

ESTUDO DA RESISTÊNCIA A MANCHAS NO GRÉS PORCELANATO POLIDO

Patrícia Maria Tenório Cavalcante

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Ericksson Rocha e Almendra, D.Sc.

Dr. Michele Dondi

Dr. Anselmo Ortega Boschi, Ph.D.

Dr. José Carlos da Rocha, D.Sc.

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Maria Cecília Souza Nóbrega, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2004

CAVALCANTE, PATRICIA MARIA TENÓRIO

O Estudo da Resistência a Manchas no Grés
Porcelanato Polido [Rio de Janeiro] 2004

XII, 178 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
COPPE

1. Grés porcelanato

2. Manchas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, professor Ericksson e Michele, por todo o carinho, amizade e paciência que tiveram comigo durante esta trajetória. Vocês foram muito mais que orientadores e são um exemplo a ser seguido.

Aos meus pais que sempre torceram para que eu alcançasse os meus objetivos e que me ensinaram a enxergar mais longe.

Ao Sebastião pelo companheirismo e carinho durante esses anos.

A Vivian e Rosi que me apoiaram durante os momentos de crise e compartilharam as minhas alegrias durante esta trajetória.

Ao meu amigo Fabiano que teve toda a paciência nos momentos finais desta tese.

A todos os meus amigos da Itália que foram a minha família no período em que estive lá e amenizaram a minha saudade do Brasil, principalmente, Mariarosa, Guia, Francesca Continelli, Andréa, Dileta, Sandra, Cinzia, Luciana e Selanna.

Aos meus amigos do LTM.

Aos professores do PEMM.

As cerâmicas Eliane, Portobello, Cecrisa e Penta pelo apoio à pesquisa.

Ao CNPq e a CAPES pelo fomento.

Ao ISTECS,

Aos técnicos do programa com quem trabalhei, principalmente Jacinto, João e Laércio e ao pessoal da secretaria.

Aos meus amigos do CETEM.

A Dona Sônia por possibilitar a minha ida a Itália pela segunda vez.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para eu estar aqui hoje recebendo este título.

MUITO OBRIGADO!!!!!!!!!!!!!!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

O ESTUDO DA RESISTÊNCIA A MANCHAS NO GRÉS PORCELANATO POLIDO

Patrícia Maria Tenório Cavalcante

Março/2004

Orientadores: Ericksson Rocha e Almendra
Michele Dondi

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O grés porcelanato freqüentemente é submetido a um processo de polimento para produzir uma superfície brilhante e assim melhorar as características estéticas do piso. Porém, durante essa etapa de polimento, uma camada superficial de até 1mm é retirada, deixando expostos à superfície poros que estavam fechados no interior do piso, possibilitando dessa forma a retenção de sujeiras e o surgimento de manchas.

O ponto principal deste estudo foi analisar todas as etapas do processamento cerâmico com vistas a minimizar esse problema. Para tal, análises físicas, químicas, tribológicas, mecânicas e microestruturais, além de operações de manchamento/limpeza previstas pela norma ISO10545-14, foram realizadas em amostras industriais de grés porcelanato polido de origem brasileira e italiana e em amostras produzidas em laboratório a partir de matérias primas brasileiras.

O comportamento dessas amostras ao manchamento provou estar correlacionado com os diferentes tipos de microestruturas, sendo a morfologia e o tamanho dos poros, além da quantidade de mulita e quartzo presentes em sua composição, as variáveis que mais influenciam o fenômeno do manchamento. Adicionalmente, foi verificado que o próprio processo de polimento pode ter influência no manchamento por propiciar o surgimento de novos defeitos superficiais.

Utilizando uma análise estatística foi elaborado um modelo empírico de previsão da intensidade das manchas retidas pela superfície do piso após a limpeza com água quente a partir dos parâmetros morfológicos (tamanho e forma dos poros) e de composição (quantidade de quartzo e mulita), evidenciados pelas análises como sendo os mais importantes para o manchamento.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

THE STUDY OF THE STAIN RESISTANCE OF POLISHED PORCELAIN STONEWARE TILE

March/2004

Advisors: Ericksson Rocha e Almendra.
Michele Dondi

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The porcelain stoneware often undergoes to the polish process in order to produce a glossy surface and in this way improve the aesthetically characteristics of the tiles. By the way, during the polish step, a superficial layer till 1mm is token off, allowing the closed pores in the bulk of the tile exposed, allowing in this way, coming out stains.

The aim of this study was analyse all the steps of the ceramics process to minimize this problem. For this purpose, physical, chemical, tribological, mechanical And microstructural analysis, beyond staining/cleaning step according to ISO10545-14, were done in Brazilians and Italians industrial porcelain stoneware tiles and in samples produced in laboratory by Brazilian raw materials.

The stain behaviour of these samples, proved be correlated with different microstructural types, being the morphology and measure of the pores, and the composition data expressed by the mullite and quartz quantities, the variables that most influence the stain phenomenal. Was verified that the proper polish process, may have influence in stain behaviour due to the appearance of superficial defects.

Using a statistical approach, was elaborated an empirical model based, in the most important parameters lighted of by the statistical program, on morphological (pores measure and morphology) and composition (quantities of mullite and quartz) to predict the stain quantity in the surface of the porcelain stoneware tile after warm water cleaning.

ÍNDICE

FICHA CATALOGRÁFICA.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Histórico e Definição.....	4
3.2 A Produção de Grés Porcelanato no Brasil e no Resto do Mundo.....	6
3.3 Especificações Técnicas do Grés Porcelanato.....	8
3.3.1 Normas internacionais.....	11
3.4 Matérias Primas.....	12
3.4.1 Argilominerais.....	12
3.4.2 Feldspatos.....	18
3.4.3 Quartzo.....	21
3.4.4 Outros Componentes.....	21
3.5 Caracterização de Matérias Primas Cerâmicas.....	22
3.5.1 Análise química.....	22
3.5.2 Análise mineralógica.....	25
3.5.3 Análises térmicas.....	27
3.6 Propriedades Físicas e Estruturais das Matérias Primas Cerâmicas.....	29
3.6.1 Distribuição granulométrica.....	29
3.6.2 Influência da água no sistema cerâmico.....	32
3.7 Composição.....	34
3.8 O Problema do Manchamento no Grés Porcelanato.....	36
3.9 Ciclo Tecnológico de Produção do Grés Porcelanato.....	41
3.9.1 Parâmetros tecnológicos fundamentais.....	42
3.9.2 Armazenamento da matéria-prima.....	43
3.9.3 A dosagem dos componentes.....	43
3.9.4 Moagem.....	44
3.9.5 Reologia da barbotina do porcelanato.....	45
3.9.6 Secagem por aspersão.....	46
3.9.7 Prensagem.....	49
3.9.8 Secagem.....	52
3.9.9 Decoração.....	54
3.9.10 Sinterização.....	54
3.9.11 Polimento.....	57
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
4.1 Materiais.....	58
4.1.1 Materiais empregados nas formulações das massas de grés porcelanato.....	58
4.1.2 Materiais industriais utilizados nos ensaios em geral.....	59
4.2 Métodos.....	61
4.2.1 Descrição do processo de moagem.....	61

