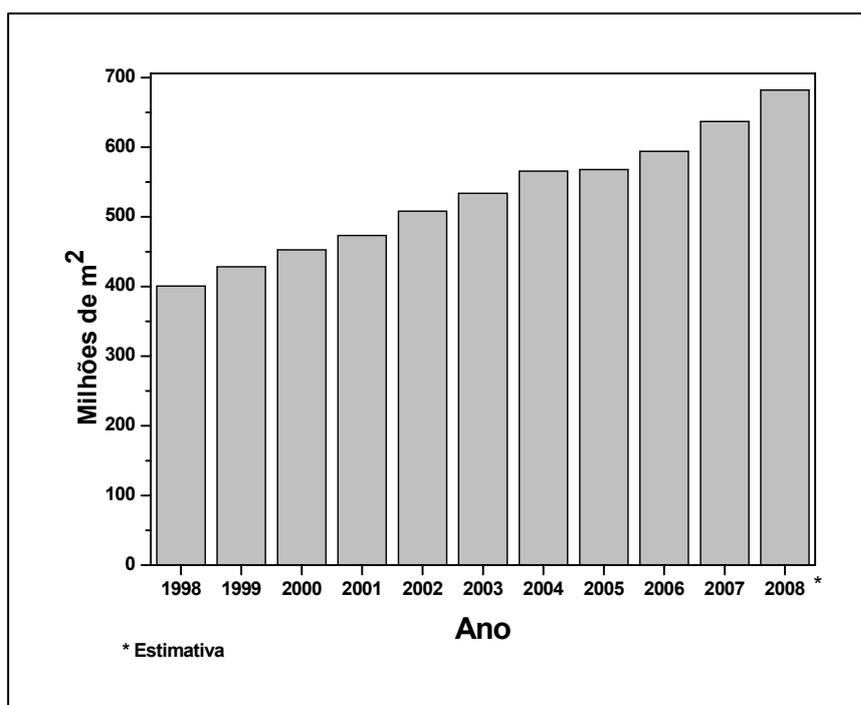


Figura 2.1 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos [1].

Atualmente, a indústria cerâmica representa um setor de grande importância econômica para o Brasil, isso pode ser observado por sua participação no PIB (Produto Interno Bruto), alcançando um valor da ordem de 1%. Dentro deste contexto a cerâmica de revestimento é um dos mais importantes segmentos e apresenta um crescente desempenho tecnológico.

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER [1], o Brasil ocupa o quarto lugar no ranking dos maiores exportadores mundiais, conforme ilustra a Figura 2.2. Em 2004 as exportações brasileiras bateram todos os recordes, havendo um crescimento da ordem de 36,49% no montante total de valores comercializados, em relação ao ano anterior. A partir de 2005 houve uma pequena redução e/ou estagnação nas exportações, tanto do Brasil como da Itália, Espanha e Turquia, devido ao aumento das exportações da China.

O crescimento da indústria de revestimentos é uma tendência mundial. Em 1995 [2] foram produzidos globalmente 3,2 bilhões de m<sup>2</sup> de revestimentos cerâmicos, distribuídos pela Ásia (40%), Europa (40%), América do Sul (14%), América do Norte (3%) e África (3%). Em 1998, somente a produção dos cinco maiores países produtores atingiu 3,1 bilhões de m<sup>2</sup>, superando em 2007 (segundo estimativas) o valor de 5,7 bilhões de m<sup>2</sup>, conforme pode ser observado na Figura 2.3.

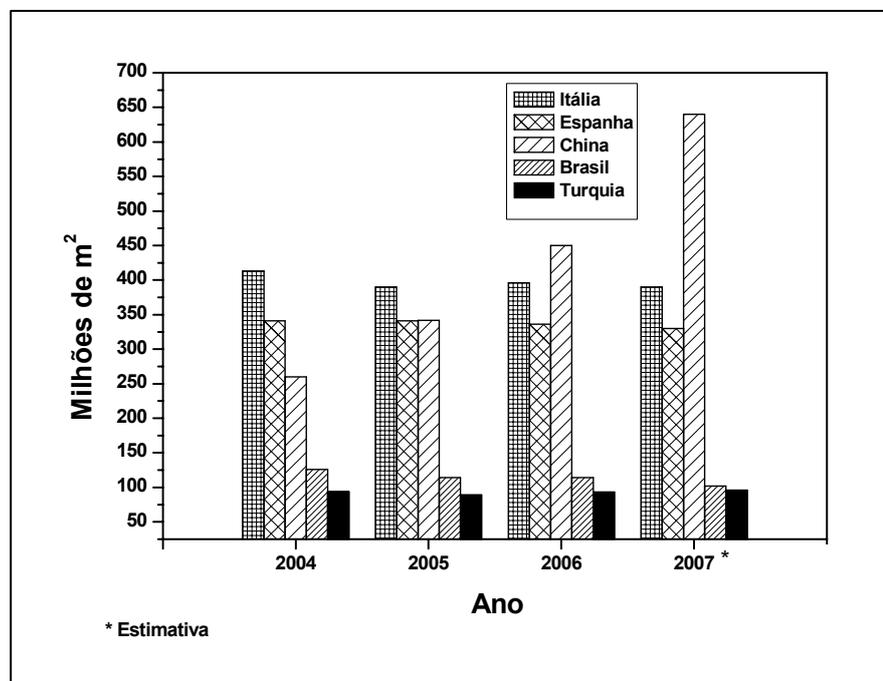


Figura 2.2 Maiores países exportadores mundiais de revestimentos cerâmicos [1].

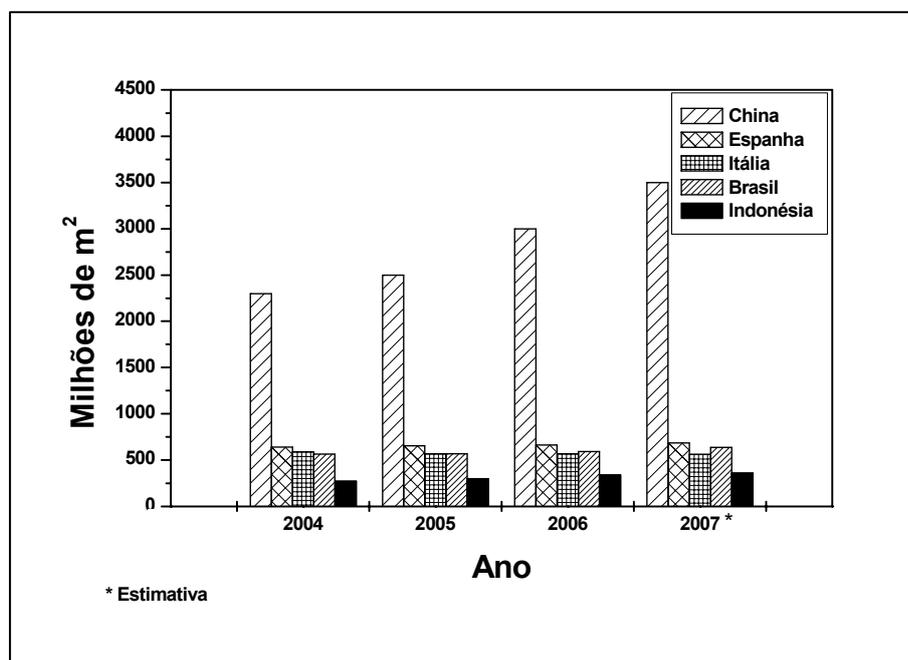


Figura 2.3 Principais países produtores mundiais de revestimentos cerâmicos [1].

De acordo com os dados apresentados na Figura 2.3 o Brasil ocupou em 2006 o terceiro lugar na produção mundial de revestimentos cerâmicos, ultrapassando a produção italiana.

No que diz respeito ao consumo mundial de revestimentos cerâmicos, o Brasil atualmente ocupa o segundo lugar, ficando atrás somente da China (Figura 2.4), isso é reflexo do importante papel que o mercado interno brasileiro desempenha, absorvendo aproximadamente 83% de sua produção.

O mercado mundial de revestimentos cerâmicos segue uma tendência de crescimento, em que a China é líder absoluta em produção e consumo. O Brasil, com sua produção crescente tende, nos próximos anos, a superar a Espanha, tornando-se o segundo produtor mundial.

Em relação às tipologias de produtos produzidos mundialmente o porcelanato é sem dúvida o produto com maior expansão em escala produtiva, principalmente por apresentar propriedades técnicas e estéticas superiores aos demais tipos de revestimentos cerâmicos, correspondendo de maneira geral às exigências dos consumidores.

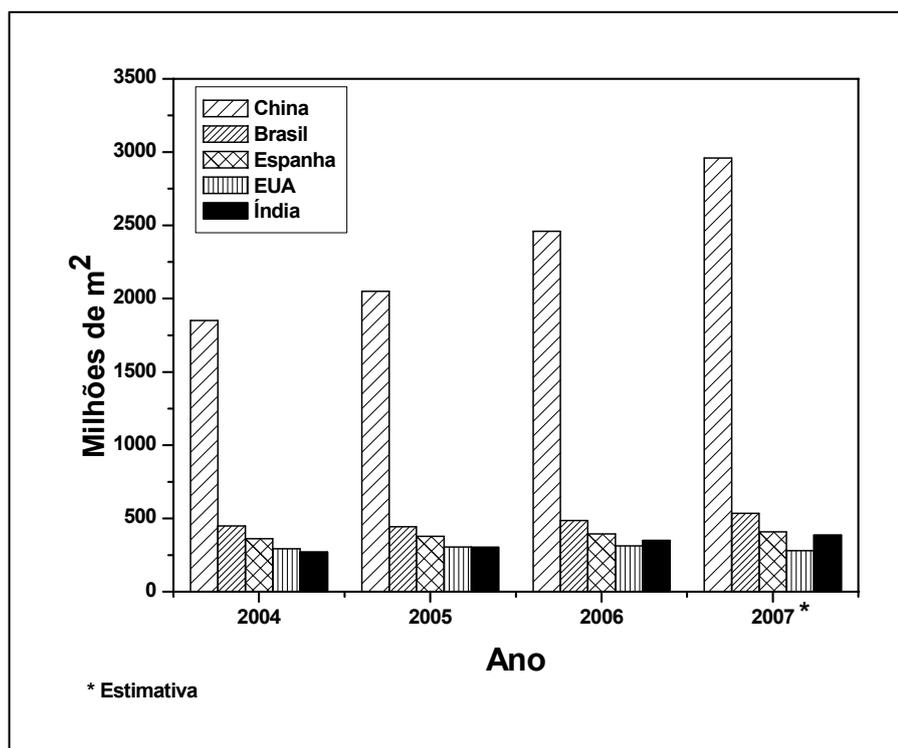


Figura 2.4 Principais países consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos [1].

O êxito que o porcelanato tem alcançado no mercado de revestimentos é acompanhado pelo aumento progressivo de sua produtividade nos últimos anos. No ano de 1999, a produção de porcelanato no Brasil foi de cerca de 3,4 milhões de m<sup>2</sup> [3]. No ano de 2007, a produção atingiu 39,0 milhões de m<sup>2</sup>, o que representa um aumento de mais de dez vezes em apenas oito anos [1].

Pode-se dizer que este avanço na produção brasileira de porcelanato é consequência de três fatores:

- Investimentos: as empresas aumentaram significativamente nos últimos anos o investimento no que diz respeito ao controle de matérias-primas, qualificação de mão de obra e aquisição de equipamentos;
- Estratégia das empresas: o desenvolvimento de produtos diferenciados, mais acessíveis ao consumidor, contribuiu para que a classe de consumidores com demanda mais condicionada pelo preço (mais numerosa) tivesse acesso ao produto;

- Poder de compra: o maior poder de compra adquirido nos últimos tempos, tem levado os consumidores brasileiros a buscarem produtos com maior qualidade.

Dentre os diferentes tipos de porcelanato comercializados atualmente, o polido é sem dúvida o que proporciona o efeito estético mais apreciado pelos consumidores, por causa do brilho característico apresentado. Entretanto, o preço desta tipologia de produto é um dos mais altos, atendendo em geral, à uma classe restrita de consumidores com maior poder de compra. Como reflexo do cenário de expansão exposto anteriormente, a produção de porcelanato polido tem acompanhado a tendência de crescimento do setor, ganhando cada vez mais mercado, embora seja uma das tipologias mais caras.

## **2.2 PORCELANATO**

O termo porcelanato aplica-se usualmente à cerâmica cuja massa é extremamente compacta, composta de uma fase cristalina imersa em uma matriz vítrea, sinterizada a uma temperatura próxima a 1200°C [4]. Segundo GORINI e CORREA [5] a palavra porcelanato tem raiz etimológica no termo porcelana, que denomina o material cerâmico mais nobre em evidência e apreciado há séculos.

Revisando a história do desenvolvimento tecnológico da porcelana na Europa, RINCÓN e ROMERO [6], concluíram que “existiam vários tipos de porcelana”, e ainda que se tratasse de uma denominação muito genérica, basicamente a porcelana mais difundida era a denominada “triaxial”, obtida a partir de quartzo, feldspato e caulim. Conseqüentemente, e em sentido estrito, “porcelanato” seria aquele formulado com critérios de composição muito semelhantes ao da porcelana: mistura de areias de quartzo ou feldspáticas, feldspatos e argilas com um alto teor de caulim.

O porcelanato surgiu na década de 80 e representou um período de evolução tecnológica das fases do processo produtivo de revestimentos cerâmicos, tanto na reformulação das massas quanto na redefinição dos ciclos de sinterização. Nesta época, a produção de revestimentos não esmaltados

com formato pequeno e com baixíssima absorção de água não era novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores. A substituição dos tradicionais fornos-túnel por modernos fornos a rolo, permitindo a fabricação de produtos com grandes formatos, desde 20 x 20 cm até 60 x 60 cm, deu início a uma grande revolução no setor [7].

De maior significado foi a transformação do porcelanato em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração. O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande importância, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, sendo possível produzir produtos com uma tipologia diferenciada e muito semelhante a mármore e granitos, porém a um custo bastante acessível ao consumidor. Esta tipologia abrange produtos não esmaltados e esmaltados.

O sucesso do porcelanato é comprovado pela versatilidade apresentada, no que se refere às possibilidades de aplicação nos mais variados ambientes: desde alto tráfego até fachadas. O desenvolvimento e o aprimoramento das técnicas de decoração permitiram que o porcelanato adquirisse um alto valor agregado, especialmente, pelas novas possibilidades estéticas oferecidas.

### **2.2.1 Etapas de processamento**

O porcelanato é fabricado atualmente quase que exclusivamente pelo processo de via úmida. O fluxograma que ilustra o seu processo de fabricação é representado na Figura 2.5.

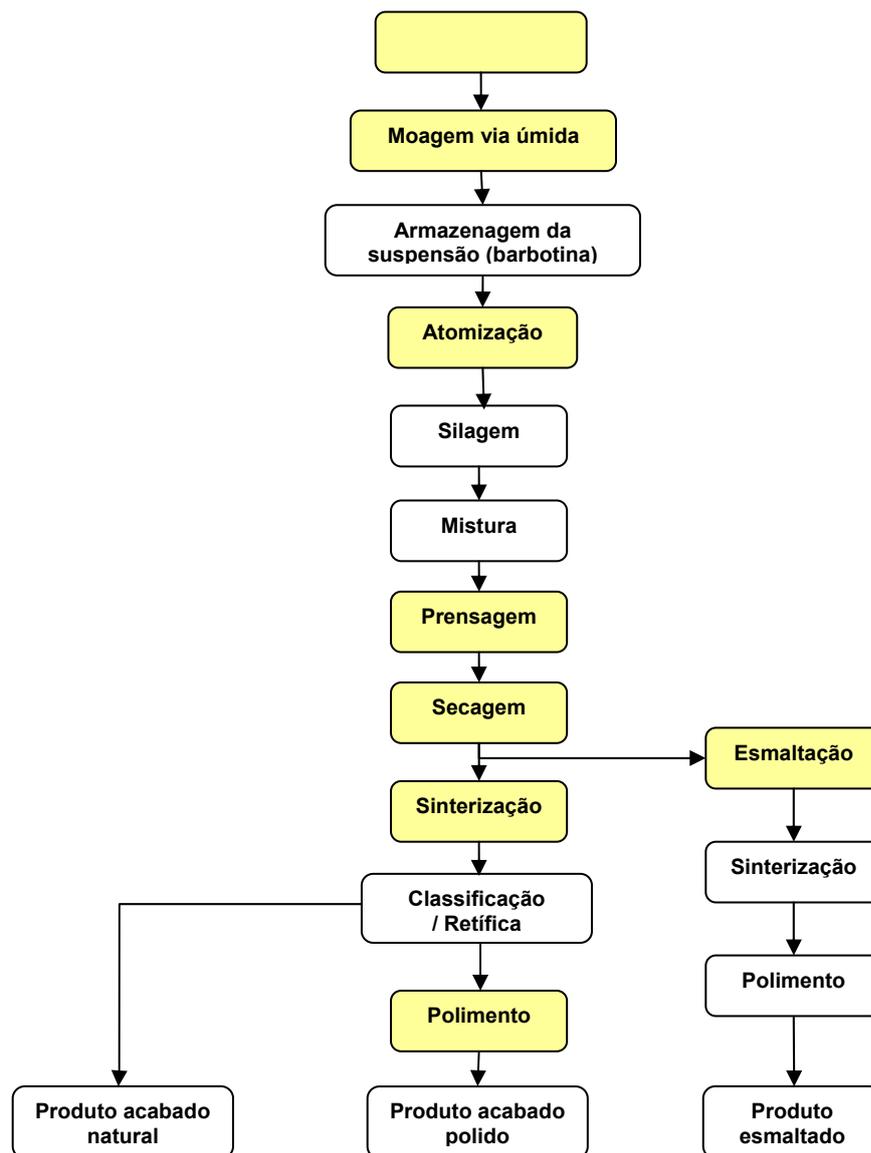


Figura 2.5 Fluxograma das etapas de processamento do porcelanato [8].

A seguir serão descritas brevemente as principais etapas do processamento do material destacadas no fluxograma apresentado na Figura 2.5.

- **Matérias-primas:** o grande desafio em se produzir o porcelanato inicia-se na seleção das matérias-primas. É fundamental um controle de qualidade das mesmas para que seja mantida a homogeneidade do lote e também entendidas as especificações a fim de serem evitadas possíveis variações na fundência da composição, dentre outros. Pode-se elencar de uma maneira geral as matérias-primas mais tradicionais de uma composição de porcelanato:

argilas, feldspatos, caulim, areia de quartzo ou feldspática e modificadores de fundência como o talco, dolomita, calcita, etc.

A argila é a matéria-prima com granulometria mais fina dentre as demais que compõem a massa de porcelanato, sendo a responsável pela plasticidade final da massa. Quanto maior for o percentual de argila, maior será a resistência mecânica e a densidade a seco da peça conformada para uma determinada pressão de prensagem. Os percentuais de utilização podem atingir até 40% em peso, dependendo da pureza e de outras características da argila. Porém, o uso de argilas na massa de porcelanato, em quantidades elevadas, pode comprometer a cor do produto, pois geralmente as argilas apresentam em sua composição o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que quando presente em quantidades superiores à 1% podem gerar tonalidades mais escuras como marrons e amarelas.

O caulim é constituído essencialmente pelo mineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e é utilizado para aumentar a plasticidade e a intensidade da coloração branca da massa. O tamanho normal do cristal primário do caulim é muito maior que o da argila e muito menor que o dos feldspatos ou areias, o que pode contribuir para um melhor empacotamento das partículas que formam o grânulo. Percentuais superiores a 10% de caulim geram problemas durante a etapa de prensagem, diminuindo a densidade e resistência mecânica a seco da peça. Como o caulim de alta pureza é extremamente caro, normalmente se utiliza caulins de menor qualidade. Durante a sinterização, a caulinita presente no caulim (rica em alumina) pode fazer parte da reação de vitrificação formando vidros sílico-aluminosos, ou ainda, mulita secundária em formato de agulhas, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica.

Os feldspatos se destacam por serem as matérias-primas que mais contribuem para a fundência da massa. Existem vários tipos de feldspatos, merecendo destaque os sódicos e os sódicos-potássicos, pois permitem diminuir significativamente a temperatura de sinterização do porcelanato. Normalmente o feldspato é a matéria-prima mais cara de todas as que integram a composição da massa, sendo utilizada em percentuais que variem

entre 35 e 55%. A demanda por feldspatos com cor de sinterização branca, decorrente de um baixo conteúdo de elementos cromóforos (“contaminantes”), tem aumentado nos últimos anos. A principal função dos elementos presentes nos feldspatos é gerar uma fase vítrea de baixa viscosidade (quantidades elevadas de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , por exemplo) sem causar um escurecimento da tonalidade da massa (pequenas quantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ). O teor de álcalis presente influencia o caráter fundente do feldspato e também o seu preço. Quanto mais elevado o percentual de álcalis, mais caro é o feldspato. O processo de fusão do feldspato geralmente ocorre entre 1150 e 1175°C, porém, dependendo dos elementos constituintes e dos percentuais apresentados pelos mesmos, a temperatura de fusão pode sofrer alterações.

A areia de quartzo e a areia feldspática são as matérias-primas mais baratas da composição de porcelanato. Seu percentual dependerá da qualidade das argilas e dos feldspatos empregados na formulação da massa. A areia feldspática é considerada com uma fonte geradora de fase vítrea de baixo custo e, portanto, a decisão de utilização de uma ou outra dependerá de um estudo de custos considerando-se o consumo e percentual de feldspato. A função do quartzo é balancear a relação  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para favorecer a formação de mulita durante a sinterização. Também é um importante regulador da retração e deformação durante a sinterização.

Os fundentes calcita, talco, wolastonita, diopsídio e magnesita são utilizados para diminuir a porcentagem de feldspato na composição e ou a temperatura ótima de sinterização. Estes elementos atuam como geradores de eutéticos de baixa temperatura de fusão. Como são minerais baseados em Ca e Mg, podem afetar o desenvolvimento da cor, assim como o intervalo de sinterização da massa. Por ambos os motivos, o uso destes fundentes deve ser o menor possível, não ultrapassando o percentual de 3% [9].

- **Moagem via úmida:** a moagem por via úmida promove uma maior uniformidade e intimidade de mistura entre os vários materiais a serem moídos durante o processo de preparação de uma suspensão (barbotina), pois a presença de água no sistema contribui para a melhor dispersão e homogeneização das partículas presentes, além de ajudar na eliminação de

substâncias contaminantes indesejáveis. Os objetivos principais do processo de moagem do porcelanato são: a diminuição do tamanho das partículas, tendo em vista que o aumento da superfície específica aumenta a velocidade de reação de determinada matéria-prima durante a sinterização do produto; e também obter um pó com as características ideais para sua utilização.

O moinho de bolas é o equipamento de moagem mais utilizado na indústria cerâmica de via úmida. A moagem neste tipo de moinho pode ocorrer em processo contínuo ou descontínuo, porém o mais utilizado na indústria cerâmica é o descontínuo, apesar de apresentar maior consumo de energia e pior controle granulométrico. No processo descontínuo o material todo é moído de uma vez só. Ajusta-se apenas o tempo de moagem para alcançar um resíduo em malha de abertura de 63  $\mu\text{m}$  em torno de 1,0% [10]. Já no processo contínuo o moinho é alimentado constantemente e é possível obter um maior controle da distribuição do tamanho de partículas do material moído. Na saída do moinho o material é classificado por tamanho, o resíduo é retido em malha de abertura igual a 44  $\mu\text{m}$ , sendo a fração grosseira devolvida ao moinho juntamente com sua alimentação e a fração fina encaminhada para a etapa seguinte do processo.

Os moinhos de bolas são constituídos por um cilindro oco, de metal, com eixo na posição horizontal sobre o qual é impresso um movimento de rotação. A quantidade de bolas necessárias para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho, e a quantidade de água geralmente utilizada é de 30-40% (calculada sobre a massa de material seco a ser cominuído).

A fluidização da barbotina pode ser feita por meio de aditivos sólidos (defloculantes), tais como os tripolifosfatos de sódio (TPF), introduzidos em quantidades de 0,3 a 0,4% em relação à massa seca de material a ser cominuído, ou então, por meio de misturas líquidas, geralmente à base de substâncias orgânicas e silicatos de sódio, introduzidos em quantidades levemente superiores (0,4 a 0,5%). O conteúdo de água das barbotinas depende do tipo e quantidade de defloculante empregado. A utilização de maior quantidade de defloculante permite reduzir o conteúdo de água e, por

consequência, o consumo de energia térmica para a atomização, porém aumenta sensivelmente o custo da massa [9].

- **Atomização:** a atomização visa eliminar a água empregada na moagem e aglomerar as partículas sob a forma de grânulos, originando aglomerados com melhores características para o preenchimento das cavidades das prensas. O pó obtido é constituído de grânulos praticamente esféricos, o que lhe confere propriedades apropriadas ao rápido preenchimento da prensa, ou seja, se trata de um pó que “escoa facilmente” [10]. A homogeneidade e a redução da granulometria proporcionada pela moagem a úmido são bastante eficientes, porém o custo energético envolvido na atomização torna o processo caro. O formato, a umidade, a dureza e o tamanho dos grânulos obtidos através do processo de atomização podem afetar a fluidez do pó e, conseqüentemente, o preenchimento do molde na prensa, que por sua vez pode alterar a densidade e a resistência mecânica a verde das peças, gerar problemas dimensionais e trincas durante a sinterização. A barbotina ideal para a atomização deve ser bem dispersa e conter uma alta concentração de sólidos. Isso possibilita produzir grânulos de alta densidade e também minimizar a formação de grânulos “ocos”, conforme será visto no item 2.3.1.2.

Em geral, pode-se destacar alguns fatores que influenciam as características dos pós originados pelo processo de atomização [10, 11]:

- Composição da suspensão;
- Taxa de alimentação do equipamento;
- Pressão de atomização;
- Tipo de pulverizador;
- Temperatura de secagem; e
- Diâmetro do bico pulverizador.

Um atomizador regulado e uma barbotina que apresente um comportamento reológico adequado são aspectos importantes que permitem, dentre outros, obter ao final do processo, grânulos esféricos, densos e lisos, com uma distribuição de tamanhos constante, variando geralmente entre 200 e

400  $\mu\text{m}$ . A temperatura média no interior da câmara de atomização é da ordem de 450°C, o que permite a rápida evaporação da água presente no grânulo.

- **Prensagem:** a conformação do suporte por prensagem se dá por meio da aplicação de pressões elevadas sobre o material granulado fazendo-se uso de prensas hidráulicas. Os moldes das prensas definem as características geométricas do compacto verde. Nesta etapa almeja-se a obtenção de um compacto com elevado grau de empacotamento das partículas. Para o sucesso desta operação, ou seja, a obtenção de peças uniformes de acordo com as dimensões e geometrias pré-estabelecidas, e uma microestrutura adequada às características finais desejadas, desempenham papel fundamental a distribuição de tamanho de partículas obtida durante a moagem, as características morfológicas e a umidade dos grânulos atomizados, bem como a pressão de compactação utilizada.

A operação de prensagem compreende três etapas [11]:

- a) Preenchimento da cavidade do molde;
- b) Compactação da massa; e
- c) Extração da peça.

Após a extração da peça do molde o compacto pode ser entendido como um conjunto de partículas justapostas de “elevada” porosidade, que possui certa resistência mecânica em virtude da presença de argilas em sua composição atuando como um ligante inorgânico, da umidade apresentada, do enlace físico existente entre as partículas, e ainda, do uso de ligantes orgânicos adicionados às matérias-primas.

A prensagem deve ainda conferir à peça uma permeabilidade suficiente para que todas as reações que envolvam a liberação de gases durante a etapa de sinterização se completem no tempo adequado.

As prensas utilizadas para a compactação do porcelanato são do tipo hidráulico com capacidade de até 6000 toneladas para atingir as pressões de 400 a 500  $\text{kgf/cm}^2$ , requeridas pelo processo. Na prensa hidráulica a pressão que chega aos punções é transmitida mediante um fluido pressurizado, normalmente um óleo [12].

Houve uma evolução nos últimos tempos em relação ao caráter decorativo do produto não esmaltado devido à criação de várias técnicas, dentre elas merece destaque o “duplo carregamento”. No duplo carregamento, duas formulações, de cores diferentes, são empregadas permitindo a obtenção de peças decoradas com desenho aleatório, o que enriquece o efeito estético do produto. Isso acontece na etapa de preenchimento do molde, possibilitando o uso de diferentes matérias-primas e a obtenção de pisos com distintos tipos de padronagem, que não poderiam ser obtidos utilizando carregamento simples [13].

- **Secagem:** a etapa de secagem, que é realizada na seqüência do processamento, tem por objetivo principal eliminar a água utilizada para a conformação do suporte cerâmico, de modo que o mesmo seja tanto “preparado” para sofrer a sinterização, evitando a evaporação em taxas de aquecimento elevadíssimas, o que poderia trazer prejuízos para a integridade das peças, como também, adquira resistência mecânica suficiente para suportar solicitações exigidas durante o transporte nas etapas posteriores.

A secagem é uma das mais importantes etapas na produção de um produto cerâmico, e é governada pelos seguintes fatores:

- Composição e distribuição de tamanho de partículas da amostra; e
- Formato, tamanho e espessura da peça.

Durante a secagem, ocorrem dois fenômenos simultaneamente, conforme indicado na Figura 2.6. Por um lado, a energia na forma de calor é transportada à superfície das peças primordialmente por convecção e, em alguns casos, por radiação e condução também. Com a superfície aquecida, o calor é transportado ao interior das peças por condução térmica. Por outro lado, a água é transportada por difusão e capilaridade do interior das peças até sua superfície. A evaporação da água ocorre então a partir da superfície, gerando um gradiente de umidade entre a superfície e interior das peças, que motiva a difusão da água do interior para a superfície, garantindo com isso a continuidade do processo de secagem. Para o sucesso da secagem, normalmente utiliza-se temperaturas mais baixas e ar mais úmido nos estágios iniciais da secagem e, à medida que a peça vai se tornando mais seca, a

temperatura é aumentada progressivamente e a umidade relativa do ar reduzida. Tal procedimento permite que os mecanismos de transporte de energia e matéria ocorram de forma equilibrada e garante a integridade das peças ao final da secagem [14].

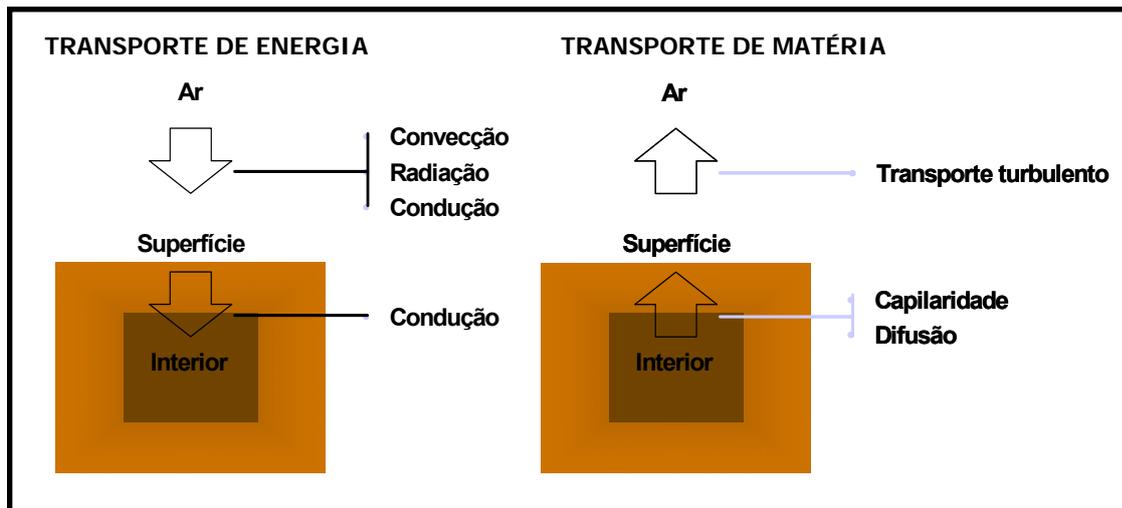


Figura 2.6 Representação dos mecanismos de transporte de matéria durante o processo de secagem.

Existem dois tipos de secadores habitualmente utilizados pelas indústrias de revestimentos cerâmicos:

- Secador vertical: os ciclos variam de 45 a 80-90 minutos e são normalmente adaptados para a temperatura de trabalho entre 130-140°C, de modo a obter um produto com umidade inferior a 1%.

- Secador horizontal: os ciclos variam de 15 a 30 minutos, de acordo com as dimensões das peças.

- **Esmaltação**: algumas tipologias de porcelanato são esmaltadas, ou seja, recebem uma camada de partículas em suspensão capazes de constituir um recobrimento que após a etapa de sinterização se tornará vítreo. De um modo geral, os esmaltes são utilizados com o objetivo de impermeabilizar a superfície, facilitar a limpeza da mesma e ainda conferir os atributos estéticos desejados ao produto acabado. Do ponto de vista técnico, as seguintes propriedades do produto acabado, estabelecidas por norma são determinadas

diretamente pelas características do esmalte utilizado: resistência à abrasão superficial, resistência ao gretamento, dureza da superfície, resistência ao ataque químico e resistência ao manchamento. Além disso, a curvatura do produto acabado é altamente influenciada pela natureza do esmalte utilizado, em virtude das tensões desenvolvidas no acoplamento com o suporte cerâmico.

Basicamente, existem dois métodos principais para se realizar a aplicação da camada de esmalte sobre o suporte cerâmico: a pulverização e o método de cortina contínua [15, 16]. No primeiro, a suspensão é pulverizada na forma de pequenas gotas que são impulsionadas em direção à superfície do suporte cerâmico. O aerógrafo e a cabine de discos são dois dos equipamentos mais conhecidos que fazem uso deste método de aplicação. O sistema de aplicação por cortina contínua é, todavia, o sistema de aplicação de esmaltes mais utilizado atualmente. A suspensão com viscosidade elevada, permanece em fluxo contínuo, e a passagem das peças sob a cortina de esmalte garante o recobrimento uniforme de toda a superfície. A campana, a fileira e a cortina sob pressão (vela) são os equipamentos mais utilizados para a aplicação de esmaltes e engobes por cortina contínua. Na Figura 2.7 encontra-se representado esquematicamente o método de aplicação de esmaltes por cortina contínua, através da campana.

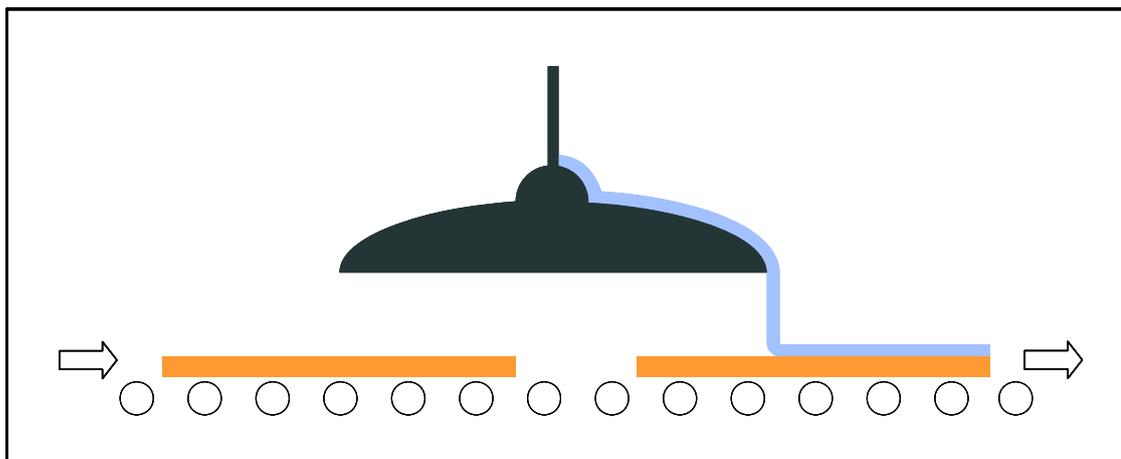


Figura 2.7 Representação do sistema de aplicação de esmaltes por cortina contínua.

Normalmente, quando se deseja a obtenção de superfícies menos rugosas, mais brilhantes e com camadas de esmalte mais espessas, o sistema de aplicação por cortina contínua é indicado. Os sistemas de pulverização são comumente empregados quando se almeja a obtenção de superfícies de maior rugosidade, tipicamente desejadas em produtos de acabamento superficial rústico.

As características reológicas das suspensões devem ser ajustadas em função da natureza do sistema de aplicação a ser utilizado. As suspensões aplicadas por cortina contínua devem ter viscosidade elevada e o comportamento mais próximo possível dos fluidos newtonianos [15]. Por sua vez, as suspensões aplicadas por pulverização devem possuir baixa viscosidade e comportamento pseudoplástico, a fim de garantir o desempenho adequado do esmalte antes, durante e após a aplicação na superfície do suporte cerâmico.

- **Sinterização:** a etapa de sinterização pode ser tratada como sendo o último estágio da fabricação do produto, onde ocorrem as reações físico-químicas termoativadas que permitem o desenvolvimento das propriedades do revestimento cerâmico e ainda garantem o acoplamento da camada de esmalte aplicada ao suporte cerâmico. O mecanismo predominante que rege esta etapa é a sinterização com presença de fases líquidas [17, 18]. A utilização de minerais com baixa temperatura de fusão na composição das massas, garante a formação de fases líquidas em temperaturas relativamente baixas, o que potencializa a redução da porosidade do material cerâmico, permitindo assim sua densificação.

Após a sinterização, o suporte cerâmico torna-se resistente ao contato com a água e suas propriedades mecânicas e químicas tornam-se consideravelmente superiores em relação às propriedades exibidas pelo material antes da sinterização. As características estéticas da superfície, tais como: cor, brilho e rugosidade, também são definidas durante a sinterização.

Tratando-se da tipologia esmaltada, o esmalte aplicado antes da sinterização vitrifica-se com o aumento da temperatura e torna a superfície do revestimento cerâmico impermeável.

A sinterização simultânea do suporte e do esmalte constitui o processo denominado por monoqueima. De um modo geral, atualmente predomina a monoqueima rápida nas indústrias nacionais, onde a peça é aquecida em alta velocidade até uma temperatura compreendida entre 1180°C e 1250°C e depois resfriada rapidamente até a temperatura ambiente. Em geral, o ciclo total de sinterização dos porcelanatos e o tempo de patamar na máxima temperatura atingida estão compreendidos atualmente entre 50 e 60 minutos, e entre 5 e 8 minutos, respectivamente, dependendo da natureza (técnico ou esmaltado) e da geometria do produto a ser obtido, da composição da massa utilizada e do processamento utilizado.

Normalmente, os fornos utilizados na indústria para a sinterização do material, são fornos a rolo com mais de 100 metros de comprimento, cujo combustível (na grande maioria dos casos) é o gás natural. É importante ressaltar que o forno é o principal equipamento consumidor de energia em uma fábrica de revestimentos cerâmicos [19], participando efetivamente sobre o custo de produção do produto. Sendo assim, uma adequada regulação do forno (maçaricos, pressão interna, abertura das chaminés, etc), além do uso de uma massa do produto que permita a redução do ciclo térmico e/ou da temperatura máxima de sinterização, pode reduzir significativamente o consumo energético da fábrica, possibilitando a redução de custos e ganho de competitividade.

- **Polimento:** O polimento da superfície do produto acabado é realizado com o objetivo de reduzir a rugosidade superficial do material e aumentar o brilho da superfície, conferindo características estéticas bastante valorizadas ao produto acabado. Normalmente é realizado sobre produtos não esmaltados, mas também pode ser realizado sobre superfícies esmaltadas.

O processo de polimento consiste em um equipamento dotado de várias cabeças polidoras de alta rotação compostas de materiais abrasivos, que em contato com as peças, velocidade controlada e presença de água, executam o polimento, sendo que à medida que a peça passa pela máquina os abrasivos usados apresentam gradativamente uma granulometria mais fina, até conseguir o resultado desejado. A primeira parte da polidora é responsável pelo desgaste

acentuado da peça, ou seja, é onde se dá o nivelamento da superfície da peça, com abrasivos diamantados que retiram a maior parte de material na peça. A segunda etapa é responsável em realizar a preparação para o polimento, tendo como finalidade, apagar os riscos deixados pela etapa anterior e deixar a peça totalmente uniforme. A terceira etapa é o polimento propriamente dito, onde a peça começa a receber o brilho. A velocidade das peças na máquina é dada em metros lineares por minuto e além de determinar a produção, tem influência na qualidade do produto [20].

A operação é realizada até a remoção de uma fina camada superficial (0,5 – 1,5 mm), suficiente para a obtenção da rugosidade superficial desejada para o produto a ser comercializado.

### 2.2.2 Propriedades e características técnicas

Devido ao alto nível de qualidade de suas matérias-primas, elevado grau de moagem, alto teor de fundentes e alta força de compactação, o processo de fabricação do porcelanato resulta em peças com baixa porosidade e elevada performance técnica.

Através das técnicas inovadoras de decoração é possível produzir porcelanato com aspectos muito semelhantes às pedras naturais (mármore e granitos). No mercado de revestimentos cerâmicos, os principais concorrentes diretos do porcelanato são as pedras naturais. Apesar de apresentar várias semelhanças, sejam estas estéticas ou técnicas, o porcelanato, porém, possui inúmeras características que superam o desempenho do mármore e do granito, fazendo-o assim se destacar nos seguintes aspectos:

- a) **maior resistência química:** adequado ao uso em laboratórios e indústrias;
- b) **maior resistência ao manchamento:** maior facilidade de limpeza e no caso de infiltração de umidade não há desenvolvimento de manchas;
- c) **maior resistência à abrasão:** recomendável para áreas de altíssimo tráfego;

- d) **uniformidade de cores na peça e entre peças:** efeito estético agradável;
- e) **mais leves, menor espessura e maior resistência mecânica:** mais fáceis de transportar e manusear;
- f) **maior facilidade de assentar:** um assentador de cerâmica tradicional poderá assentar o porcelanato [7].

Existem vários tipos de porcelanato, dentre eles: o natural (rústico – sem polimento), o polido (superfície lisa e brilhante) e o esmaltado (camada de vidrado sobre a peça), que apresentam características diferentes, sendo indicados para os mais variados ambientes. Industrialmente, o porcelanato técnico (termo utilizado para os produtos polidos e naturais) se distingue do esmaltado por apresentar uma absorção de água inferior a 0,1%, enquanto que os esmaltados podem atingir até 0,5% (NBR 15463/2007) [21]. Na Tabela 2.1 se encontra a classificação para os diferentes tipos de produtos de acordo com a absorção de água apresentada pelos mesmos, segundo as normas NBR 15463/2007 [21] e NBR 13818/1997 [22].

Tabela 2.1 Classificação dos revestimentos cerâmicos quanto à absorção de água (NBR 15463/2007 e NBR 13818/1997) [21, 22].

<b>Tipo de Revestimento</b>	<b>Absorção de Água (%)</b>	<b>Grupo</b>
<b>Porcelanato Técnico</b>	$\leq 0,1$	<b>Não existe</b>
<b>Porcelanato Esmaltado</b>	$\leq 0,5$	
Grês Porcelanato	$\leq 0,5$	Bla
Grês	0,5 – 3,0	Blb
Semi-Grês	3,0 – 6,0	Blla
Semi-Poroso	6,0 – 10,0	Bllb
Piso-Poroso	> 10,0	Blll
Azulejo	> 10,0	Blll
Azulejo Fino	> 10,0	Blll

### 2.2.3 Características microestruturais

Segundo BIFFI [8], o porcelanato acabado caracteriza-se por ser um material quase que totalmente vitrificado. A microestrutura do material é densa, apresentando baixa porosidade. Grande parte da porosidade do material é fechada, sendo que as dimensões dos poros fechados são maiores do que as dimensões dos poros abertos.

Durante a sinterização ocorre a produção de uma grande quantidade de fase líquida devido ao elevado teor de matérias-primas fundentes (óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos que se fundem em temperaturas inferiores à máxima temperatura do ciclo térmico adotado) empregadas na formulação do material e à alta temperatura de sinterização a qual o mesmo é submetido. Esta fase líquida penetra nos poros e progressivamente os elimina por forças de pressão de capilaridade, o que promove a densificação do material, conforme será descrito com maiores detalhes posteriormente (item 2.3.1.4). Parte do quartzo se dissolve na fase líquida e novas fases cristalinas são originadas.