4.2.2	Análise da granulometria das massas de grés porcelanato	62
4.2.3	Umidificação e granulação das massas	62
4.2.4	Descrição do processo de compactação das massas de grés porcelanato	63
4.2.5	Simulação do ciclo de sinterização com o uso do microscópio com aquecimento (HSM)	63
4.2.6	Descrição do ciclo de sinterização dos corpos produzidos.....	65
4.3	Caracterização do produto industrial e do produto produzido por laboratório	65
4.3.1	Análise química.....	65
4.3.2	Análise mineralógica e composição de fase cristalográficas.....	65
4.3.3	Densidade aparente	66
4.3.4	Absorção de água	67
4.3.5	Porosidade aberta, fechada e total	68
4.3.6	Picnometria a He	68
4.3.7	Densidade em picnômetro a água.....	69
4.3.8	Retração linear	69
4.3.9	Determinação da absorção de umidade	69
4.3.10	Microscopia eletrônica de varredura	70
4.3.11	Microscopia ótica	70
4.3.12	Análise de imagens	71
4.3.13	Microscopia de força atômica	71
4.3.14	Efusão de gás.....	71
4.3.15	Teste de abrasão superficial (PEI).....	72
4.3.16	Teste de abrasão profunda.....	72
4.3.17	Análise porosimétrica.....	74
4.3.18	Teste de rugosidade.....	74
4.3.19	Teste de resistência à flexão a 3 pontos.....	75
4.3.20	Teste de tenacidade à fratura.....	76
4.3.21	Cálculo do módulo de Young.....	76
4.3.22	Microdureza Vickers.....	78
4.3.23	Teste de resistência a manchas.....	78
4.3.24	Análise estatística.....	80
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	81
5.1	Resistência a Manchas	81
5.2	Resistência a Mancha de Borracha	98
5.3	Propriedades Superficiais	99
5.4	Microestrutura	108
5.5	Análise Estatística de Todas as Variáveis	120
5.6	Análise Estatística Apurada	127
5.7	Previsão de Modelo por Estimativa não Linear	133
5.7.1	Modelo proposto para $R^2 = 79,60\%$	133
5.8	Influência do Processo	134
5.9	Estudo Sobre a Sinterização	140
5.10	Influência do Processo de Polimento sobre a Resistência a Manchas	150
6	CONCLUSÕES.....	162
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 – Estrutura mineralógica da caulinita (GRUPPO SACMI, 2001).	14
Figura 3. 2– Estrutura mineralógica do talco (GRUPPO SACMI, 2001).	16
Figura 3. 3 – Estrutura mineralógica do feldspato (GRUPPO SACMI, 2001)	18
Figura 3. 4: – Esquema ilustrativo do equipamento de raios X.	26
Figura 3. 5 - Comparação entre a composição original do porcelanato (1) e a atual (2) (BIFFI, 1999).	34
Figura 3. 6 - Fluxograma do processo de fabricação do grés porcelanato (HECK, 1996).	41
Figura 3. 7 – Secador por aspersão industrial (BIFFI, 1999)	47
Figura 3. 8 – Cinética da Secagem dos grânulos. (PUGH, 1994)	49
Figura 3. 9– Prensagem uniaxial de ação simples (ALBARO, 2000).	51
Figura 3. 10– Prensagem uniaxial de dupla ação (ALBARO,2000).	51
Figura 3. 11– Prensa hidráulica (BIFFI, 1999).	52
Tabela 4. 2 - Composição química da massa sódica (I3-Na)	59
Tabela 4. 3 - Características dos pisos industriais recebidos	60
Tabela 4. 4 – Parâmetros de moagem	61
Figura 4. 1- Moinho planetário	61
Figura 4. 2- Britador de mandíbula.	62
Figura 4. 3-Prensa uniaxial.	63
Figura 4. 4 - Microscópio de aquecimento.	64
Figura 4. 5 - Sequência das transformações sofridas pela amostra durante análise no microscópio de aquecimento.	64
Tabela 4. 5 - Parâmetros de sinterização	65
Figura 4. 6- Equipamento de absorção água a vácuo.	67
Figura 4. 7-Balança de Arquimedes.	67
Figura 4. 8– Picnômetro a Hélio.	68
Figura 4. 9– Equipamento de abrasão superficial (PEI).	72
Figura 4. 10 – Esquema do abrasímetro	73
Figura 4. 11 – Abrasímetro.	73
Figura 4. 12- Porosimetria a mercúrio.	74
Figura 4. 13 - Equipamento de resistência a flexão em 3 pontos.	75
Figura 4. 14 - Esquema para o cálculo de tenacidade a fratura	76
Figura 4. 15– Gain Phaser Analyser HP	77
Figura 4. 16 - Colorímetro	79
Figura 4. 17- Amostra de grés manchada.	80
Figura 5. 1 - Comparação entre as intensidades dos valores de ΔE^* medidos após os passos de limpeza segundo a norma ISO 10545-14: lavagem com água quente ΔE^*_{AQ} (passo 1) versus lavagem com sabão neutro ΔE^*_{SN} (passo 2) e sabão abrasivo ΔE^*_{SA} (passo 3).	83
Figura 5. 2Comportamento do grupo 1 dos pisos de grés porcelanato industrial dado pela medida de intensidade da mancha (ΔE^*) após passos de limpeza prevista pela norma ISO10545-14 (lavagem com água quente (passo1), lavagem com sabão neutro (passo2) e com sabão abrasivo (passo 3).	84
Figura 5. 3 - Comportamento do grupo 2 dos pisos de grés porcelanato industrial dado pela medida de intensidade da mancha (ΔE^*) após passos de limpeza prevista pela norma ISO10545-14 (lavagem com água quente (passo1), lavagem com sabão neutro (passo2) e com sabão abrasivo (passo 3).	84
Figura 5. 4 - Comportamento do grupo 3 dos pisos de grés porcelanato industrial dado pela medida de intensidade da mancha (ΔE^*) após passos de limpeza prevista pela norma ISO10545-14 (lavagem com água quente (passo1), lavagem com sabão neutro (passo2) e com sabão abrasivo (passo 3)).	85
Figura 5. 5 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P1 após etapas de limpeza.	86
Figura 5. 6 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P2 após etapas de limpeza.	87
Figura 5. 7 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P3 após etapas de limpeza.	88
Figura 5. 8 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P4 após etapas de limpeza.	89
Figura 5. 9 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P5 após etapas de limpeza.	90
Figura 5. 10 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P6 após etapas de limpeza.	91
Figura 5. 11 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P7 após etapas de limpeza.	92
Figura 5. 12 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P8 após etapas de limpeza.	93
Figura 5. 13 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P9 após etapas de limpeza.	94

Figura 5. 14 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P10 após etapas de limpeza.	95
Figura 5. 15 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P12 após etapas de limpeza.	96
Figura 5. 16 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P12 após etapas de limpeza	97
Figura 5. 17 - Gráfico ΔE^* após limpeza com água quente para a mancha de borracha (EGO) e para a mancha com pasta vermelha (EAQ) dos pisos industriais (amostras brasileiras e italianas).	98
Figura 5. 18 - Gráfico de análise fatorial dos componentes principais utilizando todas variáveis morfológicas, físicas e de composição do grés porcelanato. A simbologia utilizada é: ZR=% zircão, DA= densidade aparente, MIP= microporosidade, MAP= macroporosidade, PF= porosidade fechada, PIA= porosidade obtida pela análise de imagem, UM= % de mulita, EGO= ΔE^* de intensidade da mancha de borracha após limpeza, PT= porosidade total, RA= rugosidade média, AR= razão de aspecto, RT= rugosidade total, QZ= % de quartzo, HV= dureza Vickers, EAQ= ΔE^* de intensidade da mancha com pasta vermelha após limpeza com água quente, FV= % fase vítrea, PA= porosidade aberta e ESF= esfericidade.	99
Figura 5. 19 - Histograma da distribuição dos valores de rugosidade total (R_t).	102
Figura 5. 20 - Histograma da distribuição dos valores de dureza Vickers (HV).	103
Figura 5. 21 - Histograma da distribuição dos valores de abrasão profunda (AP)	103
Figura 5. 22 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P1.	109
Figura 5. 23 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P2.	109
Figura 5. 24 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P3.	110
Figura 5. 25 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P4.	110
Figura 5. 26 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P5.	110
Figura 5. 27 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P6.	111
Figura 5. 28 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P7.	111
Figura 5. 29 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P8.	111
Figura 5. 30 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P9.	112
Figura 5. 31 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P10.	112
Figura 5. 32 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P11.	112
Figura 5. 33 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P12.	113
Figura 5. 34 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 250x da amostra C.	113
Figura 5. 35 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 1000x da amostra C.	114
Figura 5. 36 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 250x da amostra P.	114
Figura 5. 37 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 1000x da amostra P	115
Figura 5. 38 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 250x da amostra E.	115
Figura 5. 39 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 1000x da amostra E.	116
Figura 5. 40 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra PG.	116
Figura 5. 41 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra NE.	117
Figura 5. 42 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra NT.	117
Figura 5. 43 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra PL.	118
Figura 5. 44 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra IS.	118
Figura 5. 45 - Distribuição do tamanho de poros	119
Figura 5. 46- Escala de características microestruturais	120
Figura 5. 47 - Diagrama metodológico dos procedimentos adotados na análise estatística.	121
Figura 5. 48 - Matriz de correlação binária entre as variáveis analisadas	126
Figura 5. 49 - Gráfico dos fatores dos componentes principais(as siglas estão identificadas na tabela 5.11).	127
Figura 5. 50 - Gráfico dos fatores dos componentes principais	130
Figura 5. 51 - Matriz de correlação binária.	131
Figura 5. 52 - Gráfico dos valores previstos x observados	132
Figura 5. 53 - Gráfico com a distribuição dos valores residuais.	132
Figura 5. 54 - Gráfico valores previstos x valores observados.	134
Figura 5. 55 - Gráfico com a distribuição dos valores residuais.	134
Figura 5. 56 - Gráfico de densidade a verde (g/cm^3) versus tempo de moagem (min) das formulações de grés porcelanato preparadas em laboratório.	136
Figura 5. 57 - Gráfico de densidade aparente a verde (DAV-g/cm^3) versus pressão (MPa) das formulações de grés porcelanato preparadas em laboratório.	137
Figura 5. 58 - Gráfico de densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm^3) versus pressão em (MPa) para 1220°C.	137
Figura 5. 59 - Gráfico de densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm^3) versus pressão em (MPa) para 1240°C.	138

Figura 5. 60 - Gráfico de densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm ³) versus pressão em (MPa) para 1260°C.	138
Figura 5. 61- Gráfico densidade aparente a verde (DAV g/cm ³) e densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm ³) para uma dada temperatura de sinterização (1200°C) e determinada pressão de compactação (40MPa).	139
Figura 5. 62 - Análise granulométrica das formulações I3-K e I3-Na	141
Figura 5. 63 - Comportamento da formulação sódica (I3-Na) sinterizada a várias temperaturas diferentes.	143
Figura 5. 64 - Curvas de densificação isotérmicas a 1200°C para as várias formulações.(BR(K) = I3K e BR(Na) = I3NA)	144
Figura 5. 65 - Ilustração do comportamento das várias formulações durante o tempo inicial de sinterização a 1200°C.	144
Figura 5. 66 - Efusão de gás de amostra industrial brasileira.	147
Figura 5. 67 - Gráfico manchamento (DE) versus porosidade aberta (PA %) das amostras K sinterizada a 1300°C e Na a 1240°C e 1260°C sem polimento.	148
Figura 5. 68 - Microscopia ótica com aumento de 50X da amostra I3-Na sinterizada a 1240°C.	148
Figura 5. 69 - Microscopia ótica com aumento de 50X da amostra I3-Na sinterizada a 1260°C.	149
Figura 5. 70 - Microscopia ótica com aumento de 50X da amostra I3-K sinterizada a 1300°C.	149
Figura 5. 71 - Esquema da resposta do grés porcelanato a solicitação mecânica (LAWN, et al., 1975)	151
Figura 5. 72 - Modelo do mecanismo de abrasão sobre a superfície de um material frágil (Lawn, et.al.,1980).	152
Figura 5. 73 - Comparação entre o volume removido por abrasão determinado experimentalmente (Q) e o volume removido por abrasão calculado (Q', sem a constante a) em base aos modelos: A) da equação (4) e B) da equação (5). Em B o ponto relacionado à amostra mais discrepante, PL, está assinalado.	154
Figura 5. 74 - Correlação entre porosidade total e volume removido por abrasão.	155
Figura 5. 75 - Correlação entre porosidade total e microdureza Vickers (A), módulo de Young (B), tenacidade à fratura (C).	156
Figura 5. 76 - Resultados das análises dos componentes principais: os fatores 1 e 2 explicam cerca de 60% da variância total das amostras. Símbolos como na tabela 1.	157
Figura 5. 77 - Relação binária entre o manchamento (EAQ) e a quantidade de material que sofreu abrasão (Q).	157
Figura 5. 78 - Correlação entre o volume removido por abrasão e o conteúdo de mulita e de silicato de zircônio.	159
Figura 5. 79 - Relação binária entre o percentual de mulita (M U) e o manchamento (EAQ).	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1- Classificação e definição do grés porcelanato segundo a norma ISO13006.	8
Tabela 3. 2 - Classificação e definição do grés porcelanato segundo ASTM/ANSI A 137.1.	8
Tabela 3. 3 - Características técnicas do grés porcelanato.	10
Tabela 3. 4 - Características de dimensões e qualidade da superfície do grés porcelanato (ISO 10545-2).	10
Tabela 3. 5 - Comparativo das normas EN 176 e ISO 13006 (padrão BIa)	11
Tabela 3. 6 - Constituintes, em massa, dos feldspatos sódico (Na) e potássico (K).	19
Tabela 3. 7 - Características difratométricas e reticulares de alguns minerais feldspáticos.	20
Tabela 4. 1 - Composição química da massa potássica (I3-K)	58
Tabela 5. 1- Valores de intensidade da mancha (ΔE^*) após limpeza com água quente	81
Tabela 5. 2-Valores de intensidade da mancha (ΔE^*) após limpeza com sabão neutro	82
Tabela 5. 3- Valores de intensidade da mancha (ΔE^*) após limpeza com sabão abrasivo	82
Tabela 5. 4 - Composição de fase dos pisos industriais	100
Tabela 5. 5 - Composição química dos pisos industriais	101
Tabela 5. 6 - Dados de análises realizadas nas superfícies dos pisos industriais	105
Tabela 5. 7- Dados físicos dos pisos industriais	106
Tabela 5. 8 - Aspectos de microestrutura	107
Tabela 5. 9 - Variáveis para análise estatística	124
Tabela 5. 11 - Peso fatorial dos componentes principais	125
Tabela 5. 12 - Coeficiente de regressão linear, tendo ΔE AQ como variável dependente e as outras variáveis independentes, apresentando uma variância (R^2) total de 99,0% e coeficiente de confiabilidade “p-level” menor que 0,0002 . β é o coeficiente da equação.	127
Tabela 5. 13 - Variáveis escolhidas para análise de componentes principais (as siglas são as mesmas utilizadas no item anterior).	128
Tabela 5. 14 - Autovalores	129
Tabela 5. 15 - Peso fatorial dos componentes principais	130
Tabela 5. 16 - Coeficiente de regressão linear , tendo ΔE^* AQ como valor dependente e as outras variáveis independentes apresentando uma variância total (R^2) de aproximadamente 62% e fator de confiabilidade “p-level” menor que 0,01. β é o coeficiente da equação	131
Tabela 5. 17 - Valores dos termos da função proposta.	133
Tabela 5. 18 - Valores observados, previstos e residuais.	133
Tabela 5. 19 - Composição das matérias-primas que participam das formulações	135
Tabela 5. 20 - Nomenclatura utilizada para o processo de moagem.	135
Tabela 5. 21 - Nomenclatura utilizada para valores de pressão aplicada durante o processo de prensagem.	135
Tabela 5. 22 - Nomenclatura utilizada envolvendo todos os processos (moagem, prensagem e queima.)	135
Tabela 5. 23 - Porosidade aberta (PA - %) nas diferentes condições de moagem, prensagem e queima.	140
Tabela 5. 24 - Absorção de água (AA - %) nas diferentes condições de moagem, prensagem e queima.	140
Tabela 5. 25 - Dosagem das matérias primas em (%) que contém as formulações I3 – K e I3- Na.	141
Tabela 5. 26 - Valores de densidade aparente a verde de amostras I3-K.	142
Tabela 5. 27 - Valores de densidade aparente a verde de amostras I3-Na.	142
Tabela 5. 28 - Características tribológicas, físicas, mecânicas e funcionais dos pisos de grés porcelanato: volume retirado V_{abr} , quantidade de material removido por abrasão por unidade de escoamento do corpo abrasivo Q, área aparente de contato A, porosidade aberta P_a , fechada P_f e total P_t , densidade aparente ρ_a , microdureza Vickers HV, módulo de Young E, tenacidade à fratura K_{Ic} e ΔE^* AQ é a intensidade da mancha após lavagem com água quente.	153
Tabela 5. 29 - Resultados da regressão múltipla passo a passo (stepwise) para a variável dependente Q(quantidade de material removido por abrasão por unidade de escoamento). β = coeficiente de correlação padronizado. $R^2 = 0,959$, $R=0,997$ e p level <0,0001.	160
Tabela 5. 30 - Resultados da regressão múltipla stepwise para a variável dependente EAQ (manchamento). β = coeficiente de correlação padronizado. $R^2 = 0.986$, $R=0.974$ e p level <0.26.	161

1 INTRODUÇÃO

Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do grés porcelanato, um material que surgiu na década de 80 e que na opinião de muitos, representa a nova fronteira tecnológica do setor neste início século 21 (HECK, 1996).

Entre os produtos emergentes e destinados a ocupar uma fatia do mercado, observa-se em modo particular um grande interesse com relação ao grés porcelanato, (produto não esmaltado, muito denso, obtido por sinterização convencional e tendo porosidade expressa como absorção de água geralmente inferior a 0,3%), o qual vem tendo sua produção aumentada não só no mercado italiano (berço do produto) e europeu, mas também mundial.