Dentre as fases cristalinas formadas durante a sinterização merece destaque a mulita. Esta pode ser encontrada em distintas formas cristalinas, denominadas: “primária” e “secundária”. A mulita primária surge como produto das reações que o mineral caulinita sofre com o avanço da temperatura durante a sinterização, podendo ser observada geralmente na forma de cristais nanométricos aglomerados. Já a mulita secundária ocorre a partir da formação de fases líquidas ricas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se combinam com  $\text{SiO}_2$ , proveniente da dissolução do quartzo, e formam pequenos cristais alongados no formato de agulha (aciculares) [23]. A mulita secundária contribui de maneira efetiva para a elevada resistência mecânica apresentada pelo porcelanato, pois atua como uma espécie de reforço para a matriz vítrea [24].

Dessa forma, as fases cristalinas do porcelanato são constituídas basicamente por grânulos residuais de quartzo e por pequenos cristais alongados de mulita inseridos na fase vítrea amorfa [25]. Conforme RINCÓN e ROMERO [6], a obtenção de cristais de mulita plenamente e uniformemente

desenvolvidos, bem como a formulação do fundente adequado que garanta a formação da fase vítrea responsável por aglomerar a fase mulítica, são aspectos fundamentais para obter-se um porcelanato com propriedades tecnológicas adequadas às suas aplicações.

### 2.3 POROSIDADE DO PORCELANATO

A presença de poros no corpo de um revestimento cerâmico está relacionada com a tecnologia de fabricação utilizada. Em grande parte, a porosidade final do produto (volume total, distribuição de tamanhos e morfologia), uma vez utilizada uma composição adequada em sua formulação, será definida pelas características físicas da massa empregada, e pelas condições em que são realizadas as operações de prensagem e sinterização das peças [26]. Os poros presentes na superfície do porcelanato são indesejados, pois podem comprometer características importantes do produto como a resistência ao manchamento.

Em uma peça de porcelanato podem existir até três tipos fundamentais de porosidade:

- a) **Porosidade aberta** – constituída por poros presentes na superfície do produto, podendo apresentar formatos variados e possuírem interconexão;
- b) **Porosidade fechada** – formada por poros isolados presentes no interior do revestimento com dimensões geralmente superiores aos poros abertos;
- c) **Porosidade interparticular** - tem aspecto irregular e se localiza nos contornos entre os grãos residuais de quartzo e a matriz vítrea.

Segundo alguns trabalhos que avaliaram a porosidade de peças comerciais de porcelanato brasileiros e estrangeiros [27, 28], o volume de poros fechados é consideravelmente superior ao volume de poros abertos do produto.

Os tipos de poros destacados são originados ao longo de todo o processo produtivo do material e dependem, fundamentalmente, das

características das matérias-primas (rendimento de moagem), das condições iniciais que se encontra o compacto verde (grau de empacotamento atingido) e também das características do ciclo térmico adotado (temperatura máxima, tempo de patamar na máxima temperatura, etc).

De uma maneira geral, costuma-se dividir a porosidade presente no compacto verde em dois tipos: intragranular e intergranular. Durante o processo de formação do grânulo, as partículas se unem causando a geração de poros no interior do volume do grânulo, o que caracteriza a chamada **porosidade intragranular**. Quando os grânulos ocupam as cavidades do molde durante a prensagem, por mais eficiente que seja o empacotamento, sempre se formam vazios entre eles. Este conjunto de poros que se formam durante o empacotamento dos grânulos é chamado de porosidade **intergranular** (Figura 2.8).

A principal diferença entre os dois tipos de porosidades consiste basicamente no tamanho dos poros gerados, onde os poros intergranulares possuem dimensão da mesma ordem de grandeza do grânulo formado, e os intragranulares, próximo ao tamanho das partículas primárias. Vale destacar ainda, que durante a compactação os poros intergranulares são susceptíveis à deformação em pressões usuais de prensagem do material, uma vez que os grânulos são constituídos por ligações secundárias. O mesmo não acontece no caso dos poros intragranulares, pois são definidos por partículas primárias, que em geral são frágeis e não se deformam.

A eficiência do empacotamento das partículas e/ou grânulos no compacto verde depende basicamente das etapas de moagem, atomização e prensagem.

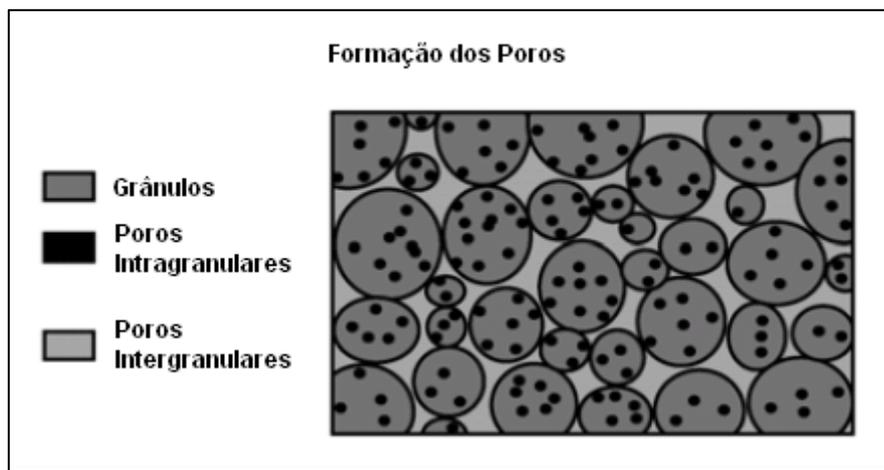


Figura 2.8 Esquema ilustrativo da disposição inicial dos poros intra e intergranulares após o preenchimento das cavidades do molde [11].

### 2.3.1 Fatores responsáveis pela porosidade

#### 2.3.1.1 Moagem

O processo de moagem desempenha importante papel no processamento de materiais cerâmicos, pois contribui, dentre outros, para:

- Diminuição do tamanho das partículas;
- Aumento da superfície específica (contribuindo para o aumento da velocidade de reação); e
- Mistura mais eficiente e uniforme das matérias-primas.

Embora as três características citadas sejam importantes para provocar a elevada densificação do material, merece destaque a distribuição do tamanho de partículas (DTP), uma vez que influencia diretamente no empacotamento das mesmas no interior do aglomerado. Para que se produzam partículas que sofram um empacotamento eficiente, evitando os “vazios” entre as mesmas, uma moagem controlada é essencial.

Existem vários modelos matemáticos propostos para maximizar o empacotamento das partículas que sugerem uma distribuição de tamanhos ideal, dentre eles o de Furnas, Andreasen e Alfred [29]. Porém, o modelo de

Alfred é um aperfeiçoamento dos outros dois e pode ser representado através da Equação 2.1:

$$CPFT = \left( \frac{D_P^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \cdot 100 \quad (2.1)$$

na qual:

CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que  $D_P$

$D_P$  = Diâmetro da partícula

$D_S$  = Diâmetro da menor partícula

$D_L$  = Diâmetro da maior partícula

$q$  = coeficiente de distribuição

De acordo com Alfred o máximo empacotamento das partículas acontece quando se tem uma distribuição contínua de tamanhos das mesmas, onde o valor ótimo observado para  $q$  é igual a 0,37. Neste modelo há uma convergência entre dois modelos básicos: o de Furnas, que considera o tamanho de poro uma variável estatística discreta, ou seja, que leva em conta o tamanho individual de cada partícula, e o de Andreasen, que parte do conceito de variável contínua, ou seja, que trata as partículas como se formassem uma distribuição contínua de tamanhos.

Dessa forma, a moagem das matérias-primas deveria, com base na teoria, ser realizada controladamente para se obter uma distribuição contínua de tamanhos de partículas, favorecendo assim o empacotamento. Na prática, o controle da etapa de moagem é feito através do controle de resíduo, para o caso do porcelanato, um resíduo de aproximadamente 0,5% em peneira de 44  $\mu\text{m}$ , raramente levando em conta a DTP.

No trabalho de AMORÓS et al [30] o rendimento de moagem das massas de porcelanato avaliadas foi relacionado com a porosidade do compacto verde, a porosidade do produto final e a resistência ao manchamento. Neste estudo o autor indica que um insuficiente grau de moagem (maior resíduo em malha de abertura igual a 44  $\mu\text{m}$ ) é responsável por produzir corpos de provas verdes com uma ampla distribuição de tamanhos de poros e com maior densidade aparente (maior empacotamento). Entretanto, a distribuição de tamanhos de poros mais larga implica na presença de poros

de tamanho elevado no compacto verde, o que prejudica o processo de sinterização, pois requer elevadas temperaturas de sinterização para alcançar a máxima densificação, resultando em um produto com baixa densidade aparente após a sinterização e resistência ao manchamento reduzida.

Os trabalhos conhecidos sobre o tema, em geral, abordam somente a interferência do resíduo de moagem das massas de porcelanato sobre a porosidade final, porém não são conhecidos trabalhos que avaliem individualmente a interferência do tamanho médio de partículas das principais matérias-primas que compõem a massa do produto sobre a formação dos poros intragranulares.

Além da distribuição de tamanhos de partículas e os aspectos morfológicos relacionados, o mecanismo responsável pela etapa de aglomeração é de grande importância, pois será o responsável pela eficiência do empacotamento entre as partículas, dada uma determinada distribuição de tamanhos.

### **2.3.1.2 Granulometria da massa atomizada**

De acordo com ARANTES [26], a massa cerâmica pronta para ser prensada apresenta grânulos com características capazes de definir a estrutura dos poros que estarão presentes no corpo cerâmico após a compactação. Estes grânulos são constituídos individualmente por uma grande quantidade de partículas primárias unidas por ligações secundárias. Devido à variedade de matérias-primas utilizadas na obtenção de um material cerâmico, e o grau de moagem apresentado, as partículas primárias de cada matéria-prima apresentam distintas características morfológicas. A morfologia ideal, do ponto de vista do empacotamento do grânulo, é a forma esférica e compacta, sendo que formatos angulosos e a existência de poros no volume das partículas primárias (porosidade intragranular) prejudicam o empacotamento, conforme pode ser observado na Figura 2.9.

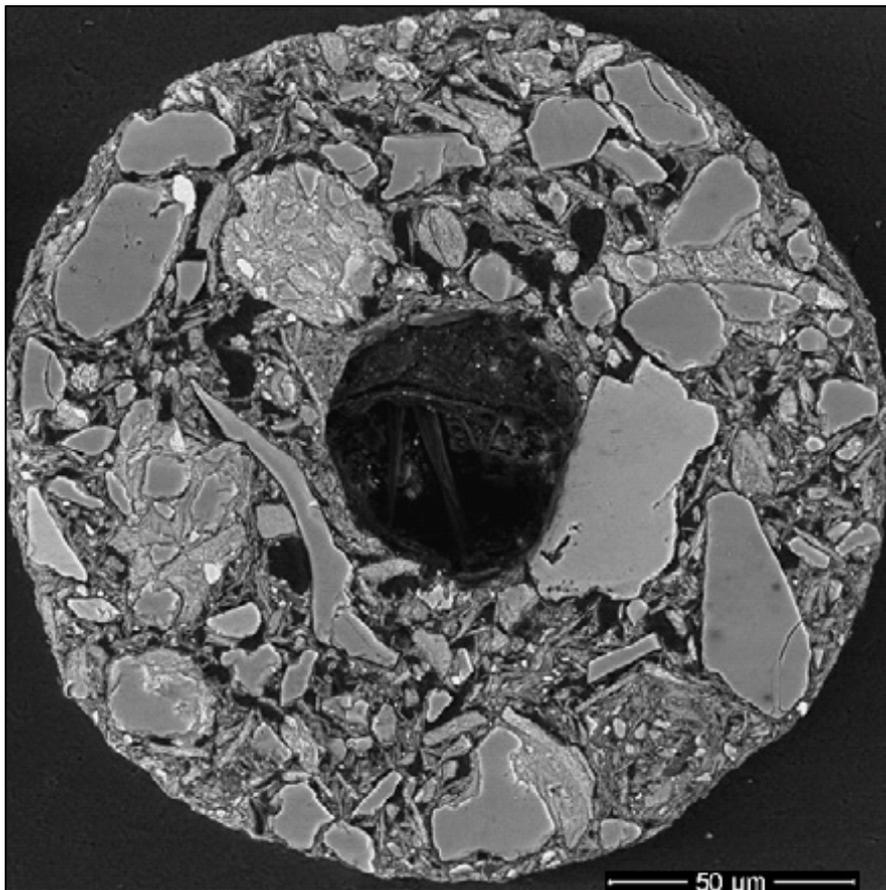


Figura 2.9 Estrutura interna de um grânulo atomizado composto por uma grande variedade de partículas e poros – Micrografia obtida no MEV [31].

Outro tipo de vazio que ocorre geralmente no interior dos grânulos de tamanho maior, produzidos por atomização no processo de via úmida, é resultado das características da suspensão e da operação de atomização, sendo chamado por ALBERO [12] de “oco”, e classificado como poro intergranular, por apresentar durante a compactação, comportamento semelhante a estes tipos de poros. Nas Figuras 2.9 e 2.10 são apresentadas imagens de grânulos de distintas massas de porcelanato, onde se pode observar a cavidade chamada de “oco”.

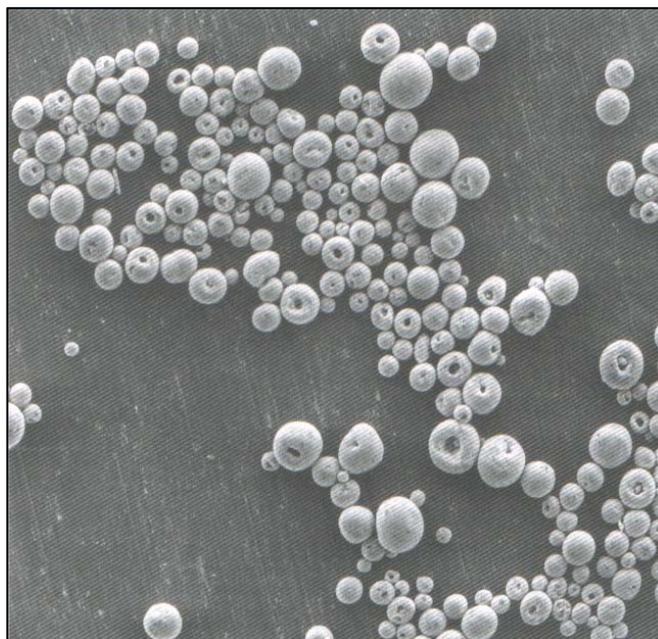


Figura 2.10 Imagem de grânulos atomizados contendo "oco" (massa de porcelanato). Micrografia obtida no MEV [32].

REED [32] descreve o modelo de formação dos grânulos ocos por atomização, conforme pode ser observado na Figura 2.11.

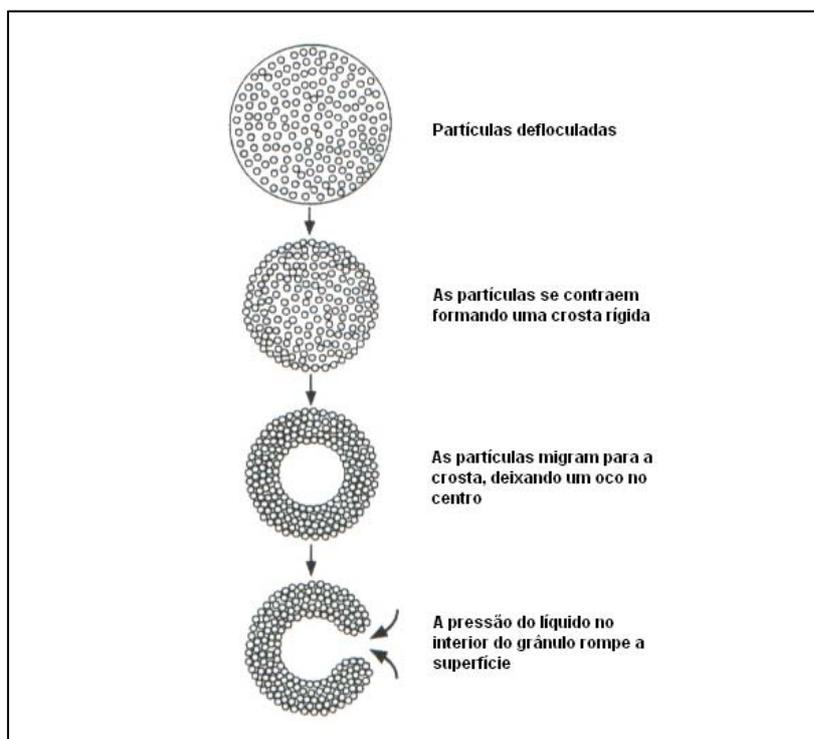


Figura 2.11 Modelo de formação dos grânulos ocos [32].

No mecanismo descrito por REED [28] (Figura 2.11), o grânulo inicialmente é formado por partículas defloculadas que interagem pouco entre si. Esta é a situação que geralmente se encontra na suspensão para atomização. Pelo fato de estarem defloculadas, suas partículas têm maior mobilidade no interior do grânulo, e tendem a acompanhar o fluxo do líquido que migra para a superfície por força de capilaridade, deixando um vazio no interior do grânulo, provocando a formação de uma camada cada vez mais compacta e menos permeável. Como a temperatura no interior da câmara do atomizador é da ordem de 450°C, uma baixa permeabilidade da camada dificulta a saída da água (vapor) do interior do grânulo, fazendo com que a pressão no interior aumente, causando a ruptura da crosta formada.

Do ponto de vista da distribuição de tamanhos dos poros, a existência dos ocos é bastante prejudicial, uma vez que representam um volume que normalmente seria representado por poros intragranulares, de menores dimensões. De acordo com experimentos realizados por BELTRÁN et al [33], *“parte dos poros de tamanho médio ou elevado (presentes na microestrutura final do produto) provavelmente estão associados ao emprego de massas atomizadas, mais especificamente ao oco característico dos aglomerados que constituem estas massas”*. Porém, os resultados apresentados não foram conclusivos e demandam de cautela em sua interpretação. As condições estudadas pelo autor foram extremas, sendo avaliada a influência do emprego de distintas faixas granulométricas isoladas sobre a porosidade final do produto, fugindo totalmente das condições industriais viáveis de uso de um pó para prensagem.

A distribuição de tamanho dos grânulos gerados por atomização também é um fator decisivo para a massa apresentar uma boa fluidez e assim contribuir para o correto preenchimento do molde. Sendo assim, as condições de operação do atomizador, o diâmetro dos furos dos bicos pulverizadores e a pressão da bomba injetora (vazão da suspensão para a câmara), juntamente com as propriedades reológicas da suspensão, são fatores determinantes para a distribuição das gotículas pulverizadas, e conseqüentemente, para a distribuição granulométrica da massa atomizada.

Por fim, os mecanismos de formação de poros citados neste item são definidos basicamente em duas etapas do processamento do material:

- preparação da massa: porosidade intragranular (moagem das matérias-primas e distribuição do tamanho de partículas) e “ocos” (atomização); e
- compactação: porosidade intergranular (distribuição do tamanho dos grânulos).

Uma vez definida a disposição inicial dos poros, as demais etapas do processamento, dentre elas a compactação e a sinterização, influenciam significativamente sobre a disposição final dos mesmos, pois promovem as transformações que resultarão no produto final.

### **2.3.1.3 Compactação**

#### **2.3.1.3.1 Preenchimento do molde**

Para ALBERO [12] e REED [32] o preenchimento do molde é a fase mais importante da operação de prensagem, pois um preenchimento eficiente permite obter uma disposição espacial dos grânulos capaz de atingir o máximo empacotamento possível e o empacotamento mais uniforme possível, homogeneizando e reduzindo ao máximo o volume de poros intergranulares.

A uniformidade do preenchimento está relacionada com a fluidez da massa. Um pó de baixa fluidez preenche as cavidades do molde de maneira heterogênea, ao passo que um pó com boa fluidez o faz de maneira mais homogênea, conforme ilustra a Figura 2.12.

A fluidez de uma composição de grânulos depende do atrito existente entre os grânulos, que por sua vez é definido pelo número de pontos de contato existentes entre os grânulos e pela força de atrito existente em cada um destes pontos de contato [34].

As características da massa que determinam sua fluidez são a distribuição granulométrica, a forma e textura superficial dos grânulos, e também a aderência apresentada pelos grânulos entre si [12], que juntas

definem o número de pontos de contato e a intensidade da força de atrito em cada um destes pontos.

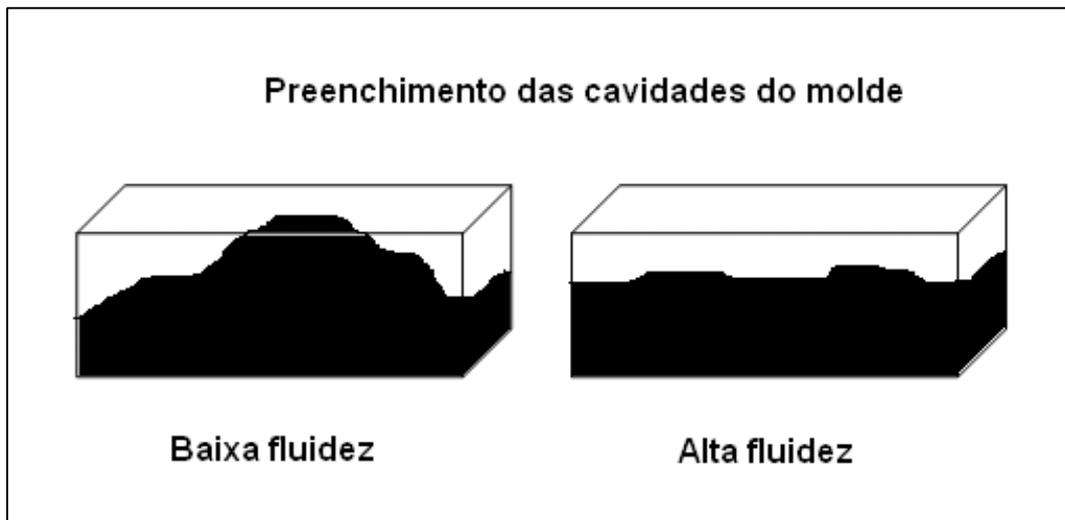


Figura 2.12 Influência da fluidez sobre o preenchimento das cavidades do molde [11].

Já o máximo empacotamento dos grânulos, uma vez considerados com densidade homogênea, depende principalmente de suas geometrias, bem como da distribuição de tamanhos em que se encontram na massa, seguindo o mesmo modelo para o caso das partículas (descrito no item 2.3.1.1).

Porém, QUINTEIRO [35] demonstrou que a melhor fluidez e o máximo empacotamento não correspondem a uma mesma distribuição granulométrica, ou seja, o máximo empacotamento obtido em seu trabalho ocorreu a partir de uma mistura proporcional entre grânulos de tamanho maior que  $350\ \mu\text{m}$  e menores que  $177\ \mu\text{m}$ , ao passo que os melhores valores de fluidez foram obtidos com misturas proporcionais entre a fração intermediária às duas e a fração de tamanho maior.

Neste caso, se deseja obter uma compactação uniforme, mesmo que menor, uma vez que a existência de gradientes de compactação provocada por uma baixa uniformidade durante a etapa de preenchimento do molde pode causar diferenças microestruturais e interferir em vários aspectos de processamento do produto, além da distribuição de poros.

### 2.3.1.3.2 Prensagem da massa

Durante a etapa de prensagem ocorre a consolidação do corpo através da redução do volume de poros intra e intergranulares, resultando numa estrutura tratada como “compacto verde”. Esta consolidação do material pode ser atribuída à combinação de três mecanismos distintos:

Mecanismo I: Deslocamento e reordenação dos grânulos, alcançando a densidade aparente do pó empacotado;

Mecanismo II: Redução de vazios intergranulares por deformação plástica e/ou fratura do grânulo, que depende da dureza e da capacidade de deformação do grânulo. Ao final deste estágio é alcançada a densidade aparente do grânulo;

Mecanismo III: Redução da porosidade intragranular por deslizamento das partículas e reordenação das mesmas, levando a uma configuração mais densamente empacotada.

A Figura 2.13 ilustra o diagrama de compactação de um pó atomizado, de acordo com os mecanismos descritos anteriormente.

Quase todo o volume de poros eliminado durante a compactação corresponde aos poros intergranulares (mecanismos I e II). Para uma massa de boa fluidez, onde o preenchimento das cavidades se dá de maneira uniforme e compacta, o volume total eliminado através do estágio de deslizamento e reordenação das partículas é mínimo, sendo que a etapa que mais contribui para a compactação realmente é a de deformação plástica dos grânulos [36].

Outro aspecto importante com relação à operação de prensagem diz respeito à uniformidade com que a pressão é aplicada ao longo do volume da peça. O atrito entre as partículas do pó e também o atrito entre elas e a superfície do molde, impedem que a pressão aplicada seja integralmente transmitida e de forma uniforme a todas as regiões da peça, o que provoca a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados, e assim, possivelmente, uma gradiente de porosidade no compacto verde.

A umidade relativa da massa também afeta a compactação durante a prensagem. Um menor teor de umidade diminui a plasticidade dos grânulos

fazendo com que se deformem com maior dificuldade e ainda apresentem maior valor de pressão de fluência. Vale destacar que uma menor plasticidade também prejudica o rearranjo das partículas, justificando uma menor compactação ao final do processo.

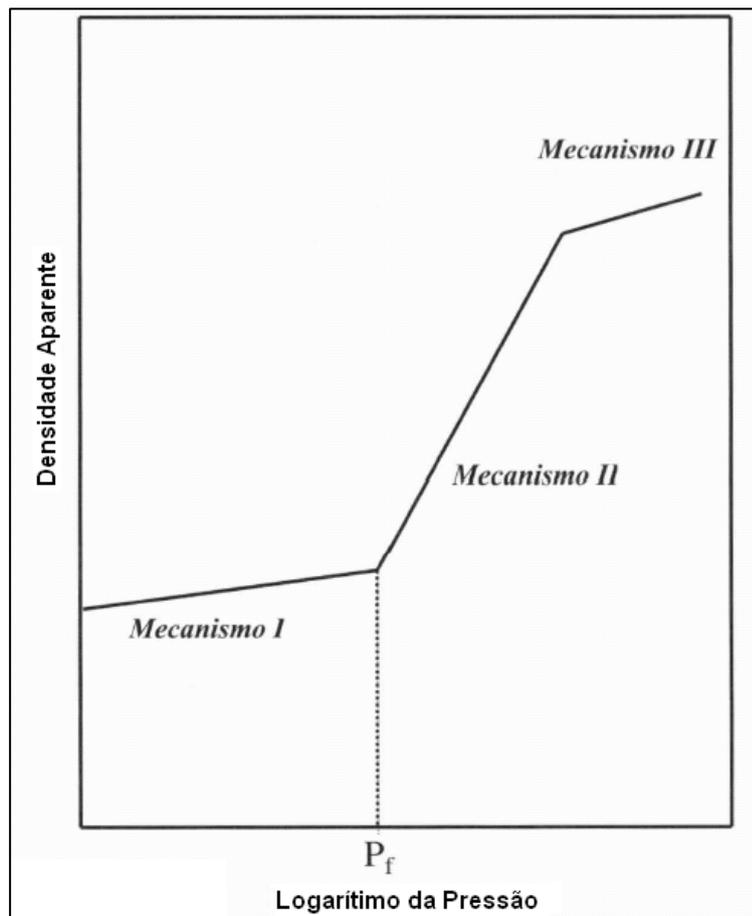


Figura 2.13 Diagrama de compactação de um pó atomizado.

#### 2.3.1.4 Sinterização

A microestrutura obtida após a etapa de compactação representará o estágio inicial, a partir do qual será determinada a microestrutura resultante do produto, em função do ciclo térmico aplicado. Durante o tratamento térmico, dois fenômenos contrapostos ocorrem de forma simultânea durante parte do ciclo.

Um primeiro mecanismo, responsável pela densificação do corpo, ocorre com a formação de fase líquida, em virtude do emprego de um elevado teor de fundentes na formulação da massa. Esta fase líquida formada, de elevada viscosidade, por força de capilaridade estabelece um fluxo laminar que provoca a redução gradativa do volume dos poros, diminuindo os pontos de interconexão existentes, promovendo a densificação do corpo cerâmico e aumentando a retração da peça. As forças de capilaridade, responsáveis pelo fluxo de fase vítrea que preenche os poros, dependem principalmente da interação entre a fase líquida e as partículas sólidas e das condições geométricas em que se dá esta interação, podendo ser descritas a partir da Equação 2.2:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \nu_{LV} \cdot \cos \theta}{R_c} \quad (2.2)$$

na qual,  $\Delta P$  é a diferença de pressão que corresponde à força de capilaridade,  $\nu_{LV}$  é a tensão na interface líquido/vapor,  $\cos \theta$  representa a molhabilidade entre o líquido e a partícula sólida e  $R_c$  é o raio do capilar (ou do poro). Por sua vez, a molhabilidade ( $\cos \theta$ ), que representa a tendência do líquido em formar interface com um sólido [37], pode ser expressa como função das tensões interfaciais do sistema, através da Equação de Young (Equação 2.3), para valores de  $\theta > 0$ :

$$\cos \theta = \frac{\nu_{SV} - \nu_{SL}}{\nu_{LV}} \quad (2.3)$$

na qual,  $\nu_{SV}$ ,  $\nu_{SL}$  e  $\nu_{LV}$  são tensões entre as interfaces sólidas (S), líquida (L) e gasosa (V). Pode-se dizer que a relação da Equação 2.3 aumenta a medida que aumenta a temperatura, promovendo um molhamento mais íntimo entre as partículas e a fase líquida, acelerando o processo de densificação. Considerando a tensão interfacial e a molhabilidade constantes para um dado sistema, para analisarmos apenas o aspecto geométrico envolvido, pode-se dizer que a força de capilaridade será tanto maior quanto menor for o raio do capilar. Isto significa que o fluxo laminar da fase líquida, no interior de uma estrutura porosa, tende a migrar em direção aos poros menores, transferindo o ar que antes ocupava estes poros para o volume dos poros maiores, o que

resulta na eliminação dos poros menores acompanhada pelo crescimento dos maiores.

Por outro lado (segundo mecanismo), durante o ciclo térmico os gases existentes no interior do compacto e os que eventualmente são formados em razão das reações que vão ocorrendo entre os componentes da massa (oxidação de material orgânico, decomposição de minerais), devem ser eliminados, ou seja, transportados ao meio externo à medida que avança o processo de sinterização. Entretanto, a partir de certo estágio do processo de sinterização (quando a porosidade aparente do compacto tende a ser nula), a fase vítrea formada envolve praticamente todos os poros (concentrações de gases) ainda existentes no interior do corpo, isolando-os do meio externo, dando origem à porosidade fechada do produto. Devido à alta tensão superficial da película de fase vítrea que envolve os poros, o gás passa a ficar aprisionado no interior do compacto, impedido de sair. A partir deste ponto, onde a interconexão entre os poros e o meio externo deixa de existir, os dois mecanismos passam a se confrontar diretamente. O gás aprisionado no interior dos poros dificulta o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, e à medida que este fluxo avança, a pressão do gás aprisionado no interior do poro aumenta, em função da diminuição do volume do poro, tornando cada vez mais difícil a densificação. O aumento da temperatura, seguindo o ciclo térmico, também contribui para o aumento da pressão interna dos gases, ao mesmo tempo em que reduz a tensão superficial da fase vítrea, até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros passe a aumentar, gerando o fenômeno conhecido como inchamento dos poros [33].

As características do ciclo térmico adotado (tempo total, temperatura máxima, patamares, etc) irão determinar o equilíbrio entre os dois mecanismos descritos, de forma que seja possível um controle adequado da porosidade do produto, tendo em vista o conhecimento prévio de algumas particularidades da massa utilizada.

No trabalho de JAZAYERI et al [38], o controle da porosidade de uma massa de porcelanato padrão foi realizado com base em um modelamento

matemático da cinética envolvida na sinterização do material, apresentando como variáveis a máxima temperatura e o tempo total do ciclo térmico adotado. De acordo com este modelo foi possível estimar o tempo ideal de sinterização para se obter uma porosidade mínima a uma dada temperatura, com base no controle da pressão de capilaridade e da viscosidade da fase líquida formada. As temperaturas de sinterização avaliadas no trabalho são muito altas devido às características da massa estudada. Entretanto, o modelo pode ser extrapolado para temperaturas mais baixas.

Embora existam vários trabalhos relacionados ao controle da etapa de sinterização do porcelanato, nota-se que a porosidade remanescente no produto final não pode ser eliminada nas condições industrialmente empregadas atualmente (ciclo térmico reduzido, temperaturas baixas, etc). Dessa forma, o conhecimento da evolução da porosidade ao longo da sinterização do produto é um tema que deve ser abordado com maior ênfase, uma vez que o controle das características ideais dos poros (tamanho, formato, etc) pode ser mais importante do que a própria presença dos mesmos no produto, dentro de limites previamente estabelecidos.

### **2.3.1.5 Polimento**

A etapa de polimento é uma inovação na produção de revestimentos cerâmicos. O brilho é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimentos, devido principalmente, ao efeito estético. Para melhorar as características estéticas do porcelanato e realçar sua posição competitiva, inclusive com relação às pedras naturais, o polimento tem se tornando um processo industrial cada vez mais utilizado e as variáveis de brilho e porosidade são os itens mais importantes a se controlar [7].

Em revestimentos polidos, a porosidade superficial presente, origina-se em grande parte, durante a etapa de polimento, pois são introduzidos defeitos nas peças, revelando os poros que anteriormente estavam localizados no interior do revestimento (fechados). Isso se deve pela remoção de uma fina

camada superficial do produto, entre 0,5 e 1,5 mm, o que resulta numa nova superfície com maior volume de poros, conforme é ilustrado na Figura 2.14.

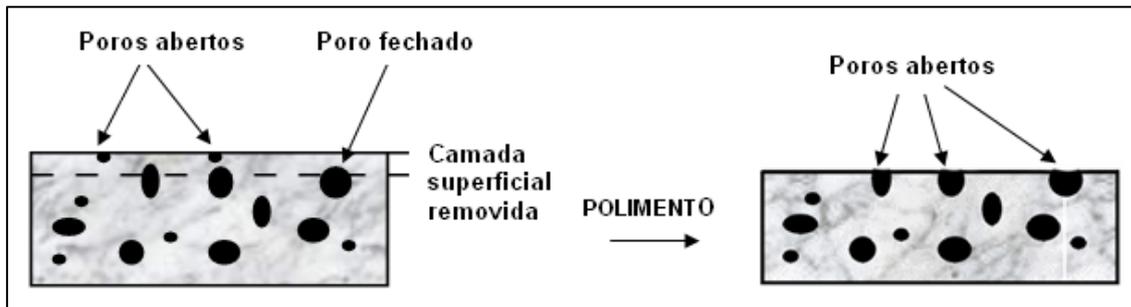


Figura 2.14 Visão lateral de uma peça de revestimento cerâmico. Surgimento de uma nova superfície com maior volume de poros abertos após a etapa de polimento.

Estatisticamente estes poros gerados após o polimento, que agora constituem a porosidade aberta do material, aparecem distribuídos de maneira uniforme sobre toda a superfície da peça, podendo ser visíveis em microscópios a partir de aumentos da ordem de algumas dezenas de vezes.

Dessa forma, apesar de melhorar as características estéticas das peças do revestimento (maior brilho), o polimento pode comprometer algumas características técnicas, como por exemplo a resistência ao manchamento.

Algumas variáveis do processo de polimento interferem diretamente sobre a porosidade final apresentada pelo produto, e conseqüentemente podem afetar o desempenho frente à resistência ao manchamento. Recentemente os estudos de SOUZA et al [39, 40] revelaram que as oscilações dos movimentos transversais e laterais das cabeças polidoras, utilizadas industrialmente no polimento cinemático, interferem sobre a área efetivamente polida da superfície do produto e também sobre o brilho apresentado pelo mesmo. Nestes estudos a velocidade e a freqüência das máquinas polidoras foram avaliadas em várias condições cinemáticas. Os resultados obtidos pelo autor, após o desenvolvimento de equações e simulações, que descrevem o movimento do material abrasivo durante o polimento (trajetória, velocidade e raio de curvatura), indicaram que um

polimento industrial otimizado pode ser alcançado através de ajustes na relação entre a velocidade e a frequência das máquinas polidoras.

Outro aspecto a ser considerado quando se trata da etapa de polimento, é a espessura da camada superficial removida do produto. No trabalho de ARANTES [11], foi constatado que os poros presentes no interior de peças de porcelanato sofriam uma orientação causada pela etapa de prensagem. Entretanto, não se conhece o perfil dos poros no sentido transversal à superfície de uso, e acredita-se que podem existir gradientes de porosidade ao longo da espessura do produto. Neste caso, a variação da espessura da camada removida pelo polimento pode modificar o volume de poros revelados à superfície, e também, as características dos mesmos (tamanho, morfologia, etc).

## **2.4 O FENÔMENO DO MANCHAMENTO**

Apesar do porcelanato se destacar dentre os diversos tipos de revestimentos cerâmicos, devido às suas excelentes qualidades técnicas e estéticas, em geral as peças de porcelanato não resistem com total eficiência a agentes manchantes, o que dificulta ou impossibilita a limpeza completa das mesmas.

A maior parte dos estudos sobre o manchamento de porcelanatos polidos mostra que os poros presentes na superfície polida são os principais responsáveis pela ocorrência do fenômeno [7, 11, 29, 41, 42]. Mesmo apresentando uma baixa porosidade aparente, se comparado aos outros tipos de revestimentos, o porcelanato é vulnerável ao manchamento. Neste caso, existe uma grande dificuldade relacionada ao incremento desta propriedade em peças polidas, pois a porosidade presente nos revestimentos pode ser provocada ao longo de todo o processo produtivo, e sua eliminação total é praticamente impossível, considerando as características atuais de produção.

A existência de irregularidades na superfície de um corpo cerâmico faz com que seja facilitada a adesão de partículas à superfície, bem como torna mais difícil a respectiva remoção. Uma maior ou menor susceptibilidade ao

problema será definida pelas características destas irregularidades, que por sua vez serão determinadas, pelo tamanho, forma e textura dos poros responsáveis por elas, além da quantidade de irregularidades (poros) existentes por unidade de área [44].

Segundo BELTRÁN [33], existe certa relação entre o tamanho dos poros e a ocorrência do manchamento, chegando a uma faixa de 30 a 60  $\mu\text{m}$  como tamanho crítico a partir do qual o fenômeno passa a ser verificado. Já para HECK [7], somente os poros de tamanho inferiores a 15  $\mu\text{m}$  não contribuem para o manchamento. No caso de poros muito grandes, com diâmetros superiores a 60  $\mu\text{m}$ , a adesão de partículas que causam as manchas é facilitada, porém as mesmas podem ser mais facilmente removidas pelos processos de limpeza nos quais o produto pode ser submetido, devido à maior área de contato com o agente limpante. Dependendo da profundidade destes poros grandes a remoção das partículas do(s) agente(s) manchante(s) torna-se impossível, ou seja, de fato o manchamento neste caso depende mais da profundidade do que do diâmetro [33]. De acordo com o trabalho de ARANTES [11] o manchamento relaciona-se mais com a distribuição do tamanho dos poros do que com o volume total de poros. Para CAVALCANTE [10], quanto mais esféricos forem os poros e apresentarem morfologia interna irregular, maior será a tendência ao manchamento do produto que os contém.

Embora existam na literatura alguns trabalhos relacionados ao tema “manchamento”, conforme brevemente citados anteriormente, os resultados apresentados não são conclusivos no que diz respeito aos tipos de poros que mancham. Tampouco são encontrados trabalhos que tratam de forma rigorosa a origem da porosidade fechada ou final do porcelanato. Sabe-se que para o problema do manchamento ser resolvido, o ideal seria eliminar totalmente a porosidade presente na superfície do revestimento. Mas considerando que isto é dificilmente alcançado, respeitando as condições industrialmente viáveis, o maior desafio consiste em compreender inicialmente qual o tipo de porosidade é mais prejudicial ao manchamento, para que a mesma possa ser evitada.

Uma alternativa utilizada atualmente por vários fabricantes consiste no preenchimento dos poros com materiais poliméricos para impedir a penetração

dos agentes manchantes. Entretanto, esses polímeros possuem propriedades consideravelmente diferentes dos materiais cerâmicos e podem não apresentar a mesma durabilidade, o que seria então uma solução temporária.

#### **2.4.1 Resistência ao manchamento**

Atualmente, com o avanço na produção e com a grande expansão do porcelanato, devido ao alto valor agregado do produto, a resistência ao manchamento tem sido reconhecida como uma característica importante a ser tratada.

Os ensaios de resistência ao manchamento são realizados de acordo com os procedimentos da norma NBR 13818/1997 – Anexo G [45]. Estes ensaios se baseiam na simulação em laboratório da exposição real de uso da superfície do revestimento. Após o tempo de ataque estipulado, as peças passam por uma tentativa de limpeza e em seguida são analisadas visualmente e classificadas de acordo com índices de facilidade de limpeza.

#### **2.4.2 Limpabilidade e classes de resistência ao manchamento**

A resistência ao manchamento está diretamente relacionada à facilidade de limpeza (limpabilidade) de um revestimento cerâmico. Quanto mais resistente aos agentes manchantes (reagentes causadores de manchas) for o piso, mais fácil será a limpeza do mesmo. Para cada tipo de mancha e cada teste de limpeza, associa-se uma classe conforme é especificado na Tabela 2.2.

Aconselham-se as classes 4 ou 5 para todos os agentes manchantes, pois conforme aumenta o número da classe, também aumenta a facilidade de limpeza do revestimento. O ideal é que se tenha uma completa restauração da superfície do piso sem fazer uso de agentes removedores de manchas muito agressivos, como por exemplo, produtos que contenham ácido clorídrico ou amoníaco. Assim, o procedimento de limpeza mais fraco e mais fácil é o que corresponde à classe 5.

Tabela 2.2 Classes de resistência ao manchamento de acordo com o tipo de mancha e teste de limpeza (NBR 13818/1997 – Anexo G) [45].

<b>Classe</b>	<b>Tipo de mancha / teste de limpeza</b>
1	Mancha irremovível
2	Mancha removível com HCl / KOH
3	Mancha removível com produto de limpeza forte
4	Mancha removível com produto de limpeza fraco
5	Mancha removível com água quente

## **CAPÍTULO 3 RELAÇÃO ENTRE A POROSIDADE FINAL DO PORCELANATO POLIDO E A RESISTÊNCIA AO MANCHAMENTO**

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização dos poros localizados na superfície e na seção transversal de peças comerciais de porcelanato polido. Para isso, foi desenvolvida uma metodologia confiável, baseada no tratamento de imagens digitais obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), acompanhado pela análise das imagens através de um *software*. Paralelamente, algumas amostras analisadas foram submetidas aos ensaios de manchamento de modo que fossem confrontados os resultados da caracterização da porosidade superficial com a resistência ao manchamento apresentada.

### **3.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO**

Os objetivos específicos abaixo relacionados estão inseridos dentro do objetivo geral do trabalho:

- ✓ Estabelecer uma metodologia confiável para a avaliação da porosidade final do produto analisado;
- ✓ Conhecer as principais características da porosidade do produto acabado que podem estar associadas ao manchamento;
- ✓ Avaliar se existe relação entre a espessura da camada removida pela etapa de polimento e o manchamento;
- ✓ Verificar a existência de gradientes e/ou orientações dos poros ao longo da seção transversal do produto.

## **3.2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.2.1 Seleção das amostras**

Foram selecionados como objeto deste estudo dois tipos de peças de porcelanato polido, denominados “STD” e “A2”, que segundo informações do fabricante apresentavam distintos comportamentos frente ao manchamento. Estas peças são comercializadas atualmente por uma empresa do estado de São Paulo que é referência na fabricação do produto, e se distinguem principalmente por possuírem diferentes teores de matérias-primas utilizadas em suas formulações, dentre outros. As peças polidas STD e A2 são classificadas pela empresa por apresentarem o melhor e o pior resultado no ensaio de manchamento, respectivamente. A empresa em questão forneceu durante o período de execução do projeto de pesquisa, amostras de matérias-primas, massas atomizadas, produtos polidos, sem polimento, não sinterizados (compactos verdes), e ainda, todas as informações do processamento dos produtos analisados.