O grés porcelanato é certamente um produto de qualidade superior em relação ao tradicional grés (terminologia usada para materiais com baixíssima absorção de água geralmente entre 0,5 e 3%), em consequência da utilização de matérias primas cuidadosamente selecionadas e procedimentos de processamento acuradamente controlados (MOTTA, et al., 2001).

O produto base (produzido em tamanhos grandes e preferencialmente quadrados) apresenta elevadas e peculiares características mecânicas tais como: resistência à abrasão superficial, dureza, resistência a choques etc. Além disso, a mistura de determinados componentes (óxidos) à massa base como pós e grânulos coloridos permitiu a obtenção de produtos acabados de notável aspecto estético como o "graniti". Isto consentiu ao grés porcelanato conquistar um espaço de mercado adicional em alternativa às rochas ornamentais, oferecendo conjuntamente às características já evidenciadas, aspectos de praticidade no assentamento.(OLIVEIRA, 2001).

2 OBJETIVO

As cerâmicas porcelânicas sinterizadas, comercialmente conhecidas por grés porcelanato, são uma classe de produtos cerâmicos para revestimento, sobretudo de pisos, que se encontra no centro de uma revolução industrial.

Aliando uma extraordinária resistência mecânica, baixa porosidade, baixa absorção de água, resistência ao congelamento e resistência a produtos químicos, esse material tem-se tornado uma alternativa real a outros produtos cerâmicos e ao granito e outras pedras naturais.

Um obstáculo à penetração comercial ainda maior desse produto é sua resistência a manchas que no linguajar industrial é referida como “resistência ao manchamento”. Esse problema ocorre sobretudo devido ao polimento que é dado na última fase do seu processamento industrial. Tal polimento a rigor não é necessário mas é feito na maior parte da produção por exigência do mercado consumidor que tradicionalmente prefere os produtos polidos e fica literalmente encantado com o brilho e a textura da superfície polida do grés porcelanato. O consumidor brasileiro é um dos que mais aprecia tal brilho, o que torna esse problema ainda mais relevante entre nós.

Esse polimento com abrasivos remove uma fina camada de material e isso expõe os poros fechados remanescentes do processo de sinterização. Em contato com o ambiente esses poros podem reter sujeira de difícil remoção. Esse problema é particularmente importante no Brasil pois em vasta região do país o solo é argiloso, rico em partículas microscópicas, fortemente coloridas de vermelho, que carregadas pelos sapatos, acabam por manchar o piso de grés porcelanato.

Nesse cenário pode-se afirmar que todos os esforços no sentido de minimizar essas deficiências podem representar uma considerável vantagem competitiva e devem ser estimuladas (ARANTES, et al., 2001).

Uma das alternativas para se contornar o problema do manchamento é a aplicação de ceras ou de selantes poliméricos (CAMPAGNARO, 1996). Essa alternativa entretanto é vista com certa desconfiança pelos consumidores, pois contrasta com a imagem de durabilidade do referido produto.

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de manchamento em pisos de grés porcelanato. Para tanto procuramos relacionar as propriedades físicas e químicas do grés porcelanato, bem como os parâmetros de seu processamento industrial, com a resistência a manchas do produto final.

Como a formação de manchas está associada à existência de poros abertos na superfície do produto, especial ênfase é dada aos processos que levam à formação destes poros, suas dimensões e características geométricas.

Assim, o objetivo final é adquirir uma série de conhecimentos sobre o fenômeno do manchamento e sobre os fatores que condicionam o processo de limpeza da superfície polida do grés porcelanato. Tudo isso tendo em vista fornecer dados que possam servir de base para estratégias de melhoria do grés porcelanato.

A pesquisa foi desenvolvida do seguinte modo:

- realizando um estudo fenomenológico do comportamento dos pisos polidos em relação à resistência a manchas e sua limpeza;
- procurando um método para quantificar a intensidade da mancha;
- realizando uma indagação aprofundada da microestrutura da superfície polida, com medida do volume, dimensão e morfologia dos poros;
- procurando elaborar um modelo de previsão da resistência a manchas baseando-se nas principais características físicas e microestruturais da superfície dos pisos;
- questionando a influência das variáveis do processo (tempo de moagem, pressão de compactação e tempo/temperatura de sinterização) sobre o comportamento a manchas e identificando os principais aspectos relativos ao processo de fabricação responsáveis pela tendência ao manchamento desses produtos como, por exemplo, as etapas de preparação da massa, compactação e queima; e
- avaliando o efeito da composição das massas (usando fundentes sódicos ou potássicos) sobre o comportamento à sinterização e microestrutura do produto e sua resistência a manchas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO E DEFINIÇÃO

É freqüentemente dito na literatura que o grés porcelanato é um produto que não tem tradição histórica, pois atribui-se seu surgimento à grande revolução que aconteceu no setor cerâmico na década de 1970 com o desenvolvimento da queima rápida. Porém, baseando-se na definição de grés porcelanato, que corresponde a um revestimento impermeável (isso é, sem nenhuma ou quase nenhuma porosidade aparente), esmaltado ou não, branco ou colorido por meio de adição de pigmentos na composição inicial, encontramos certos precursores históricos que possuem grandes similaridades com o produto atual.

Por volta de 1850-1860, a companhia inglesa Minton, produtora de “encáusticas” ou produtos incrustados, introduziu o “dust pressing” para produzir produtos baseados em uma patente francesa, rapidamente substituindo a conformação plástica por prensagem. No entanto, o produto era manufaturado em baixa temperatura, e por isso sua porosidade era grande.

Ao mesmo tempo outra firma inglesa, Maw and Company, especializada em mosaicos, começou a manufaturar tesselas, também utilizando “dust pressing”, mas nesse caso com baixa porosidade e absorção de água menor que 3 %, tendo, para isso, a temperatura de queima aumentada. O colorido era obtido por meio do uso de óxidos na massa. Esse produto deve ser considerado como um dos precursores do grés atual.

O segundo precursor histórico está relacionado ao “clinker” alemão. O termo tem a sua origem no som “clink” que se ouve ao bater no produto que foi queimado, e vem da palavra holandesa “Klinken”. Em geral, era um tijolo feito de argilas que se densificam durante a queima, com ou sem aditivos. Essa queima era processada até que não houvesse mais porosidade aparente. Na prática, no entanto, a absorção de água era raramente menor que 2%. A sua produção iniciou-se na Holanda na segunda metade do século XVIII e rapidamente espalhou-se pela Alemanha.

Da segunda a terceira décadas do século XIX em diante, produtos para construção tinham alta demanda, em particular devido à poderosa indústria química alemã em expansão. Tal necessidade, em conjunto com a tecnologia existente de manufatura do

“clinker”, resultou no aparecimento de um tipo de revestimento denominado “clinker fino”, tipicamente produzido por extrusão e geralmente não esmaltado, com absorção de água abaixo de 3%, com peças de 24 cm de comprimento. Esse produto deve ser considerado outro precursor do grés porcelanato.

Mais tarde, na Itália, depois da Segunda Grande Guerra, esse produto começou a ser copiado. Tornou-se mais fino, era conformado por prensagem, com massa colorida e feito em tamanhos 10 x 10 cm. No entanto, o produto era utilizado na indústria, raramente nos domicílios e essa situação foi mantida até aproximadamente o início dos anos 70.

A partir do fim dos anos 70, no distrito de Sassuolo na Itália, houve um grande avanço tecnológico no setor de revestimento cerâmico com a instalação de linhas de monoqueima nas plantas de produção das indústrias cerâmicas, com a introdução de fornos a rolo, com a otimização da prensagem utilizando-se prensas hidráulicas e com o polimento dos produtos e aumento na variedade dos tipos de grés produzidos. Nascia então, na Europa, o revestimento porcelânico moderno (SANCHEZ, 2003).

Retornando às origens, convém recordar em que consiste basicamente um grés porcelanato. A palavra “porcelanato”, adicionada ao substantivo grés, é derivada do substantivo porcelana e é a chave para definir e entender em que consiste esse produto.

Como é bem sabido, a introdução da porcelana na Europa promoveu uma revolução científica e tecnológica no século XVIII, que veio acompanhada de intrigas palacianas, espionagem industrial e interesses econômicos.

Revisando a história do desenvolvimento tecnológico da porcelana na Europa pode-se concluir que existiam vários tipos de “porcelana”, e, ainda, que se tratava de uma denominação muito genérica. Basicamente a porcelana mais difundida era denominada “triaxial”, obtida de quartzo, feldspato e argilas. Conseqüentemente, em sentido estrito, grés porcelanato seria aquele formulado com critérios de composição muito semelhantes ao da porcelana: mistura de areias de quartzo ou feldspáticas, feldspatos e argilas com alto teor de caulim (RINCON, et al., 2001).