### **3.2.2 Avaliação da tendência ao manchamento**

Inicialmente, as amostras STD e A2 foram submetidas ao ensaio de resistência ao manchamento, de acordo com a norma NBR 13818 – Anexo G [45]. O ensaio de manchamento foi realizado com o objetivo de verificar se o comportamento distinto das duas amostras (informação fornecida pela empresa fabricante) confirmava-se.

Os reagentes aplicados sobre a superfície das placas de porcelanato são classificados pela norma por apresentarem: ação penetrante (verde-cromo), ação oxidante (iodo) e capacidade de formação de película (óleo de oliva). Outros produtos, não constantes da norma, como: azul de metileno, vermelho de metila, café, terra vermelha, refrigerante de cola, vinho tinto, ketchup e lápis 6B, também foram utilizados. Os agentes manchantes foram aplicados na forma de gotas, de maneira que se espalhassem em uma área

circular plana, permanecendo em contato com a superfície do revestimento durante 24 h. No caso do lápis 6B, o procedimento adotado consistiu em atritar o grafite a uma área circular equivalente à recoberta tipicamente pelas gotas dos reagentes.

Depois de 24 h os corpos de prova foram submetidos sucessivamente aos seguintes processos de limpeza:

- a) lavagem da superfície com água morna;
- b) limpeza manual com detergente neutro;
- c) limpeza manual com pasta abrasiva alcalina;
- d) imersão por 24 h em ácido clorídrico (3% em volume).

Após o primeiro processo de limpeza (a), as placas foram submetidas a um exame visual e caso as manchas não tivessem sido removidas, passava-se para os processos de limpeza seguintes (b, c e d), se necessário. De acordo com a facilidade de remoção das manchas e o teste de limpeza realizado, as placas foram classificadas segundo a limpabilidade:

- Classe 1 – mancha irremovível;
- Classe 2 – mancha removida com ácido clorídrico;
- Classe 3 – mancha removida com pasta abrasiva alcalina;
- Classe 4 – mancha removida com detergente de cozinha; e
- Classe 5 – mancha removida com água morna.

Em alguns casos, quando necessário, a intensidade das manchas foi avaliada pela diferença de coloração  $\Delta E^*$  existente entre a superfície antes do manchamento e após os processos de limpeza, na região correspondente à aplicação do agente manchante. Os valores de  $\Delta E^*$  foram determinados por um espectrofotômetro de reflectância difusa (Konica Minolta CM – 2600d), utilizando um padrão observador de  $10^\circ$  e luz padrão D65 (equivalente à luz do dia), através da equação 3.1:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (3.1)$$

onde  $L_0^*$ ,  $a_0^*$ ,  $b_0^*$  e  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  são as coordenadas cromáticas das amostras antes do manchamento e após os processos de limpeza, respectivamente. Quanto maior o valor de  $\Delta E^*$ , mais intensa é a mancha observada na superfície.

### 3.2.3 Preparação dos corpos de prova para microscopia

De cada peça de porcelanato analisada foram retirados quatro corpos de prova, conforme ilustra a Figura 3.1. Este tipo de amostragem permitiu analisar de maneira representativa a porosidade distribuída ao longo da superfície da peça, evitando possíveis erros atribuídos à escolha aleatória de uma região não representativa, por exemplo. O corte preciso dos corpos de prova (dimensões fixas de 1,5 x 1,0 cm) foi realizado através de um disco de corte diamantado.

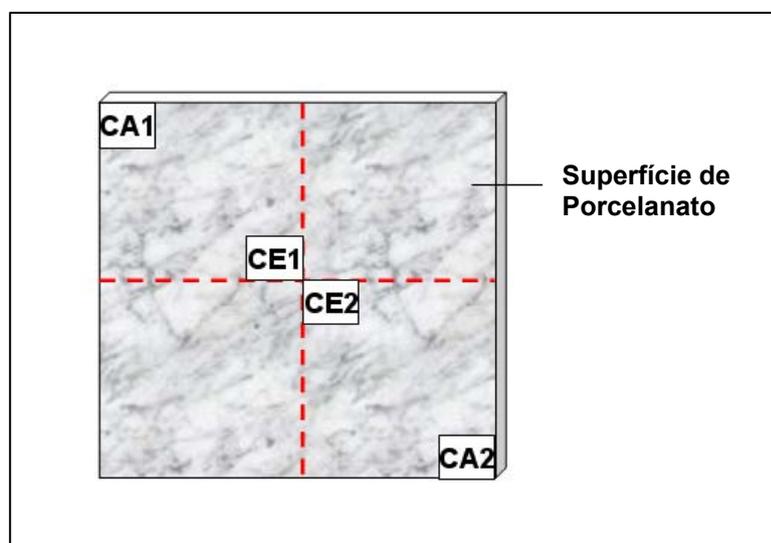


Figura 3.1 Regiões das amostras de porcelanato (peças inteiras) onde foram seccionados os corpos de prova: CA1 e CA2 (canto), CE1 e CE2 (centro).

A análise da porosidade apresentada na seção transversal foi realizada dispondo de corpos de prova retirados de peças polidas e sem polimento. O objetivo de avaliar a porosidade das peças sem polimento foi verificar possíveis gradientes e/ou orientações dos poros na transversal do produto, principalmente nas áreas mais próximas à superfície, onde ocorre a remoção de uma fina camada do material durante o polimento, de maneira a detectar se as características dos poros variam no sentido da superfície para o centro da peça.

Na análise por microscopia os corpos de prova da superfície não necessitaram de tratamento prévio, pois estes revelam da forma como se encontram, as características dos poros superficiais e/ou irregularidades presentes no produto. Porém, os corpos de prova da seção transversal (amostras polidas e sem polimento) foram tratados de maneira a possibilitar a eliminação dos defeitos causados pelo disco de corte (riscos, lascamentos, etc). Para isso, foi necessário lixar os corpos de prova à úmido, utilizando uma série de lixas de granas distintas (80, 320, 600 e 1200), capazes de produzir áreas planas e com o mínimo de defeitos.

Antes de serem analisados no microscópio eletrônico de varredura (MEV), os corpos de prova foram submetidos a uma limpeza em um equipamento de ultra-som durante 20 minutos, de modo que possíveis sujeiras impregnadas nos poros pudessem ser retiradas, favorecendo a obtenção de imagens da microestrutura real das amostras.

Em seguida, foi realizada a secagem dos corpos de prova em estufa (110°C) durante o tempo de 2 horas. Após a secagem, os corpos de prova foram fixados em um porta-amostra metálico e aterrados através do contato estabelecido por meio da aplicação de uma fina camada contínua de tinta prata entre uma de suas extremidades e o porta-amostra. Como o tipo de amostra em questão se tratava de um material cerâmico (baixíssima condutividade elétrica à temperatura ambiente) foi necessário realizar a metalização da região analisada através da deposição de uma fina camada de ouro (recobrimento), o que tornou a superfície condutora.

### **3.2.3.1 Desgaste superficial progressivo**

Conforme descrito no item 2.3.1.5 o polimento industrial do porcelanato remove uma pequena camada superficial do produto, cuja espessura pode variar entre 0,5 e 1,5 mm. Se tratando de um produto no qual as características microestruturais são capazes de determinar as propriedades finais apresentadas, surgiu a necessidade de investigar o efeito desta variável.

Atualmente, não são conhecidos trabalhos que apontam a influência do grau de polimento sobre o desempenho do produto.

Nesta fase do trabalho, foram avaliadas as mudanças causadas na microestrutura porosa de uma peça de porcelanato quando a espessura da camada removida pelo polimento variava. Para isso, foram retirados vários corpos de prova de peças industriais de porcelanato que não sofreram polimento (Figura 3.1). Estes corpos de prova foram submetidos a um desgaste superficial progressivo em laboratório, que simulou o polimento industrial. O desgaste da superfície original (sem polimento) foi feito através do polimento manual utilizando a seguinte sequência de lixas: 80, 320, 600, 1200, e pasta de diamante. O polimento manual foi programado de modo que o grau de desgaste da superfície pudesse ser variado, obtendo dessa forma, distintos valores de espessuras da camada removida: 0,5, 1,0 e 1,5 mm (Figura 3.2).

Após o polimento, os corpos de prova foram preparados para a análise no MEV seguindo os procedimentos descritos anteriormente (item 3.2.3).

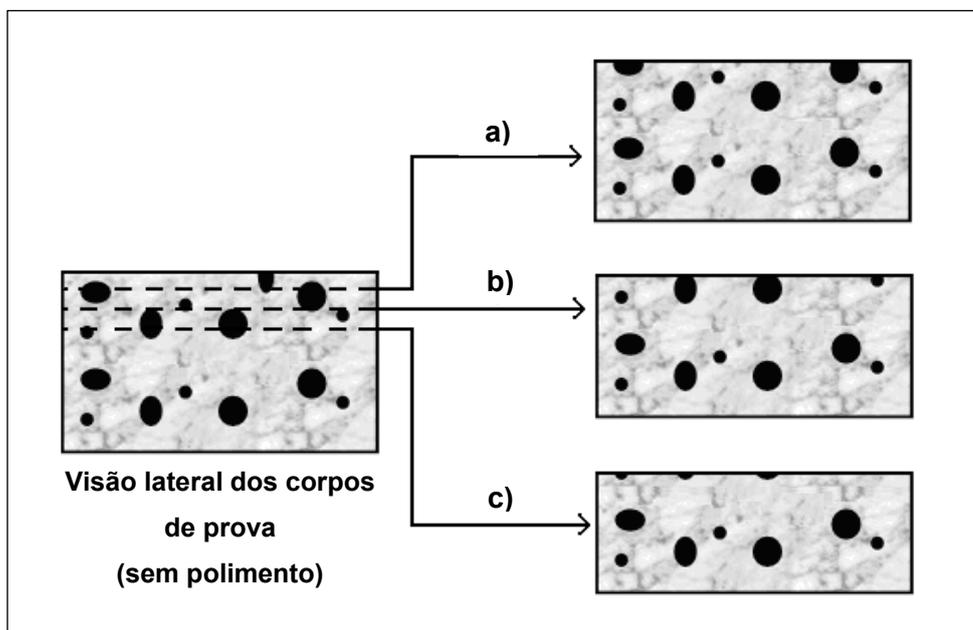


Figura 3.2 Esquema do polimento progressivo efetuado nos corpos de prova não polidos. (a) 0,5 mm de material removido; (b) 1,0 mm de material removido; e (c) 1,5 mm de material removido.

### 3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O método utilizado neste trabalho para a avaliação da porosidade de porcelanato foi a microscopia eletrônica de varredura. O uso do microscópio eletrônico de varredura (Leo Stereoscan 440) permitiu obter micrografias que revelaram as características microestruturais das amostras analisadas com alta resolução e com grande profundidade de foco (300 vezes melhor do que a do microscópio ótico), resultando em imagens de aparência tri-dimensional. A qualidade das imagens digitais geradas pelo MEV, bem como, o número de imagens que representam a amostra analisada devem ser adequadas para o sucesso da análise das imagens.

Para aumentar a confiança nos resultados e a representatividade das micrografias (imagens) obtidas em relação à amostra original, foram determinadas quatro regiões distintas para a coleta das imagens em cada corpo de prova analisado. A Figura 3.3 ilustra as regiões de coleta das imagens nos corpos de prova (as imagens coletadas são correspondentes às regiões destacadas em vermelho). Dessa forma, buscou-se o “mapeamento” da porosidade do produto ao longo da superfície e da seção transversal.

O aumento utilizado na captura das imagens foi o mesmo, o que padronizou a área do corpo de prova observada, permitindo assim a comparação direta entre as imagens de regiões distintas.

Conforme o método de seleção dos corpos de prova e de coleta das imagens (Figuras 3.1 e 3.3), são obtidas 32 imagens por amostra analisada, das quais:

- 16 correspondem à seção transversal (4 corpos de prova x 4 imagens por corpo de prova);
- 16 correspondem à superfície (4 corpos de prova x 4 imagens por corpo de prova).

No caso dos corpos de prova sem polimento, 16 imagens adicionais são obtidas na seção transversal (região localizada na camada removida pelo polimento), conforme pode ser observado na Figura 3.3.

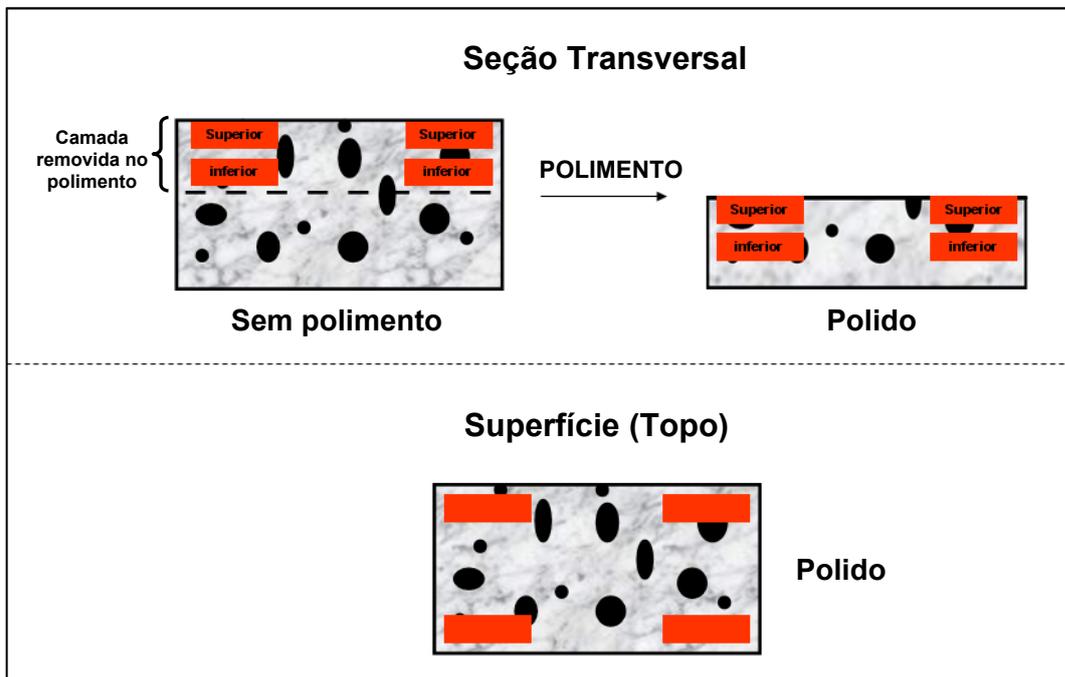


Figura 3.3 Esquema de coleta de imagens dos corpos de prova (seção transversal e topo).

### 3.2.5 Tratamento e análise de imagens

A micrografia (imagem) de uma superfície cerâmica que contém poros muitas vezes precisa ser tratada antes de ser analisada por um *software*, pois existem algumas particularidades relacionadas à obtenção da imagem pelo MEV que podem comprometer a qualidade da análise. Geralmente neste tipo de micrografia a maior parte dos poros é definida pelas áreas escuras observadas (regiões pretas), o que serve de base para o reconhecimento por parte do *software* analisador. Porém, os poros que apresentam diâmetro elevado e baixa profundidade, muitas vezes aparecem nas micrografias do MEV como regiões claras. Isso acontece devido à grande profundidade de foco oferecida pelo MEV, sendo algumas vezes vantajosa, pois possibilita a visualização da textura interna do poro, mas por outro lado pode prejudicar a análise da imagem realizada pelo *software*.

Do ponto de vista da análise da imagem, o ideal é que todos os poros apresentassem a mesma cor. Por isso foi adotado um método simples de

tratamento das imagens para reduzir os possíveis erros causados. O tratamento consistiu no preenchimento com a cor preta, dos poros que apresentavam regiões internas claras, através da ferramenta “Pincel” do programa de edição gráfica Paint (aplicativo do Sistema Microsoft Windows XP 2002). Paralelamente, foi realizado um breve estudo com a finalidade de comparar os resultados obtidos na análise de imagens tratadas e não-tratadas, e com isso, evidenciar as vantagens da escolha pelo tratamento das imagens.

A análise das imagens digitais foi realizada através do *software* Image-Pro 4.5 plus, que é capaz de calcular o percentual correspondente a área ocupada pelos poros em relação à área total de cada imagem analisada, determinar a distribuição do tamanho médio destes poros, e ainda, revelar aspectos relacionados à morfologia.

Considerando que a maior parte dos poros são irregulares, ou seja, não assumem uma forma geométrica definida, o *software* associa a imagem do poro com a de um polígono, aproximando o valor de seu diâmetro a uma forma geométrica regular (circunferência), e no caso da área atribuída ao poro, calcula o valor da área do polígono (Figura 3.4). Embora a maioria dos poros não apresente forma geométrica definida, o *software* possui uma ferramenta denominada “Aspect” (também conhecida como “razão de aspecto”) que mede a tendência do poro ao formato esférico. A razão de aspecto pode ser definida como a relação entre os parâmetros  $a$  e  $b$  (eixos cartesianos  $x$  e  $y$ ) da elipse que melhor inscreve o poro, centrada no centróide do mesmo (Figura 3.4).

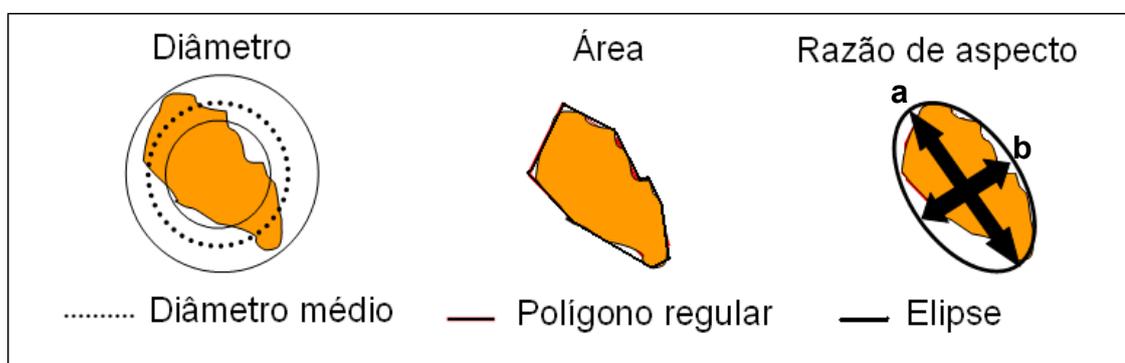


Figura 3.4 Método de medição do diâmetro, área e razão de aspecto dos poros.

Quanto maior a razão  $a/b$ , mais elíptico é o poro, ou seja, maior é sua excentricidade, propriedade esta que mostra a fuga à forma de uma circunferência. Assim, se o poro possui razão de aspecto igual a 1, seu formato é perfeitamente esférico naquela seção analisada.

Os dados gerados no *software* Image-Pro 4.5 plus foram convertidos em tabelas e gráficos, possibilitando assim, a quantificação da porosidade presente no material.

Dessa forma, a interpretação dos resultados permitiu, além do mapeamento da porosidade, fazer uma comparação entre as distintas amostras analisadas no que diz respeito às características dos poros. Estes resultados foram comparados com os apresentados no ensaio de manchamento, de modo que fossem conhecidas as principais características dos poros que possivelmente são responsáveis pela dificuldade de remoção das manchas.

A metodologia descrita nos itens de 3.2.2 a 3.2.5 foi adotada tanto nesta etapa do trabalho como também ao longo das demais etapas, sempre quando foi necessário analisar a porosidade do material por microscopia.

### 3.2.6 Caracterização física da porosidade

As amostras STD e A2 também foram avaliadas quanto às características físicas apresentadas. Para a determinação da absorção de água ( $AA$ ) dos corpos de prova (7 unidades cada) foi utilizado o método de fervura em água pelo tempo de duas horas, de acordo com a norma NBR 13818/1997 – Anexo B [22]. Os valores de  $AA$  foram obtidos através da equação 3.2.

$$AA = \left( \frac{M_u - M_s}{M_s} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

A densidade aparente ( $\rho_c$ ) dos corpos de prova foi determinada pelo método de imersão em mercúrio líquido. Este método é o mais adequado quando as dimensões dos copos de prova analisados não são exatamente conhecidas. A relação entre a massa seca e a massa imersa do corpo de prova, com base na densidade absoluta do mercúrio ( $\rho_{Hg}$ ), leva à

determinação de  $\rho_C$ , conforme a Equação 3.3. O valor da densidade absoluta do mercúrio líquido na temperatura ambiente é igual a 13,48 g/cm<sup>3</sup>.

$$\rho_C = \left( \frac{M_s}{M_i} \right) \cdot \rho_{Hg} \quad (3.3)$$

Com base no conhecimento da densidade aparente e absorção de água, obteve-se a porosidade aparente ( $\varepsilon_A$ ) através da equação 3.4.

$$\varepsilon_A = AA \cdot \rho_C \quad (3.4)$$

A densidade absoluta ( $\rho_R$ ) das amostras foi obtida através da técnica de picnometria de gás hélio (Micromeritics AccuPyc 1330).

De posse destes valores, determinou-se a porosidade total ( $\varepsilon$ ), o percentual de poros fechados ( $\varepsilon_F$ ) e o grau de densificação do produto acabado ( $\phi$ ), mediante as equações 3.5, 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$\varepsilon = \left( 1 - \frac{\rho_C}{\rho_R} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_F = \varepsilon - \varepsilon_A \quad (3.6)$$

$$\phi = \left( \frac{\rho_C}{\rho_R} \right) \quad (3.7)$$

Os valores de  $\phi$  permitem relacionar o volume de poros com volume de massa sólida presente nas amostras, podendo-se atribuir aos maiores valores observados, um volume de poros menor.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.3.1 Resistência ao manchamento

De maneira geral as classes de limpabilidade 4 e 5 são as mais desejáveis do ponto de vista do usuário do produto, uma vez que o simples processo de limpeza com água morna ou detergente comum, são suficientes para remover os agentes manchantes. Entretanto, para alguns tipos de agentes manchantes a obtenção da classe 3 pode ser considerada boa, uma vez que

as manchas são removidas sem a necessidade do uso de reagentes fortes, como por exemplo ácido clorídrico.

Na Tabela 3.1 são encontrados os resultados do ensaio de resistência ao manchamento, onde se observa comportamentos distintos entre as amostras STD e A2.

Tabela 3.1 Resultados do ensaio de resistência ao manchamento, conforme a norma NBR 13818 – Anexo G [45].

Reagentes recomendados pela norma NBR 13818	Tipo de ação	Classe de limpabilidade	
		STD	A2
<b>Verde Cromo</b>	Penetrante	1	2
<b>Iodo</b>	Oxidante	3	2
<b>Azeite de Oliva</b>	Formador de película	1	1
<b>Produtos utilizados no dia-a-dia</b>			
<b>Azul de Metileno</b>	Penetrante	1	1
<b>Vermelho de Metila</b>	Penetrante	3	2
<b>Vinho Tinto</b>	Penetrante	3	1
<b>Ketchup</b>	Penetrante	3	2
<b>Refrigerante de cola</b>	Oxidante / Formador de película	3	1
<b>Café</b>	Penetrante / Formador de película	3	2
<b>Terra Vermelha</b>	Penetrante	3	1
<b>Lápis 6B</b>	Penetrante	1	1

A amostra STD foi a que apresentou os melhores resultados, ou seja, maior facilidade de remoção das manchas, uma vez que as classes de limpabilidade obtidas para maioria dos agentes manchantes foram superiores. A amostra A2 possui um número maior de agentes manchantes onde os processos de limpeza não foram capazes de removê-los (classe 1), ou ainda, só foram removidos por ação de ácido clorídrico (classe 2), sendo assim classificada como a mais susceptível ao manchamento.

### 3.3.2 Estudo sobre o tratamento e análise de imagens

Com o objetivo de demonstrar a maior precisão alcançada quando se realiza o tratamento prévio das imagens obtidas no MEV, conforme descrito no item 3.2.5, alguns corpos de prova da amostra A2 foram analisados por microscopia eletrônica. A Figura 3.5 apresenta uma micrografia da amostra A2 sem tratamento (3.5(a)) e com tratamento (3.5(b)). As Figuras 3.6 e 3.7 revelam os detalhes da análise realizada pelo *software*, nas imagens sem tratamento e com tratamento, respectivamente.

Nota-se que o tratamento realizado através da “pintura” de boa parte dos poros visualizados na micrografia, define melhor suas dimensões e também elimina as regiões claras atribuídas aos poros com baixa profundidade (passíveis de erro durante a análise da imagem pelo *software* Image-Pro 4.5 plus).

As Figuras de 3.4 a 3.7 exemplificam visualmente as vantagens do tratamento prévio das imagens através da “pintura” dos poros. Para comprovar numericamente estas vantagens, foram selecionadas três micrografias de A2, denominadas A, B e C (sem tratamento e com tratamento), para serem analisadas pelo *software*.

A Tabela 3.2 e as Figuras 3.8 e 3.9 contêm os resultados que comparam as imagens analisadas sem tratamento, com as imagens analisadas após o tratamento. Os gráficos das Figuras 3.8 e 3.9 são representados na forma de porcentual acumulado.

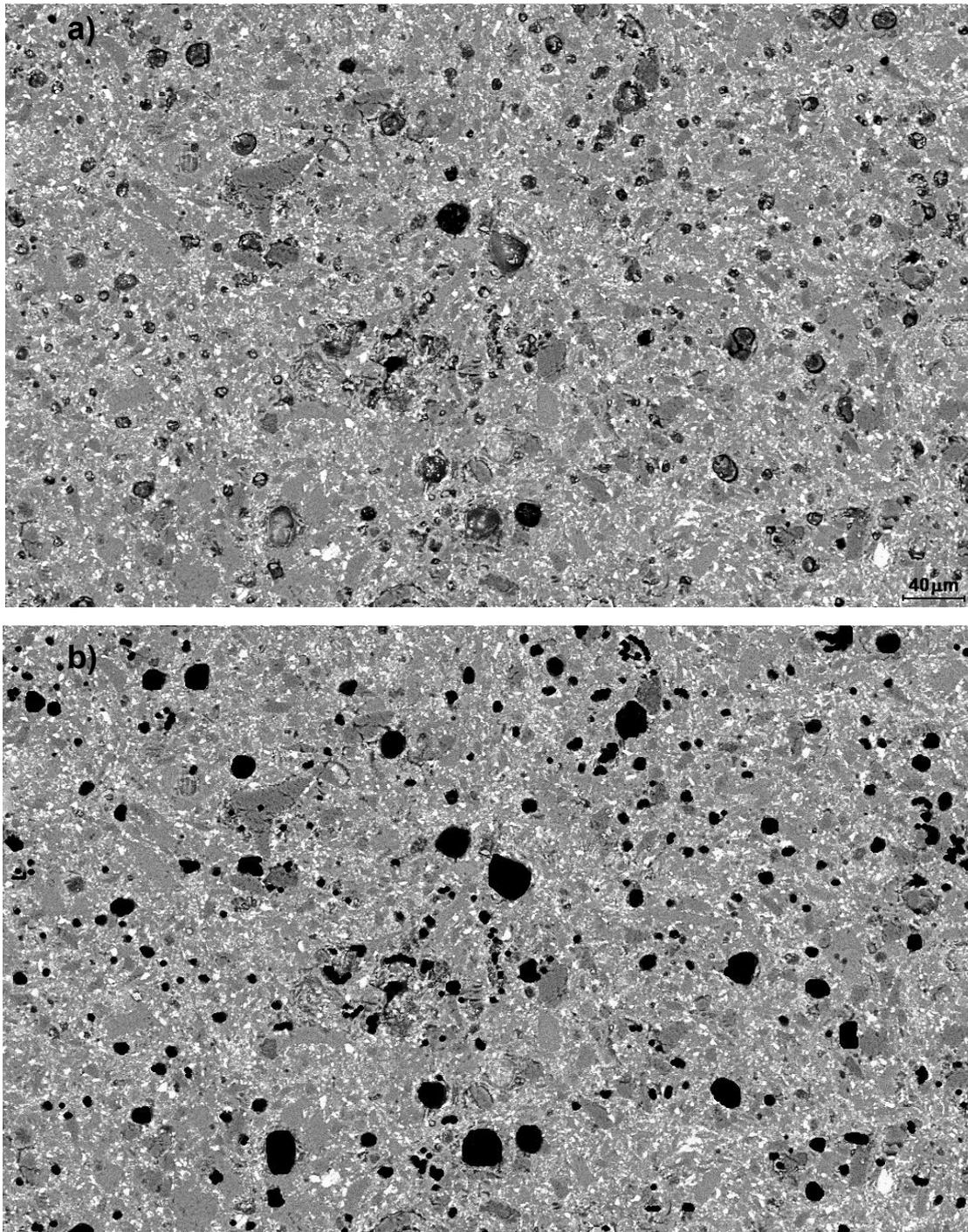


Figura 3.5 Micrografia obtida no MEV da superfície da amostra A2: (a) sem tratamento e (b) com tratamento.

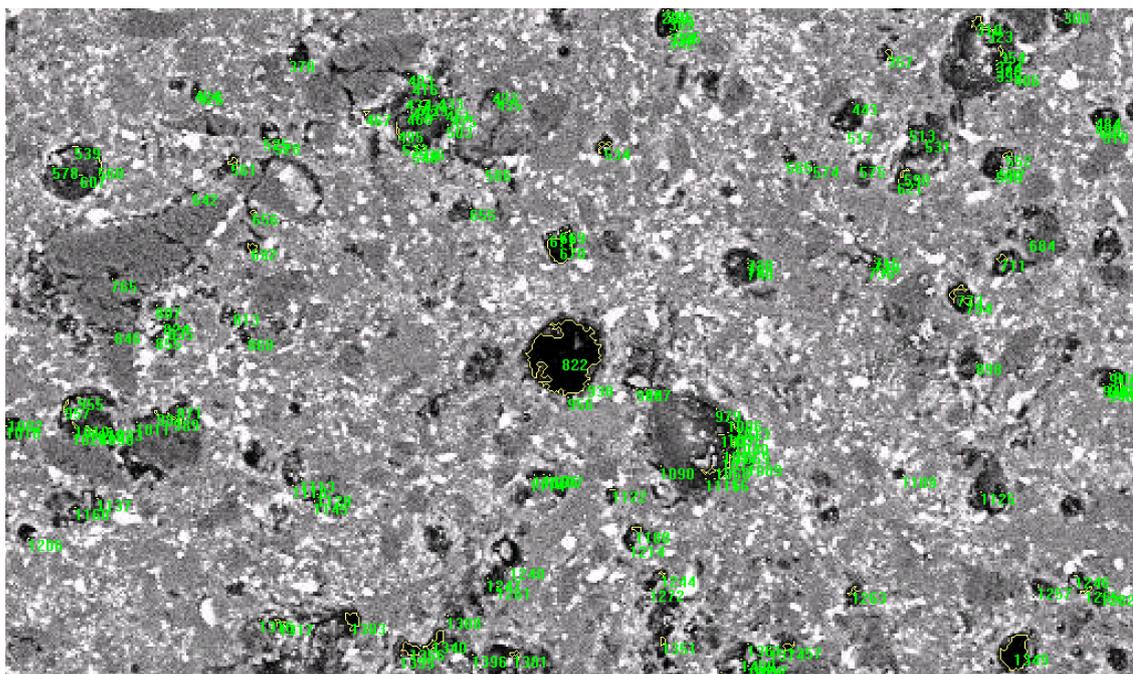


Figura 3.6 Ampliação da Figura 3.5 (a) analisada pelo *software*.

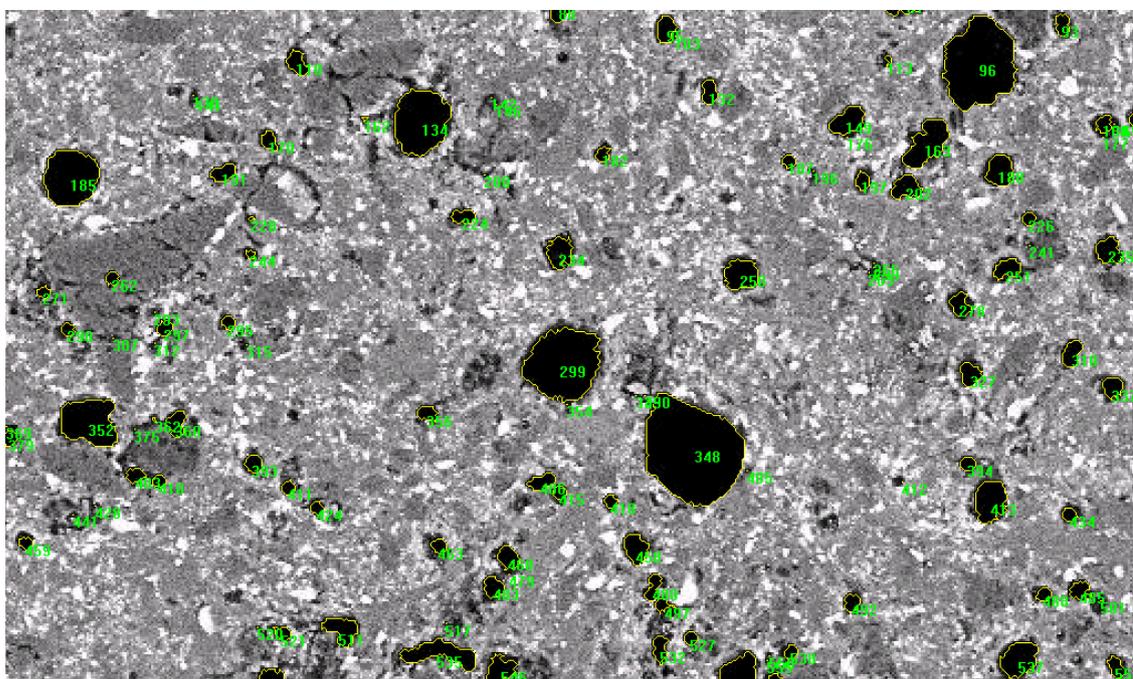


Figura 3.7 Ampliação da Figura 3.5 (b) analisada pelo *software*.

Tabela 3.2 Área de poros das imagens com tratamento e sem tratamento.

Área de cobertura dos poros / área total da imagem (%)					
A sem trat.	B sem trat.	C sem trat.	A com trat.	B com trat.	C com trat.
0,96	0,74	0,56	4,91	3,61	3,57

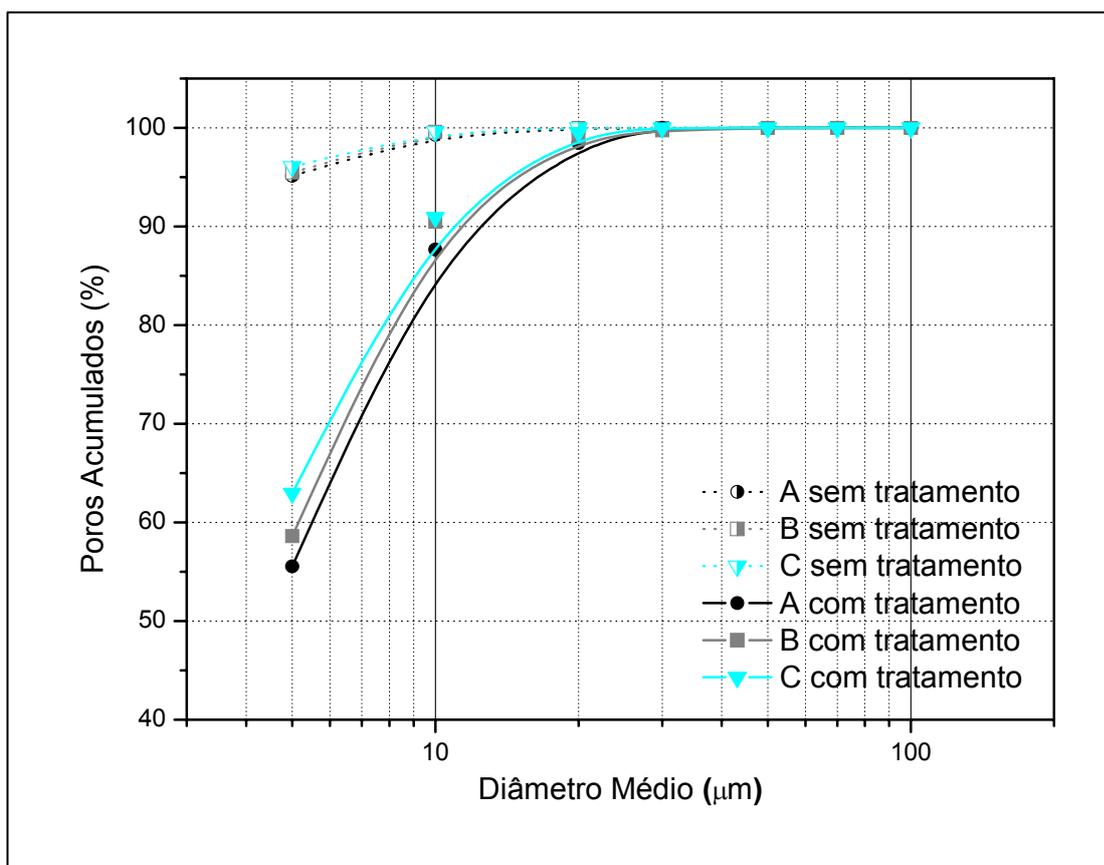


Figura 3.8 Distribuição de diâmetros dos poros das imagens sem tratamento e com tratamento.

Os resultados obtidos mostram que existe uma grande diferença entre a análise das imagens sem tratamento e com tratamento. No caso das imagens sem tratamento a área atribuída aos poros, em relação à área da imagem analisada, é muito menor (pelo menos cinco vezes) do que a área calculada na imagem tratada (Tabela 3.2). Isso é explicado pelo fato de que as fontes de

erros na análise das imagens tratadas são muito menores que as encontradas na análise de imagens sem tratamento, comprovando a eficiência do método.

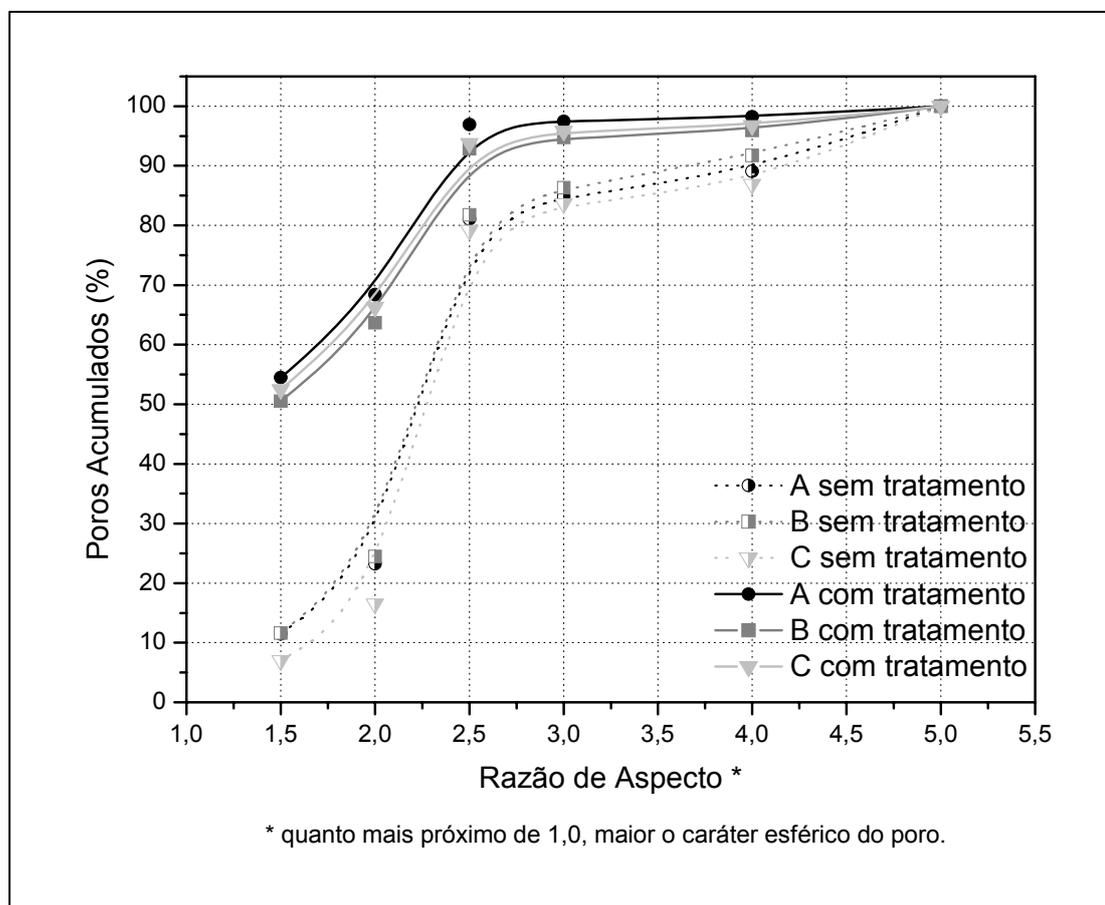


Figura 3.9 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros das imagens sem tratamento e com tratamento.

As Figuras 3.8 e 3.9 confirmam a discrepância dos resultados. O gráfico apresentado na Figura 3.8 indica que praticamente 99% dos poros das imagens analisadas sem tratamento possuem diâmetro médio inferior a  $10\ \mu\text{m}$ . Entretanto, notam-se nesta amostra (exemplo: Figura 3.5) muitos poros com diâmetro médio superior a  $10\ \mu\text{m}$ , fato este confirmado pelos resultados da análise das imagens tratadas (Figura 3.8).

A tendência ao caráter esférico dos poros (razão de aspecto) também apresentou grande variação na análise das imagens, conforme ilustra a Figura 3.9. Em geral, as imagens tratadas possuem um maior número de poros com

tendência à esfericidade. Já a análise das imagens sem tratamento indicou que a grande maioria dos poros é bastante irregular, o que não corresponde ao observado nas micrografias de superfícies de porcelanato polido.

### 3.3.3 Caracterização da porosidade superficial

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados da caracterização da porosidade das amostras STD e A2. Nota-se que os valores de  $AA$  e  $\varepsilon_A$  das duas amostras são muito baixos e parecidos. A única diferença significativa observada consiste no volume de poros fechados ( $\varepsilon_F$ ) que é maior na amostra A2. Sendo assim, é evidente que os baixíssimos valores de absorção de água apresentados por STD e A2, por si só não garantem ao produto uma elevada resistência ao manchamento. Embora a amostra A2 apresente densidade aparente ( $\rho_C$ ) maior do que STD, devido à sua elevada densidade absoluta ( $\rho_R$ ) o grau de densificação atingido ( $\phi$ ) é ligeiramente inferior ao observado em STD.

Tabela 3.3 Caracterização da porosidade das amostras STD e A2.

Amostra	$AA$ (%)	$\varepsilon_A$ (%)	$\varepsilon_F$ (%)	$\varepsilon$ (%)	$\rho_C$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_R$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\phi$ *
STD	0,06 ±	0,15 ±	10,60 ±	10,75 ±	2,42 ±	2,590 ±	0,93
	0,03	0,08	0,13	0,19	0,00	0,001	
A2	0,03 ±	0,08 ±	12,70 ±	12,78 ±	2,51 ±	2,740 ±	0,92
	0,02	0,05	0,08	0,07	0,00	0,001	

\* quanto maior o valor de  $\phi$ , menor é o volume de poros.

A Figura 3.10 mostra algumas micrografias obtidas no MEV da superfície das amostras STD (Figura 3.10(a) e (b)) e A2 (Figura 3.10(c) e (d)). Pode-se observar que os poros abertos presentes nas duas superfícies apresentam características consideravelmente distintas. A amostra STD possui alguns poros relativamente grandes, com diâmetros chegando a 80  $\mu\text{m}$ , e uma grande quantidade de poros menores. No caso da amostra A2, a dispersão dos

diâmetros dos poros é consideravelmente menor do que na amostra STD e os diâmetros dos maiores poros observados são menores que 40  $\mu\text{m}$ .