O dicionário de cerâmicas do reconhecido Institute of Materials of London define grés como qualquer produto esmaltado “o qual, embora muito denso, impermeável e resistente o suficiente para resistir a arranhões com uma ponta de aço, difere-se da porcelana por ser mais opaco e, geralmente, parcialmente vitrificado. Ele pode ser vítreo ou semi-vítreo”. Por outro lado, “porcelanato”, que vem do termo porcelana, refere-se a um produto cerâmico totalmente vitrificado, sendo impermeável (mesmo sem esmalte),

branco ou artificialmente colorido, translúcido (exceto quando apresenta espessura muito grossa) e ressonante.

Como pode ser observado, o adjetivo “porcelanato” basicamente qualifica três aspectos da definição “grés”. O primeiro é a total ausência de porosidade, pelo menos aparente, que diz respeito a um produto impermeável. O segundo é a cor branca quando queimado embora também possa ser colorido artificialmente. O terceiro é a composição baseada fundamentalmente numa mistura de três componentes: argilas, quartzo e feldspato.

Como resultado, definimos grés porcelanato como sendo um revestimento cerâmico impermeável, totalmente (vide a observação que se segue) vitrificado, esmaltado ou não, cuja peça queimada é branca ou artificialmente colorida, e feita a partir de uma mistura de argilas plásticas, caulim, quartzo e feldspato. Na prática, essa definição deve ser compatível com a classificação ISO que é o padrão para revestimentos cerâmicos, que define a qualificação totalmente vitrificado por sendo um produto que possui absorção de água abaixo de 0,5% (SÁNCHEZ, 2003). Ainda na terminologia cerâmica, grés, indica um material muito compacto, constituído por várias fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea, enquanto porcelanato tem raiz etimológica no termo porcelana, que denomina o material cerâmico mais nobre em evidencia e apreciado há séculos (ANÔNIMO, 2001).

3.2 A PRODUÇÃO DE GRÉS PORCELANATO NO BRASIL E NO RESTO DO MUNDO

No ano de 1999, a produção de grés porcelanato no Brasil foi de aproximadamente 0,8% da produção total de placas cerâmicas, ou seja, cerca de 3,4 milhões de m², valor este muito baixo quando comparado à produção da Itália que gira em torno de 200 milhões de m²/ano (GRUPPO SACMI, 2001). A capacidade produtiva mundial do grés porcelanato está atualmente próxima dos 600 milhões de m²/ano, com 250 empresas, enquanto que a capacidade produtiva da cerâmica esmaltada é de aproximadamente 4.300 milhões de m²/ano, com 4000 empresas. Na Itália, existem aproximadamente 100 empresas com produção de grés porcelanato, na China são 30, em Taiwan são 20, na Alemanha são 7, na França são 7, na Malásia são 5, na Espanha são 4, na Indonésia são 4, na Tailândia são 4 e a Índia também 4 (ANÔNIMO, 2001)

No Brasil, a indústria de Revestimentos Cerâmicos Eliane (SC) foi a pioneira na fabricação de grés porcelanato não esmaltado, com concepção arrojada e com uma capacidade de produção de 90 mil m²/mês em 1996. No ano de 1998, essa empresa investiu em modernos equipamentos, infra-estrutura, treinamento e pessoal e conseguiu aumentar sua produção para cerca de 150 mil m²/mês. A produção durante o ano de 1999 foi de aproximadamente 240 mil m²/mês e em 2000 a produção média da empresa permaneceu em torno dos 300 mil m²/mês com cerca de 20 tipos diferentes de produto, somando-se um total de mais de 250 opções de cores/desenhos disponíveis no mercado (MENEGAZZO, et al., 2000).

Além da Eliane, a Cecrisa (MG) iniciou a produção de grés porcelanato esmaltado em 1998 e em 1999 produziu cerca de 50 mil m²/mês. Atualmente, sua produção média está na faixa de 70 a 80 mil m²/mês, num total de 61 opções de cores/desenhos disponíveis no mercado.

Recentemente (outubro/2000), a Portobello (SC) iniciou a produção de grés porcelanato não esmaltado, que atualmente está atingindo a média de 300 mil m²/mês (dados não oficiais, obtidos com a empresa).

Além dos 3 produtores de grés porcelanato nacionais citados, cabe ressaltar que, desde setembro de 2000, a Incepa (PR) iniciou a comercialização de porcelanatos polidos e naturais importados da Espanha. Outros produtos importados disponíveis no mercado brasileiro são: Pamesa (Espanha), Ital Graniti (Itália), Atlas Concorde (Itália) e Zanon (Argentina).

A Cerâmica Elizabeth está com sua produção estimada em torno 150 mil m²/mês de porcelanatos naturais e polidos. E a Ceusa que inaugurou uma nova unidade no Nordeste com previsão de produção de 300 mil m² de porcelanatos para 2003.

No mercado de revestimentos, os principais concorrentes do grés porcelanato são as rochas ornamentais (mármore e granito). Atualmente, a produção mundial de mármore e granito está estimada em 48 milhões de toneladas/ano, sendo que 80% dessa produção é destinada a placas para revestimentos (60% para pisos, 16% para fachadas, 14% para paredes internas e 10% para acabamentos), 15% para peças funerárias e 5% para outros ramos (MENEGAZZO, et al., 2000)..

No ano de 1999, a produção brasileira de mármore e granito foi estimada em 2,46 milhões de toneladas, sendo que 80% desta produção refere-se aos granitos e 20% aos mármore. Fazendo-se um cálculo aproximado do que representa este valor em m² de placas de granito, supondo-se que toda esta produção fosse destinada confecção de

placas de granito de 30x30 cm com 1,5 cm de espessura e peso médio de 3,5 kg, esse valor representaria cerca de 50 milhões de m²/ano, ou seja, um mercado muito expressivo, por volta de dez vezes superior à produção nacional de grés porcelanato.

Outra consideração que deve ser salientada é que as empresas que aliarem inovação com custos adequados conseguirão agregar valor a sua linha de produtos. Além disso, o Brasil não domina a tecnologia de produção do grés porcelanato, buscando no exterior, principalmente na Itália e Espanha, não só conhecimento mas também os equipamentos necessários para o processamento do porcelanato. Existe assim, um amplo campo para estudo de matérias primas nacionais visando atender as exigências do mercado consumidor brasileiro (MENEGAZZO, et al., 2000).

3.3 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO GRÉS PORCELANATO

As normas ISO são as mais detalhadas e foram definidas pela rede de laboratórios europeus Cerlab (BIFFI, 1999).

As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam a classificação do produto segundo as normas internacionais (ISO 13006) e americanas (ASTM/ANSI A137.1).

Tabela 3. 1- Classificação e definição do grés porcelanato segundo a norma ISO13006.

Absorção de água – E (%) Peças Cerâmicas Prensadas					
	Ia	Ib	IIa	IIb	III
Métodos de moldagem	E ≤ 0,5	E ≤ 3	3 < E ≤ 6	6 < E ≤ 10	E > 10
A- pisos extrudados	AIa	AIb	AIIa	AIIb	AIII
B- Pisos prensados	Bla	Bib	BIIa	BIIb	BIII

Tabela 3. 2 - Classificação e definição do grés porcelanato segundo ASTM/ANSI A 137.1.

Peças Cerâmicas Prensadas	Absorção de Água - E(%)			
	E ≤ 0,5	0,5 < E ≤ 3	3 < E ≤ 7	7 < E ≤ 18
Pavimentos	muito vitrificado	Vitrificado	Semi vitrificado	não vitrificado
Revestimentos	-	-	Semi vitrificado	não vitrificado

Na norma ISO o grés porcelanato é classificado no grupo BIa, que compreende os materiais do tipo grés com porosidade menor que 0,5 %, expressa em termos de absorção de água (OLIVEIRA, 2001). Na realidade, os produtos industriais apresentam

uma porosidade geralmente não superior a 0,1%, inferior àquela prevista pela norma (OLIVEIRA, 2001).

O grés porcelanato é, entre os materiais cerâmicos para pavimentação, aquele que melhor se presta a solicitações de desgaste em consequência da sua elevada dureza superficial. Além disso, apresenta ótimas propriedades anti-congelamento, de resistência mecânica à flexão e compressão, de resistência ao ataque químico e a manchas, etc. A tabela 3.3 apresenta um quadro explicativo das principais características do grés porcelanato, colocando em confronto os valores mínimos prescritos pelas normas e os valores reais obtidos de produtos encontrados no comércio.