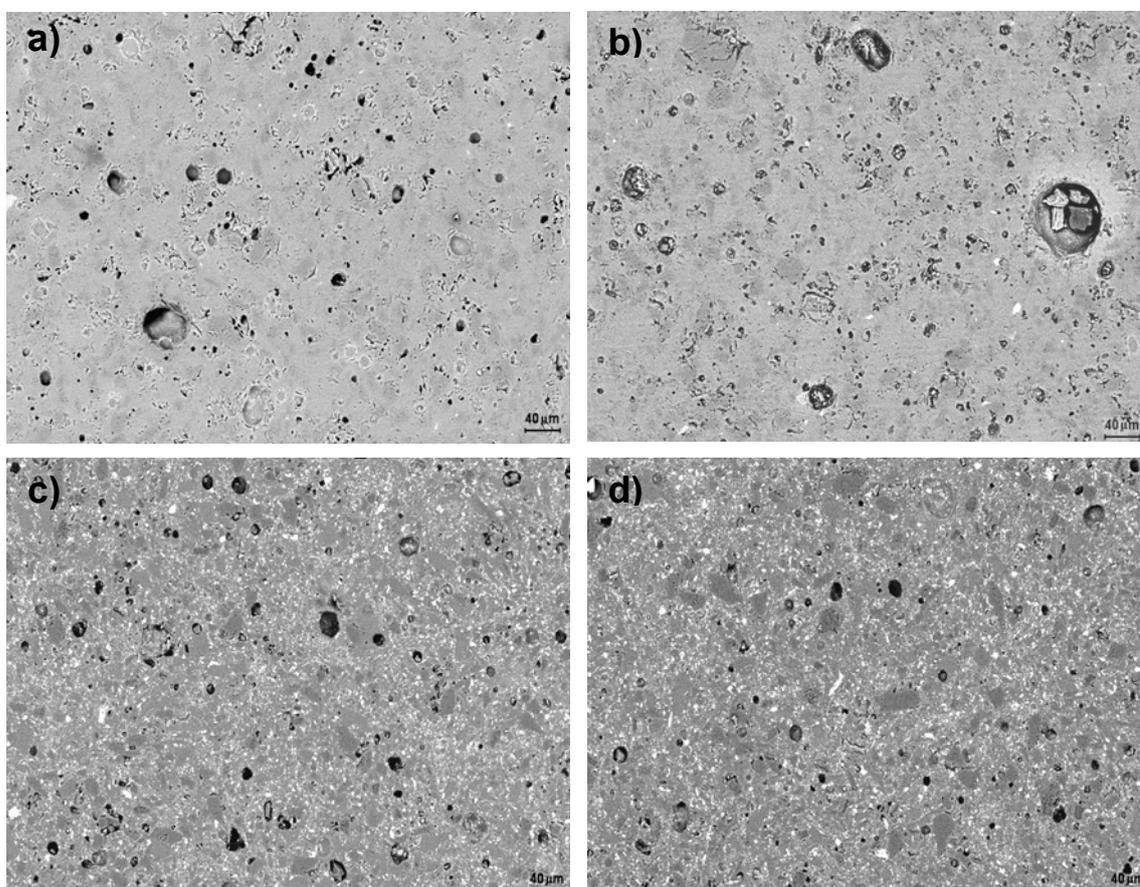


Figura 3.10 Micrografias obtidas no MEV da superfície das amostras de porcelanato polido: (a) e (b) STD; (c) e (d) A2.

Nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 são encontrados os resultados da caracterização da porosidade superficial através da análise de imagens digitais realizada pelo *software* Image-Pro 4.5 plus. Os valores observados correspondem a uma média aritmética de 16 imagens analisadas por amostra. As Figuras 3.11 e 3.12 contribuem para uma melhor visualização da distribuição de diâmetros dos poros e do perfil morfológico dos mesmos (razão de aspecto).

Tabela 3.4 Área correspondente aos poros.

<b>Área de cobertura dos poros / área total da imagem (%)</b>	
<b>STD</b>	<b>A2</b>
6,20 ± 0,45	5,71 ± 0,37

Tabela 3.5 Diâmetro médio dos poros.

<b>Diâmetro dos Poros</b>	<b>% de Poros</b>	
	<b>STD</b>	<b>A2</b>
<b>&lt; 5 µm</b>	60,39 ± 1,51	48,19 ± 1,65
<b>5 - 20 µm</b>	37,96 ± 1,28	50,59 ± 1,73
<b>&gt; 20 µm</b>	1,65 ± 0,54	1,22 ± 0,67

Tabela 3.6 Razão de aspecto dos poros.

<b>Razão de Aspecto *</b>	<b>% de Poros</b>	
	<b>STD</b>	<b>A2</b>
<b>1,0 - 1,5</b>	57,12 ± 0,62	69,39 ± 0,72
<b>1,5 - 2,5</b>	31,30 ± 1,75	25,12 ± 1,29
<b>2,5 - 5,0</b>	11,58 ± 1,44	5,49 ± 1,01

\* quanto mais próximo de 1,0, maior o caráter esférico do poro.

Os resultados da Tabela 3.4 indicam que as áreas correspondentes aos poros da superfície das amostras STD e A2 são bastante próximas, o que confirma a eficiência do método de análise de imagens, uma vez que a porosidade superficial das duas amostras é semelhante (Tabela 3.3) e os erros obtidos foram muito pequenos. Assim, pode-se concluir que as diferenças de tendência ao manchamento não estão relacionadas à área ocupada pelos poros superficiais. Vale destacar que a área de poros obtida por análise de imagens, nos casos onde os poros apresentam morfologia esférica regular e estão distribuídos homogeneamente ao longo da amostra, pode ter certa relação com o volume. Entretanto, para as amostras analisadas, não é possível fazer esta correlação, uma vez que a morfologia dos poros é irregular, e ainda, a profundidade dos mesmos não pode ser determinada neste tipo de análise.

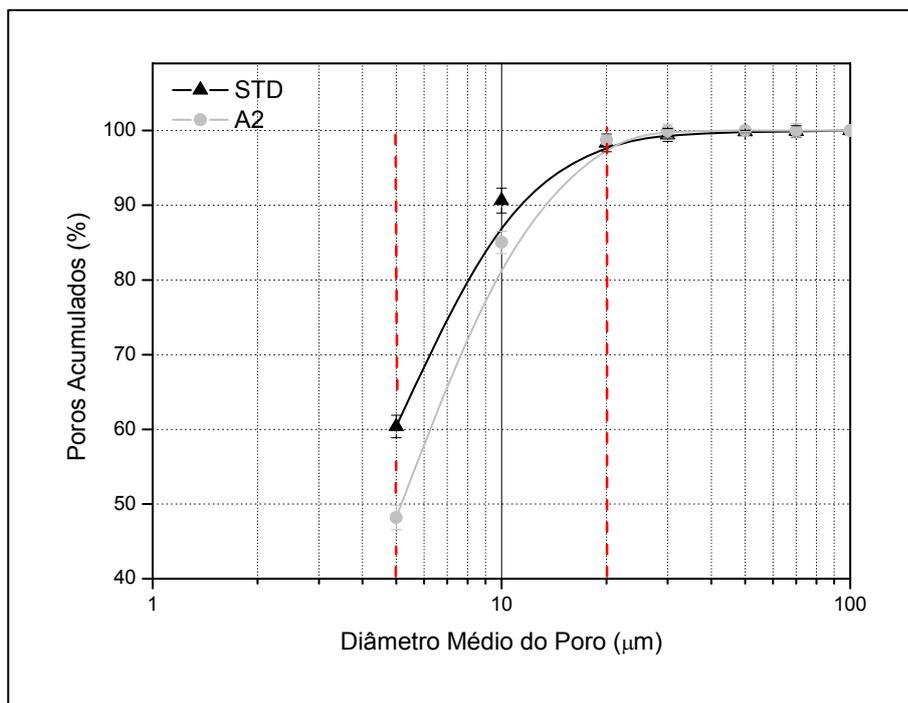


Figura 3.11 Distribuição de diâmetros dos poros superficiais das amostras STD e A2.

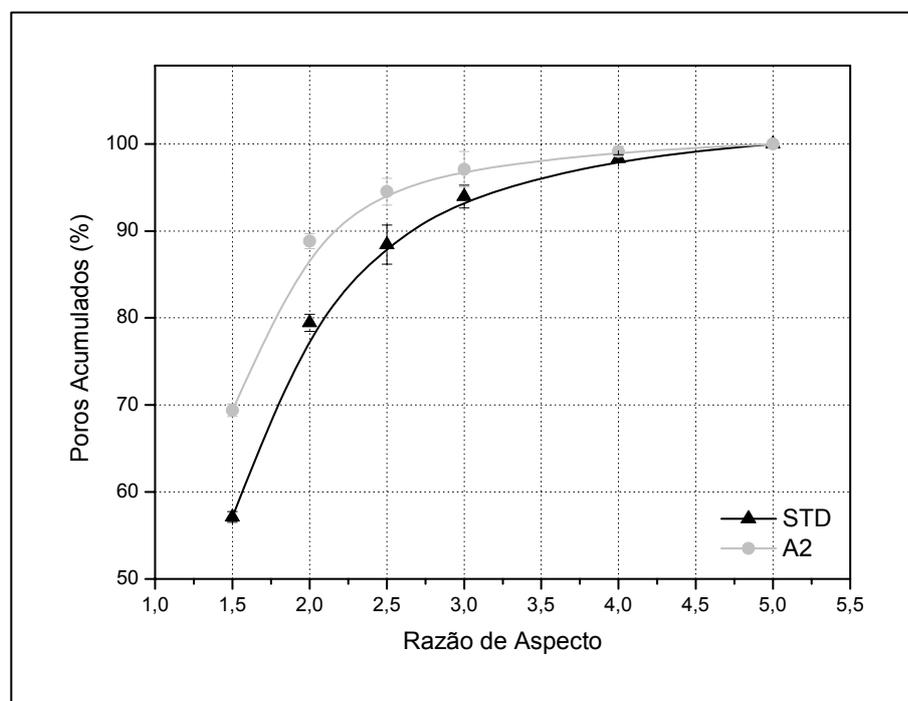


Figura 3.12 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais das amostras STD e A2.

A principal diferença observada entre as amostras STD e A2, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.5 e na Figura 3.11, consiste no tamanho dos poros. A amostra STD possui os maiores percentuais de poros com diâmetro  $< 5 \mu\text{m}$  e  $> 20 \mu\text{m}$ , e apresenta poros com até  $80 \mu\text{m}$  de diâmetro. Já a amostra A2 tem o percentual mais elevado de poros com diâmetros entre  $5$  e  $20 \mu\text{m}$ , e não possui poros  $> 40 \mu\text{m}$ . Tais resultados indicam que a maior resistência ao manchamento da amostra STD pode estar atrelada à larga distribuição de diâmetros de poros apresentada, na qual, a presença de poros de grandes dimensões ( $> 30 \mu\text{m}$ ) facilita a remoção do agente manchante pelos processos de limpeza, e no caso dos poros muito pequenos ( $< 5 \mu\text{m}$ ) a penetração do agente manchante é dificultada. Dessa forma, o maior percentual de poros entre  $5$  e  $20 \mu\text{m}$  da amostra A2 pode ser responsável pelo pior desempenho no ensaio de manchamento.

Em relação aos aspectos morfológicos, com base na literatura [41], quanto mais esféricos forem os poros, maior será a facilidade de limpeza dos mesmos e a resistência ao manchamento apresentada. Porém, os resultados da Tabela 3.6 e Figura 3.12 revelaram que a amostra A2 (menor resistência ao manchamento) possui maior percentual de poros com tendência ao caráter esférico do que a amostra STD. Isso indica que, para o caso em estudo, a morfologia dos poros exerce menor influência sobre o manchamento do que a distribuição de seus diâmetros.

### **3.3.3.1 Visualização dos poros responsáveis pelo manchamento**

Com o intuito de confirmar os resultados obtidos, foi realizado um ensaio de manchamento em corpos de prova das amostras STD e A2, utilizando hematita como agente manchante. O objetivo do ensaio foi visualizar através de micrografias obtidas no MEV, quais são os poros preferenciais onde as partículas do agente manchante não puderam ser removidas pelos processos de limpeza nos quais o produto foi submetido. Para isso, uma suspensão aquosa concentrada de hematita foi aplicada na superfície das amostras conforme os procedimentos descritos no item 3.2.2. Em seguida, os corpos de

prova manchados (contendo manchas avermelhadas que resistiram aos processos de limpeza) foram observados no MEV. A Figura 3.13 revela a distribuição do tamanho médio das partículas de hematita, determinada por sedimentometria de raios X (Sedigraph modelo 5000 D - Micromeritics). Observa-se que praticamente 100% das partículas de hematita possuem diâmetro médio abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , o que permite o preenchimento de poros muito pequenos.

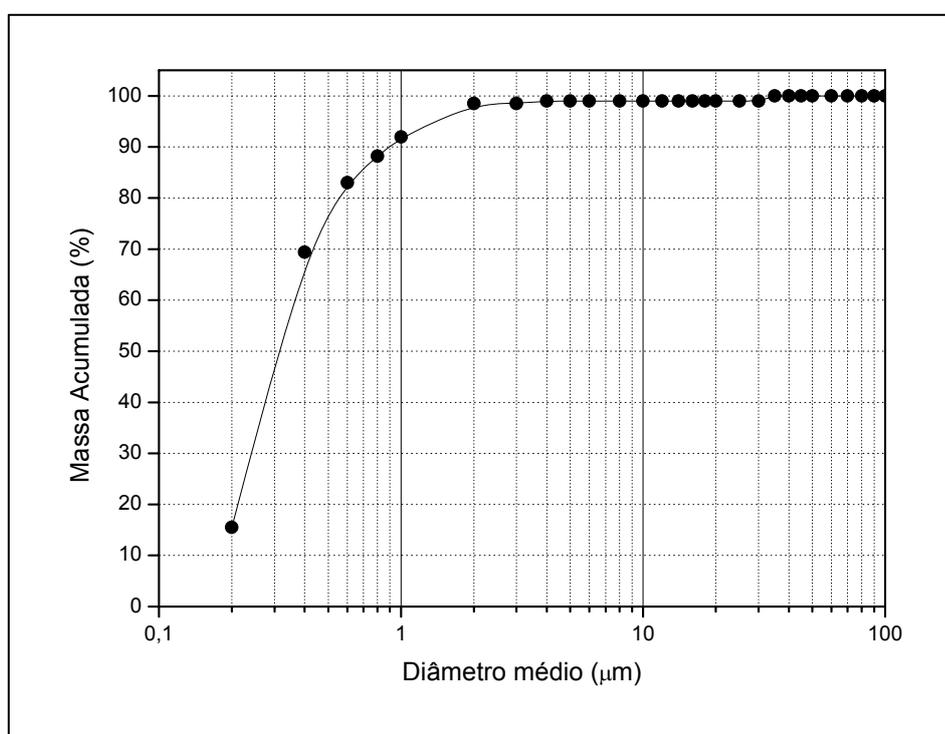


Figura 3.13 Distribuição do tamanho de partículas de hematita.

Analisando a micrografia da Figura 3.14(a), nota-se uma gama de poros preenchidos por partículas finas de hematita. Neste caso, como as imagens digitais do MEV possuem contraste químico (módulo BSE / elétrons retro-espalhados), a localização das partículas do agente manchante hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser facilmente percebida, uma vez que as regiões que contém elementos pesados como o ferro, são definidas pelas áreas claras observadas. A Figura 3.14(b) revela em detalhes (aumento maior) o preenchimento de um poro pelas partículas de hematita.

Os resultados mostraram que após os processos de limpeza adotados, as partículas de hematita ficaram retidas exclusivamente nos poros de diâmetro entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ , confirmando a susceptibilidade ao manchamento apresentada por esta faixa de diâmetros, conforme visto no item 3.3.3. É possível notar na Fig. 3.14(a) que os poros que se encontram fora desta faixa de diâmetros não aparecem preenchidos por hematita, pois provavelmente são aqueles nos quais o agente manchante encontrou maior dificuldades em ocupá-los ( $< 5 \mu\text{m}$ ) ou foram facilmente limpos ( $> 20 \mu\text{m}$ ).

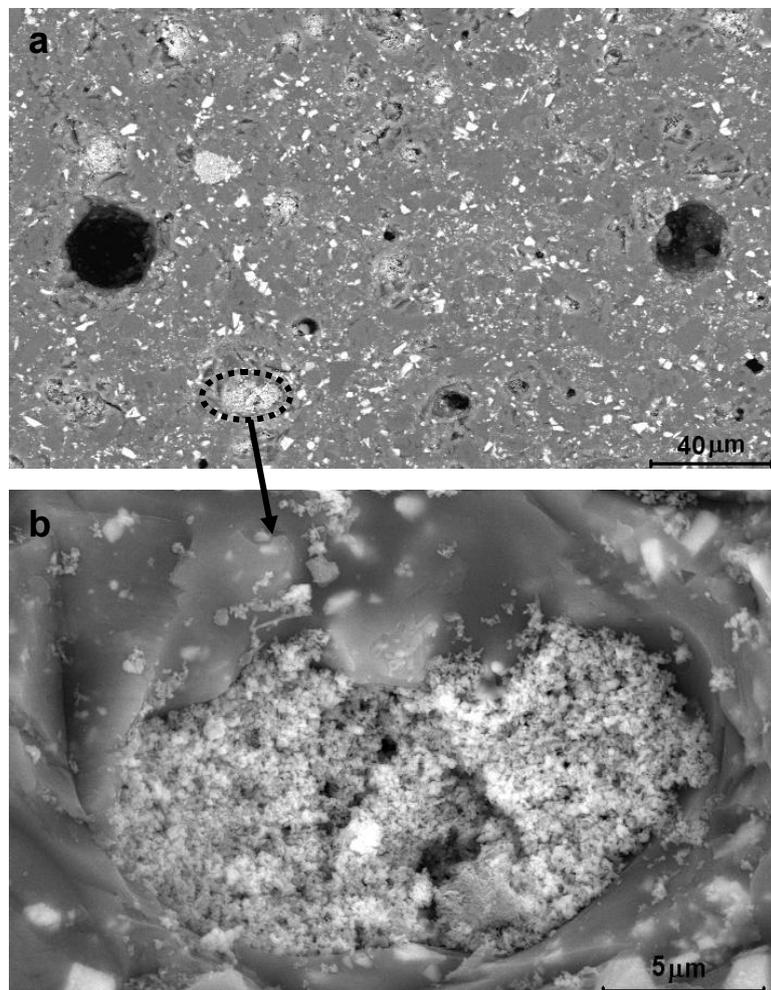


Figura 3.14 Micrografias obtidas no MEV da superfície polida da amostra A2: (a) características da superfície manchada com hematita após processo de limpeza; (b) detalhe de um poro preenchido com hematita.

As micrografias da Fig. 3.15 ilustram a superfície “manchada” das amostras STD (Fig. 3.15(a) e (b)) e A2 (Fig. 3.15(c) e (d)) em dois módulos distintos de obtenção de imagens digitais pelo MEV: BSE (contraste químico obtido por detecção de elétrons retro-espalhados) e SE (detalhes topográficos obtidos por detecção de elétrons secundários). A comparação entre as imagens digitais em BSE (Fig. 3.15(a) e(c)) e SE (Fig. 3.15(b) e (d)), permitiu visualizar com maior definição as características topográficas da superfície porosa de cada amostra. Observa-se nestas micrografias que boa parte dos poros distribuídos ao longo da área analisada não aparece preenchida por hematita após o processo de limpeza, entretanto, a mancha pode ser observada nitidamente a olho nu. Dessa maneira, para que o manchamento seja caracterizado visualmente, a retenção do agente manchante por apenas uma fração dos poros superficiais é suficiente.

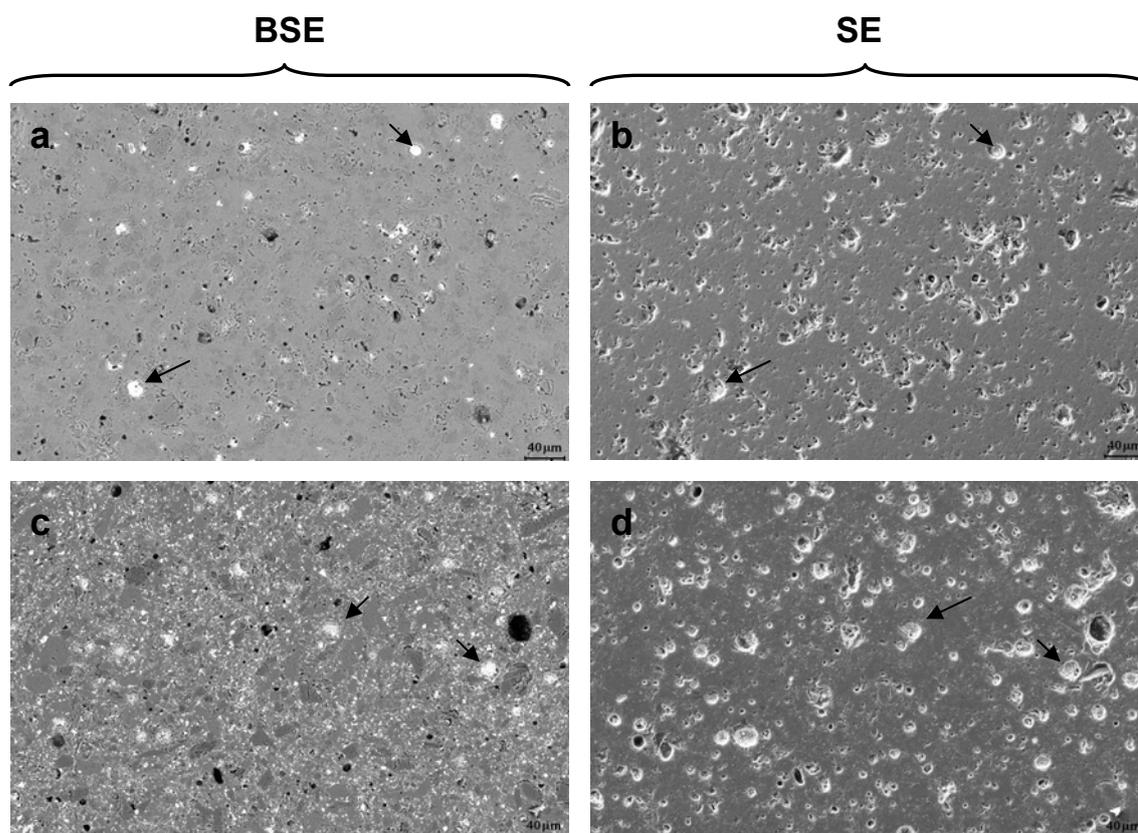


Figura 3.15 Micrografias obtidas no MEV da superfície polida das amostras: (a) BSE e (b) SE – amostra STD; (c) BSE e (d) SE – amostra A2.

### 3.3.3.2 Desgaste superficial progressivo

O principal objetivo do desgaste superficial consistiu em verificar se a espessura da camada removida no polimento tem relação com a tendência ao manchamento apresentada pelo produto. De acordo com os resultados vistos anteriormente, a amostra A2 é a mais susceptível ao manchamento, e por isso, foi escolhida para o desenvolvimento deste estudo.

A Figura 3.16 mostra algumas micrografias das superfícies antes do polimento e após o polimento realizado no laboratório ((a) e (b) sem polimento; (c) e (d) camada removida de 0,5 mm; (e) e (f) camada removida de 1,0 mm; (g) e (h) camada removida de 1,5 mm). Na Figura 3.16 é possível notar a abertura dos poros fechados causada pelo polimento.

A análise das imagens (16 imagens em cada situação) revelou que a área ocupada pelos poros não varia significativamente com o aumento da espessura da camada removida pelo polimento (Tabela 3.7). Entretanto, conforme o desgaste avança no sentido do interior da peça, diminui a ocorrência de poros que apresentam diâmetros críticos ao manchamento, ou seja, entre 5 e 20  $\mu\text{m}$  (Figura 3.17 e Tabela 3.8). A tendência ao formato esférico também aumenta com a evolução do grau de polimento, conforme mostram o gráfico da Figura 3.18 e a Tabela 3.9.

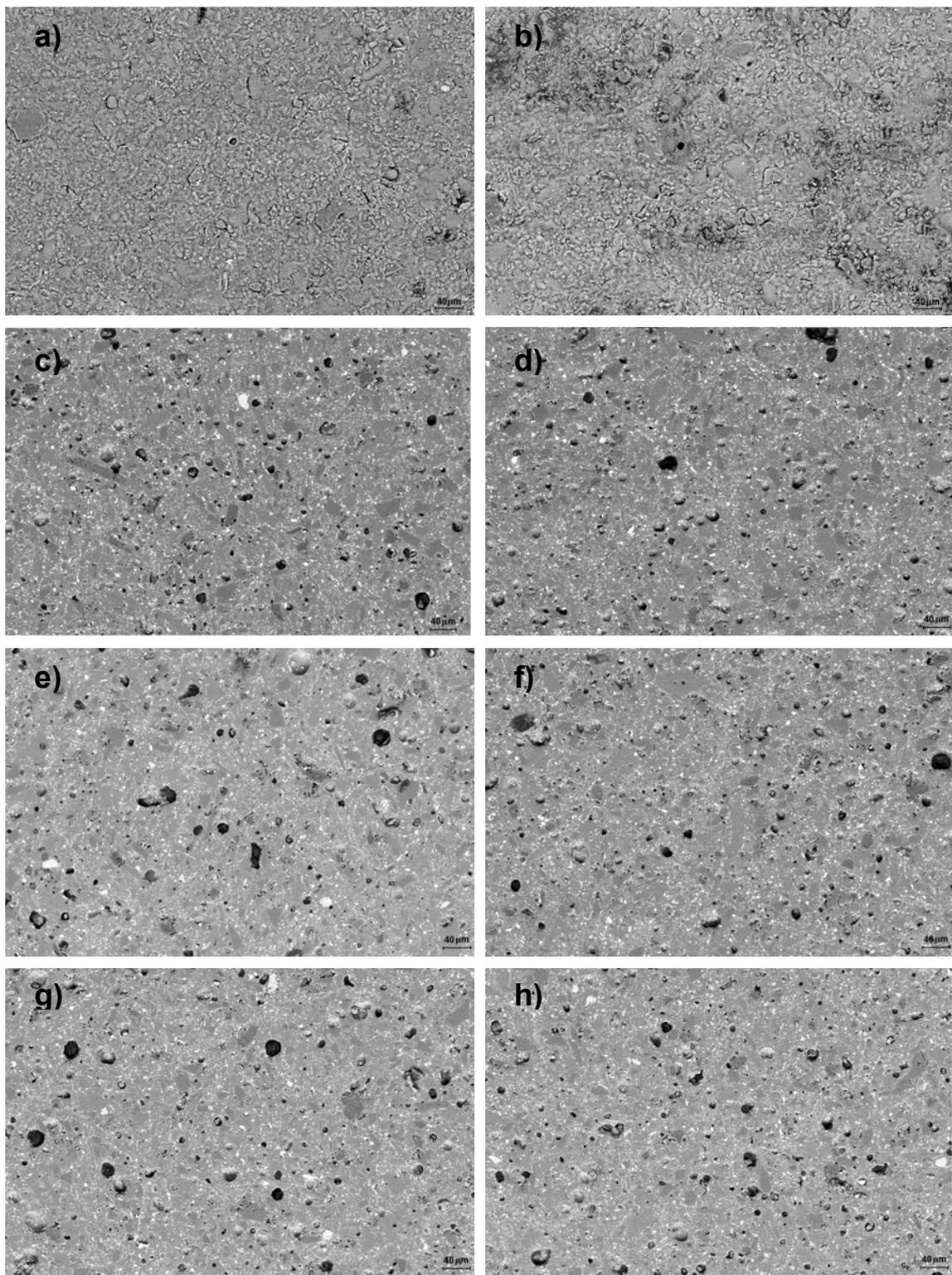


Figura 3.16 Micrografias obtidas no MEV da superfície de A2, sem polimento e após sofrer desgaste progressivo. (a) e (b) superfície original; (c) e (d) camada removida de 0,5 mm; (e) e (f) camada removida de 1,0 mm; (g) e (h) camada removida de 1,5 mm.

Tabela 3.7 Área correspondente aos poros das superfícies geradas pelo desgaste progressivo.

Área de cobertura dos poros / área total da imagem (%)		
Desgaste=0,5 mm	Desgaste=1,0 mm	Desgaste=1,5 mm
3,31 ± 0,23	3,34 ± 0,18	3,69 ± 0,34

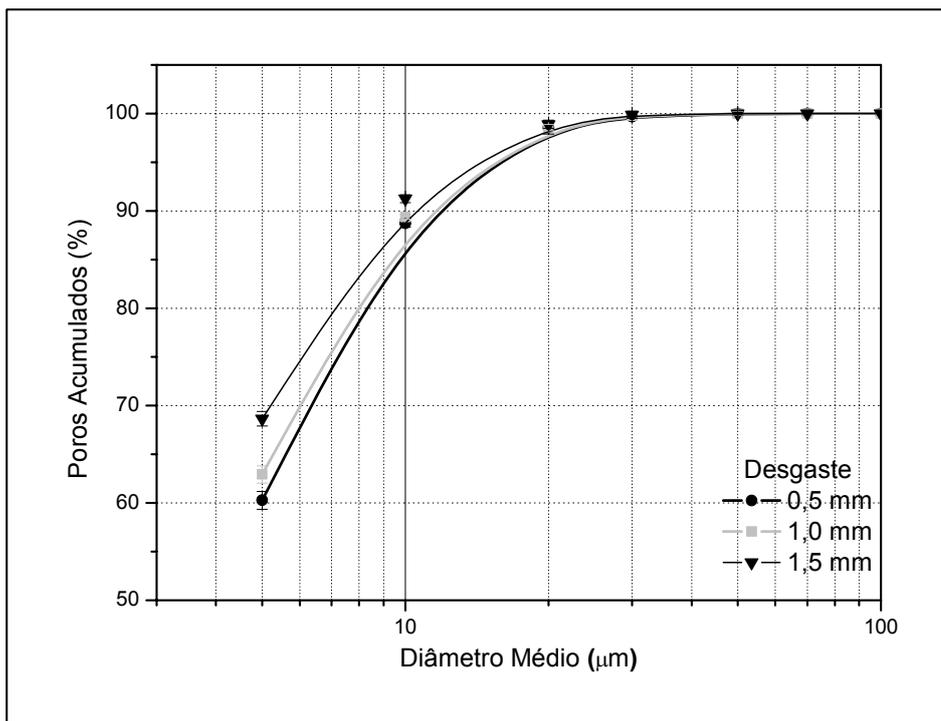


Figura 3.17 Distribuição de diâmetros dos poros superficiais da amostra A2 após desgaste progressivo.

Tabela 3.8 Diâmetro médio dos poros superficiais.

Diâmetro dos Poros	% de Poros		
	Desgaste=0,5 mm	Desgaste=1,0 mm	Desgaste=1,5 mm
< 5 µm	60,27 ± 0,42	62,93 ± 0,23	68,63 ± 0,19
5 - 20 µm	38,29 ± 0,18	35,63 ± 0,18	30,27 ± 0,12
> 20 µm	1,44 ± 0,00	1,44 ± 0,00	1,10 ± 0,00

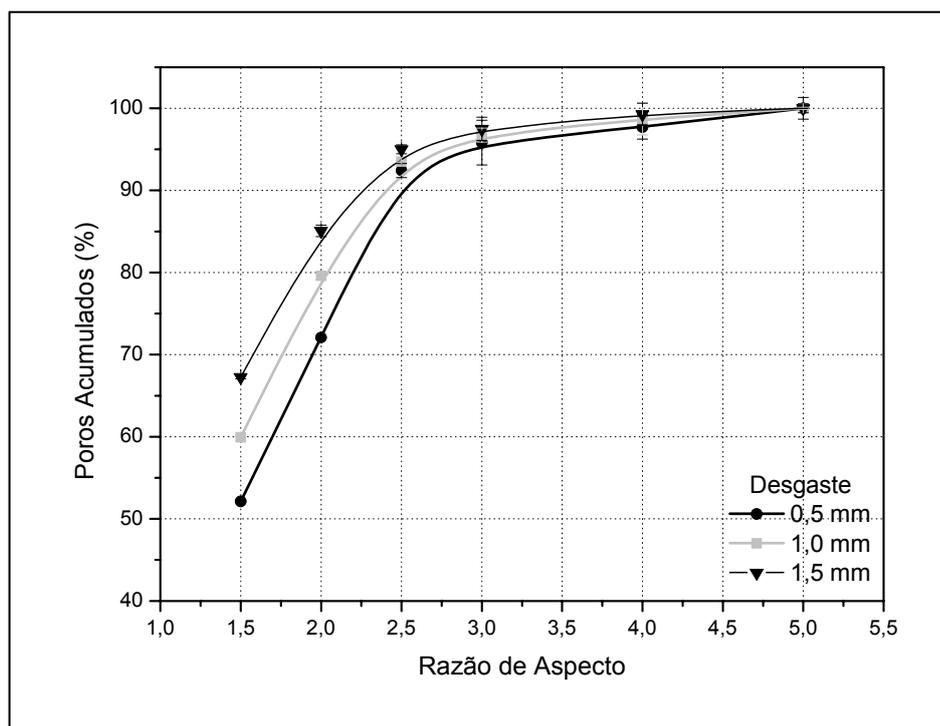


Figura 3.18 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais após desgaste progressivo.

Tabela 3.9 Razão de aspecto dos poros superficiais.

Razão de aspecto	% de Poros		
	Desgaste=0,5 mm	Desgaste=1,0 mm	Desgaste=1,5 mm
<b>1,0 – 1,5</b>	52,10 ± 0,10	59,91 ± 0,37	67,27 ± 0,22
<b>1,5 – 2,5</b>	19,98 ± 0,46	19,70 ± 0,25	17,80 ± 0,61
<b>2,5 – 5,0</b>	27,92 ± 1,22	20,39 ± 1,40	14,93 ± 1,34

Para confirmar os resultados observados os corpos de prova polidos foram submetidos ao ensaio de manchamento utilizando o agente manchante “terra vermelha”, conforme os procedimentos descritos no item 3.2.2. Após todos os processos de limpeza (classe 1) as superfícies resultantes foram analisadas quanto à diferença de coloração  $\Delta E^*$  apresentada entre as regiões onde o agente manchante havia sido aplicado e regiões que não receberam a aplicação do agente manchante. Conseqüentemente, os maiores valores de  $\Delta E^*$  observados foram atribuídos à maior dificuldade de remoção da mancha

(maior intensidade da mancha resultante). De acordo com a Figura 3.19 ocorre uma diminuição da intensidade da mancha (diminuição do valor de  $\Delta E^*$  do agente manchante “terra vermelha”) conforme aumenta a espessura da camada removida no polimento, pois neste caso, há uma redução significativa do percentual de poros com diâmetro crítico ao manchamento (5-20  $\mu\text{m}$ ).

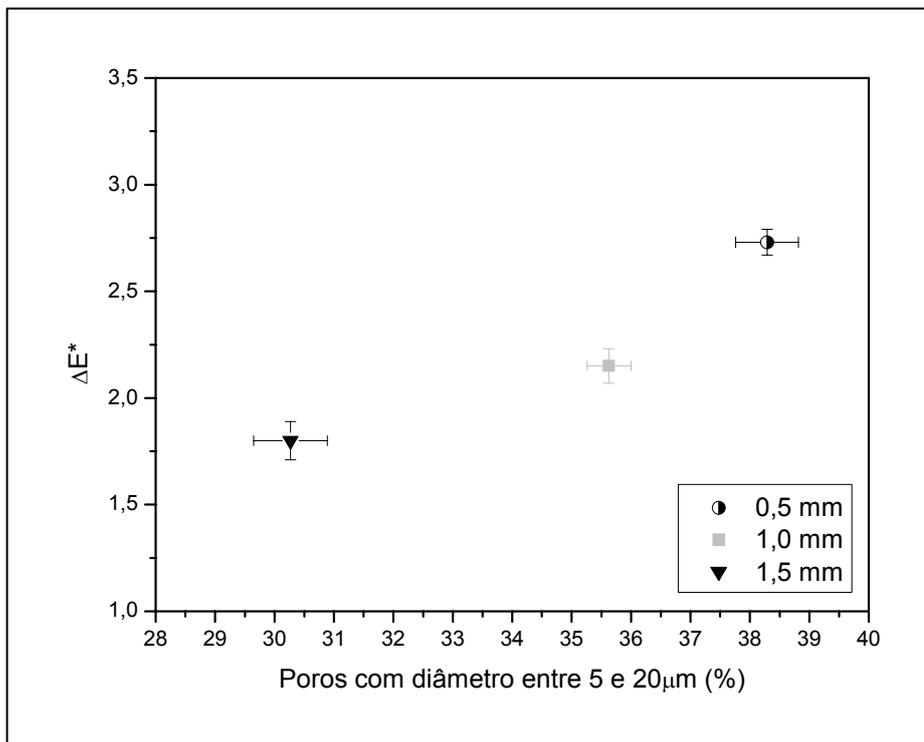


Figura 3.19 Variação da tonalidade de acordo com o percentual de poros com diâmetro crítico ao manchamento, gerados em cada condição de desgaste progressivo.

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho indicaram que a espessura da camada removida pelo polimento pode alterar a intensidade com que as manchas são visualizadas na superfície. Para o produto analisado, a remoção de 1,5 mm da camada superficial pelo polimento contribui mais para redução da intensidade das manchas do que a remoção de 0,5 mm. As variações de intensidade das manchas por sua vez se justificam pelas distintas distribuições de diâmetros dos poros e de razão de aspecto apresentadas pelas diferentes superfícies geradas após cada etapa do desgaste realizado.

Neste caso, onde a área de poros permanece praticamente inalterável com o avanço do desgaste superficial, tal situação pode ser um indicativo da existência de uma espécie de orientação dos poros causada possivelmente por gradientes de deformação dos grânulos atomizados gerados na prensagem do pó. Por sua vez, a deformação dos grânulos depende diretamente do tamanho e da umidade apresentada pelos mesmos.

### **3.3.4 Caracterização da porosidade na seção transversal**

Conforme descrito no item 3.2.4, foi realizada a caracterização da porosidade do produto na seção transversal com o objetivo de verificar a presença de gradientes e ainda identificar uma possível orientação dos poros. De acordo com o esquema de amostragem e coleta das imagens no MEV (Figura 3.3), obteve-se uma espécie de “mapeamento” da porosidade do porcelanato ao longo de sua seção transversal, partindo de regiões ligeiramente abaixo da superfície original (sem polimento) até regiões com aproximadamente 2,0 mm de profundidade. A Figura 3.20 contém algumas micrografias da seção transversal, que sofreram tratamento, e posteriormente foram analisadas pelo *software* Image-Pro 4.5 plus. As micrografias da Figura 3.20 aparecem no texto da forma como foram capturadas no MEV, ou seja: (a) e (b) correspondem à região mais próxima à superfície do produto sem polimento; (c) e (d) encontram-se abaixo de (a) e (b); (e) e (f) localizam-se em regiões próximas à superfície das peças polidas; e (g) e (h) representam a região analisada mais próxima ao centro da peça (logo abaixo de (e) e (f)).

Nas Tabelas 3.10, 3.11 e 3.12 e nas Figuras 3.21 e 3.22 são encontrados os resultados da análise das imagens. Os valores de cada região analisada são produtos de uma média aritmética obtida pelo resultado da análise de 8 imagens de cada região.

Analisando a Tabela 3.11 e a Figura 3.21, nota-se que, em geral existe um aumento do tamanho dos poros na seção transversal conforme se afasta da superfície original (sem polimento). Este aumento é acompanhado pelo incremento da área ocupada pelos poros na direção do centro das peças

(Tabela 3.10). Com o avanço da superfície para o interior do corpo cerâmico a área ocupada pelos poros pode aumentar em até 50%, o que indica a existência de uma espécie de “gradiente de porosidade” ao longo da seção transversal.

Outro fato importante é que a área de poros em regiões logo abaixo da superfície polida (transversal da peça polida) é aproximadamente 40% menor do que a área de poros da superfície, conforme apresenta a Tabela 3.10. Existe ainda um aumento da tendência ao formato esférico quando se distancia da superfície de uso, havendo maior concentração de poros alongados em regiões próximas à superfície (Tabela 3.12 e Figura 3.22).

A discrepância entre os valores da área dos poros superficiais e transversais, e as variações morfológicas observadas, podem estar relacionadas à orientação dos poros durante a etapa de compactação [11,26]. Neste caso, a prensagem do pó atomizado faz com que os poros superficiais sofram maior deformação e, tão logo, maior distorção de formato (achatamento) por estarem mais próximos das áreas de sollicitação mecânica, causando um efeito amortecedor da pressão de compactação, que não consegue atingir com tanta eficácia o centro da peça onde os poros são mantidos mais próximos do formato e tamanho que possuíam durante o preenchimento do molde. Isso explica o motivo pelo qual os poros mais distantes da superfície do produto apresentaram maior tendência à esfericidade, tanto na análise superficial (item 3.3.3.2) quanto na análise transversal. A orientação dos poros também justifica a variação dos seus tamanhos ao longo da peça, pois de acordo com os resultados, os poros mais orientados (próximos à superfície) apresentam diâmetros maiores quando observados pela superfície (item 3.3.3.2) e menores quando observados pela seção transversal (Figura 3.21 e Tabela 3.11).

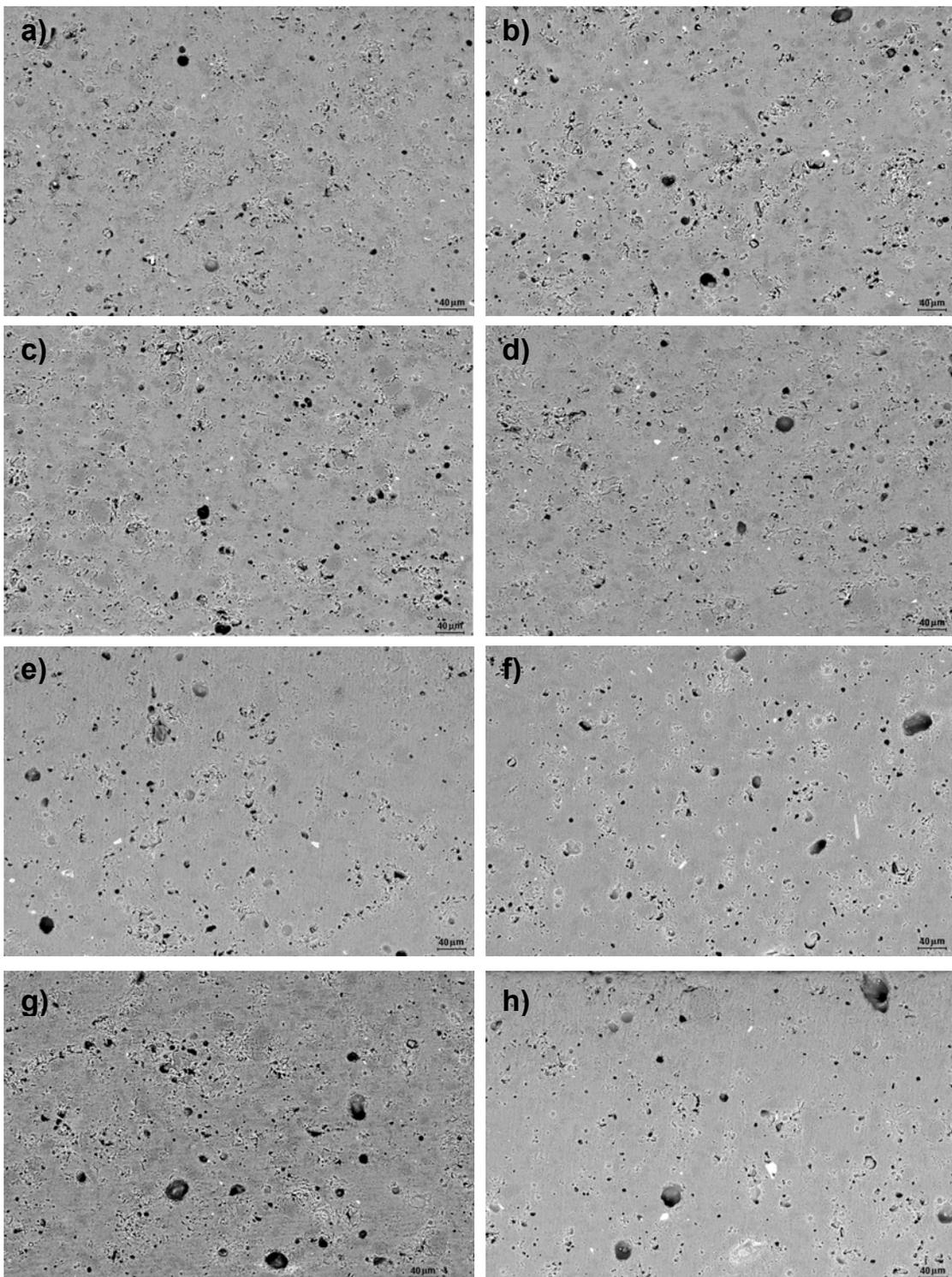


Figura 3.20 Micrografias obtidas no MEV da seção transversal do produto. (a), (b), (c) e (d) representam uma região próxima à superfície original da peça sem polimento; (e), (f), (g) e (h) correspondem a uma região mais interna do produto (ligeiramente abaixo da superfície polida).

Tabela 3.10 Área correspondente aos poros da seção transversal e da superfície.

Área de cobertura dos poros / área total da imagem (%)				
Seção Transversal				Superfície
Não Polido Superior	Não Polido Inferior	Polido Superior	Polido Inferior	Polido
2,86 ± 0,31	2,90 ± 0,29	4,07 ± 0,22	4,26 ± 0,33	5,71 ± 0,37 *

\* Valor baseado nos resultados da Tabela 3.4.

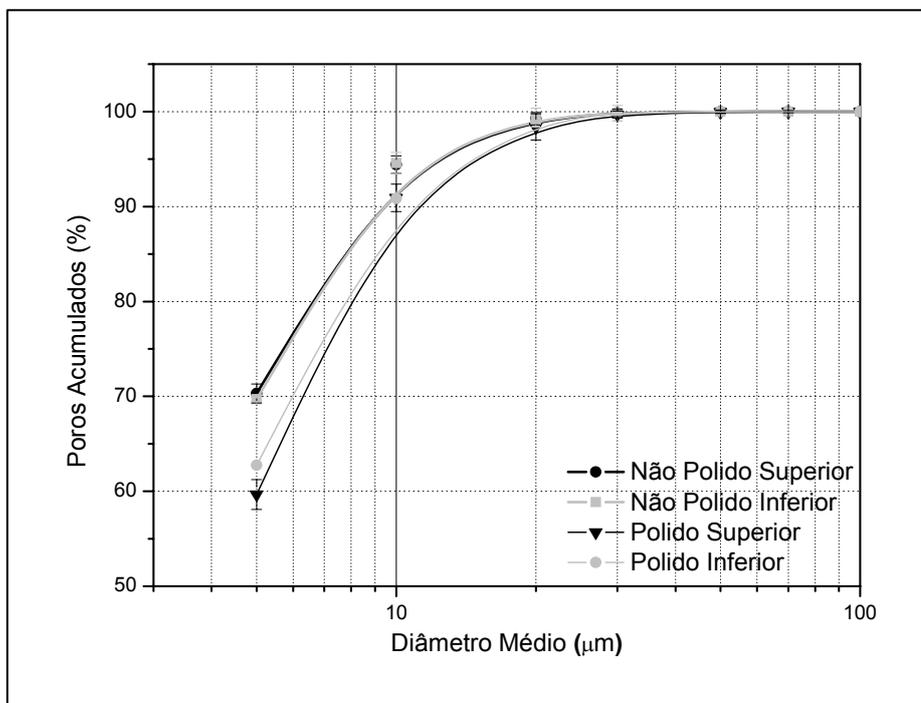


Figura 3.21 Distribuição de diâmetros dos poros da seção transversal.

Tabela 3.11 Diâmetro médio dos poros da seção transversal.

Diâmetro dos Poros	% de Poros			
	Não Polido Superior	Não Polido Inferior	Polido Superior	Polido Inferior
< 5 µm	70,31 ± 0,70	69,71 ± 0,24	59,66 ± 0,93	62,73 ± 0,55
5 - 20 µm	28,93 ± 0,64	29,66 ± 0,75	38,74 ± 0,80	36,16 ± 0,63
> 20 µm	0,76 ± 0,21	0,63 ± 0,33	1,60 ± 0,20	1,11 ± 0,19

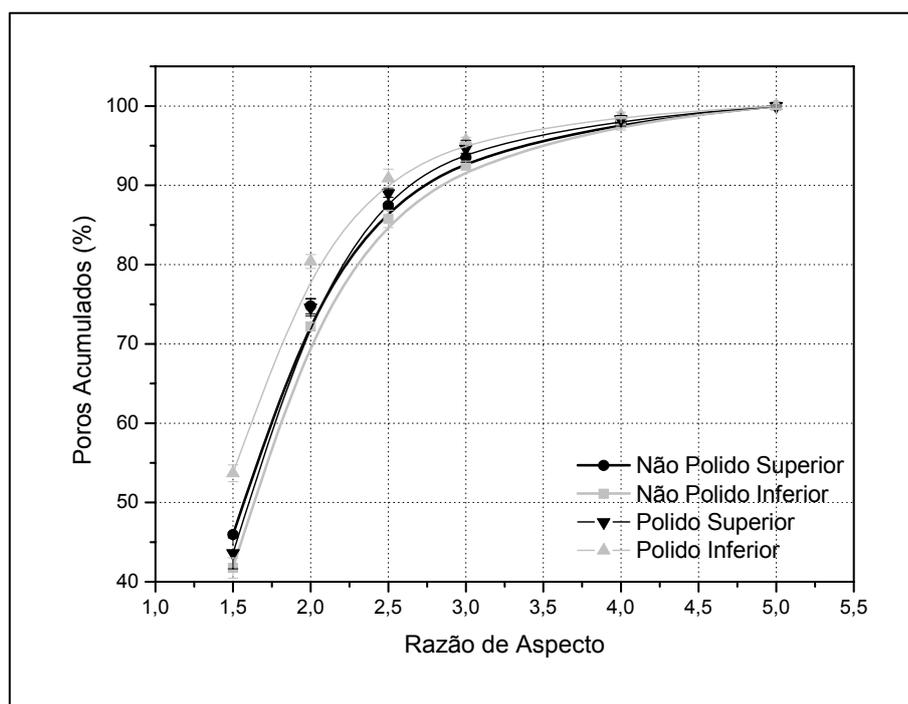


Figura 3.22 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros da seção transversal.

Tabela 3.12 Razão de aspecto dos poros da seção transversal.

Razão de aspecto	% de Poros			
	Não Polido Superior	Não Polido Inferior	Polido Superior	Polido Inferior
1,0 – 1,5	45,94 ± 0,29	41,75 ± 0,29	43,61 ± 0,50	53,68 ± 0,67
1,5 – 2,5	28,83 ± 0,30	30,43 ± 0,68	30,99 ± 0,58	26,72 ± 0,91
2,5 – 5,0	25,21 ± 0,56	27,82 ± 0,83	25,40 ± 1,03	19,60 ± 0,43

### 3.3.5 Determinação do perfil dos poros por medidas de rugosidade superficial

Conforme discutido no item 3.3.4, a caracterização da microestrutura porosa das seções de topo e transversal apontou para uma possível orientação dos poros causada durante a etapa de prensagem. Como a hipótese levantada

foi baseada somente nos resultados de análise de imagens, surgiu a necessidade de avaliá-los através de outra técnica complementar.

A técnica de perfilometria de contato mecânico foi escolhida para medir a rugosidade superficial e avaliar indiretamente o perfil dos poros do porcelanato, tendo em vista sua magnitude. O equipamento denominado perfilômetro de contato utiliza um apalpador de ponta cônica fina de dimensão de 2  $\mu\text{m}$ , posicionado sobre a amostra e um motor elétrico que provoca o deslocamento horizontal deste apalpador sobre a superfície da amostra. Os movimentos verticais do apalpador são convertidos em sinais elétricos e utilizados posteriormente para a quantificação da rugosidade [46].

Para o estudo, os corpos de prova que anteriormente haviam sofrido desgaste superficial (item 3.3.3.2), foram submetidos ao ensaio. Os corpos de prova com dimensões de 1,5 x 1,5 cm foram então posicionados sobre a mesa do equipamento, sendo selecionados comprimentos de amostragem de 10 mm com velocidade de deslocamento do apalpador de 1 mm/s. Foram coletadas cinco medidas por corpo de prova. Além da obtenção dos perfis de rugosidade, foi determinado adicionalmente o parâmetro indicador de rugosidade Ra. A rugosidade média (Ra) é o parâmetro mais utilizado como indicador da rugosidade de uma superfície, podendo ser calculada através da média aritmética dos valores absolutos das alturas dos pontos que compõem o perfil, em relação à linha média (LM), conforme ilustra a Figura 3.23 (a). A linha média é uma linha de referência que divide o perfil de rugosidade, de forma que a soma das áreas superiores seja igual à soma das áreas inferiores. O aumento da rugosidade média superficial é acompanhado pelo incremento dos valores de Ra.

Na análise de um revestimento cerâmico esmaltado, tanto os picos quanto os vales contribuem para o cálculo de Ra (Figura 3.23 (a)). Porém, considerando que as amostras em estudo são polidas, somente os vales determinam o seu valor (Figura 3.23 (b)). Neste trabalho os vales foram associados aos poros da superfície polida. Dessa forma, o diâmetro de cada poro foi relacionado à distância percorrida horizontalmente pela ponta do apalpador durante a ocorrência de um movimento vertical (quando a ponta do

apalpador percorre a superfície interna do poro). Tendo em vista as particularidades encontradas na determinação de Ra em revestimentos polidos, os valores encontrados foram associados à profundidade média dos poros.

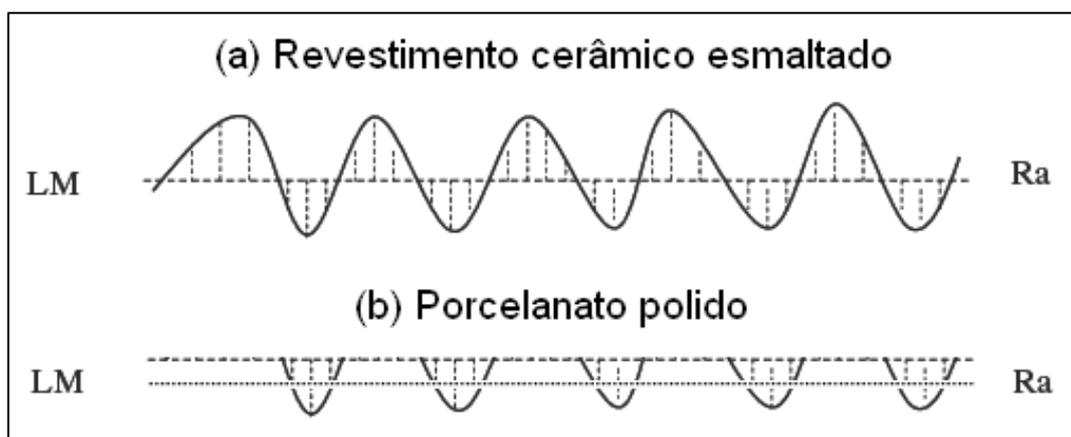


Figura 3.23 Parâmetro de rugosidade média superficial (Ra) utilizado no estudo. (a) revestimento cerâmico esmaltado; (b) porcelanato polido.

A Figura 3.24 mostra os perfis de rugosidade das amostras e os valores de Ra obtidos em cada caso. Com base nos resultados apresentados na Figura 3.24 foram determinadas as distribuições de diâmetros dos poros superficiais em cada situação de desgaste avaliada, conforme pode ser visto na Figura 3.25.

Os resultados apresentados revelam que o aumento da espessura da camada removida pelo polimento (desgaste progressivo) é acompanhado pelo aumento de Ra e pela diminuição do diâmetro médio dos poros. Isso significa que quanto mais próximo da superfície original da peça (sem polimento) menor é a profundidade média dos poros (menor Ra) e maior são os seus diâmetros, ou seja, existe uma maior orientação. Conforme se dirige para o centro da peça a profundidade média e o diâmetro dos poros diminui, uma vez que a orientação dos poros é menor.

Tais resultados estão de acordo com aqueles apresentados nos itens 3.3.3.2 e 3.3.3.3, e indicam que as técnicas de análise de imagens e

perfilometria de contato mecânico podem ser utilizadas em conjunto para a caracterização da porosidade de revestimentos cerâmicos polidos.

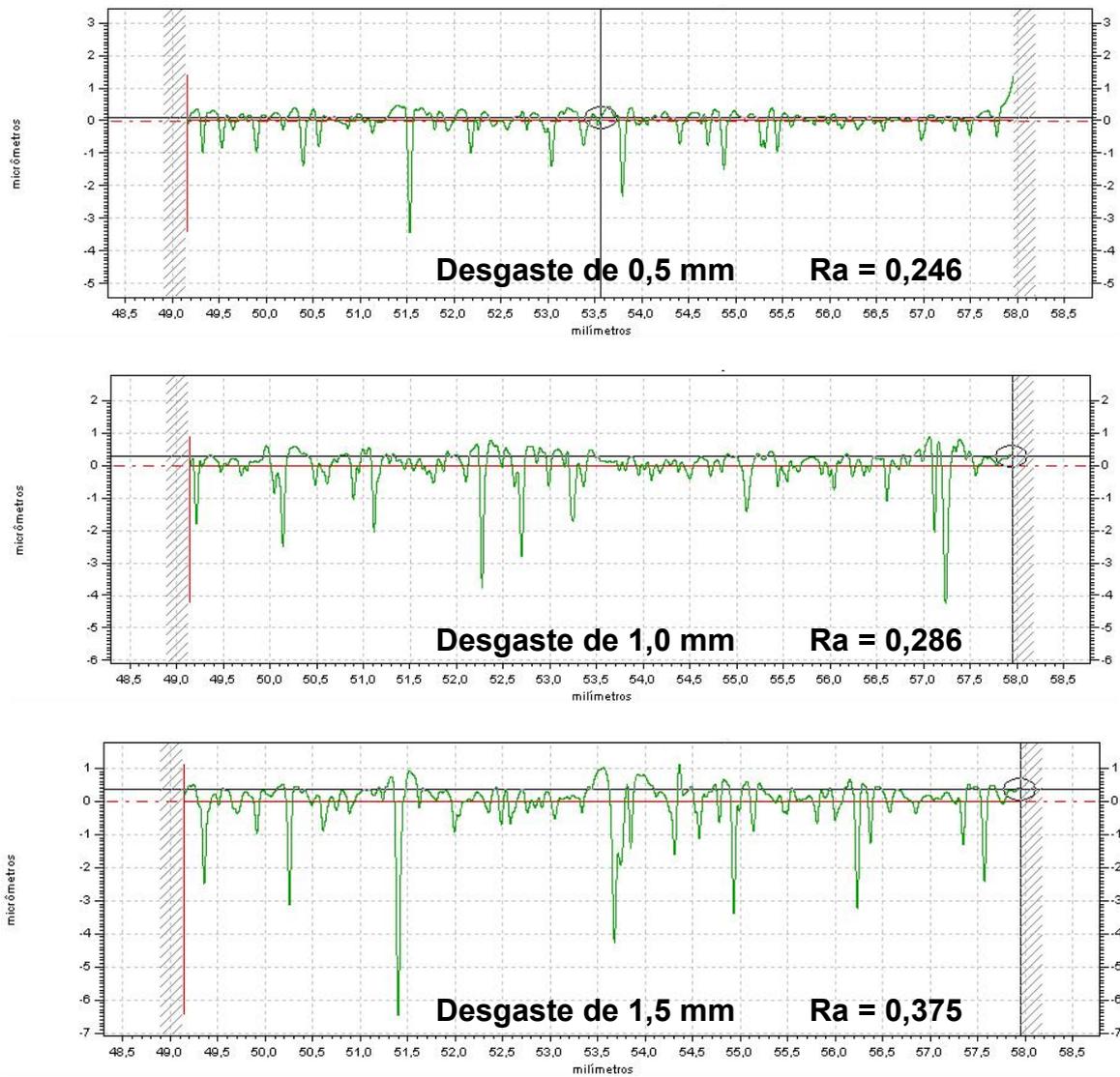


Figura 3.24 Perfis de rugosidade superficial das amostras de porcelanato polido.

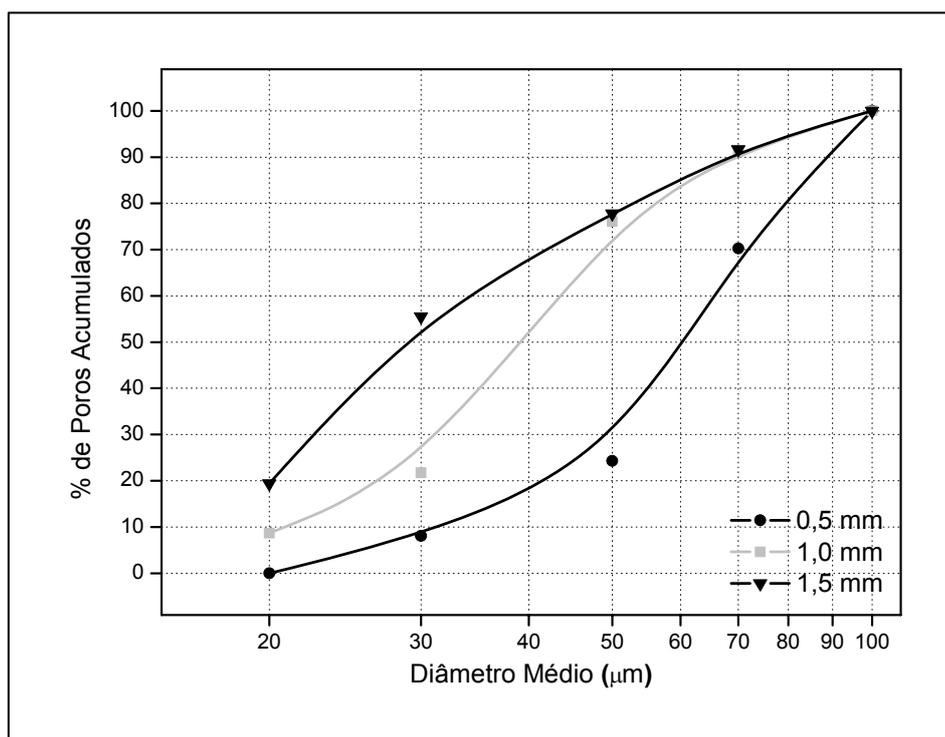


Figura 3.25 Distribuição de diâmetros dos poros determinados por perfilometria de contato mecânico.

### 3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Primeiramente, pode-se dizer que a metodologia adotada para a seleção e análise de imagens foi bastante satisfatória. Embora o tratamento prévio das imagens digitais do MEV não seja muito prático devido à etapa de “pintura” dos poros (que é relativamente demorada), as fontes de erros e os desvios obtidos são muito pequenos, justificando assim a escolha do método. Vale destacar que na literatura relacionada ao tema não são encontradas informações detalhadas sobre os métodos de análise de imagens, frequentemente utilizados por vários autores. Dessa forma, o presente trabalho contribui com a literatura apresentando uma metodologia confiável para a avaliação da porosidade através da análise de imagens obtidas no MEV, dentre outros.

Com base na caracterização da porosidade do porcelanato, foram obtidas as seguintes conclusões:

- ✓ Os resultados da caracterização da porosidade superficial das amostras STD e A2 sugerem que o manchamento é fortemente

dependente do diâmetro dos poros abertos do produto polido e que para minimizar esse fenômeno deve-se buscar a eliminação de poros com diâmetros entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ . Os resultados revelaram ainda que a área total dos poros (área da superfície ocupada pelos poros, que é proporcional ao tamanho e número) e os aspectos morfológicos avaliados, nas condições apresentadas, não influenciam significativamente a tendência ao manchamento. Assim sendo absorções de água inferiores a 0,1%, como consta da norma brasileira (NBR 15463) [21], por si só, não asseguram baixa tendência ao manchamento.

- ✓ A espessura da camada removida no polimento pode afetar a intensidade das manchas observadas na superfície do produto, uma vez que a distribuição de tamanho dos poros e a morfologia são alteradas conforme se avança da superfície para o interior da peça. A melhor condição encontrada foi aquela que apresentou o menor percentual de poros com diâmetro entre 5 e 20  $\mu\text{m}$  e maior caráter esférico dos poros, ou seja, com remoção de 1,5 mm da camada superficial pelo polimento. Assim, alguns ajustes podem ser feitos nas máquinas polidoras utilizadas pelas indústrias, de maneira que a espessura da camada removida pelo polimento seja aproximadamente 1,5 mm, contribuindo para o incremento da resistência ao manchamento.
- ✓ O uso do espectrofotômetro para a avaliação da intensidade das manchas e do grau de limpabilidade do produto foi considerado bastante promissor, pois padroniza a avaliação da superfície após os ensaios de manchamento e elimina os possíveis desvios causados por uma análise visual (indicada pela norma NBR 13818 – Anexo G [45]).
- ✓ Quanto à caracterização da porosidade na seção transversal das peças, os resultados obtidos fundamentam as seguintes premissas:
  - Os poros mais próximos à superfície do produto sofrem orientação (achatamento), provavelmente causado pela etapa de prensagem.

Neste caso, quanto menor a espessura da camada removida pelo polimento, maior será a intensidade das manchas visualizadas, uma vez que o percentual de poros com diâmetro crítico ao manchamento nesta região das peças é maior.

- Existe uma gradiente de porosidade ao longo da espessura do material, o que comprova a orientação dos poros causada pela etapa de prensagem. Quando observadas pela seção transversal (MEV), as regiões mais próximas ao centro das peças possuem maior área ocupada pelos poros do que as regiões mais próximas à superfície original do produto (sem polimento), o que se justifica pela diminuição da orientação dos poros quanto mais distante da superfície. Estes resultados foram confirmados pelo emprego da técnica de perfilometria de contato mecânico, que por sua vez se mostrou bastante útil na complementação da caracterização dos poros superficiais.

Em vista dos resultados e conclusões apresentadas, os esforços no sentido da melhoria da qualidade dos produtos estudados, no que se refere à tendência ao manchamento, devem ter como objetivo a eliminação dos poros com diâmetros nas faixas identificadas como principais responsáveis por esse fenômeno. Tal objetivo pode ser buscado através de alterações da massa e ajustes no processo. Contudo, os capítulos a seguir concentram-se no estudo da influência das variáveis relacionadas ao tamanho de grânulos e ao tamanho de partículas sobre a evolução da estrutura porosa e o manchamento.



## **CAPÍTULO 4 EFEITO DA GRANULOMETRIA DO PÓ ATOMIZADO SOBRE A MICROESTRUTURA POROSA DE PORCELANATO**

A baixa porosidade do porcelanato é resultado do controle rigoroso das condições de processamento do material (moagem das matérias-primas, compactação e sinterização) e das características das matérias-primas utilizadas em sua formulação (formação de fases líquidas). Os poros fechados, remanescentes do processo produtivo, são revelados à superfície após a etapa de polimento, sendo os principais responsáveis pelo manchamento do produto, conforme visto no capítulo 3. A microestrutura porosa do material sinterizado, por sua vez, depende das características apresentadas pela microestrutura porosa do compacto verde (poros intergranulares e intragranulares) e de como o processo de densificação evolui com a sinterização. No que diz respeito ao compacto verde, as variáveis que podem interferir efetivamente sobre as características da microestrutura porosa são: distribuição do tamanho de partículas (poros intragranulares), distribuição granulométrica (poros intergranulares), morfologia dos grânulos, umidade e pressão de prensagem [42, 47, 48, 49, 50].

Este capítulo apresenta um estudo que relacionou a porosidade do compacto verde com a porosidade fechada do produto final e a resistência ao manchamento. Para isso, foram provocadas alterações na microestrutura do compacto verde através da pré-seleção dos grânulos de uma massa atomizada conhecida, originando distintas composições com tamanhos de grânulos variados. Tais alterações foram realizadas fixando-se as demais variáveis do processo de forma que somente fosse avaliado o efeito causado pela distribuição do tamanho dos grânulos sobre a microestrutura porosa final.

## 4.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Nesta etapa do trabalho buscou-se alcançar os seguintes objetivos particulares:

- ✓ Avaliar a relação existente entre a porosidade do compacto verde e a microestrutura porosa do produto acabado;
- ✓ Conhecer o efeito que a granulometria do pó atomizado exerce sobre a formação dos poros, antes e depois da sinterização do material;
- ✓ Identificar quais as melhores condições granulométricas que uma massa atomizada deve ter para que a ocorrência de poros críticos ao manchamento seja reduzida;
- ✓ Verificar se os grânulos “ocos” exercem influência negativa sobre a resistência ao manchamento.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do estudo envolvendo grânulos atomizados, foi escolhida uma massa industrial utilizada na produção de um produto que apresentasse baixa resistência ao manchamento, pois neste caso, existiria margem para eventuais melhorias. Tendo em vista os resultados apresentados no capítulo 3, que confirmaram a maior susceptibilidade da amostra A2 ao manchamento, foi utilizado neste trabalho o pó atomizado empregado na fabricação de A2.

### 4.2.1 Pré-seleção e características dos grânulos atomizados

Inicialmente, uma parte do pó atomizado da massa A2 foi separada por peneiramento em três frações granulométricas:  $< 150\mu\text{m}$  (FINOS),  $150\text{-}300\mu\text{m}$  (MÉDIOS) e  $> 300\mu\text{m}$  (GROSSOS). Os grânulos que compunham estas frações foram avaliados em relação à morfologia, por microscopia ótica digital (Olimpus MIC-D). Em seguida, foram preparadas quatro composições granulométricas com o pó atomizado (C1, C2, C3 e C4) contendo em cada uma

delas, diferentes percentuais de grânulos pré-selecionados, conforme mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Composições granulométricas avaliadas.

Composições	Pó atomizado (% em massa)		
	< 150 $\mu\text{m}$ (FINOS)	150 - 300 $\mu\text{m}$ (MÉDIOS)	> 300 $\mu\text{m}$ (GROSSOS)
<b>C1</b>	15,0	70,0	15,0
<b>C2</b>	30,0	40,0	30,0
<b>C3</b>	15,0	30,0	55,0
<b>C4</b>	55,0	30,0	15,0
<b>A2</b>	10,0	41,0	49,0

Para efeito de comparação a amostra padrão A2 também foi avaliada. Adicionalmente, foi verificada a possibilidade de haverem heterogeneidades na composição química dos grânulos atomizados de tamanhos distintos, o que poderia afetar os resultados do trabalho, uma vez que a presença de micro-regiões de composições distintas pode provocar gradientes de fusibilidade e densificação durante a sinterização do material, alterando assim as características dos poros gerados. Dessa forma, as frações granulométricas FINOS e GROSSOS foram submetidas à análise química por fluorescência de raios X (Philips MagiX Spectrometer).

#### 4.2.2 Caracterização da microestrutura verde

Para cada composição granulométrica avaliada foram preparados vários corpos de prova de dimensões 6,0 x 2,0 cm, utilizando as seguintes condições: prensagem do pó atomizado industrial (em prensa manual de laboratório) com 6,0% de umidade e pressão de 4,8 ton (400 kgf/cm<sup>2</sup>). Os corpos de prova verdes foram secos em estufa elétrica à 110°C até peso constante, sendo em seguida avaliados quanto à densidade aparente (imersão em mercúrio líquido)

e caracterizados em relação a porosidade através da técnica de porosimetria de mercúrio (Micromeritics AutoPore III).

A técnica de porosimetria de mercúrio foi utilizada com a finalidade de fornecer informações sobre a distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio nos poros do compacto verde, e ainda, o volume de poros intergranulares das amostras. Como o mercúrio líquido apresenta elevada tensão superficial e não penetra com tanta facilidade nos poros cujo diâmetro é reduzido, isso faz com que seja necessário aumentar a pressão aplicada sobre o sistema, para que ocorra a penetração do mercúrio nos poros menores. Sendo assim, pode-se relacionar o aumento da pressão aplicada com a diminuição do diâmetro dos poros preenchidos por mercúrio. Entretanto, o diâmetro de intrusão do mercúrio não necessariamente apresenta relação direta com o diâmetro médio do poro. Já o volume de mercúrio que penetra em uma amostra pode ser relacionado com o volume de poros permeáveis presentes na mesma.

#### **4.2.3 Caracterização da microestrutura após a sinterização**

A escolha da temperatura de sinterização dos corpos de prova das composições C1, C2, C3 e C4, foi feita com base na curva de gresificação da massa A2 (Figura 4.1), determinada previamente. Nota-se que a máxima densificação de A2 ocorre na temperatura de 1210°C, sendo esta a temperatura selecionada para a sinterização das demais composições.

Os corpos de prova secos foram sinterizados em forno elétrico de laboratório utilizando um ciclo térmico de aproximadamente 55 minutos e patamar de 8 minutos na temperatura de 1210°C. Após a sinterização foram determinados os valores de absorção de água ( $AA$ ), porosidade aparente ( $\varepsilon_A$ ), porosidade total ( $\varepsilon$ ) e porosidade fechada ( $\varepsilon_F$ ), conforme descrito no item 3.2.6.

Na seqüência, os corpos de prova sinterizados foram lixados e polidos em laboratório, de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3.1, de modo que fosse removida uma camada superficial de espessura fixa (1,0 mm),

simulando o polimento industrial. As características da microestrutura porosa após o polimento foram conhecidas através das micrografias obtidas pelo uso do MEV. O método de captura das micrografias e a análise das imagens digitais ocorreram conforme detalhado nos itens 3.2.4 e 3.2.5. Com base na análise das imagens, realizada pelo *software* Image-Pro 4.5 plus, foi possível determinar: o percentual correspondente a área ocupada pelos poros em relação à área total das imagens analisadas, a distribuição de seus diâmetros, e ainda, os aspectos relacionados à morfologia (razão de aspecto).

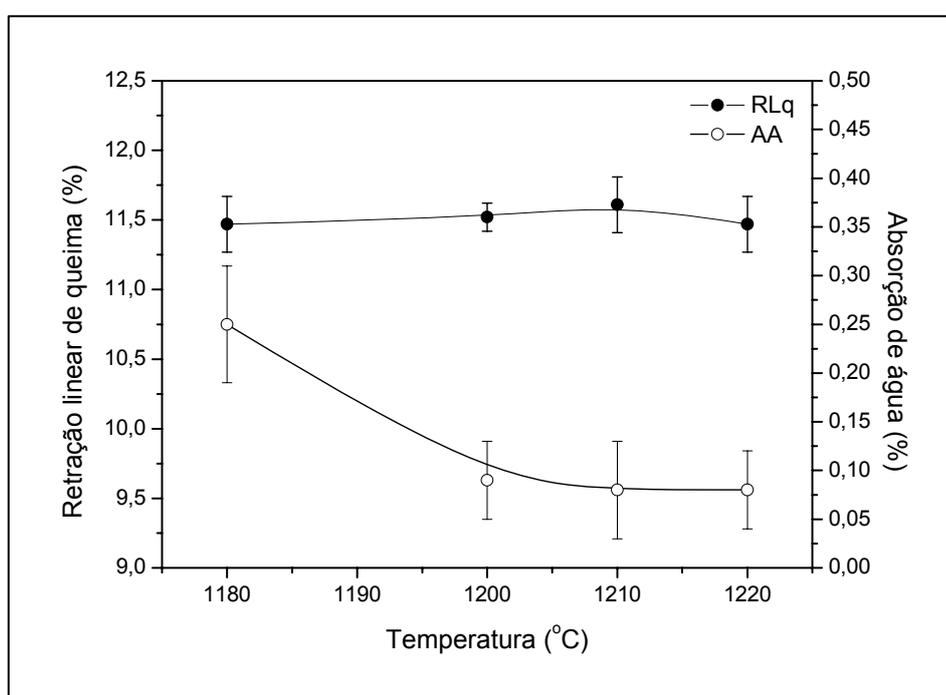


Figura 4.1 Curva de gresificação da massa atomizada A2.

Paralelamente, os corpos de prova polidos foram submetidos ao ensaio de resistência ao manchamento (item 3.2.2). Os agentes manchantes utilizados foram: verde cromo (recomendado pela norma) e terra (simulação de condições encontradas no dia-a-dia). A intensidade das manchas foi avaliada pela diferença de coloração  $\Delta E^*$  existente entre a superfície antes do manchamento e após os processos de limpeza, na região correspondente à aplicação do agente manchante (item 3.2.2).

Com base nos resultados dos experimentos foi possível avaliar a real influência da distribuição granulométrica do pó atomizado sobre a microestrutura porosa após a sinterização, e conseqüentemente, sobre o manchamento.

## **4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.3.1 Resultados prévios**

A caracterização da porosidade final das amostras comerciais polidas STD e A2, realizada no capítulo anterior, revelou diferentes perfis de porosidade na superfície de uso. De posse desta informação, surgiu a necessidade de avaliar as microestruturas destas amostras antes da sinterização, visando identificar se as diferenças de porosidade observadas no produto acabado já estariam presentes no compacto verde. Caso as amostras, antes da sinterização, apresentassem perfis de porosidade parecidos, provavelmente as diferenças observadas teriam sido provocadas durante a sinterização, e dessa forma, o estudo das variáveis relacionadas à formação do compacto verde não se justificaria. Foram analisadas peças verdes de STD e A2, fornecidas pela empresa parceira do trabalho.

#### **4.3.1.1 Caracterização da porosidade do compacto verde**

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de densidade aparente das amostras STD e A2, obtidos pelo método de imersão em mercúrio. Para ser alcançada uma maior precisão na análise, vários corpos de prova foram retirados em regiões localizadas no centro e no canto das amostras. Existem algumas fontes de erros particulares de ensaios com corpos de prova verdes, como por exemplo, a “desintegração” ou o “esfarelamento” causado durante o manuseio dos mesmos, devido à baixa resistência mecânica apresentada pelo material conformado. Para evitar a ocorrência destes erros foi realizada a

calcinação de alguns corpos de prova na temperatura de 700°C, permitindo assim, obter um aumento de resistência mecânica.

Tabela 4.2 Valores de densidade aparente ( $\rho_c$ ) dos corpos de prova verdes e calcinados de STD e A2.

Corpo de prova	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )	
	STD	A2
Compacto Verde (Cantos)	1,83 ± 0,00	1,84 ± 0,01
Compacto Verde (Centro)	1,83 ± 0,00	1,84 ± 0,01
Calcinado	1,75 ± 0,01	1,79 ± 0,00

Nota-se que a amostra A2 apresenta densidade aparente ligeiramente maior do que a amostra STD. Pode-se dizer que a densidade aparente está distribuída de maneira homogênea nos cantos e no centro das peças. Os valores de densidade aparente apresentados pelos corpos de prova calcinados são menores do que os corpos de prova verdes, pois na temperatura de 700°C toda água estrutural deve ter sido eliminada, resultando numa redução de massa e conseqüentemente nos valores de densidade aparente.

Na Tabela 4.3 estão presentes os valores de densidade absoluta ( $\rho_R$ ) das amostras STD e A2 (antes da sinterização), determinados pela técnica de picnometria de gás hélio.

Tabela 4.3 Valores de densidade absoluta das amostras STD e A2 (antes da sinterização).

$\rho_R$ (g/cm <sup>3</sup> )	
STD	A2
2,716 ± 0,001	2,888 ± 0,002

Observa-se que o porcelanato A2 possui maior densidade absoluta do que o porcelanato STD, o que indica que para um mesmo volume de pó analisado (desconsiderando os poros presentes entre as partículas e grânulos

que compõem as amostras), a massa específica em gramas do porcelanato A2 é maior. Esta diferença pode ser atribuída às distintas formulações dos produtos, tanto sobre o aspecto da natureza das matérias-primas empregadas, quanto dos percentuais utilizados em cada caso.

Com base na equação 3.7, foram calculados os graus de densificação dos compactos verdes ( $\phi_v$ ). Conforme pode ser visto na Tabela 4.4, existem diferenças apreciáveis entre as amostras: A2 possui maior volume de poros que STD, uma vez que os seus valores de  $\phi_v$  são menores.

Tabela 4.4 Grau de densificação das amostras STD e A2 (antes da sinterização).

Corpo de prova	$\phi_v$	
	STD	A2
Compacto Verde (Canto)	0,68	0,64
Compacto Verde (Centro)	0,68	0,64

Adicionalmente, a distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio nos poros das amostras foi determinada pela técnica de porosimetria de mercúrio (item 4.2.2). Analisando o gráfico da Figura 4.2 pôde-se constatar que existem diferenças mensuráveis entre as amostras STD e A2. A amostra A2 apresentou os maiores volumes de mercúrio intrudido, que por sua vez estão associados ao maior volume de poros desta amostra. Além disso, nota-se que a distribuição de diâmetros de intrusão de mercúrio da amostra STD é mais larga, sendo observados diâmetros de até 0,5  $\mu\text{m}$ , enquanto que os maiores diâmetros de A2 não passam de 0,4  $\mu\text{m}$  (canto inferior direito da Figura 4.2). Estes resultados são importantes, pois revelam que o mesmo perfil de porosidade observado para os poros dos produtos acabados STD e A2 (item 3.3.3), também ocorre no compacto verde das amostras. Vale destacar que a técnica de porosimetria de mercúrio é limitada em relação aos intervalos de diâmetros de intrusão detectáveis. Em geral, se obtém uma maior precisão para diâmetros compreendidos entre 0,1 e 5  $\mu\text{m}$ .

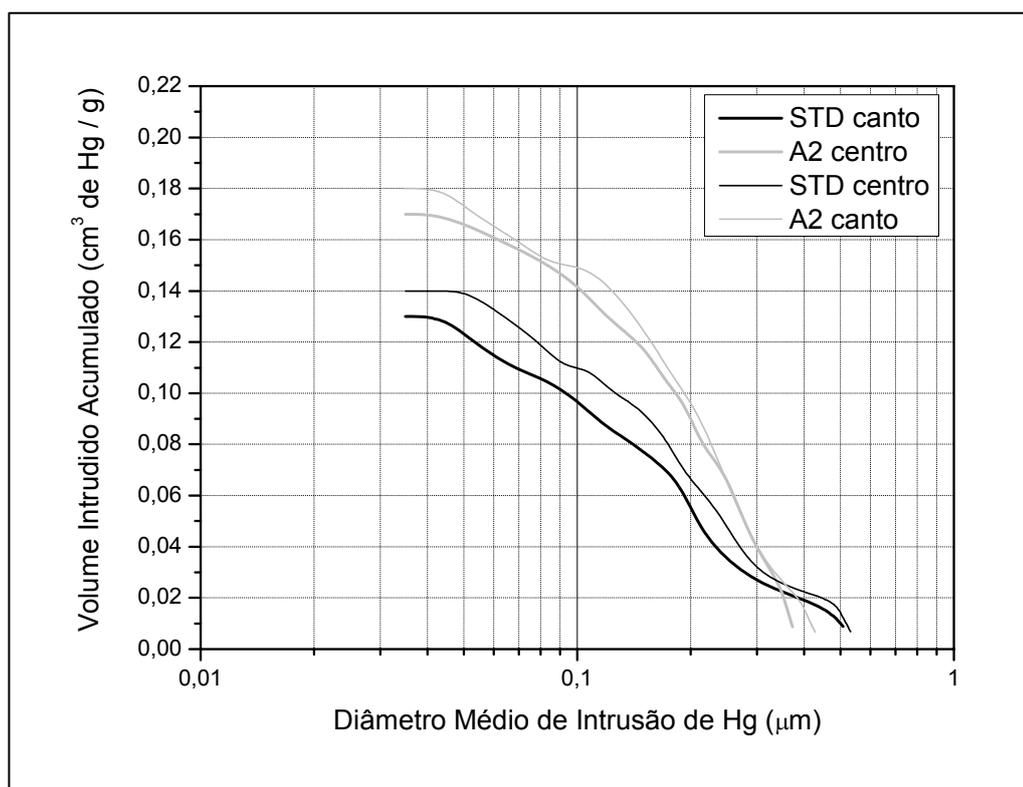


Figura 4.2 Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de STD e A2 (canto e centro).

Os resultados apresentados até o momento comprovam que algumas diferenças existentes entre STD e A2 já são observadas antes da sinterização (volume de poros e distribuição de diâmetros). Dessa forma, maior domínio das variáveis responsáveis pela formação de poros no compacto verde (distribuição granulométrica e distribuição de tamanhos de partículas), tornou-se indispensável nesta etapa do trabalho. A seguir serão apresentados os resultados do estudo envolvendo a variável “distribuição granulométrica”.

### 4.3.2 Resultados Complementares

#### 4.3.2.1 Características do pó atomizado

Na Tabela 4.5 são encontrados os resultados de análise química dos grânulos FINOS e GROSSOS (previamente selecionados) do pó atomizado A2.

Nota-se que as composições químicas são muito parecidas, não havendo diferenças apreciáveis, o que descarta a interferência desta variável sobre os resultados do trabalho.

A Figura 4.3 revela que a morfologia dos grânulos varia de acordo com o seu tamanho. As imagens observadas foram obtidas por microscopia ótica digital (MOD – Olympus Mic-D). Quanto menor o grânulo, maiores são a tendência ao formato esférico e a área superficial. Assim, pode-se dizer que os grânulos FINOS (Figura 4.3(a)) possuem morfologia regular com maior tendência ao formato esférico, enquanto que os grânulos GROSSOS (Figura 4.3(c)) apresentam morfologia irregular e menor área superficial específica.

Tabela 4.5 Análise química do pó atomizado A2.

Óxidos (%)	A2	
	FINOS	GROSSOS
P.F.	3,37	3,43
SiO <sub>2</sub>	56,91	57,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,42	24,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,28
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,09
CaO	1,07	1,08
MgO	0,43	0,42
K <sub>2</sub> O	0,96	0,96
Na <sub>2</sub> O	2,42	2,49
Li <sub>2</sub> O	0,54	0,54
ZrO <sub>2</sub>	10,16	9,75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,15

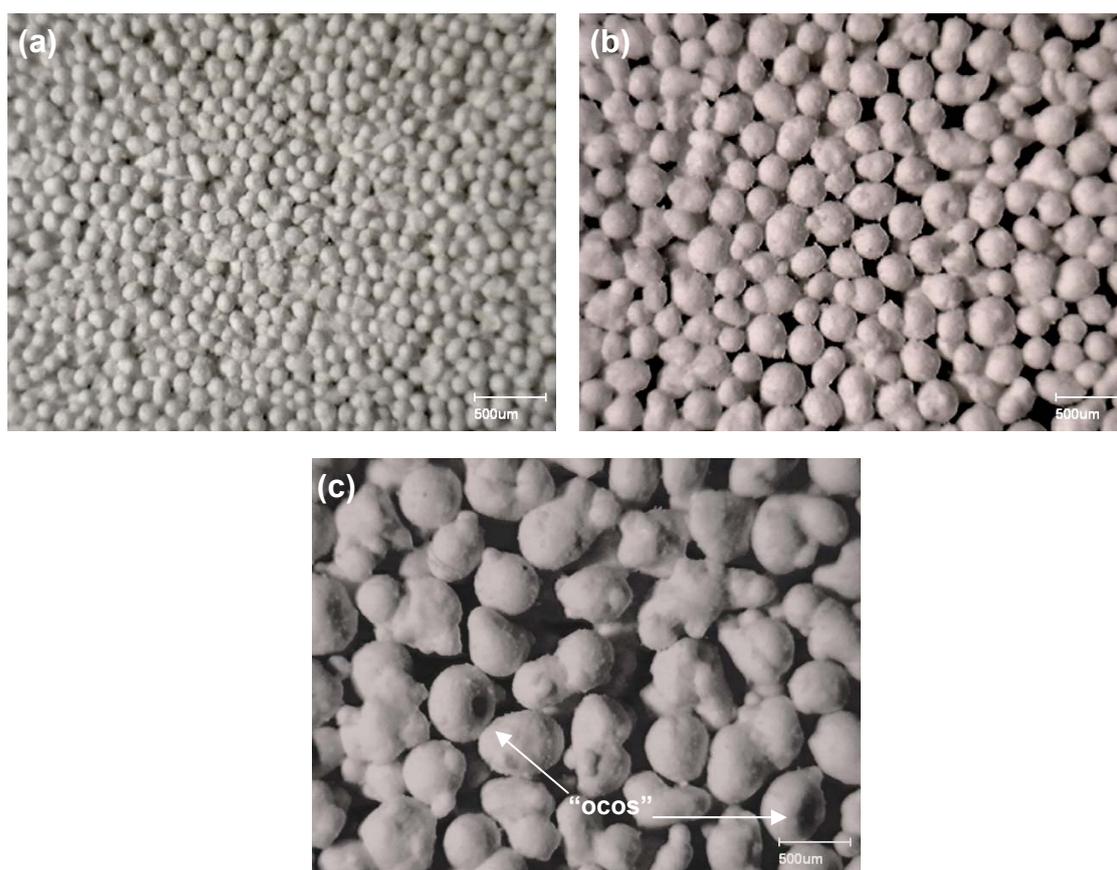


Figura 4.3 Micrografias obtidas no MOD de distintas frações granulométricas do pó atomizado A2: (a)  $< 150 \mu\text{m}$ , (b)  $150 - 300 \mu\text{m}$  e (c)  $> 300 \mu\text{m}$ .