Ulteriores aspectos a serem considerados em eventuais aplicações especiais são a possibilidade de obtenção de um produto anti-estático e com elevadíssima qualidade de higiene. Estas propriedades permitem o emprego desse produto em locais envolvidos com serviços de informática e em estruturas sanitárias e salas hospitalares (OLIVEIRA, 2001).

As tabelas 3.3 e 3.4 listam os padrões ISO 10545 para pisos com relação a parâmetros físicos, especificações de dimensões e aparência. Dos 23 padrões, 16 podem ser aplicados ao grés porcelanato.

Por outro lado, com relação ao padrão geral, a ISO13006 é a norma básica, aquela que fornece o perfil das definições, a classificação dos pisos, a lista de especificações que os padrões levam em consideração, o critério que deve ser observado para a marcação dos pisos e a impressão na embalagem.

A norma ISO 10545-2 é aquela que estabelece os critérios de teste e confecção de amostras, bem como critérios de aceitação e perda. Em particular, essa norma estabelece as regras para a formação dos lotes de amostras, os parâmetros que devem ser testados e as condições do local onde as amostras serão testadas.

Por outro lado, com relação ao padrão geral, a ISO13006 é a norma básica, aquela que fornece o perfil das definições, a classificação dos pisos, a lista de especificações que os padrões levam em consideração, o critério que deve ser observado para a marcação dos pisos e a impressão na embalagem.

A norma ISO 10545-2 é aquela que estabelece os critérios de teste e confecção de amostras, bem como critérios de aceitação e perda. Em particular, essa norma estabelece as regras para a formação dos lotes de amostras, os parâmetros que devem ser testados e as condições do local onde as amostras serão testadas.

Tabela 3. 3 - Características técnicas do grés porcelanato.

Características	Norma ISO	Valores Prescritos	Valores Reais - Produtos
Absorção de água	ISO10545-3	$\leq 0,5\%$	$< 0,1\%$
Resistência à flexão	ISO10545-4	$\geq 35 \text{ N/mm}^2$	$> 50 \text{ N/mm}^2$
Resistência à abrasão	ISO10545-6	$< 175 \text{ mm}^3$	$< 160 \text{ mm}^3$
Resistência ao congelamento (ciclos)	ISO10545-12	Sem defeitos visíveis	Sem defeitos visíveis
Expansão térmica linear	ISO10545-8	$\leq 9\text{E-}6 \text{ K}^{-1}$	$\approx 7\text{E-}6 \text{ K}^{-1}$
Resistência ao ataque químico	ISO10545-13	Nenhuma variação visível	Nenhuma variação visível
Choque térmico	ISO10545-9	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
Resistência a manchas	ISO10545-14	Nenhuma variação visível	Nenhuma variação visível

Tabela 3. 4 - Características de dimensões e qualidade da superfície do grés porcelanato (ISO 10545-2).

Características	Grupo BIa	Área $\text{cm}^2(\text{S})$		
	S<90	90<S<190	190<S<410	S>410
Comprimento e largura (desvio admitido em % de cada piso cerâmico com relação a dimensão do fabricante de 2 a 4 lados)	$\pm 1,2$	$\pm 1,0$	$\pm 0,75$	$\pm 0,6$
Comprimento e largura (desvio admitido em % de cada piso cerâmico com relação a medida média de 10 amostras do fabricante de 2 a 4 lados)	$\pm 0,75$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
Espessura (desvio admitido em % da espessura média de cada piso cerâmico com relação a dimensão do fabricante).	± 10	± 10	± 5	± 5
Arestas (máximo desvio com relação a dimensão do fabricante)	$\pm 0,75$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
Ortogonalidade (máximo desvio em % com relação a dimensão do fabricante)	$\pm 1,0$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$	$\pm 0,6$
Planaridade da superfície (máximo desvio em %):				
a) curvatura central em relação a diagonal calculada pelo fabricante	$\pm 1,0$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
b) curvatura lateral em relação a dimensão do fabricante	$\pm 1,0$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
c) curvatura lateral em relação a dimensão do fabricante	$\pm 1,0$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
Aspecto superficial (% de pisos sem defeitos)	≥ 95	≥ 95	≥ 95	≥ 95

3.3.1 Normas internacionais

Entre várias normas internacionais é importante falar da ASTM, CEN e padrões ISO.

– **ASTM ANSI A 137.1** (BIFI, 1999)

O padrão americano refere-se aos pisos com uma baixa taxa de absorção de água e a tabela 3.2 citada anteriormente ilustra esta classificação.

Como pode ser notado, esses pisos prensados que possuem baixa taxa de absorção são denominados como sendo “altamente vitrificados”, correspondendo a uma taxa de absorção de água inferior a 0,5%.

– **CEN - EN** (BIFI, 1999)

As normas européias adotam a característica de absorção de água como o parâmetro principal de classificação do grés porcelanato.

A Tabela 3. 5 mostra as diferenças tecnológicas requeridas pela EN 176 e pela ISO 13006- BIa. A ISO 13006 fornece o critério de aceitação e de especificações técnicas relativo aos pisos que podem ser vitrificados (glazed – GL) ou não (unglazed – UGL).

É importante notar que para os pisos pertencentes ao grupo BIa, o valor mínimo de resistência à flexão de 350 MPa (35N/mm^2), pela norma ISO 13006, é maior do que os valores determinados pela norma EN 176 cujo valor é de 270MPa (27N/mm^2).

Tabela 3. 5 - Comparativo das normas EN 176 e ISO 13006 (padrão BIa)

Características	EN 176	ISO 13006 – BIa
Absorção de água, média	<3%	< 0,5%
Absorção de água, máxima	3,3%	0,6%
Resistência à flexão	$\geq 27 \text{ N/mm}^2$	$\geq 35 \text{ N/mm}^2$
Resistência à abrasão profunda	< 205 mm ³	< 175 mm ³
Coeficiente de dilatação térmica linear	$\leq 9\text{E-}6 \text{ K}^{-1}$	Teste disponível
Resistência ao choque térmico	exigido	Teste disponível
Resistência a congelamento (ciclos)	exigido	exigido
Resistência ao manchamento: esmaltadas	Classe 2 (mínimo)	Mínimo 3
Resistência ao ataque químico: esmaltado	exigido	Mínimo GB
Resistência ao ataque químico: não esmaltado	exigido	Mínimo UB

3.4 MATÉRIAS PRIMAS

Os tipos de matérias primas que fazem parte da composição da massa do grés porcelanato são:

- argilominerais;
- feldspatos;
- sílica;
- outros componentes.

3.4.1 Argilominerais

São minerais característicos da constituição das argilas, geralmente cristalinos. Cabe aqui, fazer a diferenciação do conceito de argila e argilominerais: argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo também conter minerais que não são argilominerais (calcita, dolomita, quartzo, pirita e outros) além de matéria orgânica e outras impurezas. Já os argilominerais, quimicamente falando, são silicatos de alumínio hidratados que podem conter outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. Os argilominerais, após serem moídos, formam com água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após a secagem ou queima.

Nas indústrias, a matéria prima utilizada para a produção dos pisos é a argila que por sua vez, contém vários argilominerais, que influenciam diretamente nas propriedades do produto (SANTOS, 1989).

De acordo com o Comitê Internacional pour L'Etude des Argiles (CIPEA, Mackenzie 1959), os argilominerais cristalinos são subdivididos em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelares e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em três grupos ou famílias: a) camadas TO; b) camadas TOT e c) camadas TOTO. Esta nomenclatura se refere ao número de camadas de tetraedros (T) SiO_4 e de octaedros (O) de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral.

Os silicatos de estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais denominados sepiolita e paligorsquita (SANTOS, 1989).

Esse modo de organizar os diferentes tipos de folhelhos argilosos, serve como principal critério distintivo na classificação dos argilominerais. A possibilidade de haver espaço suficiente entre os folhelhos para introduzir uma ou mais moléculas de água, dá lugar a uma posterior classificação tecnológica, pois a presença desta água influencia fortemente a possibilidade das várias camadas de deslizarem uma sobre as outras quando submetidos a solicitação externa, isto é, influenciam na plasticidade do material (GRUPPO SACMI, 2001).