#### 4.3.2.2 Porosidade do compacto verde

Após a prensagem, os valores de densidade aparente ( $\rho_c$ ) dos corpos de prova revelaram graus de compactação muito parecidos entre as composições granulométricas avaliadas (Tabela 4.6), indicando que o volume total de poros gerados no compacto verde é o mesmo, independentemente da distribuição do tamanho de grânulos utilizada. Isso pode ser confirmado pelos resultados da análise porosimétrica (Figura 4.4), onde, é possível notar que o volume de Hg intrudido nos corpos de prova de todas as composições granulométricas testadas também foi praticamente o mesmo.

Tabela 4.6 Densidade aparente dos corpos de prova verdes.

Corpos de prova verdes	$\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> )
C1	1,85 ± 0,01
C2	1,85 ± 0,02
C3	1,86 ± 0,01
C4	1,84 ± 0,01
A2	1,83 ± 0,01

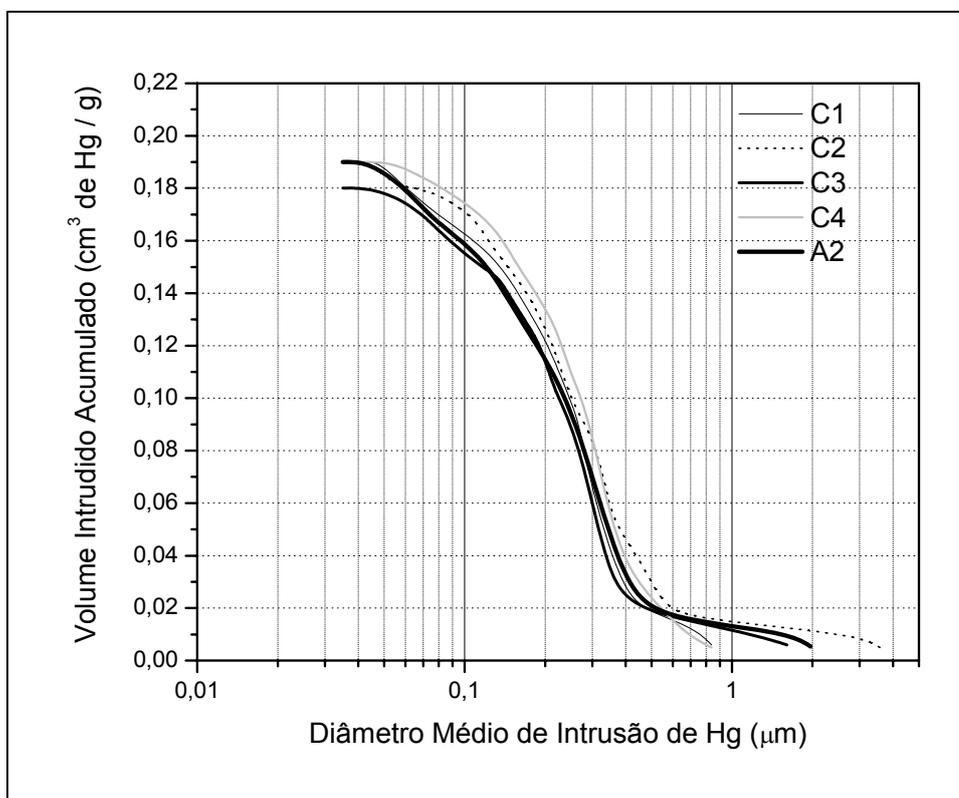


Figura 4.4 Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio (compacto verde).

Embora o volume de poros seja constante e a distribuição de diâmetros de intrusão de Hg parecida (Figura 4.4), é importante destacar que existem algumas diferenças entre os compactos verdes analisados. Observa-se que somente C2, C3 e A2 possuem poros com diâmetro de intrusão entre 1,0 e 4,0

$\mu\text{m}$ , o que pode estar associado ao maior percentual de grânulos GROSSOS utilizado nestas composições (Tabela 4.1).

#### 4.3.2.3 Porosidade dos corpos de prova sinterizados

Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados da caracterização da porosidade dos corpos de prova após a sinterização. Nota-se que os valores de  $AA$ ,  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_F$  e  $\varepsilon$  obtidos para todas as composições avaliadas são muito parecidos, o que sugere que a fração volumétrica dos poros é igual. Entretanto, vale mencionar que C1, C2, C3 e C4 possuem um volume total de poros ligeiramente superior ao padrão A2.

Tabela 4.7 Caracterização da porosidade dos corpos de prova sinterizados.

<b>Composições granulométricas</b>	$AA$ (%)	$\varepsilon_A$ (%)	$\varepsilon_F$ (%)	$\varepsilon^*$ (%)
<b>C1</b>	0,10 $\pm$ 0,05	0,26 $\pm$ 0,11	8,06 $\pm$ 0,20	8,32 $\pm$ 0,16
<b>C2</b>	0,12 $\pm$ 0,03	0,31 $\pm$ 0,08	8,13 $\pm$ 0,11	8,44 $\pm$ 0,17
<b>C3</b>	0,10 $\pm$ 0,05	0,25 $\pm$ 0,12	8,18 $\pm$ 0,17	8,42 $\pm$ 0,18
<b>C4</b>	0,08 $\pm$ 0,02	0,20 $\pm$ 0,04	8,32 $\pm$ 0,18	8,52 $\pm$ 0,16
<b>A2</b>	0,06 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,01	7,59 $\pm$ 0,01	7,74 $\pm$ 0,01

\* o valor de  $\rho_R$  obtido para o cálculo de  $\varepsilon$  foi de 2,740 g/cm<sup>3</sup>.

Nas condições encontradas, em que as microestruturas dos compactos verdes são parecidas (volume de poros), e a porosidade após a sinterização é constante (volume total de poros, porosidade aparente e poros fechados), o único efeito possível causado pelo emprego de diferentes distribuições granulométricas, de acordo com a metodologia adotada, estaria relacionado ao tamanho e à morfologia dos poros presentes na microestrutura final. Sobre este aspecto vale destacar que duas amostras podem apresentar o mesmo volume de poros, porém, com distribuições distintas de tamanhos, o que pode ser suficiente para modificar suas propriedades superficiais como a resistência ao manchamento. Para verificar esta hipótese, os corpos de prova sinterizados

foram polidos até a remoção de 1,0 mm de camada superficial, sendo em seguida analisados no MEV e avaliados quanto à resistência ao manchamento. Vale destacar que a espessura média dos corpos de prova após a sinterização foi de 6,0 mm.

#### 4.3.2.4 Resistência ao manchamento

Os resultados do ensaio de resistência ao manchamento são encontrados na Tabela 4.8, e revelam comportamentos semelhantes entre as composições avaliadas (C1, C2, C3 e C4) e A2. As manchas continuam sendo observadas mesmo após o processo de limpeza mais agressivo, com ácido clorídrico (3% v/v), sendo classificadas como irremovíveis e pertencendo a classe de limpabilidade 1. A única diferença observada é em relação ao agente manchante verde cromo, aplicado nos corpos de prova da composição C1, uma vez que o mesmo foi removido pelo processo de limpeza com pasta abrasiva alcalina, sendo classificado como 3 (quanto maior a classe de limpabilidade, mais fácil é a remoção da mancha e menos agressivo é o processo de limpeza no qual a mancha pode ser removida).

Tabela 4.8 Resultados do ensaio de resistência ao manchamento dos corpos de prova polidos.

<b>Agente ou Produto Manchante</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>A2</b>
<b>Verde Cromo</b>	3	1	1	1	1
<b>Terra</b>	1	1	1	1	1

Apesar de grande parte dos corpos de prova apresentarem manchas irremovíveis após os processos de limpeza adotados, foram observadas diferenças visíveis com relação à intensidade das manchas, onde, as composições C1 e C4 possuem manchas com menor e maior intensidade, respectivamente.

#### 4.3.2.5 Análise de Imagens

Foram obtidas 8 micrografias de cada composição avaliada (Figura 4.5), em pontos aleatórios da superfície dos corpos de prova, sendo posteriormente tratadas e analisadas pelo *software* Image-Pro 4.5 plus. Os resultados da análise das imagens são apresentados nas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11, e nas Figuras 4.6 e 4.7.

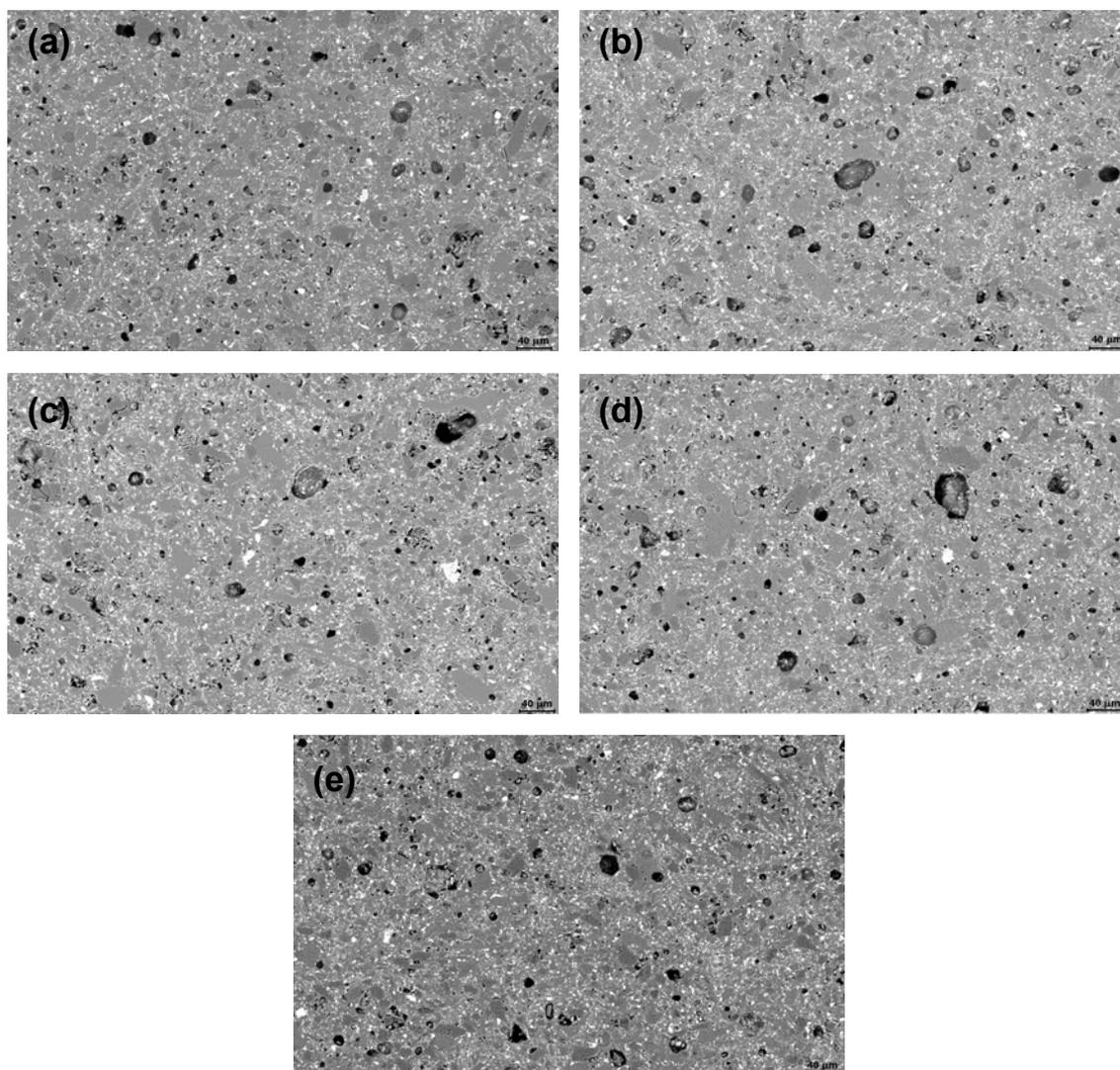


Figura 4.5 Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos: (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) A2.

A análise das imagens revelou que a distribuição de tamanhos de poros (Figura 4.6 e Tabela 4.10) e a razão de aspecto (Figura 4.7 e Tabela 4.11) dos corpos de provas de C1, C2, C3, C4 e A2, são bastante parecidas, o que confirma os comportamentos semelhantes dos mesmos no ensaio de manchamento. Entretanto, merecem destaque as seguintes observações:

- A ocorrência dos maiores diâmetros de intrusão de mercúrio observados nos compactos verdes de C2, C3 e A2 (Figura 4.4), potencialmente atribuídos ao uso de uma maior fração de grânulos GROSSOS, não afetaram o perfil de porosidade do material após a sinterização, já que todas as composições granulométricas apresentaram resultados parecidos;

- Todas as composições possuem percentuais de poros com diâmetro entre 5 e 20  $\mu\text{m}$  (crítico ao manchamento) muito próximos, o que justifica o comportamento parecido em relação à resistência ao manchamento (Tabela 4.8);

- Os poros de C4, em geral, possuem formato mais irregular do que os apresentados pelas demais composições, o que pode estar associado ao tipo de poro formado quando se utiliza um percentual elevado de grânulos FINOS.

Neste caso, onde a distribuição de tamanhos dos poros é semelhante, a área de cobertura dos poros parece contribuir para a intensidade da mancha visualizada. De acordo com a Tabela 4.9, as áreas correspondentes aos poros de C1 (mancha menos intensa) e C4 (mancha mais intensa) são, respectivamente, a menor e a maior dentre as amostras analisadas. Na Figura 4.8 este comportamento é confirmado. Nota-se que os valores de  $\Delta E^*$  aumentam de acordo com o incremento da área de poros, ou seja, a mancha é mais intensa onde a área de poros é maior.

Tabela 4.9 Área correspondente aos poros.

<b>Área média de cobertura dos poros / área total da imagem (%)</b>				
<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>A2</b>
5,03 $\pm$ 0,58	6,60 $\pm$ 0,83	7,28 $\pm$ 0,72	8,57 $\pm$ 0,66	6,71 $\pm$ 0,56

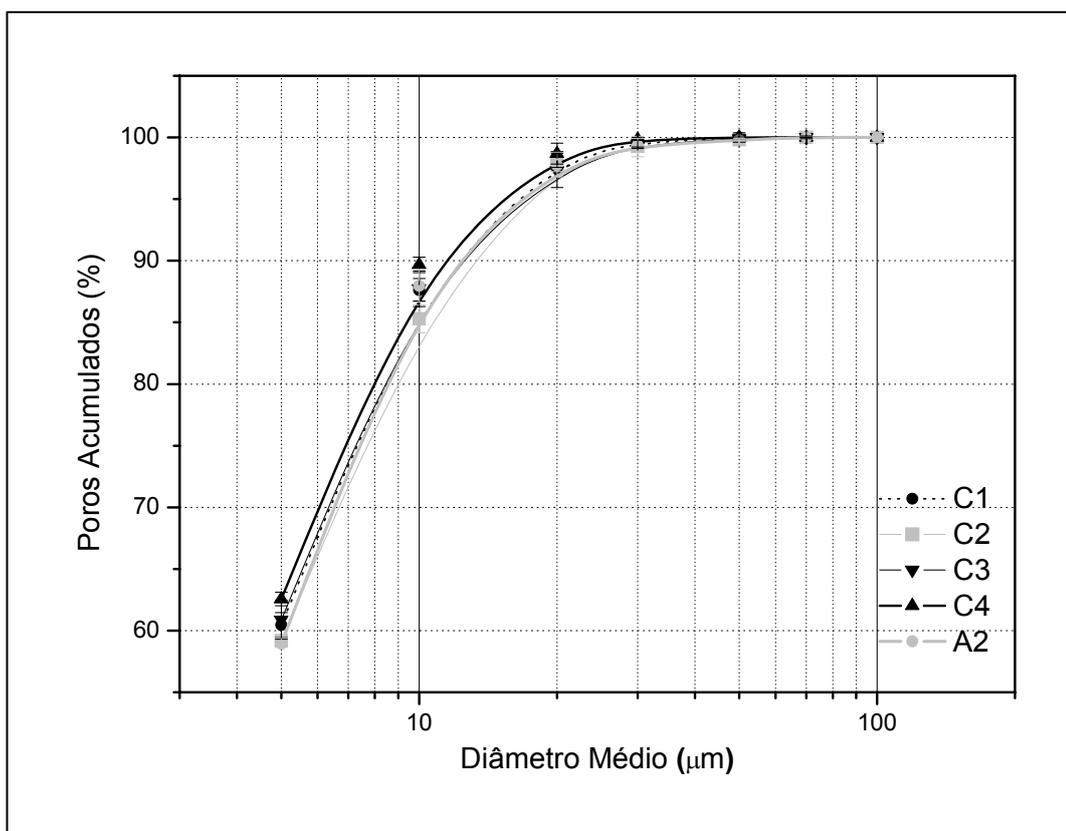


Figura 4.6 Distribuição de diâmetros dos poros superficiais.

Tabela 4.10 Diâmetro médio dos poros superficiais.

Diâmetro dos Poros	% de Poros				
	C1	C2	C3	C4	A2
< 5 $\mu\text{m}$	60,45 $\pm$	59,19 $\pm$	60,88 $\pm$	58,92 $\pm$	62,56 $\pm$
	1,00	0,24	1,58	0,55	0,27
5 - 20 $\mu\text{m}$	37,76 $\pm$	38,60 $\pm$	36,43 $\pm$	38,81 $\pm$	36,12 $\pm$
	0,84	1,13	1,40	0,73	0,86
> 20 $\mu\text{m}$	1,79 $\pm$	2,20 $\pm$	2,69 $\pm$	2,27 $\pm$	1,32 $\pm$
	0,25	0,41	0,22	0,17	0,19

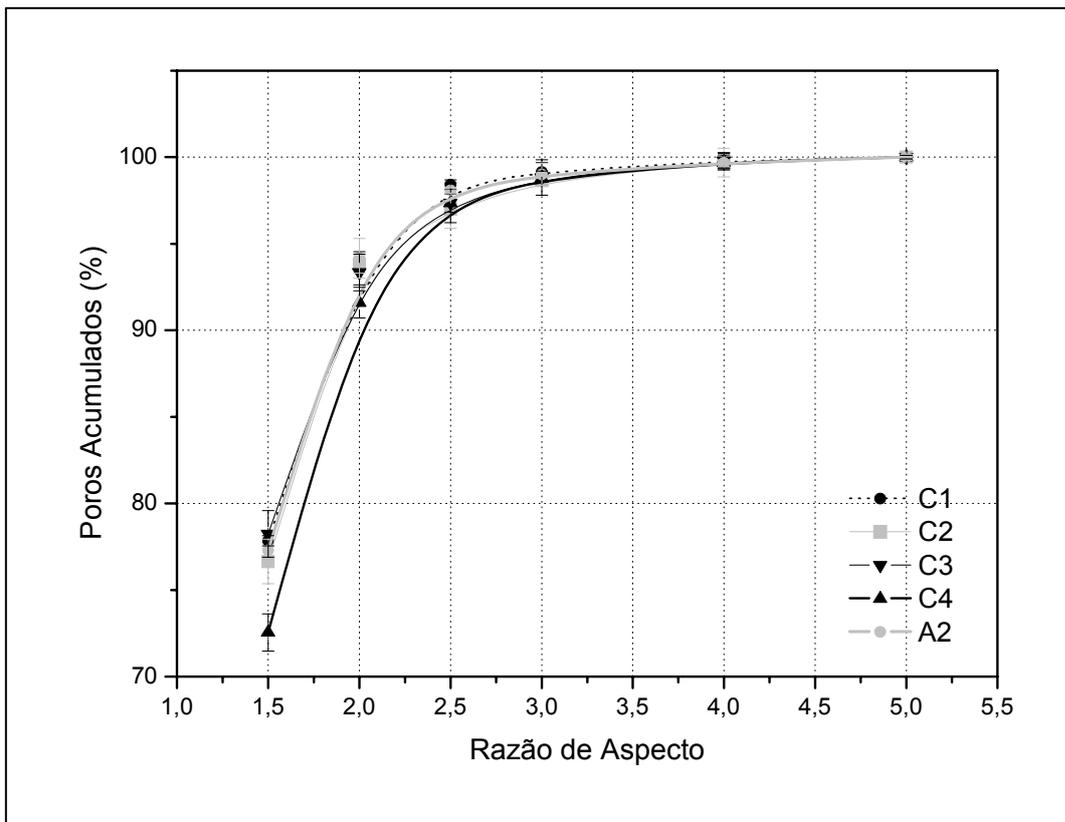


Figura 4.7 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais.

Tabela 4.11 Razão de aspecto dos poros superficiais.

Razão de aspecto	% de Poros				
	C1	C2	C3	C4	A2
<b>1,0 – 1,5</b>	77,84 ±	76,65 ±	78,24 ±	72,56 ±	77,30 ±
	0,29	1,29	1,35	1,07	0,00
<b>1,5 – 2,5</b>	20,57 ±	20,35 ±	19,12 ±	24,81 ±	20,78 ±
	0,65	0,76	0,72	0,99	0,64
<b>2,5 – 5,0</b>	1,59 ±	3,00 ±	2,64 ±	2,63 ±	1,92 ±
	0,40	0,48	0,51	0,43	0,18

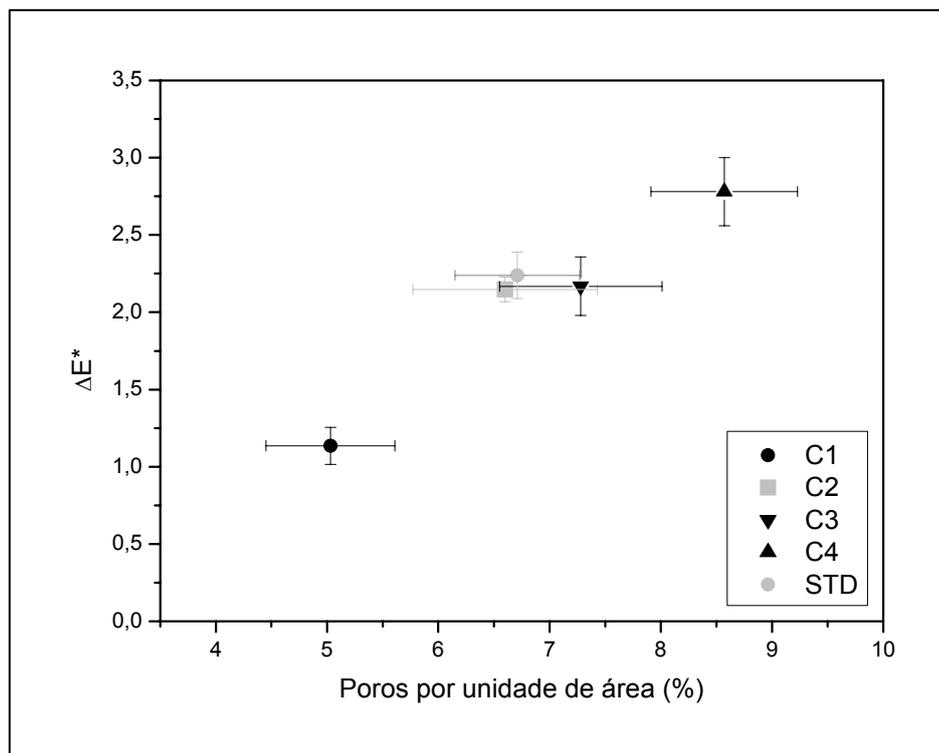


Figura 4.8 Variação da limpabilidade de acordo com a área de poros superficiais dos corpos de provas polidos.

É válido destacar que a análise das imagens digitais revela a área de cobertura dos poros em relação à área da imagem, e não o volume ocupado pelos mesmos. Em alguns casos onde os poros apresentam morfologia esférica regular e estão distribuídos homogeneamente no material, a área de poros pode ter certa relação com o volume. Para o caso em estudo, esta relação não é possível, uma vez que a morfologia dos poros é irregular, e ainda, a profundidade dos mesmos não pode ser determinada por este tipo de análise bidimensional. Dessa forma, comparando as composições avaliadas pode-se atribuir as diferenças das áreas de poros a uma possível orientação dos mesmos, uma vez que o volume observado é muito parecido (Tabela 4.7). Para as composições onde a área de poros é maior (C4), a profundidade dos poros deve ser menor. Já as composições que apresentam menor área de poros (C1), devem ser constituídas por poros mais profundos. As demais composições (C2, C3 e A2) possuem características intermediárias entre as duas situações expostas.

#### **4.3.2.6 Relação entre a granulometria do pó atomizado e a microestrutura porosa após a sinterização**

Alguns aspectos devem ser considerados para o melhor entendimento dos resultados obtidos nesta etapa do trabalho:

a) Composição com elevado teor de FINOS (C4): neste caso, a disposição inicial dos grânulos FINOS favorece a formação de uma elevada quantidade de poros intergranulares após a prensagem, como ARANTES [11,26] já havia observado. Os grânulos FINOS são, em geral, mais densos e possuem menor capacidade de deformação plástica, o que limita a redução do volume de poros do compacto verde, por mais eficiente que seja a etapa de prensagem. Após a sinterização, a microestrutura observada é composta por um número elevado de poros, cujo somatório de suas áreas justifica a maior área de cobertura em relação à área da imagem (mancha mais intensa). Além disso, a morfologia mais irregular dos poros após a sinterização (Figura 4.7 e Tabela 4.11) contribui para a maior dificuldade de remoção das manchas pelos processos de limpeza.

b) Composição com elevado teor de MÉDIOS (C1): a boa deformabilidade dos grânulos MÉDIOS conferem ao pó a melhor condição inicial de empacotamento. Embora o volume de poros do compacto verde não tenha sido inferior ao das demais composições, a capacidade de deformação dos grânulos contribuiu para a redução do número de poros, de modo que a área correspondente aos poros superficiais obtidos após a sinterização fosse a menor observada (mancha menos intensa).

c) Composições com elevados teores de GROSSOS (C3 e A2): os grânulos GROSSOS geram um volume grande de poros no pó pronto para ser prensado. Por mais que os grânulos GROSSOS se deformem com maior facilidade (menor densidade), a morfologia irregular dos mesmos prejudica a redução do volume de poros. Dessa forma, no compacto verde podem ser observados poros intergranulares com diâmetros elevados, compostos basicamente por poros residuais e “ocos”. A microestrutura porosa final possui características intermediárias entre (b) e (c).

A composição C2 apresenta propriedades intermediárias entre (a) e (b).

#### 4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Baseado nos resultados dos estudos realizados neste capítulo pôde-se concluir que:

- ✓ Os diferentes perfis de porosidade observados entre os porcelanatos polidos STD e A2 (capítulo 3), podem ser identificados já antes da sinterização. Tanto o compacto verde de A2, quanto o produto acabado, possuem maior volume de poros e distribuição de diâmetros mais estreita que STD. De acordo com os resultados, existe certa relação entre o perfil de porosidade do compacto verde e a microestrutura porosa obtida após a sinterização, o que fundamentou o estudo das variáveis envolvidas na formação de poros durante a conformação do material.
- ✓ A distribuição granulométrica da massa atomizada A2, nas condições avaliadas neste trabalho, não interfere significativamente sobre a distribuição de tamanhos de poros apresentada pelo produto após a sinterização. Distintas composições granulométricas levaram a um mesmo perfil de porosidade obtido no produto sinterizado.
- ✓ O único efeito causado pelo uso de grânulos com características distintas foi sobre a área de poros, quantificada por análise de imagens da superfície. Neste caso, a área ocupada pelos poros tem relação direta com a intensidade com que as manchas são visualizadas na superfície do material, ou seja, quanto maior a área, maior será a percepção de manchas.
- ✓ Alguns ajustes na curva de distribuição granulométrica, como por exemplo, o uso de um percentual elevado de grânulos MÉDIOS (150-300  $\mu\text{m}$ ), pode contribuir para a redução da área de poros da superfície final, e conseqüentemente, diminuir a capacidade de visualização de manchas.

- ✓ Embora existam alguns autores na literatura relacionada ao tema, que apontam os grânulos “ocos” como potenciais responsáveis pela formação de uma microestrutura porosa crítica ao manchamento, neste trabalho não foram encontrados indícios que confirmem esta hipótese.

Sabendo que a granulometria do pó atomizado não afeta significativamente as características da microestrutura porosa final do porcelanato, e conseqüentemente, a resistência ao manchamento, o capítulo seguinte apresenta um estudo sobre a influência de outra variável fundamental que atua na formação dos poros: a distribuição do tamanho de partículas.

## **CAPÍTULO 5 EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS SOBRE A MICROESTRUTURA POROSA DE PORCELANATO**

É conhecido que a porosidade do porcelanato resulta da incompleta densificação do material ao longo das etapas de processamento. De acordo com a literatura, as características do compacto verde e o tratamento térmico utilizado durante a sinterização, determinam a microestrutura porosa do produto final, e conseqüentemente, suas propriedades. No capítulo 4 foi realizado um estudo sobre a influência da granulometria do pó atomizado sobre a geração de poros e o manchamento do porcelanato. O capítulo 5, por sua vez, apresenta os resultados de um estudo envolvendo a distribuição do tamanho de partículas (DTP) sobre a formação de poros do compacto verde (poros intragranulares) e do produto final. Para isso, foram provocadas alterações na DTP de uma massa padrão através da moagem das matérias-primas que a compõe em distintas condições.

### **5.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO**

Dentro do contexto apresentado, os objetivos pertinentes a esta etapa da investigação foram:

- ✓ Identificar como a DTP atua sobre a microestrutura porosa do porcelanato, antes (compacto verde) e depois da sinterização (produto final);
- ✓ Desenvolver um método confiável para avaliar a influência da DTP das matérias-primas sobre o processo de densificação do porcelanato;
- ✓ Avaliar o potencial individual das principais matérias-primas sobre a formação de poros e a tendência ao manchamento;
- ✓ Determinar quais são as melhores condições de moagem para que o manchamento do produto seja minimizado.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A formulação de uma massa de porcelanato técnico é baseada no uso de matérias-primas que devem conferir a plasticidade exigida para a obtenção do compacto verde e o grau de fusibilidade necessário para que o produto atinja as propriedades desejadas. Conforme visto no item 2.2.1, as principais matérias-primas utilizadas neste tipo de formulação são argilas de cor de queima branca e feldspatos sódicos e/ou sódico-potássicos. Outras matérias-primas são utilizadas em pequenas quantidades como: quartzo, areias feldspáticas e caulim. Como cada matéria-prima atua de maneira distinta sobre a evolução da microestrutura do produto, para alcançar o maior domínio das variáveis envolvidas no processo, torna-se imprescindível conhecer a contribuição oferecida por cada uma.

Esta fase do trabalho foi concentrada no estudo que avalia a influência da etapa de moagem sobre a obtenção da microestrutura porosa do porcelanato. Para o desenvolvimento do estudo foram utilizadas as matérias-primas que compõem a massa do porcelanato polido A2 (caracterizado nos capítulos 3 e 4), cuja formulação é apresentada na Tabela 5.1. As informações que constam na Tabela 5.1 foram fornecidas pela empresa parceira deste projeto.

Tabela 5.1 Formulação da massa do porcelanato A2.

<b>Matéria-Prima</b>	<b>% em massa</b>
	<b>A2</b>
<b>Feldspato</b>	51,5
<b>Argila I</b>	18,4
<b>Caulim</b>	14,5
<b>Argila II</b>	4,9
<b>Alumina</b>	3,9
<b>Zirconita</b>	3,9
<b>Frita</b>	2,9

### 5.2.1 Moagem da massa padrão

A distribuição de tamanhos de partículas (DTP) de uma massa cerâmica depende diretamente do grau de moagem do conjunto de matérias-primas, e pode ser controlada, dentre outros, pelas condições empregadas: tempo, massa do material, carga de bolas, etc. Geralmente utiliza-se o resíduo de moagem da massa como parâmetro de avaliação do grau de cominuição alcançado, ou ainda, como indicativo do tamanho médio de partículas da composição processada. Dessa forma, a variação do tempo de moagem provoca mudanças no grau de cominuição atingido, e conseqüentemente, na DTP.

Inicialmente, a massa padrão A2 foi obtida pela dosagem e mistura das matérias-primas previamente secas nas proporções observadas na Tabela 5.1. Tal composição foi moída em um moinho rápido do tipo “periquito” (Certech ST-242) de modo que fossem obtidas três suspensões com resíduos de moagem distintos. Para isso, o tempo de moagem variou (14 min, 10 min e 7,5 min) e as demais condições foram padronizadas: moinho (1000 mL), carga de bolas de alumina (600 g de bolas grandes e 585 g de bolas pequenas), massa de sólidos (300 g), massa de água (180 g) e teor de defloculante (1,8 g). Foi utilizado silicato de sódio comercial como defloculante. Após cada moagem o moinho foi descarregado de maneira a aproveitar o máximo de suspensão obtida, e na seqüência, determinou-se a densidade da suspensão ( $\rho_{Susp}$ ) através de um picnômetro (modelo 108 - tara 200). Por sua vez, a suspensão contida no picnômetro foi vertida sobre uma peneira de malha com abertura de 45  $\mu\text{m}$  (#325 mesh) para a obtenção do resíduo de moagem, através da secagem e pesagem das partículas retidas na malha (> 45  $\mu\text{m}$ ). Outra parte da suspensão (passante em malha #250 mesh) foi submetida ao ensaio de sedimentometria de raios X para a determinação da DTP, conforme descrito no item 3.3.3.1. O restante da suspensão foi seco em estufa elétrica a 110°C durante 24 horas. Após a secagem determinou-se a densidade absoluta dos sólidos  $\rho_R$  (obtida por picnometria de gás hélio).

## 5.2.2 Moagem das matérias-primas

A metodologia aplicada nesta fase do trabalho foi dividida em três etapas, conforme ilustra o esquema apresentado na Figura 5.1. O objetivo do esquema é contribuir estritamente para o melhor entendimento sobre a sequência dos procedimentos adotados.

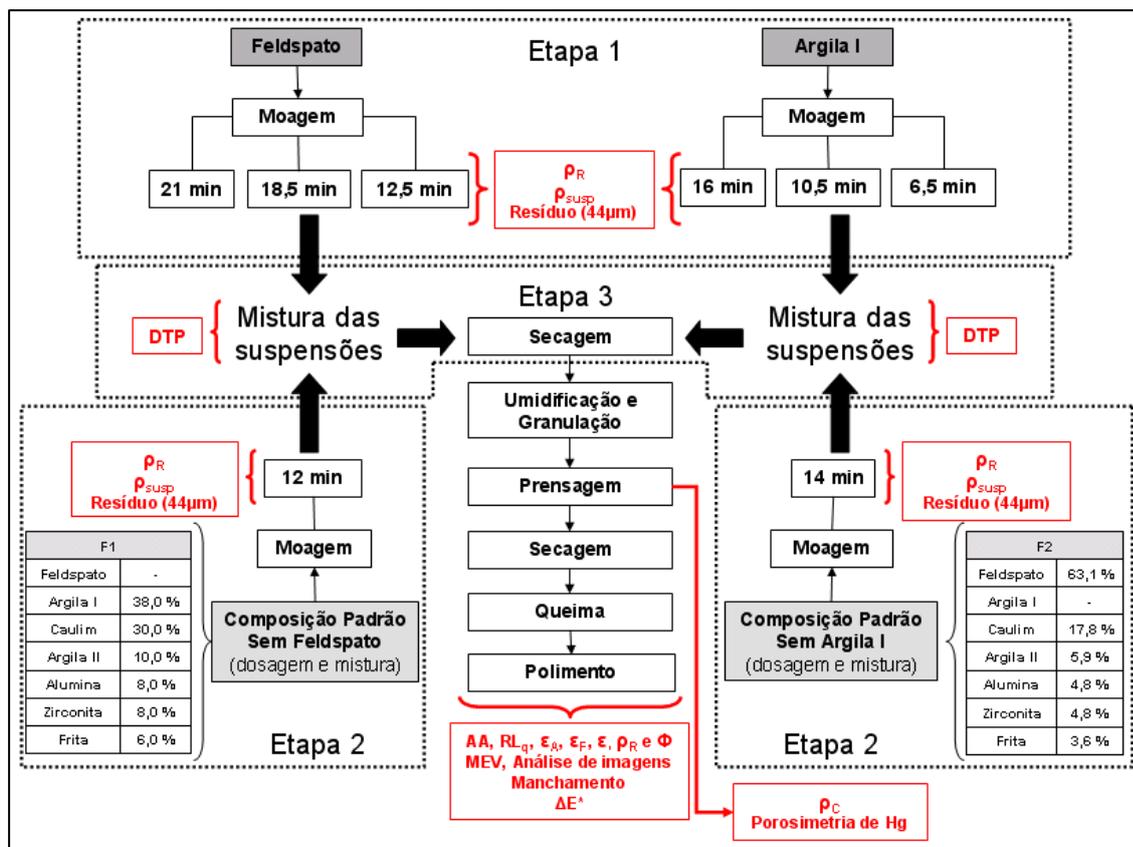


Figura 5.1 Esquema ilustrativo da metodologia adotada para a avaliação da influência do grau de moagem das matérias-primas individuais sobre a formação de poros (Etapas 1, 2 e 3 do item 5.2.2).

Etapa 1: foram selecionadas as matérias-primas que participam efetivamente (maior percentual) sobre a formulação da massa A2 para serem avaliadas neste estudo, ou seja, Feldspato e Argila I. Cada matéria-prima foi moída individualmente nas mesmas condições detalhadas no item 5.2.1,

utilizando três tempos de moagem distintos. As suspensões obtidas foram analisadas quanto à  $\rho_{Susp}$ , resíduo de moagem e DTP.

Etapa 2: paralelamente, outras duas suspensões foram preparadas de modo que uma delas não apresentasse Feldspato e a outra Argila I, sendo denominadas F1 e F2, respectivamente. Para isso, a composição padrão de A2 (Tabela 5.1) foi alterada através da exclusão dessas matérias-primas, necessitando assim ser rebalanceada, mantendo as proporções observadas originalmente entre os demais componentes iniciais (Tabela 5.2). F1 e F2 foram moídas durante o tempo de 12 e 14 min, respectivamente, para que o resíduo obtido na malha #325 mesh pudesse ser inferior a 0,5%, ou seja, próximo ao resíduo de uma massa industrial. Foram determinados também os valores de  $\rho_{Susp}$  em F1 e F2.

Tabela 5.2 Composição de A2 rebalanceada.

<b>Matéria-Prima</b>	<b>% em massa</b>	
	<b>F1</b>	<b>F2</b>
<b>Feldspato</b>	-	63,1
<b>Argila I</b>	38,0	-
<b>Caulim</b>	30,0	17,8
<b>Argila II</b>	10,0	5,9
<b>Alumina</b>	8,0	4,8
<b>Zirconita</b>	8,0	4,8
<b>Frita</b>	6,0	3,6

Etapa 3: uma vez obtidas as suspensões de Feldspato e Argila I em três condições distintas de moagem cada (Etapa 1), o procedimento adotado consistiu em misturá-las individualmente às respectivas suspensões da composição padrão (Etapa 2) através de uma adição volumétrica quantitativa, na qual a formulação inicial de A2 deveria ser reproduzida (Tabela 5.1). Neste sentido, os cálculos foram feitos com base na massa seca dos sólidos presentes nas suspensões, o que pôde ser determinado pela equação 5.1,

onde,  $\rho_{Susp}$  é a densidade da suspensão,  $\rho_R$  é a densidade absoluta dos sólidos e  $V_{Susp}$  é o volume da suspensão.

$$M_s = V_{Susp} \cdot \rho_R \left( \frac{\rho_{Susp} - 1}{\rho_R - 1} \right) \quad (5.1)$$

Assim, conhecendo a massa de sólidos num determinado volume de suspensão, foi possível determinar os volumes necessários de cada suspensão a serem misturados, para que a formulação inicial de A2 fosse reproduzida. Vale mencionar que antes e depois de cada mistura volumétrica as suspensões foram mantidas sobre agitação mecânica durante 15 min, utilizando uma rotação de 800 rpm. Na sequência, uma parte do volume das suspensões obtidas após a mistura foi analisada em relação à DTP. Os volumes restantes destas suspensões foram submetidos à secagem em estufa elétrica na temperatura de 110°C durante 24 horas.

### 5.2.3 Obtenção e caracterização dos corpos de provas

Os procedimentos descritos a seguir foram aplicados para processar o material após a secagem de cada suspensão obtida nos itens 5.2.1 e 5.2.2. A região da Figura 5.1 que se encontra sem pontilhado apresenta as etapas de processamento e os ensaios realizados.

Com a evaporação de toda água contida nas suspensões, os sólidos foram desagregados cuidadosamente em um almofariz de porcelana até passagem completa em malha #42 mesh (abertura de 350  $\mu\text{m}$ ). As massas resultantes foram umidificadas (6,0% de umidade) e granuladas através da passagem em peneira de abertura igual a 650  $\mu\text{m}$ . O procedimento de passagem na peneira foi repetido três vezes, garantindo a homogeneidade e a qualidade da granulação. Uma vez que o volume de poros do compacto verde e do material sinterizado não dependem do tamanho e da morfologia do pó atomizado, conforme indicam os resultados do capítulo 4, a etapa de granulação do pó em laboratório é favorecida. As massas granuladas foram isoladas dentro de sacos plásticos, permanecendo em “descanso” por 24 horas, o que permitiu que distribuição da umidade dentro de cada grânulo e

entre os grânulos do material fosse considerada homogênea. Para cada condição avaliada foram preparados vários corpos de prova de dimensões 6,0 x 2,0 cm, através da prensagem do pó granulado em prensa manual de laboratório, usando uma pressão de 5,4 ton (450 kgf/cm<sup>2</sup>).

Os corpos de prova verdes foram secos em estufa elétrica a 110°C até peso constante, sendo em seguida avaliados quanto à densidade aparente (método de imersão em mercúrio líquido) e caracterizados em relação à porosidade através da técnica de porosimetria de mercúrio. Após a secagem, os corpos de provas correspondentes a cada condição avaliada foram sinterizados em forno elétrico de laboratório em quatro temperaturas distintas (curva de gresificação), o que possibilitou a determinação da temperatura na qual ocorreu a máxima densificação do material (mínima absorção de água e máxima retração linear de queima).

A caracterização da porosidade dos corpos de prova sinterizados e as propriedades medidas basearam-se nos ensaios descritos nos itens 3.2.2, 3.2.4, 3.2.5 e 3.2.6: absorção de água ( $AA$ ), retração linear de queima ( $RLQ$ ), porosidade aparente ( $\varepsilon_A$ ), porosidade fechada ( $\varepsilon_F$ ), porosidade total ( $\varepsilon$ ), grau de densificação ( $\phi$ ), MEV, análise de imagens e diferença de coloração ( $\Delta E^*$ ). Os corpos de provas selecionados para análise no MEV foram aqueles sinterizados na temperatura em que a máxima densificação do material havia sido atingida, conforme observado nas curvas de gresificação.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.3.1 Parâmetros de moagem e características das suspensões

A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de moagem utilizados para a obtenção de suspensões com resíduos distintos. Nota-se que conforme aumenta o tempo de moagem os resíduos de partículas retidas na malha #325 mesh diminuem, indicando o aumento do grau de cominuição atingido. Em relação à densidade das suspensões, observa-se que não existem grandes

variações, pois o volume de água e a massa de sólidos utilizados no preparo das mesmas foram constantes.

Tabela 5.3 Parâmetros de moagem e propriedades das suspensões.

Suspensões	Tempo de moagem (minutos)	Resíduo na malha #325 mesh (% em massa)	$\rho_{Susp}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_R$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Massa A2</b>	14	0,5	1,66	2,835 ± 0,001
	10	2,0	1,66	
	7,5	4,3	1,66	
<b>Feldspato</b>	21	2,1	1,67	2,898 ± 0,002
	18,5	4,3	1,66	
	12,5	8,9	1,66	
<b>Argila I</b>	16	1,9	1,65	2,732 ± 0,001
	10,5	3,5	1,65	
	6,5	8,9	1,65	
<b>F1</b>	12	0,5	1,65	2,853 ± 0,001
<b>F2</b>	14,5	0,5	1,67	2,896 ± 0,002

De acordo com o relatado no item 5.2.2, as distintas suspensões de Feldspato e Argila I foram misturadas com as suspensões F1 e F2, respectivamente. O volume exato de cada suspensão misturada foi calculado com base na equação 5.1, utilizando os valores de  $\rho_{Susp}$  e  $\rho_R$ , apresentados na Tabela 5.3. Para facilitar a identificação das suspensões obtidas após as misturas, foram estabelecidas as seguintes codificações:

- **Fdsp 2,1%**: suspensão de Feldspato com resíduo de 2,1% + F1;
- **Fdsp 4,3%**: suspensão de Feldspato com resíduo de 4,3% + F1;
- **Fdsp 8,9%**: suspensão de Feldspato com resíduo de 8,9% + F1;
- **Arg 1,9%**: suspensão da Argila I com resíduo de 1,9% + F2;
- **Arg 3,5%**: suspensão da Argila I com resíduo de 3,5% + F2;
- **Arg 8,9%**: suspensão da Argila I com resíduo de 8,9% + F2.

Além disso, as suspensões contendo os distintos resíduos da massa A2 também foram codificadas:

- **Mass 0,5% (padrão)**: suspensão da Massa A2 com resíduo de 0,5%. A suspensão da massa A2 apresentando resíduo de 0,5% foi considerada padrão, pois este valor é parecido com o utilizado em condições industriais;
- **Mass 2,0%**: suspensão da Massa A2 com resíduo de 2,0%;
- **Mass 4,3%**: suspensão da Massa A2 com resíduo de 4,3%.

### 5.3.2 Efeito da moagem sobre a distribuição do tamanho de partículas (DTP)

O grau de cominuição de uma massa cerâmica é incrementado conforme ocorre o aumento do tempo de moagem. Neste caso, o tamanho médio das partículas do material deve ser reduzido, uma vez que o resíduo obtido em malha #325 mesh é menor. Tal comportamento pôde ser observado para o caso em estudo. As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os gráficos de DTP obtidos para a suspensão da massa A2 e para a mistura das suspensões com distintos resíduos de Feldspato e Argila I, respectivamente. Nota-se que o aumento do grau de moagem (menor resíduo na malha #325 mesh) provoca a redução do tamanho médio das partículas maiores que 1  $\mu\text{m}$  em todos os casos analisados (Tabela 5.4 e Figuras 5.2, 5.3 e 5.4). Somente para a Argila I (Tabela 5.4 e Figura 5.4) os resultados indicaram que a moagem realizada também reduziu efetivamente o tamanho das partículas mais finas (menores que 1  $\mu\text{m}$ ).

Na Tabela 5.4, são encontrados os principais parâmetros de avaliação das curvas de DTP, dentre os quais  $D_{50}$  se destaca por ser um parâmetro estatístico que representa o diâmetro médio das partículas quando o percentual de massa acumulada é igual a 50%. Os maiores valores de  $D_{50}$  estão associados a uma menor eficiência atingida no processo de moagem. Para efeito de comparação a curva de DTP da suspensão padrão mass 0,5% foi adicionada aos gráficos das misturas Fdsp (Figura 5.3) e Arg (Figura 5.4). Nota-se que os valores de  $D_{50}$  das suspensões Fdsp são maiores do que os

apresentados pelas suspensões Arg, o que confirma a maior capacidade de redução do tamanho médio das partículas da Argila I em relação ao Feldspato, para resíduos de moagem semelhantes.

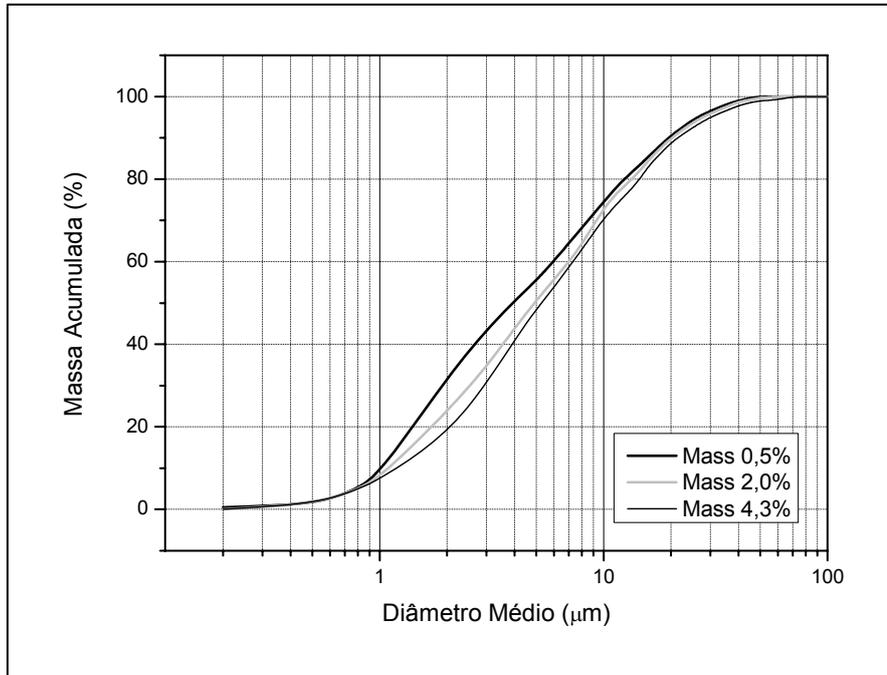


Figura 5.2 DTP de Mass moída (distintos resíduos na malha #325 mesh).

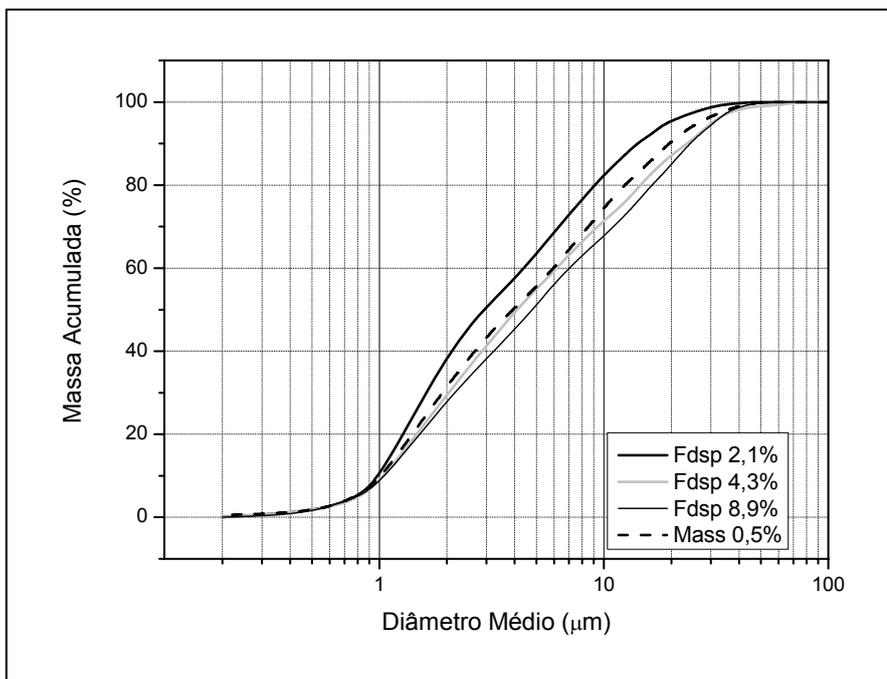


Figura 5.3 DTP de Fdsp moído (distintos resíduos na malha #325 mesh).

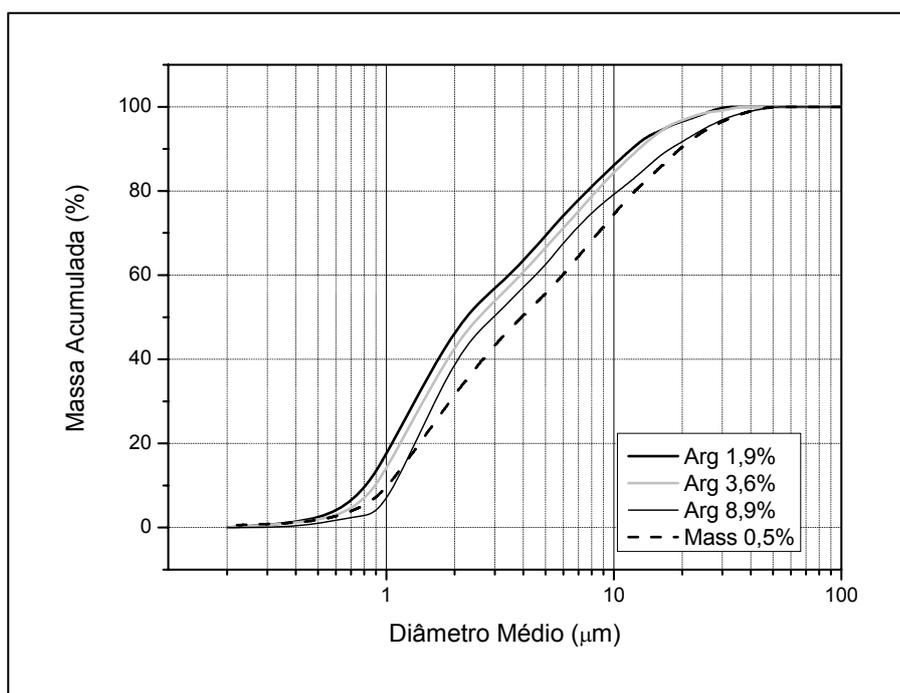


Figura 5.4 DTP de Arg moída (distintos resíduos na malha #325 mesh).

Tabela 5.4 Parâmetros de avaliação das curvas de DTP.

Suspensões	D <sub>50</sub> (μm)	% <10 μm	% <1 μm
<b>Mass 0,5% (Padrão)</b>	<b>3,9</b>	<b>74,5</b>	<b>8,5</b>
<b>Mass 2,0%</b>	5,0	73,2	7,6
<b>Mass 4,3%</b>	5,3	70,5	7,2
<b>Fdsp 2,1%</b>	3,0	82,5	9,0
<b>Fdsp 4,3%</b>	4,1	72,5	8,1
<b>Fdsp 8,9%</b>	4,8	67,7	7,8
<b>Arg 1,9%</b>	2,3	86,2	17,0
<b>Arg 3,5%</b>	2,6	84,5	13,3
<b>Arg 8,9%</b>	3,0	79,2	4,0

### 5.3.3 Efeito da DTP sobre a microestrutura verde

A Tabela 5.5 relaciona o D<sub>50</sub> das curvas de DTP, com os valores de densidade aparente ( $\rho_c$ ) dos corpos de prova verdes e o volume de Hg

intrudido (porosimetria de Hg), em cada condição avaliada. As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os gráficos de porosimetria de mercúrio de Mass, Fdsp e Arg, respectivamente.

Tabela 5.5 Valores de  $D_{50}$ , densidade aparente ( $\rho_c$ ) e volume de Hg intrudido.

<b>Corpos de prova verdes</b>	<b><math>D_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>\rho_c</math> (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Volume de Hg intrudido (<math>\text{cm}^3</math> de Hg/g)</b>
<b>Mass 0,5%</b>	3,9	1,67 $\pm$ 0,01	0,206
<b>Mass 2,0%</b>	5,0	1,68 $\pm$ 0,01	0,195
<b>Mass 4,3%</b>	5,3	1,70 $\pm$ 0,01	0,177
<b>Fdsp 2,1%</b>	3,0	1,68 $\pm$ 0,01	0,199
<b>Fdsp 4,3%</b>	4,1	1,69 $\pm$ 0,01	0,197
<b>Fdsp 8,9%</b>	4,8	1,70 $\pm$ 0,01	0,156
<b>Arg 1,9%</b>	2,3	1,64 $\pm$ 0,01	0,223
<b>Arg 3,5%</b>	2,6	1,65 $\pm$ 0,01	0,218
<b>Arg 8,9%</b>	3,0	1,66 $\pm$ 0,01	0,207

O comparativo entre as curvas de porosimetria de Hg (Figuras 5.5, 5.6 e 5.7) e as curvas de DTP (Figuras 5.2, 5.3 e 5.4), indica que o uso de diferentes DTPs para uma determinada massa cerâmica altera significativamente o volume de poros dos corpos de provas verdes, obtidos por prensagem. Neste sentido, os dados da Tabela 5.5 comprovam que o aumento do valor de  $D_{50}$ , dentro de cada condição avaliada (Mass, Fdsp e Arg), sempre é acompanhado pelo aumento da densidade aparente e diminuição do volume de Hg intrudido nos corpos de prova, ou seja, o uso de suspensões contendo partículas mais grosseiras ( $D_{50}$  maior) contribui para o aumento do grau de densificação do compacto verde, uma vez que o volume de poros gerados é menor (volume de Hg que penetra nos corpos de prova é menor) e a densidade aparente é maior.

Estes resultados estão de acordo com o observado na literatura [42] e confirmam que o uso de partículas de tamanho maior causa o aumento da densidade aparente do compacto verde. Isso acontece porque o empacotamento destes tipos de partículas no interior dos grânulos, durante a

etapa de granulação (item 5.2.3), ocorre de maneira eficiente, favorecendo a obtenção de grânulos com menor volume de poros intragranulares. Neste sentido, a dificuldade de empacotamento da massa Arg (menor densidade aparente) é justificada pelo emprego do maior percentual de partículas finas dentre as massas analisadas.

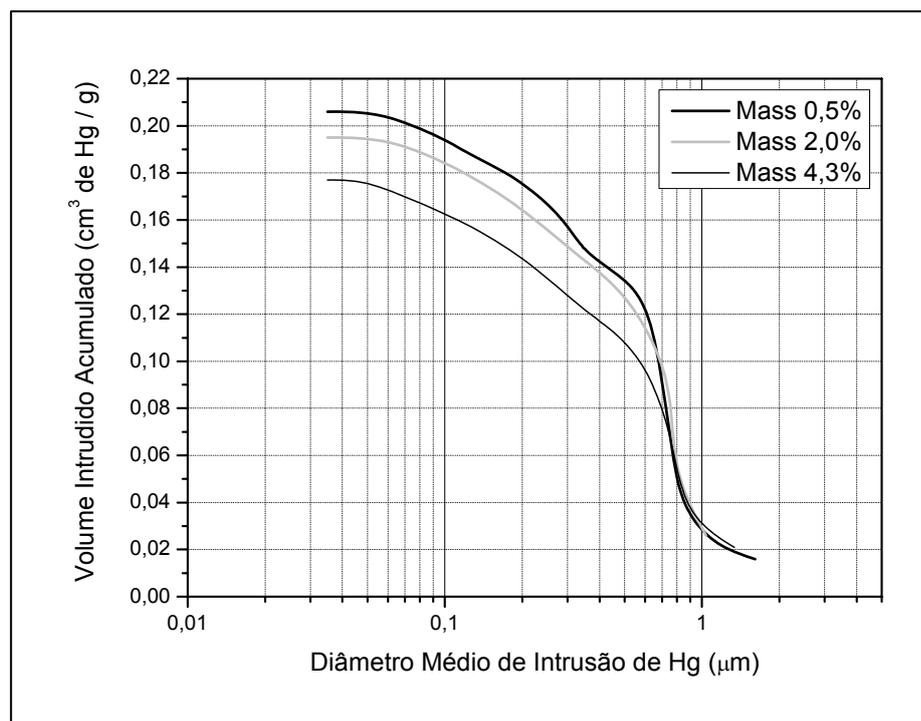


Figura 5.5 Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de Mass.

Em relação à distribuição de diâmetros de intrusão de Hg, nota-se que o comportamento apresentado entre os corpos de prova verdes de Fdsp 2,1%, Fdsp 4,3% e Fdsp 8,9% (Figura 5.6) e Arg 1,9%, Arg 3,5% e Arg 8,9% (Figura 5.7), não são muito discrepantes. Os corpos de prova de Mass 0,5%, Mass 2,0% e Mass 4,3% apresentam distribuição de diâmetros parecidas. Isso indica que as distintas condições de moagem utilizadas neste trabalho, tanto para o Feldspato e a Argila I, quanto para a Massa A2, provocam maiores alterações sobre o volume de poros do compacto verde do que sobre a distribuição dos seus diâmetros.

Quando se compara o padrão Mass 0,5% com as demais situações encontradas em Fdsp e Arg, nota-se que o uso do Feldspato nas condições de

moagem avaliadas, contribui mais para a redução do volume de poros do compacto verde do que a Argila I (Tabela 5.5).

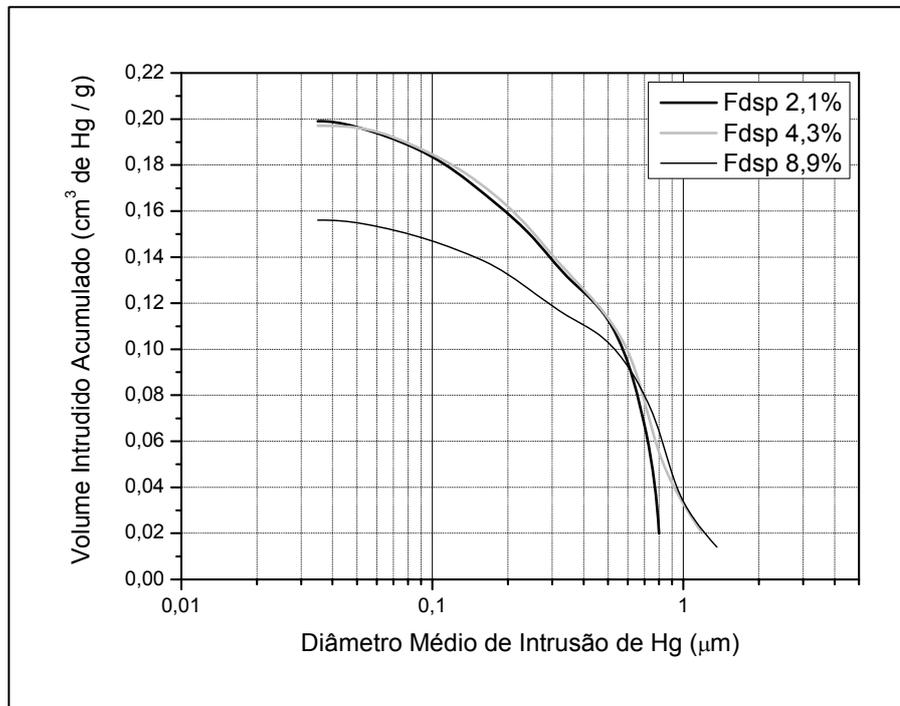


Figura 5.6 Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de Fdsp.

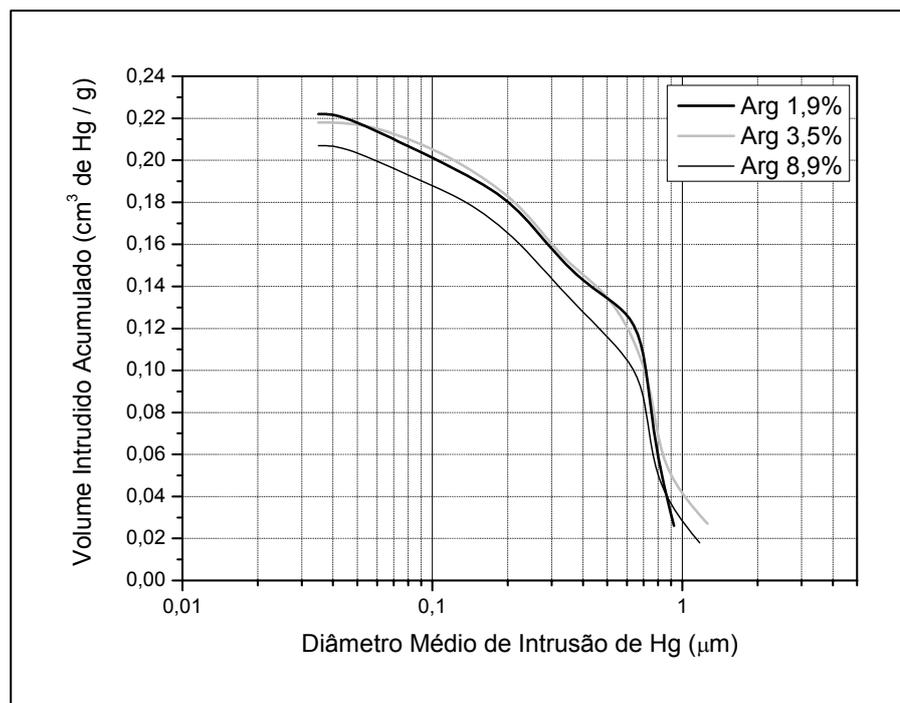


Figura 5.7 Distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio de Arg.

### 5.3.4 Sinterização dos corpos de prova verdes

Os corpos de prova verdes da Massa A2 e das formulações contendo Feldspato e Argila I em distintos graus de moagem, foram sinterizados em quatro temperaturas diferentes e avaliados quanto ao grau de densificação atingido em cada temperatura. A temperatura ótima de sinterização ( $T_{máx}$ ) é aquela na qual a absorção de água é igual a zero (ou muito próxima de zero) e a retração linear de queima é máxima, ou seja, onde houver a máxima densificação do material. Para a determinação de  $T_{máx}$ , foram construídas curvas de gresificação com base nos valores de absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLq), obtidos para cada temperatura selecionada. As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 mostram as curvas de gresificação de Mass, Fdsp e Arg, respectivamente. As  $T_{máx}$  obtidas para cada condição avaliada foram: Mass 0,5% = 1200°C, Mass 2,0% = 1220°C, Mass 4,3% = 1240°C; Fdsp 2,1% = 1230°C, Fdsp 4,3% = 1230°C, Fdsp 8,9% = 1250°C; Arg 1,9% = 1230°C, Arg 3,5% = 1250°C, Arg 8,9% = 1250°C.

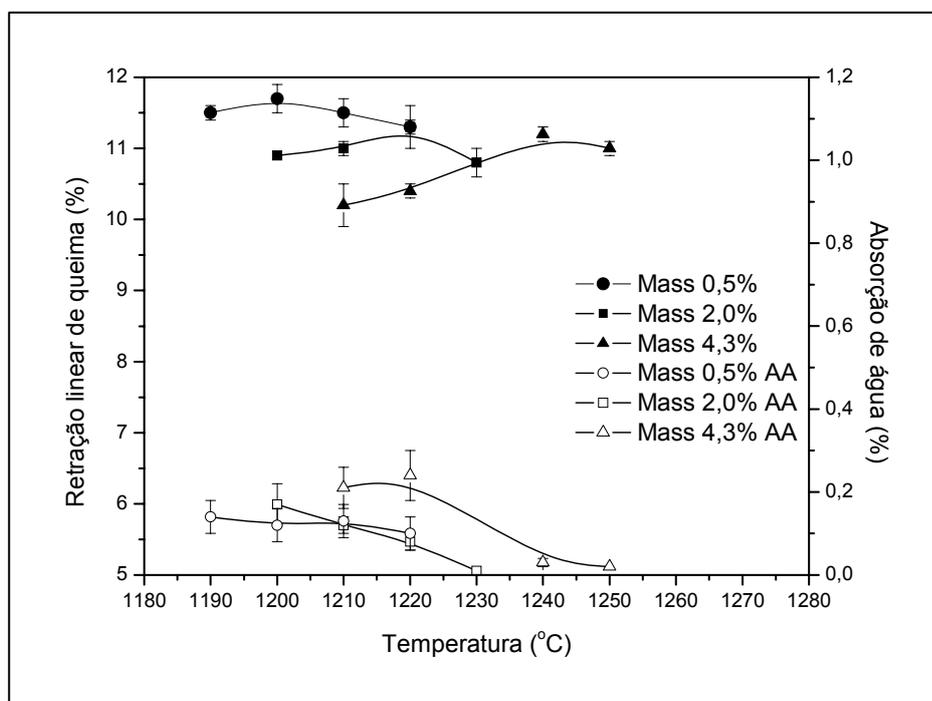


Figura 5.8 Curva de gresificação de Mass.

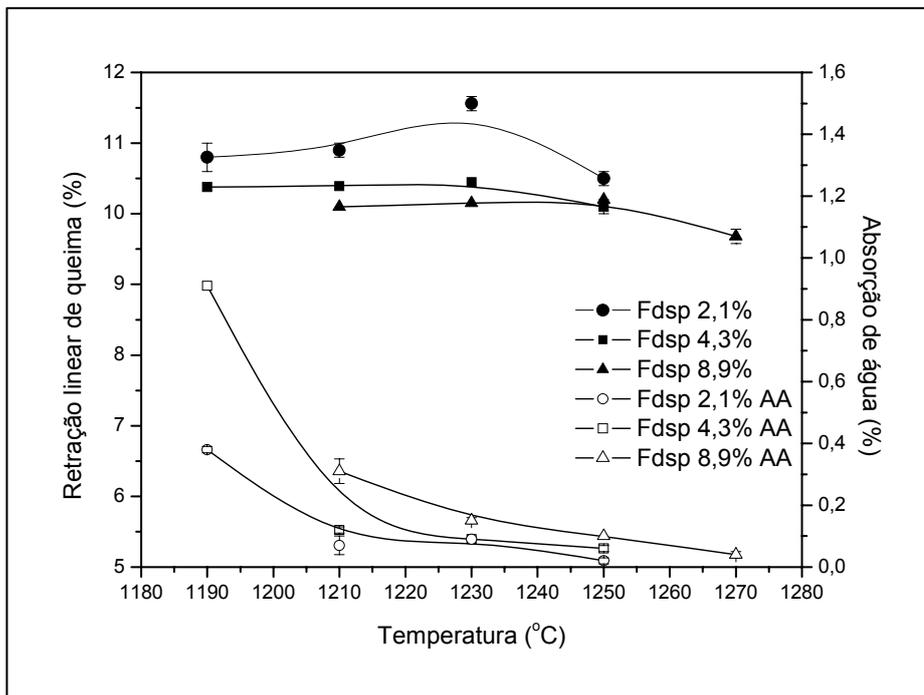


Figura 5.9 Curva de gresificação de Fdsp.

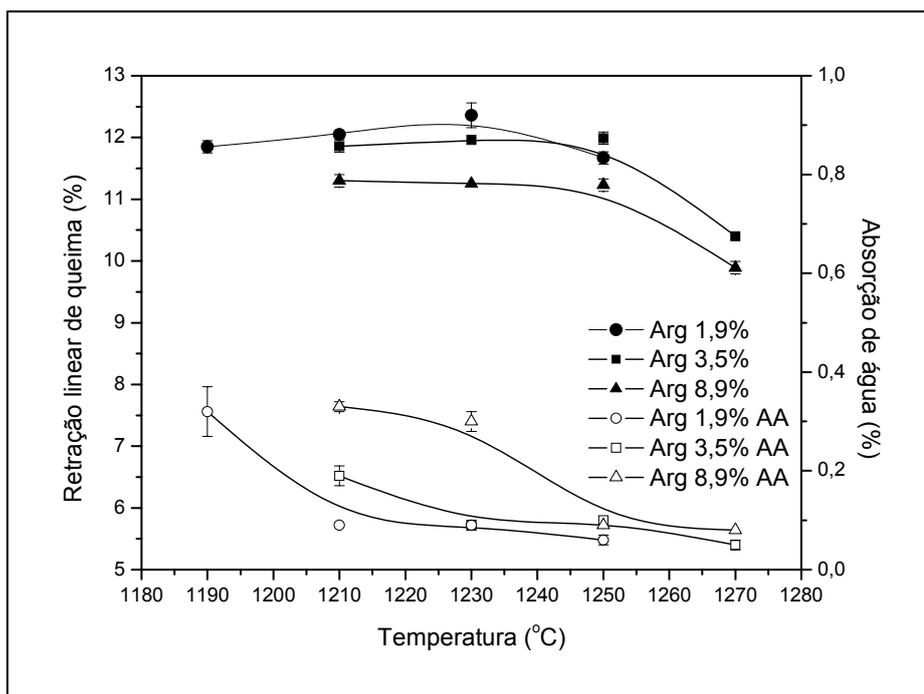


Figura 5.10 Curva de gresificação de Arg.

Conforme descrito no item 2.3.1.4, o processo de densificação durante a sinterização do porcelanato envolve a formação de fase líquida. Quanto menor

o tamanho das partículas, maior é a superfície específica livre que participa do processo de sinterização, e menor é a temperatura de formação da fase líquida. Para todos os casos analisados o aumento do grau de moagem provoca a redução de  $T_{máx}$ .

Em relação ao padrão Mass 0,5% (Figura 5.8), o uso de partículas mais grosseiras de Feldspato (Figura 5.9) e Argila I (Figura 5.10) provoca o aumento gradual de  $T_{máx}$ , conforme aumenta o resíduo de moagem, tornando a massa do produto menos reativa.

### 5.3.5 Caracterização física dos corpos de prova sinterizados

Durante a sinterização, a viscosidade da fase líquida formada diminui com o aumento da temperatura, o que facilita o acesso aos poros interconectados do material e contribui para o rearranjo das partículas. O sistema inicial de poros interconectados progride para a perda da conectividade com o avanço da sinterização e a formação de poros fechados se inicia. A temperatura adequada para a obtenção da maior densidade ( $T_{máx}$ ) é aquela na qual a porosidade aparente é nula (ou muito próxima de zero) e a porosidade fechada é mínima. Neste ponto, a retração linear de queima atinge o seu maior valor e a absorção de água o menor. Dessa forma, os corpos de prova submetidos à caracterização física foram aqueles sinterizados na  $T_{máx}$ , determinada com base nas curvas de gresificação (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10).

A Tabela 5.6 apresenta os valores de  $AA$ ,  $RLq$ ,  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_F$ ,  $\varepsilon$  e  $\phi$  dos corpos de prova analisados. Os resultados indicam que o aumento do resíduo de moagem de Mass não provocou alterações expressivas sobre as propriedades medidas. A maior variação ocorreu em relação à porosidade fechada  $\varepsilon_F$ , passando de 9,42% (Mass 0,5%) para 10,71% (Mass 4,3%).

Para as massas Fdsp e Arg, nota-se que o uso de partículas mais grosseiras de Feldspato e Argila I, respectivamente, causa a redução da  $RLq$  e o aumento da  $\varepsilon_F$ . Isso indica que a diminuição do grau de densificação  $\phi$  dos corpos de prova é resultado da menor reatividade obtida na sinterização.

Tabela 5.6 Caracterização física dos corpos de prova sinterizados.

<b>Corpos de provas</b>	<i>AA</i> (%)	<i>RLq</i> (%)	$\varepsilon_A$ (%)	$\varepsilon_F$ (%)	$\varepsilon^*$ (%)	$\phi$
<b>Mass 0,5%</b>	0,12 ± 0,04	11,7 ± 0,2	0,21 ± 0,09	9,42 ± 0,12	9,63 ± 0,10	0,92
<b>Mass 2,0%</b>	0,08 ± 0,02	11,3 ± 0,1	0,23 ± 0,11	10,03 ± 0,15	10,26 ± 0,12	0,91
<b>Mass 4,3%</b>	0,03 ± 0,01	11,2 ± 0,1	0,08 ± 0,06	10,71 ± 0,09	10,79 ± 0,07	0,91
<b>Fdsp 2,1%</b>	0,09 ± 0,00	11,6 ± 0,1	0,22 ± 0,05	8,44 ± 0,07	8,66 ± 0,06	0,93
<b>Fdsp 4,3%</b>	0,09 ± 0,00	10,5 ± 0,0	0,21 ± 0,06	10,60 ± 0,07	10,81 ± 0,07	0,91
<b>Fdsp 8,9%</b>	0,10 ± 0,00	10,2 ± 0,0	0,26 ± 0,10	12,91 ± 0,10	13,17 ± 0,10	0,89
<b>Arg 1,9%</b>	0,09 ± 0,01	12,4 ± 0,2	0,28 ± 0,11	8,58 ± 0,13	8,86 ± 0,12	0,93
<b>Arg 3,5%</b>	0,10 ± 0,00	12,0 ± 0,1	0,24 ± 0,08	10,07 ± 0,06	10,31 ± 0,07	0,91
<b>Arg 8,9%</b>	0,09 ± 0,00	11,2 ± 0,1	0,21 ± 0,05	11,45 ± 0,15	11,66 ± 0,11	0,90

\* o valor de  $\rho_R$  obtido para o cálculo de  $\varepsilon$  foi de 2,690 g/cm<sup>3</sup>.

Quando a porosidade do padrão Mass 0,5% é comparada com as apresentadas pelas massas Fdsp e Arg, verifica-se que existem duas situações nas quais houve redução de  $\varepsilon_F$  e  $\varepsilon$ , com ligeiro incremento de  $\phi$ : Fdsp 2,1% e Arg 1,9%.

Confrontando as características dos compactos verdes (Tabela 5.5) com os resultados obtidos para os corpos de prova sinterizados (Tabela 5.6), observa-se que as massas que apresentavam inicialmente os maiores volumes de poros, foram aquelas que atingiram maior grau de densificação durante a

sinterização. Isso acontece porque embora o uso de partículas finas seja a principal causa de um empacotamento reduzido do compacto verde, durante a sinterização estes tipos de partículas propiciam o aumento da reatividade do material e do conteúdo de fase líquida, contribuindo para o processo de densificação. Neste caso, a capacidade de eliminação de poros durante a sinterização pode se acompanhar pela retração linear de queima dos corpos de prova.

### **5.3.6 Análise de imagens e manchamento**

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam as micrografias obtidas no MEV das superfícies dos corpos de prova polidos de Mass, Fdsp e Arg, respectivamente.

Os resultados da análise de imagens foram organizados em gráficos de distribuição de diâmetros de poros e razão de aspecto em função do percentual de poros acumulados, conforme ilustram as Figuras de 5.14 a 5.19. A Tabela 5.7 apresenta os percentuais correspondentes à área de poros e a intervalos específicos de diâmetro médio e razão de aspecto. Para facilitar a interpretação dos resultados, foram inseridos na Tabela 5.7 os valores de  $\Delta E^*$  obtidos após o ensaio de manchamento.

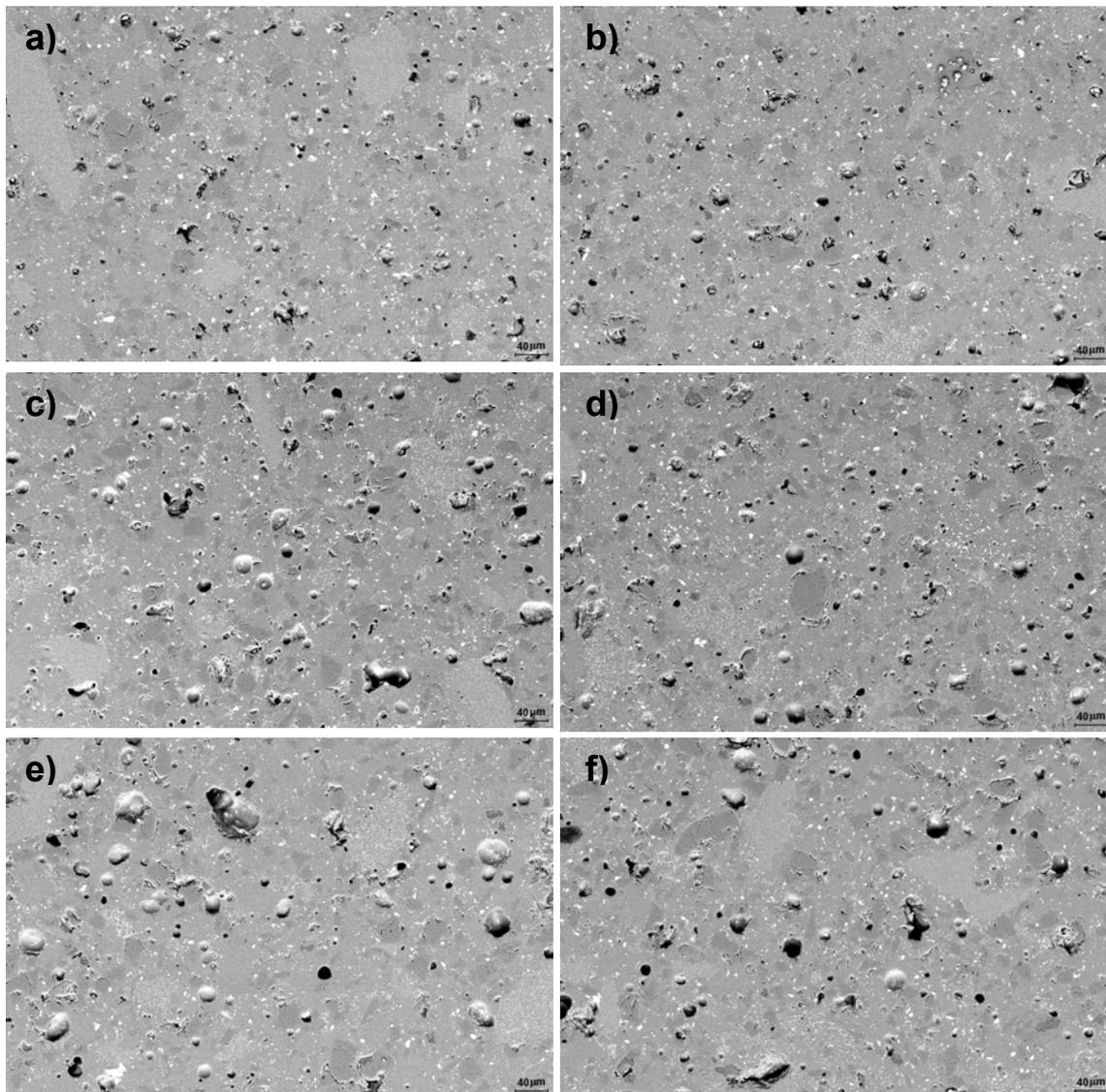


Figura 5.11 Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos de Mass: (a) e (b) Mass 0,5%, (c) e (d) Mass 2,0%, (e) e (f) Mass 4,3%.

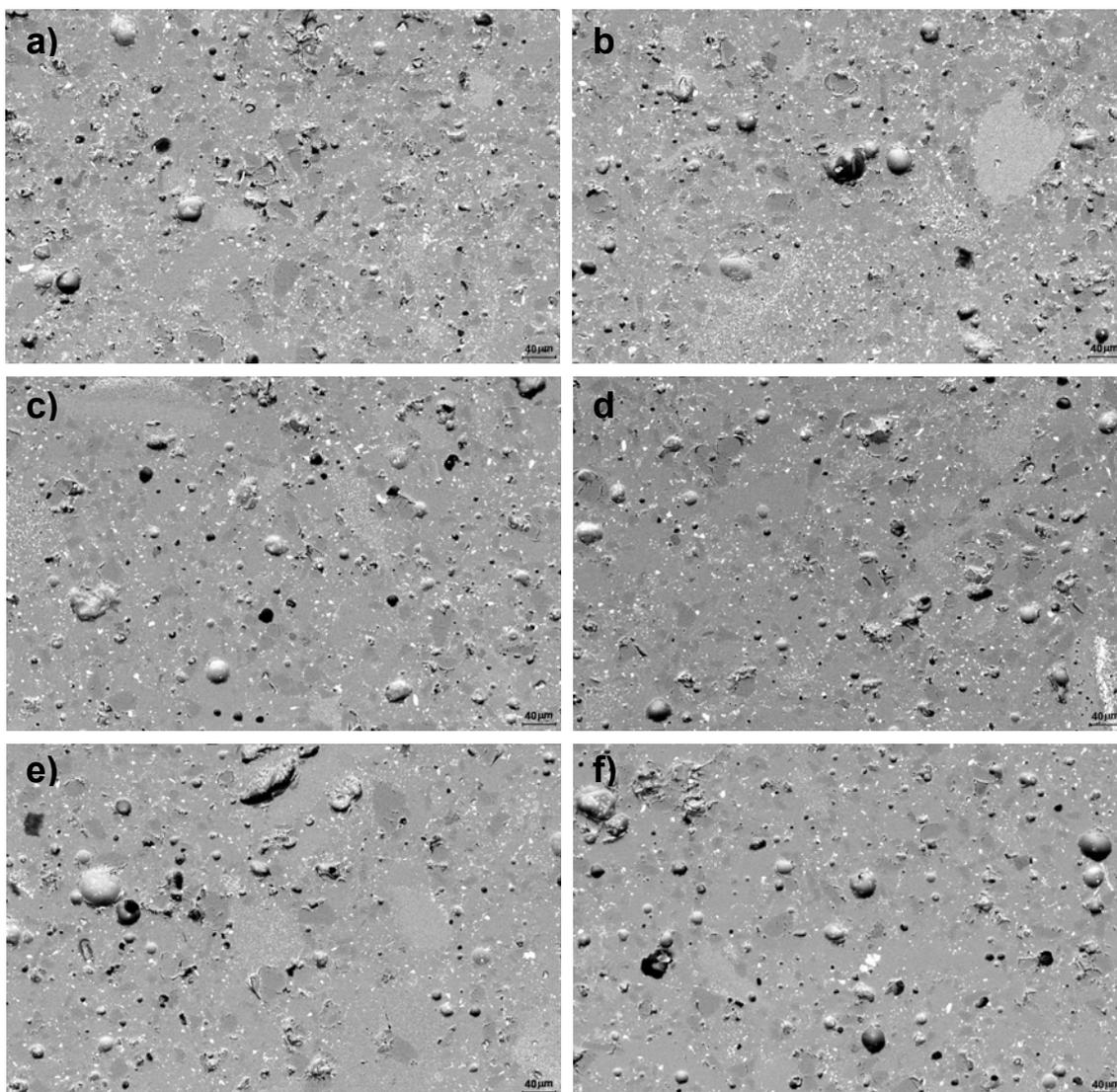


Figura 5.12 Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos de Fdsp: (a) e (b) Fdsp 2,1%, (c) e (d) Fdsp 4,3%, (e) e (f) Fdsp 8,9%.