O maior número de argilominerais têm estrutura lamelar e existem subdivisões, que são feitas em função de propriedades estruturais tais como:

- distância interplanar basal que é cerca de 0,7nm nos minerais T:O e de 1,0 nm nos minerais TOT, sendo que na forma anidra é de 1,2nm-1,5nm e na forma hidratada é cerca de 1,4nm nos minerais TOTO;
- no grau de substituição na camada octaédrica da célula unitária;
- na possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares como a água por exemplo, aumentando a distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina lamelar e
- no tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais do mesmo grupo.

Assim, têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais: no grupo TO temos a caulinita (Al) e a serpentina (Mg); no grupo TOT temos: talco-pirofilita, montmorilonita, vermiculita, illita e mica; e no grupo TOTO temos as cloritas (SANTOS, 1989).

Dentre os grupos citados apresentaremos uma breve descrição daqueles que são mais comuns à composição do grés porcelanato: a caulinita e o talco.

3.4.1.1 Caulinita

Proveniente da palavra chinesa kau-ling que significa “colina alta” existente na província chinesa de Kiangsi onde foi, pela primeira vez, extraída para uso econômico.

O elemento base é constituído da associação de um folhelho tetraédrico (Figura 3.1), formado por 4 átomos de oxigênio (com duas cargas negativas) colocadas nos vértices angulares e de um átomo de silício (que possui quatro cargas positivas)

localizado ao centro, com um octaedro formado por grupos OH- (GRUPPO SACMI, 2001).

Com este emparelhamento, a estrutura da caulinita resulta eletricamente neutra e pode repetir várias vezes conservando a mesma distância entre os planos iguais e próximos.

Sua composição química é $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ onde o silício é um elemento em posição tetraédrica. Como variante é possível a presença de Al^{+3} ou Fe^{+3} na posição do silício o que leva a uma deficiência de carga positiva na estrutura.

Os depósitos de caulinita podem ser de origem primária, isto é, permanecem onde existia a rocha mãe e não foram transportados, ou de origem secundária, resultando da erosão, transporte e redeposição em ambiente aquoso.

É oportuno lembrar que a diferença existente entre os depósitos de caulim (pouco plástico) e de argila caulinítica, reside no fato que esta última é sempre de origem secundária e é caracterizada por uma grande plasticidade (ball-clay), consequência da seleção natural de granulometria e da incorporação de matérias plasticizantes (parte vegetal e parte carbonífera) que algumas vezes colore de preto a matéria prima, que retorna à primitiva brancura depois da queima (GRUPPO SACMI, 2001).

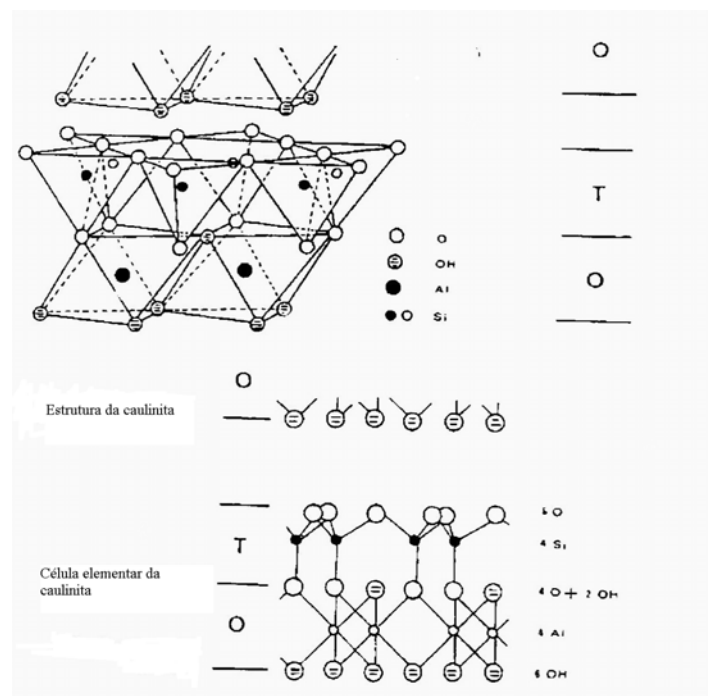


Figura 3. 1 – Estrutura mineralógica da caulinita (GRUPPO SACMI, 2001).

A identificação da espécie por difratometria de raios X, consiste essencialmente na observação dos planos cristalinos pelo difratograma, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$, formam-se os picos nas seguintes posições angulares: $12,5^\circ$ (001); $20,9^\circ$ (020); $25,0^\circ$ (002) e $51,1^\circ$ (004).

O diagrama de análise termodiferencial (DTA) de uma caulinita apresenta um pico endotérmico a $450\text{-}600^\circ\text{C}$, devido a transformação da caulinita em metacaulim com a perda da água de cristalização. Em torno de 980°C se manifesta um marcado pico exotérmico provavelmente conexo com a cristalização da mulita (GRUPPO SACMI, 2001).

Quanto à análise termogravimétrica (TG), esta apresenta uma perda de peso entre as temperaturas de $520\text{-}580^\circ\text{C}$ devida à perda da água de cristalização. Já na temperatura de 980°C , onde o DTA aponta a existência de uma reação exotérmica, nenhuma variação de massa é observada, pois a energia liberada vem do rearranjo de ligações cristalinas. A dilatométrica é caracterizada até 450°C por uma ligeira dilatação, seguida mais ou menos a 550°C de uma primeira fase de contração devida à eliminação de OH, seguida de uma segunda fase de contração, bem marcada pelo início de uma reação de sinterização.

Os materiais prensados que possuem quantidades significativas de argilas plásticas em sua composição geralmente apresentam discreta expansão pós prensagem ($> 0,3\%$) e boa resistência mecânica à flexão do produto a verde. A cerca de 1100°C a variação dimensional oscila entre 2 e 4 % (contração) e a porosidade aparente é em torno de 10-15% e a resistência mecânica não é alta (GRUPPO SACMI, 2001).

O caulim possui forte expansão pós prensagem, módulo de ruptura a flexão muito baixo ($80\text{-}150\text{ kg/cm}^2$) e coeficiente de dilatação cúbica muito baixo compreendido entre 100 e $150 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ (GRUPPO SACMI, 2001).

O caulim, como vimos anteriormente, se subdivide em caulim primário e secundário. Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas “in situ”. A alteração pode ser decorrente da circulação de fluídos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido de remoção de álcalis.

Os caulins secundários são formados pela deposição de materiais transportados por correntes de água doce. As várias origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica, principalmente nos componentes não argilos minerais (CARVALHO, 1997).

3.4.1.2 Talco

A designação deriva da palavra árabe “talq”. Trata-se de um mineral que possui uma estrutura tipo mica com folhelho elementar constituído de dois planos hexagonais de tetraedros de sílica contendo um plano octaédrico de Mg^{2+} (Figura 3. 2).

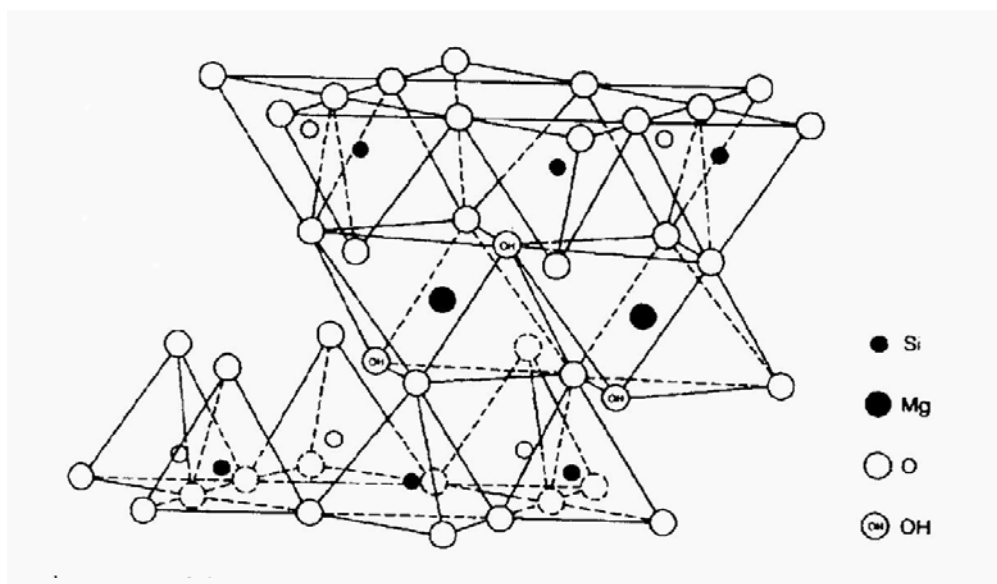


Figura 3. 2– Estrutura mineralógica do talco (GRUPPO SACMI, 2001).