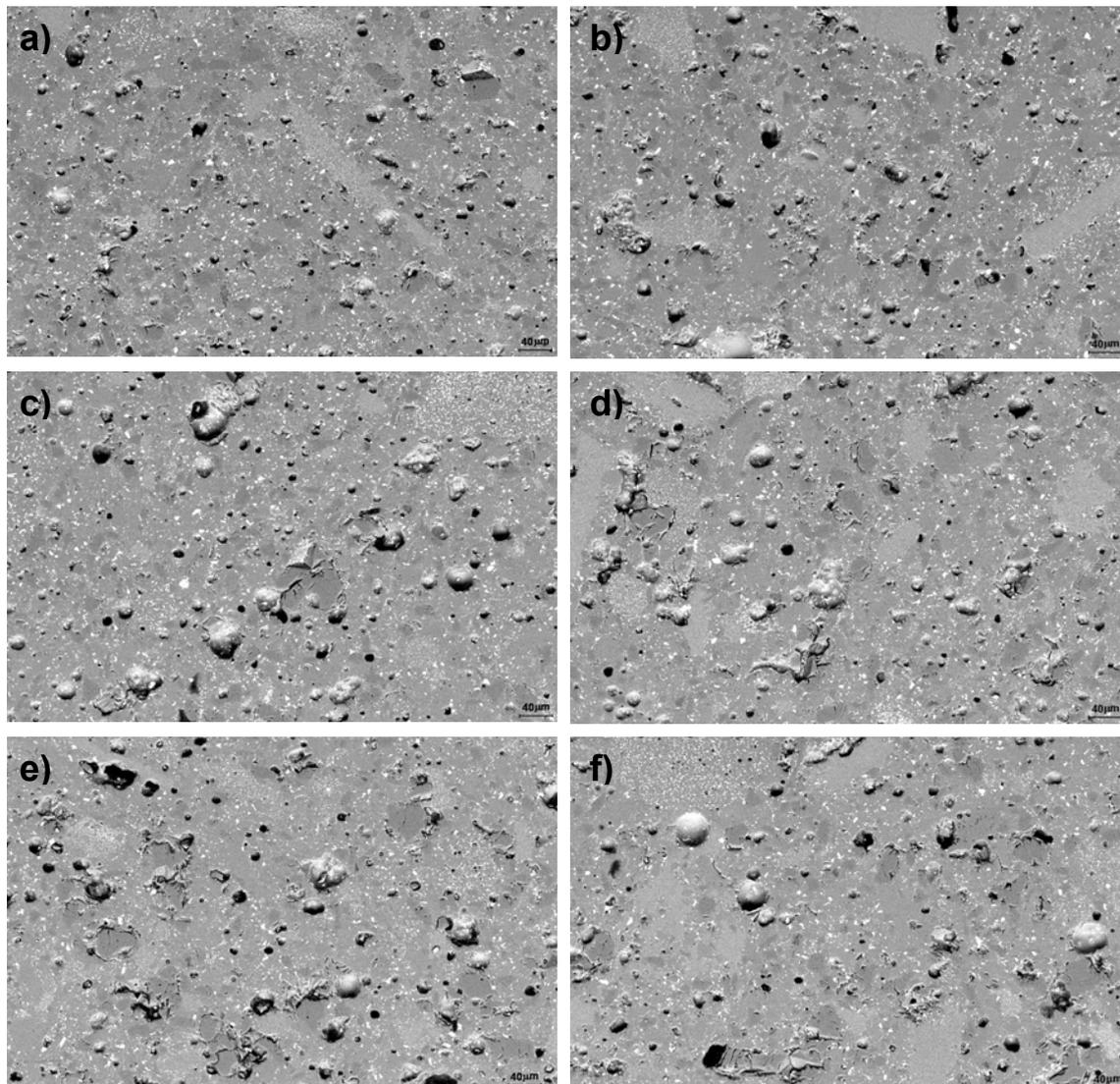


Figura 5.13 Micrografias obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova polidos de Arg: (a) e (b) Arg 1,9%, (c) e (d) Arg 3,5%, (e) e (f) Arg 8,9%.

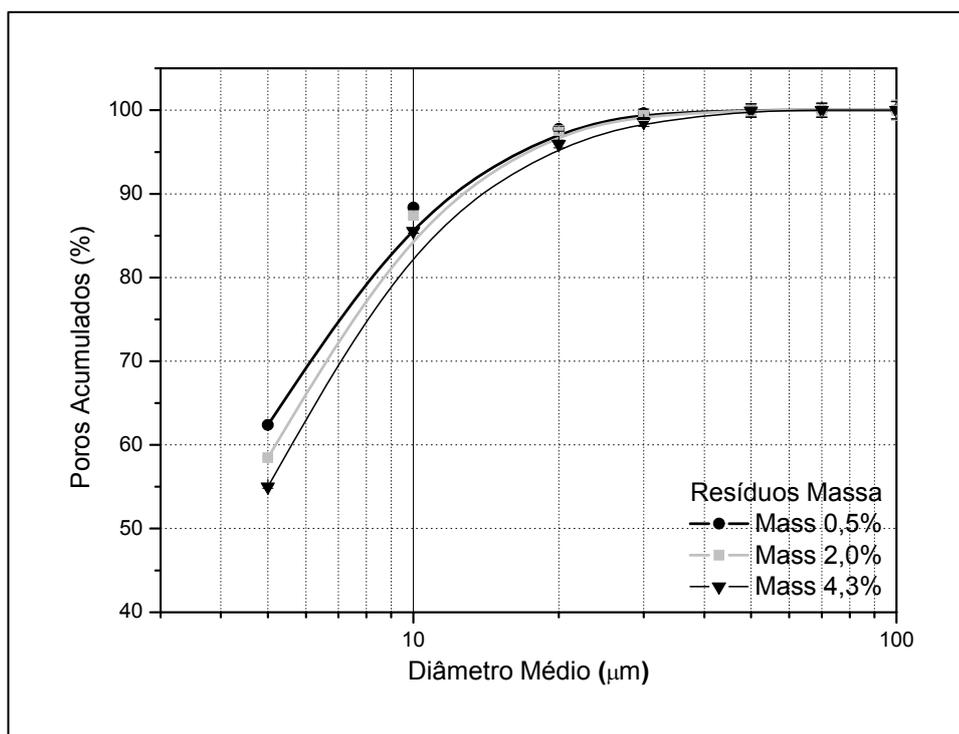


Figura 5.14 Distribuição de diâmetros dos poros superficiais de Mass.

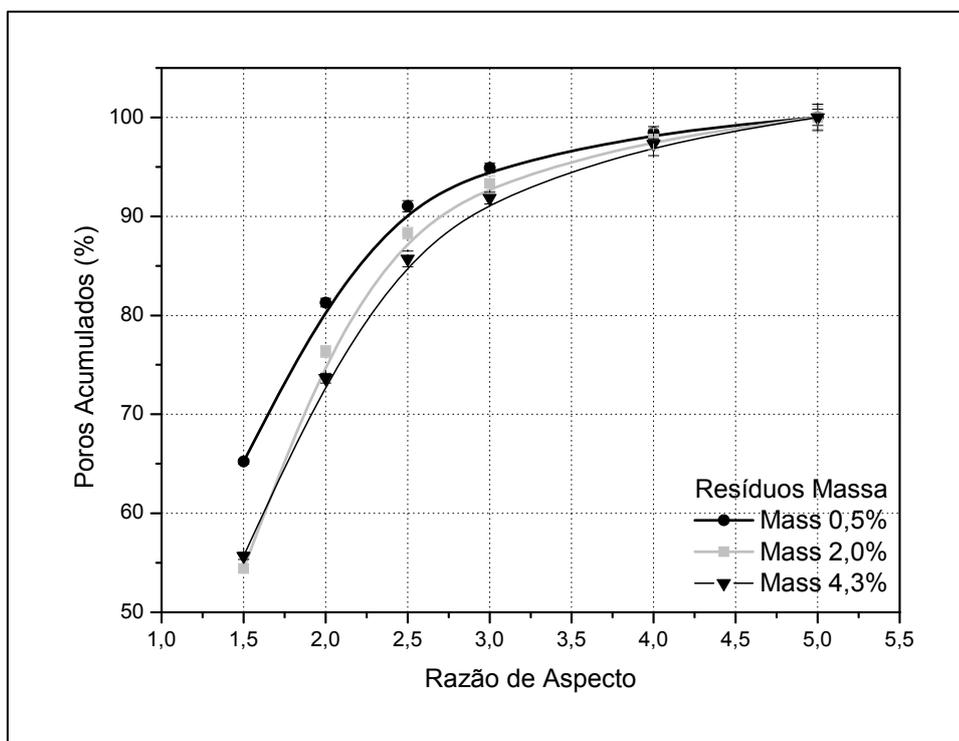


Figura 5.15 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais de Mass.

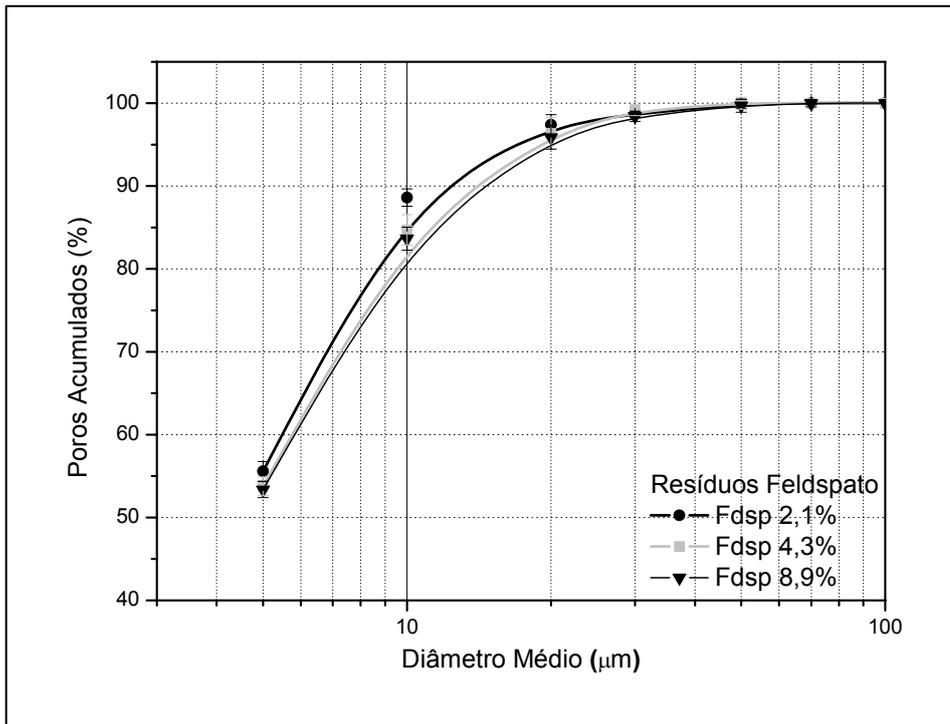


Figura 5.16 Distribuição de diâmetros dos poros superficiais de Fdsp.

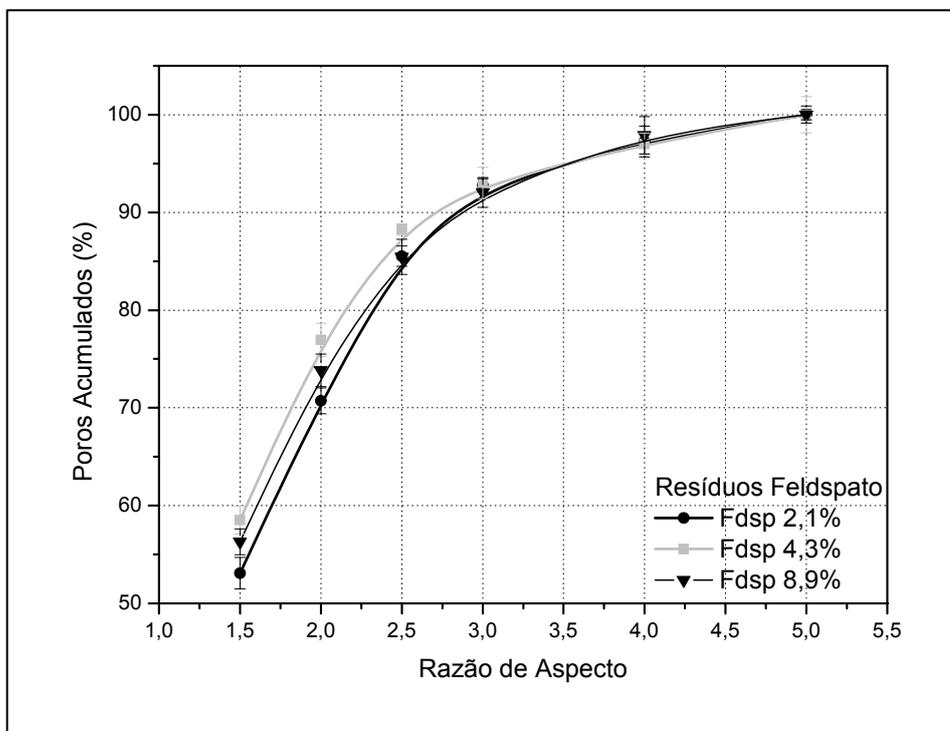


Figura 5.17 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais de Fdsp.

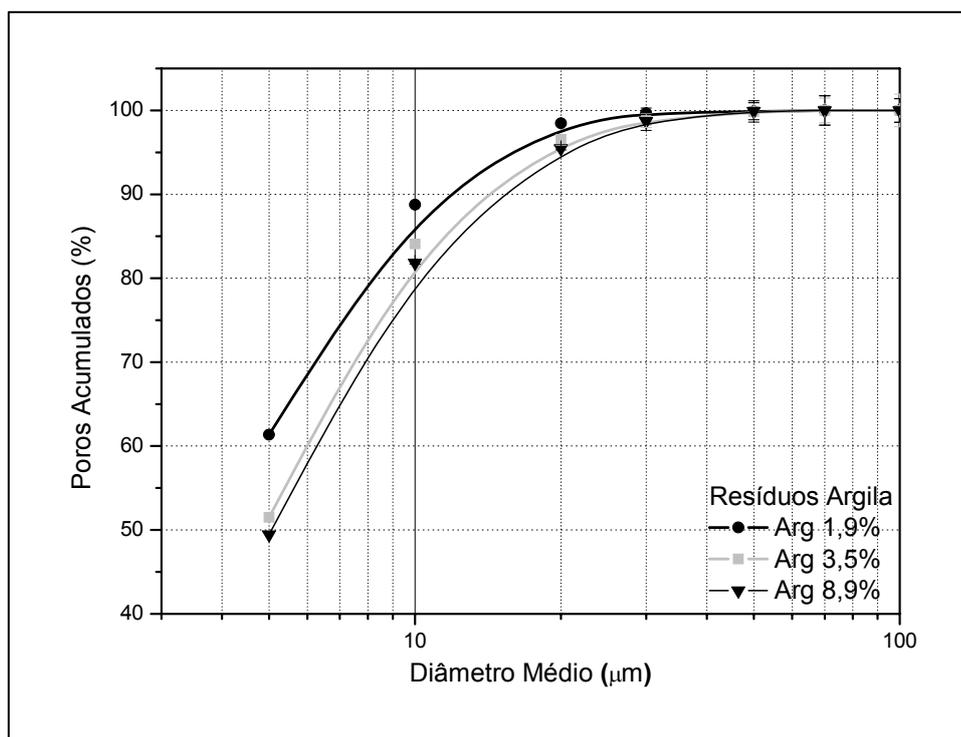


Figura 5.18 Distribuição de diâmetros dos poros superficiais de Arg.

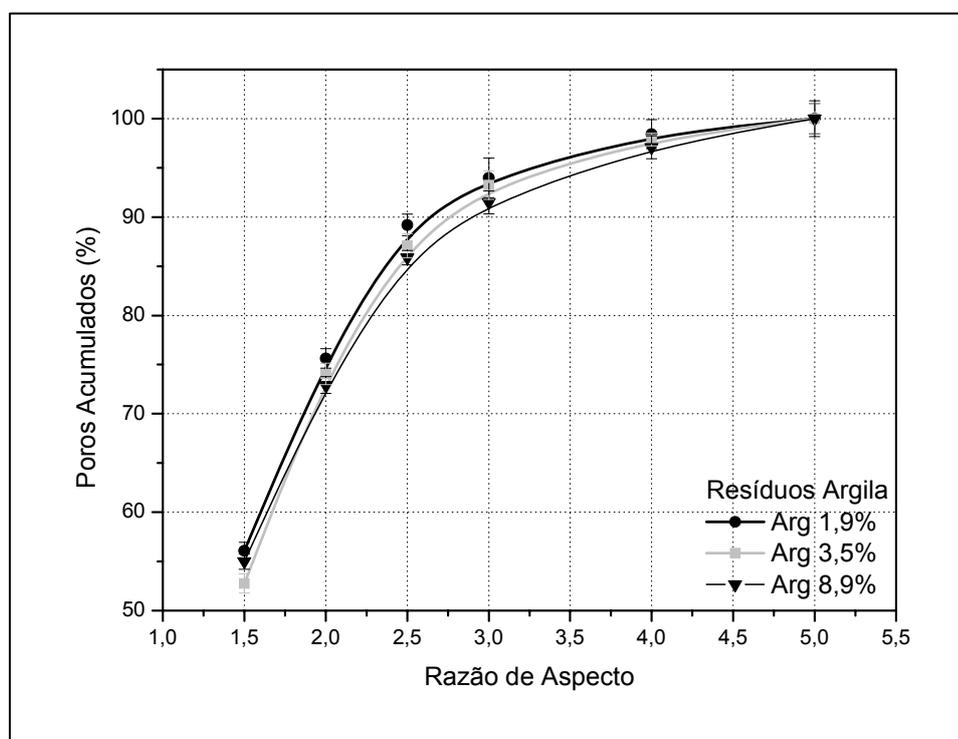


Figura 5.19 Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais de Arg.

Tabela 5.7 Resultados da análise de imagens e de  $\Delta E^*$  de Mass, Fdsp e Arg.

<b>Amostras</b>	<b>% de poros com diâmetro 5 - 20 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>% de poros com razão de aspecto 1,0 – 1,5</b>	<b>% de poros por unidade de área</b>	<b><math>\Delta E^*</math></b>
<b>Mass 0,5%</b>	35,37 $\pm$ 0,23	65,23 $\pm$ 0,25	4,51 $\pm$ 0,40	1,93
<b>Mass 2,0%</b>	39,07 $\pm$ 0,16	54,43 $\pm$ 0,35	5,14 $\pm$ 0,75	2,45
<b>Mass 4,3%</b>	40,94 $\pm$ 0,38	55,69 $\pm$ 0,36	6,34 $\pm$ 0,89	5,72
<b>Fdsp 2,1%</b>	41,85 $\pm$ 0,43	53,08 $\pm$ 1,61	4,32 $\pm$ 0,76	1,34
<b>Fdsp 4,3%</b>	41,62 $\pm$ 0,25	58,53 $\pm$ 1,42	5,51 $\pm$ 0,64	5,77
<b>Fdsp 8,9%</b>	42,50 $\pm$ 0,31	56,30 $\pm$ 1,33	6,71 $\pm$ 0,93	6,12
<b>Arg 1,9%</b>	37,14 $\pm$ 0,17	56,08 $\pm$ 0,86	4,48 $\pm$ 0,48	1,85
<b>Arg 3,5%</b>	44,98 $\pm$ 0,22	52,76 $\pm$ 0,97	6,23 $\pm$ 0,71	2,90
<b>Arg 8,9%</b>	46,04 $\pm$ 0,47	55,00 $\pm$ 0,79	7,57 $\pm$ 0,66	4,27

Com base nos resultados de análise de imagens e manchamento (Tabela 5.7), merecem destaque os seguintes comentários:

- ✓ Em todos os casos analisados o aumento do resíduo de moagem de Mass, Fdsp e Arg contribuiu para o aumento do tamanho médio dos poros observados no material sinterizado. Esta tendência foi confirmada pelo incremento da área ocupada pelos poros em relação à área das imagens conforme o resíduo aumentava.
- ✓ Em relação às demais massas avaliadas o padrão Mass 0,5% apresentou porosidade com maior tendência ao formato esférico.
- ✓ Nota-se que os valores de  $\Delta E^*$  aumentaram de acordo com o aumento do resíduo de moagem, ou seja, a limpabilidade da superfície é prejudicada conforme o grau de moagem diminui.
- ✓ As massas Fdsp 2,1% e Arg 1,9% apresentaram resultados ligeiramente melhores que o padrão Mass 0,5%, uma vez que os valores de  $\Delta E^*$  obtidos foram menores. Isso indica que uma moagem menos controlada do Feldspato e da Argila I, em relação ao padrão Mass 0,5%, com resíduos de aproximadamente 2,0%, é viável. Neste caso, os valores de  $\Delta E^*$  parecem depender mais da área de poros do

que da distribuição dos seus diâmetros, pois nos dois casos citados o percentual de poros com diâmetro crítico ao manchamento (entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ ) foi superior a Mass 0,5%, porém a área de poros quantificada foi menor.

### 5.3.7 Relação entre as propriedades avaliadas antes e depois da sinterização

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos neste capítulo, foram construídos gráficos que permitissem avaliar a influência do resíduo da massa A2 sobre as propriedades do material (Figura 5.20), e a participação individual das matérias-primas Feldspato e Argila I sobre a formação de poros fechados e o manchamento (Figuras 5.21 e 5.22).

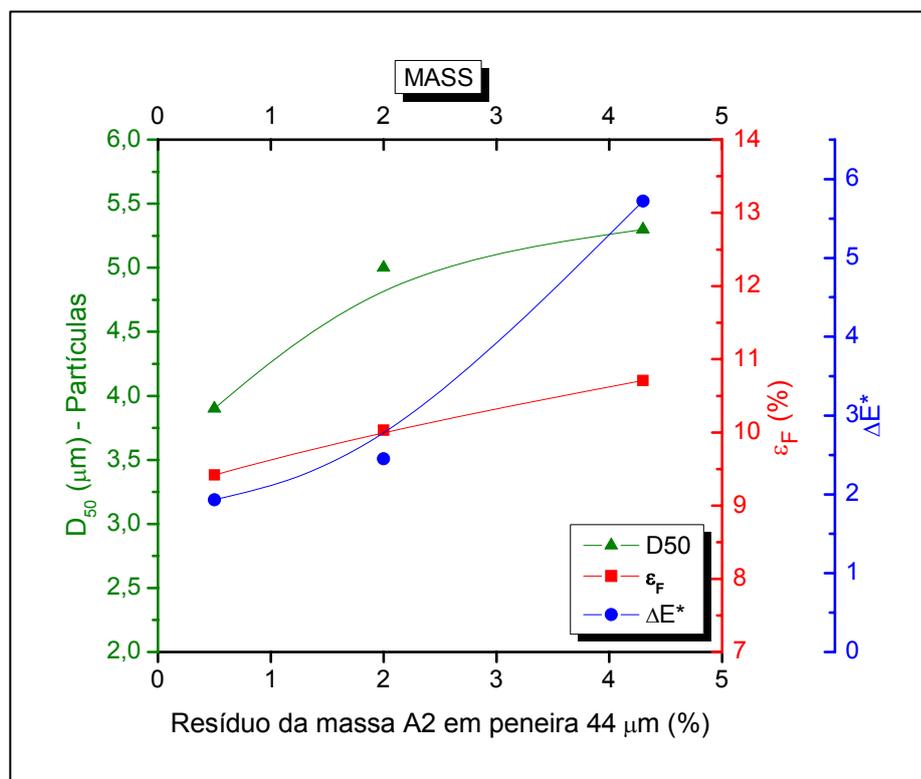


Figura 5.20 Variação de  $D_{50}$ ,  $\epsilon_F$  e  $\Delta E^*$  com o grau de moagem da massa A2.

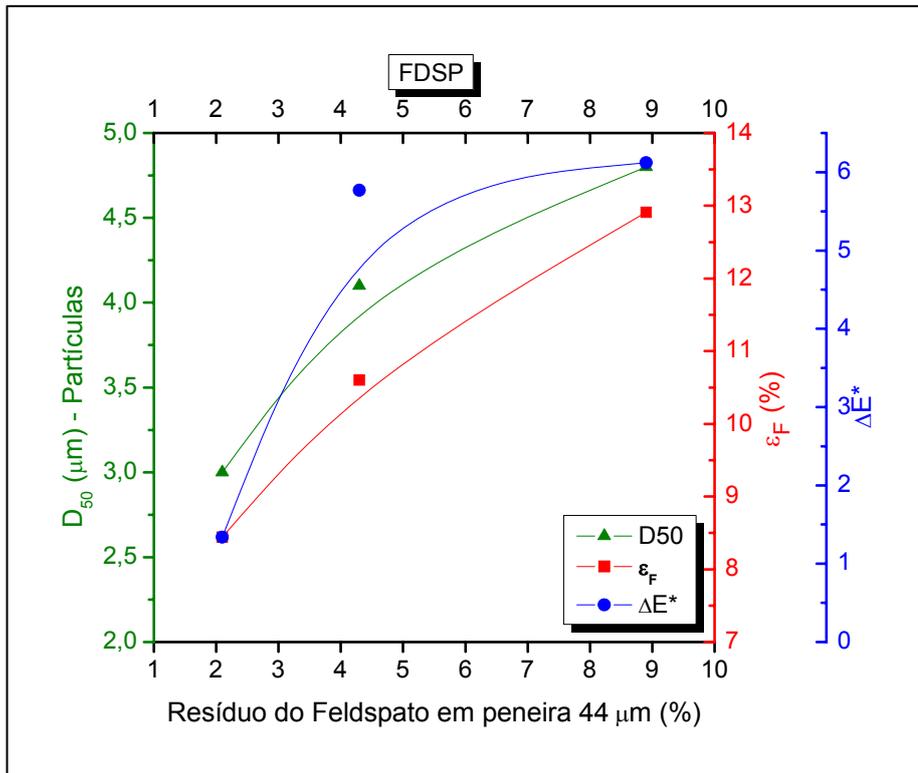


Figura 5.21 Variação de  $D_{50}$ ,  $\epsilon_F$  e  $\Delta E^*$  com o grau de moagem do Feldspato.

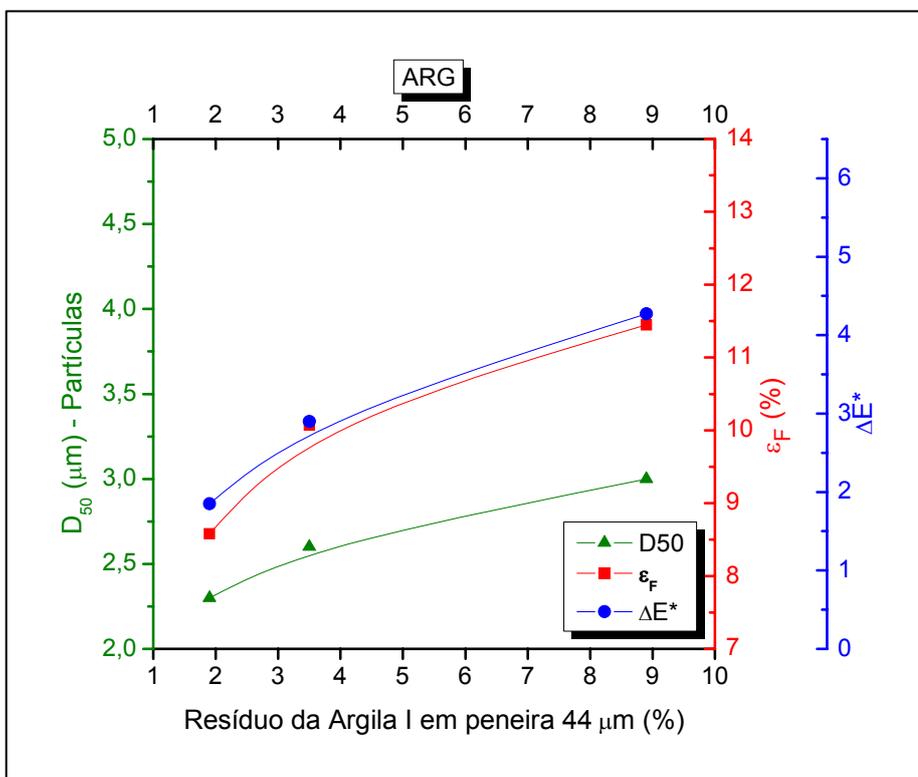


Figura 5.22 Variação de  $D_{50}$ ,  $\epsilon_F$  e  $\Delta E^*$  com o grau de moagem da Argila I.

De acordo com a Figura 5.20 a diminuição do grau de moagem da massa A2 (maior resíduo em peneira 44  $\mu\text{m}$ ) provoca o aumento do tamanho médio das partículas que irão compor os grânulos do material. Embora nestas condições o grau de densificação do compacto verde seja maior, o aumento  $D_{50}$  é acompanhado pelo incremento do percentual de poros fechados, devido à menor reatividade conferida à massa durante a sinterização. Por meio do polimento dos corpos de prova sinterizados, os poros fechados são revelados à superfície e agem de maneira negativa sobre o manchamento, de maneira a aumentar a intensidade com que as manchas são observadas, conforme ocorre o aumento de sua ocorrência.

A maneira mais adequada de avaliar os resultados apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22 consiste em compará-los aos obtidos para o padrão Mass 0,5% (Figura 5.20). Para facilitar a interpretação dos resultados sugere-se que as figuras sejam avaliadas da seguinte forma: quanto menor a inclinação das curvas menor é o efeito causado pelo aumento do resíduo de moagem sobre as propriedades do material. O comportamento geral observado tanto para o Feldspato (Figura 5.21) como para a Argila I (Figura 5.22) é parecido com aquele apresentado pela massa A2 (Figura 5.20). Entretanto, algumas observações importantes devem ser feitas:

- ✓ O efeito causado pela variação do grau de moagem do Feldspato sobre as propriedades do material é maior do que o provocado pela Argila I. Uma pequena variação do resíduo de moagem do Feldspato pode alterar significativamente o volume de poros e a limpabilidade da superfície polida. Entretanto, a adição de Feldspato com resíduo de moagem de até 2,1% na massa A2 (Fdsp 2,1%) pode ocorrer sem o comprometimento das propriedades.
- ✓ As variações do resíduo de moagem da Argila I não provocaram mudanças tão expressivas sobre as propriedades da massa como foi observado para o Feldspato. Os resultados obtidos indicaram que a adição da Argila I na massa A2 é viável quando se utiliza resíduos de moagem em até 1,9% (Arg 1,9%).

#### 5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Após a análise dos resultados pôde-se chegar às seguintes conclusões:

- ✓ O grau de densificação do compacto verde varia de acordo com a DTP da massa preparada. Conforme diminui o tempo de moagem o tamanho médio das partículas aumenta e a formação de grânulos mais densos durante a etapa de granulação é favorecida. Nestas condições, são alcançados maiores valores de densidade aparente para o compacto verde devido à redução do volume de poros intragranulares. Entretanto, o uso de partículas com diâmetro maior provoca o aumento do volume e diâmetro de poros fechados do material devido à menor reatividade obtida durante a sinterização, o que piora a limpabilidade da superfície polida. Dessa forma, pode-se dizer que o manchamento depende diretamente da DTP da massa.
- ✓ O método de mistura de suspensões, desenvolvido para avaliar a influência do tamanho de partículas das matérias-primas individuais sobre o processo de densificação da massa A2, mostrou-se eficiente, uma vez que a intimidade de mistura das partículas e a homogeneidade da suspensão resultante foram garantidas.
- ✓ Pequenas variações do tamanho médio de partículas de Feldspato são capazes de provocar alterações significativas na microestrutura porosa da massa, e assim, modificar a resistência ao manchamento da superfície polida. No caso da Argila I, nota-se que as propriedades do material sinterizado são menos afetadas pelas variações do tamanho de partículas. Assim sendo, é possível utilizar a Argila I na composição da massa A2 com resíduo de moagem de até 1,9%, e o Feldspato com resíduo de no máximo 2,1% (em peneira 44  $\mu\text{m}$ ), sem comprometer a resistência ao manchamento.
- ✓ Uma discreta redução da intensidade das manchas em relação ao padrão Mass 0,5%, pode ser obtida através da adição de Feldspato e Argila I na massa A2, apresentando os resíduos de moagem de 2,1 e 1,9%, respectivamente.

## CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES FINAIS

Este trabalho apresentou uma nova proposta de estudo sobre o manchamento de placas de porcelanato polido utilizadas como revestimento cerâmico. A pesquisa foi direcionada para o maior entendimento das causas do manchamento e domínio das principais variáveis relacionadas à formação da microestrutura porosa do produto.

De acordo com os resultados apresentados e discussões realizadas nos capítulos anteriores, pôde-se chegar às conclusões finais apresentadas a seguir:

- ✓ A obtenção de imagens digitais no MEV associada ao tratamento e à análise pelo software Image-Pro 4.5 plus, é um método bastante confiável para avaliar as características dos poros: área, diâmetro médio e razão de aspecto.
- ✓ A caracterização da porosidade superficial do produto polido indicou que a resistência ao manchamento é fortemente dependente do percentual de poros com diâmetro médio entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ . Quanto maior a quantidade de poros com diâmetros compreendidos nesta faixa, menor será a resistência ao manchamento.
- ✓ O grau de polimento da superfície do produto também interfere sobre a resistência ao manchamento. À medida que aumenta a espessura da camada removida pelo polimento, diminui a ocorrência dos poros com diâmetro crítico ao manchamento. A melhor condição de polimento é aquela na qual a camada removida se aproxima de 1,5 mm.
- ✓ A caracterização dos poros na seção transversal foi comparada com a caracterização superficial e revelou a existência de uma orientação dos poros mais próximos à superfície original do produto (sem polimento), possivelmente causada pela etapa de prensagem. Neste caso, os poros mais achatados (orientados) contribuem para o aumento da tendência ao manchamento. A determinação da razão

de aspecto e da área dos poros foi essencial para a confirmação destes resultados.

- ✓ As medidas de rugosidade superficial obtidas pela técnica de perfilometria de contato mecânico mostraram-se adequadas para a avaliação da profundidade e do diâmetro dos poros superficiais. Os resultados apresentados indicam que a técnica pode ser utilizada de maneira complementar na avaliação da porosidade.
- ✓ O uso do espectrofotômetro de reflectância difusa mostrou-se eficiente para a avaliação do manchamento, pois além de quantificar a intensidade das manchas, reduz os erros atribuídos à análise visual recomendada pela norma NBR 13818. Em todas as situações nas quais o espectrofotômetro foi utilizado, os valores de  $\Delta E^*$  obtidos puderam ser relacionados de maneira coerente com a porosidade caracterizada.
- ✓ Embora a porosidade do compacto verde apresente certa relação com a porosidade do produto acabado (item 4.3.1.1), quando o grau de moagem ou as condições de queima são alterados esta relação diminui (item 5.3.5). O volume de poros dos compactos verdes pode ser determinado comparativamente pela técnica de porosimetria de mercúrio.
- ✓ As metodologias adotadas permitiram avaliar de maneira eficiente a influência do tamanho dos grânulos (DTG) e do tamanho de partículas (DTP) sobre a formação e evolução da microestrutura porosa do porcelanato. De acordo com os resultados, a DTG do pó atomizado não exerce influência significativa sobre a porosidade do compacto verde e do material sinterizado. Entretanto, um maior percentual de grânulos com diâmetro entre 150 e 300  $\mu\text{m}$  é responsável pela diminuição da área de poros da superfície polida, o que contribui para a redução da intensidade das manchas observadas. A DTP, por sua vez, atua significativamente sobre o grau de densificação do compacto verde e é capaz de alterar a cinética de reação durante a sinterização. Dessa forma, o aumento

do tamanho médio das partículas reduz a reatividade da massa, provocando o aumento do volume de poros e da intensidade das manchas.

- ✓ Com base na formulação do produto analisado, a argila contribui mais para o processo de densificação durante a sinterização do que o feldspato. O uso de Feldspato e Argila I com resíduos de moagem de até 2,1% e 1,9%, respectivamente, reduz o manchamento.

Os resultados deste trabalho de pesquisa, além de contribuir significativamente para a literatura relacionada ao tema, revelam algumas alternativas praticáveis industrialmente que podem minimizar o problema do manchamento do porcelanato polido.



## CAPÍTULO 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados apresentados nesta tese de doutorado, outros trabalhos complementares podem ser apontados como relevantes para o maior entendimento sobre o tema em questão, dentre os quais merecem destaque:

- ✓ Avaliar o tipo de interação existente entre os diversos agentes manchantes e os poros críticos ao manchamento (com diâmetro entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ );
- ✓ Verificar o efeito causado por mudanças na formulação da massa de porcelanato (alterações no percentual de participação das matérias-primas com variações na composição química) sobre a formação dos poros e o manchamento;
- ✓ Avaliar o papel de diferentes matérias-primas fundentes sobre a formação de poros fechados (substituição de matérias-primas como feldspatos e argilas sem variar a composição química);
- ✓ Realizar um estudo sobre a influência da quantidade e viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização variando as características do ciclo térmico adotado ( $T_{\text{máx}}$  e tempo de patamar);
- ✓ Analisar como o uso do espectrofotômetro pode ser inserido na metodologia de classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com a tendência ao manchamento (estabelecimento de parâmetros).



## CAPÍTULO 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANFACER – Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica de Revestimento. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/>. Data da consulta: 14/06/2009.
2. TSAI, T. Asian tiles: production satisfies demand. **Industrial Minerals Magazine**. n. 349, p. 61-67, 1996.
3. MENEGAZZO A. P. M., LEMOS F. L. N., PASCHOAL J. O. A., GOUVÊA D., CARVALHO J. C., NÓBREGA R. S. N. Grés Porcelanato. Parte I: Uma abordagem mercadológica. **Cerâmica Industrial**. v. 5, n. 5, p. 7-10, 2000.
4. ROSSI, M. A. P. Glossário. Disponível em: <http://www.portorossi.art.br/>. Data da consulta: 22/05/2009.
5. GORINI, A. P. F.; CORREA, A. R. **Cerâmica para Revestimentos**. BNDES Setorial, n. 10, p. 201-252, Rio de Janeiro, 1999.
6. RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. A atual expansão da produção de grés procelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços. **Cerâmica Industrial**. v. 6, n. 4, 2001.
7. HECK, C. Porcelanato. **Cerâmica Industrial**. v. 1, n. 4/5, 1996.
8. BIFFI, G. **Il Gres Porcellanato: Manuale di Fabbricazione e Tecniche di Impiego** – Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A. Faenza/Itália, 1997.
9. MENEGAZZO, A. P. M. **Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
10. CAVALCANTE, P. M. T., **Estudo da resistência a manchas no porcelanato polido**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
11. ARANTES, F. J. S., **Porosidade e Manchamento de Placas de Porcelanato. Dissertação de Mestrado**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

12. ALBERO, J.L.A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: a compactação. **Cerâmica Industrial**. v. 5, n. 6, p. 14-20, 2000.
13. BIFFI, G. **Porcelain Stoneware**. 1ª ed. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza/Itália, 1999.
14. BARBA, A.; BELTÁN, V.; FELÍU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1ª ed., p. 291, Castellón/España, 1997.
15. BERTO, A. M. Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas. Parte I: Esmaltação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 11-18, 2000.
16. AUTORI VARI. **Glazing and decoration of ceramic tiles**. Editore S.A.L.A. 1ª Edizione, p. 358, Modena/Italia, 2002.
17. REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. John Wiley & Sons, Inc. Second Edition, p. 658, New York/USA, 1995.
18. RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. Marcel Dekker, Inc. 1st Edition, p. 770, New York/USA, 1995.
19. ALVES, H.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Levantamento inicial do consumo de energias térmica e elétrica na indústria brasileira de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 12, nº 1/2, p. 17-21, 2007.
20. BITTENCOURT, E. L., BENINCÁ, E. Aspectos superficiais do produto grês polido. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 4, p. 40-46, 2002.
21. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Revestimentos Cerâmicos – Porcelanato (NBR 15463), p. 2, Rio de Janeiro, 2007.
22. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio (NBR 13.818 – Anexo B: “Determinação da Absorção de Água”), p. 11-13, Rio de Janeiro, 1997.
23. RAMBALDI, E.; CARTY, W. M.; TUCCI, A.; ESPÓSITO, L. Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. **Ceramic International**, n. 33, p. 727-733, 2007.

24. CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS, F.; BENGOCHEA, M. A.; FERNANDEZ, J. F. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of European Ceramic Society**, n. 27, p. 4065-4069, 2007.
25. FABBRI B.; FIORI C.; RAVAGLIOLI A. **Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini di laboratorio**. v. 3, Faenza Editrice, Faenza/Itália, 1989.
26. ARANTES, F. J. S.; GALES, D. F.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. O manchamento e a porosidade fechada de porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 18-25, 2001.
27. DONDI, M.; ERCOLANI, G.; MELANDRI, C.; MINGAZZINI, C.; MARSIGLI, M. Composición de Baldosas de Gres Porcelánico y su Influencia en las Propiedades Microestructurales y Mecánicas. **Ceramic News**, v. 7, n. 1, p. 24-30, 2000.
28. LEMOS, F. L. N.; MENEGASSO, A. P. M.; GOUVEA, D.; PASCHOAL, J. O. A. Avaliação da resistência ao manchamento de porcelanato frente à ação de diversos agentes manchantes. 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, **Proceedings**, ref. 05/024 (cd-rom), 2001.
29. OLIVEIRA, I. R., STUART, A. R., PILEGGI, R. G. E PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. Fazendo Arte Editorial, São Paulo, 2000.
30. AMORÓS, J. L., ORTS, M. J., GARCÍA-TEN, J., GOZALBO, A. AND SÁNCHEZ, E., Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 27, p. 2295-2301, 2007.
31. AMORÓS, J. L.; CANTAVELLA, V.; JARQUE, J. C.; FELÍU, C. Fracture properties of spray-dried powder compacts: Effect of granule size. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 28, p. 2823-2834, 2008.
32. REED, J. S. Desde la carga hasta la baldosa prensada: mecánica y cambios microestructurales del sistema. VI QUALICER - World Congress on Ceramic Tile Quality. Cámara Oficial de Comercio y Navegación, **Proceedings**, v. I, p. Con-23-41, Castellón, Espanha, 2000.

33. BELTRÁN, V., FERRER, C., BAGÁN, V., SÁNCHEZ, E., GARCIA, J. AND MESTRE, S., Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile. IV QUALICER - World Congress on Ceramic Tile Quality. Cámara Oficial de Comercio y Navegación, **Proceedings**, v. I, p. 133-148, Castellón, Espanha, 1996.
34. ARANTES, F. J. S.; SOTÉRIO, J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Desenvolvimento de metodologia par avaliação da fluidez de composições granulométricas. VII CIC/UFSCar, **Proceedings**, ref. TE-119 (cd-rom), São Carlos, 1998.
35. QUINTEIRO, E. **Efeito das Características de Pós Granulados sobre o Processamento e Qualidade de Revestimentos Cerâmicos**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, p. 132, São Carlos, 1996.
36. JUNIOR, J. C. B. **Controle da distribuição de tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos gresificados**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
37. DA SILVA, A. G. P.; ALVES JR., C. A. A Sinterização Rápida: Sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 225-322, 1998.
38. JAZAYERI, S. H.; SALEM, A.; TIMELLINI, G.; RASTELLI, E. A kinetic study on the development of porosity in porcelain stoneware tile sintering. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 46, n. 1, p. 1-6, 2007.
39. SOUZA, F. J. P.; AURICH, J. C.; WEINGAERTNER, W. L.; ALARCON, O. E. Kinematics of a single abrasive particle during the industrial polishing process of porcelain stoneware tile. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 27, p. 3183-3190, 2007.
40. SOUZA, F. J. P.; AURICH, J. C.; WEINGAERTNER, W. L.; ALARCON, O. E. Analytical determination of the distribution of polishing time over the surface of polished tiles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3468-3477, 2007.

41. DONDI, M., RAIMONDO, M. AND ZANELLI, C., Stain resistance of ceramic tiles. **Ceramic World Review**, v. 77, p. 82-91, 2008.
42. AMORÓS, J. L., ORTS, M. J., GARCÍA-TEN, J., GOZALBO, A. AND SÁNCHEZ, E., Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 27, p. 2295-2301, 2007.
43. OLIVEIRA, A. P. N. Porcelanato: Aspectos mercadológicos e tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 34-41, 1998.
44. TIMELLINI G.; CARANI G. Limpabilidade e higiene das superfícies de pavimentos e revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 5/6, p. 16-28, 1997.
45. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio (NBR 13.818 – Anexo G: “Determinação da Resistência ao Manchamento”), p. 28, Rio de Janeiro, 1997.
46. PARRA, B. S., GENNARI, R. C., MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. Rugosidade superficial de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 2, p. 15-18, 2006.
47. AMORÓS, J. L., FUENTES, A. B., NAVARRO, J. E. E., MEDALL, F. N., Características de polvos cerâmicos para prensado. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v. 26, p. 31-37, 1987.
48. RASTELLI, E., TUCCI, A., ESPOSITO, L., SELLI, S., Stain resistance of porcelain stoneware tile: mechanisms of penetration of staining agents and quantitative evaluation. **Ceram. Acta**, v. 14, n. 1, p. 30–37, 2002.
49. SÁNCHEZ, E., Technical considerations on porcelain tile products and their manufacturing process. Part II. **Interceramic**, v. 52, n.3, p. 132–139, 2003.
50. SÁNCHEZ, E., Porcelain tile microstructure: implications for polished tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 26, p. 2533-2540, 2006.