O elemento estrutural de base resulta neutro e goza de uma grande estabilidade. O talco pode ser considerado em consequência da própria estrutura, como pertencente à família dos minerais argilosos. Possui uma estrutura lamelar e possui uma certa “untuosidade” ao tato. O talco é um metasilicato básico de magnésio com a seguinte fórmula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, não sendo possível substituição com elementos alcalinos não havendo portanto carga deficitária.

Todavia, as rochas “talcosas” geralmente contêm várias impurezas que influenciam muito as suas propriedades. Em média essas rochas têm cerca de 50% de sílica, 30% de magnésia e 10% de alumina. O talco possui uma origem metamórfica ou hidrotermal e muitas vezes vem associado à dolomita e à magnesita (GRUPPO SACMI, 2001).

A identificação da espécie pelo uso de raios X, baseia-se na observação da difração dos planos cristalinos. As seguintes distâncias reticulares: 9,3Å; 3,1Å; 2,63Å e 2,48Å correspondem pela radiação do $CuK\alpha$ a picos nas posições angulares de 9,44°; 18,86°; 28,62°; 34,0° e 34,5°.

A análise térmica diferencial (DTA) de um talco puro, mostra somente um pico endotérmico de 900 a 1000°C que sinaliza a perda de OH⁻. Em alguns casos se verifica a presença de clorita. Já a análise termogravimétrica (TG) indica uma perda de peso e a dilatométrica é, muitas vezes, influenciada pela presença de outros minerais e em particular pela clorita que provoca um aumento na dilatação entre 600 e 800°C.

O talco pode conter um elevado percentual de ferro e pode ser utilizado na produção de pisos. Normalmente esse material apresenta expansão pós prensagem, escassa resistência mecânica a verde, sensível expansão pós secagem, ligeira expansão dimensional e são friáveis; o coeficiente cúbico de dilatação para material sinterizado é muito elevado ($270 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$).

Na queima o talco se comporta de forma praticamente inerte até 1050°C, porém a temperaturas mais elevadas inicia a participar das reações, desenvolvendo uma ação fundente. Desse modo, mesmo pequenos percentuais de talco (2-5%) na massa cerâmica podem ter um papel útil, formando com os álcalis presentes no feldspato, soluções com temperaturas de fusão particularmente baixas. Tal efeito é muito procurado para a produção de materiais compactos com baixíssima absorção de água, como é o caso do grés porcelanato (GRUPPO SACMI, 2001).

3.4.1.3 Argila plásticas (“ball clay”)

Esse termo engloba uma variedade enorme de matérias primas argilosas e o denominador comum é sua natureza plástica que proporciona significativo aumento da resistência mecânica ao porcelanato, durante o processamento cerâmico.

A argila é uma matéria prima importante para a maioria dos corpos cerâmicos, e no porcelanato a mesma carrega uma série de funções como a seguir:

- gera uma coloração clara durante a queima;
- permite conformação a frio;
- confere plasticidade à massa;
- confere propriedades reológicas que facilitam a fluidez da barbotina;
- confere um bom nível de densidade após prensagem;
- gera excelentes propriedades mecânicas nos produtos queimados.

Para a produção de porcelanato, uma mistura de argilas é usada, argilas com baixa plasticidade como a caulinita e argilas plásticas ricas em minerais como a ilíta e a esmectita (BIFFI, 1999).

3.4.2 Feldspatos

Feldspatos são aluminosilicatos de potássio, sódio, cálcio (Figura 3. 3) e, mais raramente, bário que são utilizados na indústria cerâmica como uma fonte de alumina e álcalis assim como agentes fluxantes (DUTRA, et al., 2002).

Na indústria do vidro o feldspato fornece alumina que melhora a dureza, durabilidade e a resistência à corrosão do produto. Na indústria cerâmica o feldspato é usado como fluxo, diminuindo a temperatura de vitrificação do corpo cerâmico durante a queima formando a fase vítrea (POTTER, 1998).

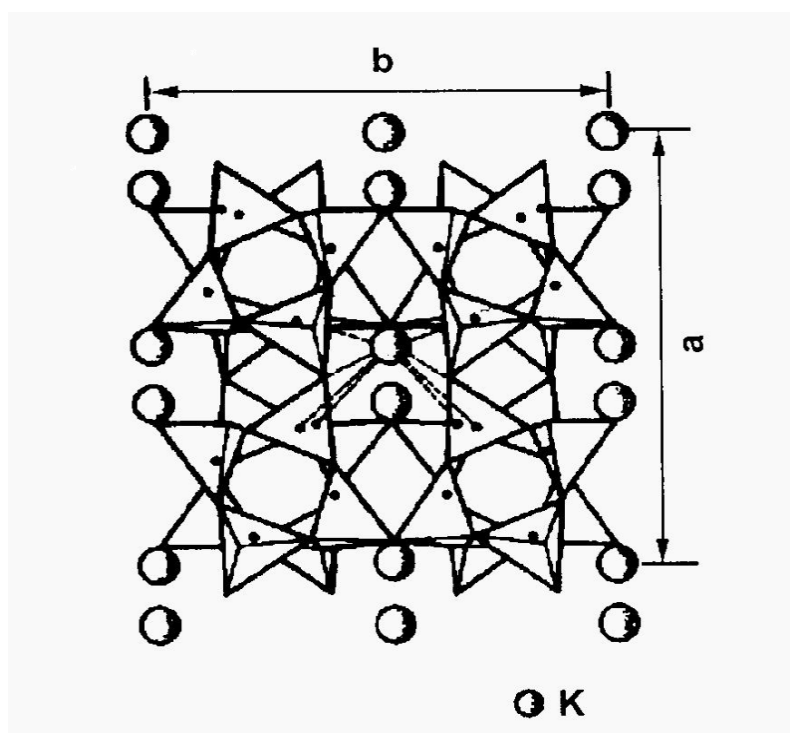


Figura 3. 3 – Estrutura mineralógica do feldspato (GRUPPO SACMI, 2001)

A etimologia dos termos que definem a rocha feldspática mais difundidos são:

Feldspato – palavra de origem alemã “Feldspat” que significa “espato do campo”. Entende-se por espato cristais que se partem em camadas, de fácil clivagem.

Nefelina - do grego “nefelé” (nuvem), pela relação de decomposição que o tratamento com ácido provoca levando a formação de uma “nuvem” espessa.

Pegmatita – do grego pegma que significa “incrustação”

A estrutura mineralógica é um anel formado por quatro grupos tetraédricos (GRUPPO SACMI, 2001).

No caso do feldspato potássico e do sódico são três tetraedros de silício e um de alumínio. Já no feldspato cálcico os quatro grupos tetraédricos, são metade de silício e metade de alumínio. O feldspato potássico pode se apresentar em duas formas cristalinas: ortoclásio (monoclínico) e microclínio (triclínico) (GRUPPO SACMI, 2001).

A fórmula geral de um feldspato é: XY_4O_8 , onde: X representa Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , Y representa quase sempre Al^{3+} e Si^{4+} , mas, algumas vezes, há presença parcial de Fe^{3+} .

Os três principais feldspatos possuem as seguintes formulações:

- ortoclásio $K(AlSi_3O_8)$ ou K-feldspato;
- albita $Na(AlSi_3O_8)$ ou Na-feldspato e
- anortita $Ca(Al_2Si_2O_8)$ ou Ca-feldspato.

Observa-se que são freqüentes as soluções sólidas entre estes três feldspatos. Em particular, albita e anortita formam, a altas temperaturas, uma série contínua de soluções sólidas que se mantém também depois do resfriamento (plagioclásio) e que possuem as seguintes denominações dependendo da razão albita/anortita: Oligoclásio (7/1); Andesina (2/1); Labradorita (1/2) e Bytownita (1/7).

O ortoclásio contém normalmente, em solução sólida, relevante percentuais de albita. A Tabela 3. 6 apresenta a composição química dos feldspatos sódico e potássico baseada em sua estequiometria teórica (GRUPPO SACMI, 2001).

Tabela 3. 6 - Constituintes, em massa, dos feldspatos sódico (Na) e potássico (K).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Na feldspato %	68,7	19,5	11,8	-
K feldspato %	64,8	18,3	-	16,9

O posicionamento dos picos característicos mais relevante na análise difratométrica (por radiação do $CuK\alpha$) de alguns minerais feldspáticos e as características de distância reticular são expressos na Tabela 3. 7 abaixo:

Tabela 3. 7 - Características difratométricas e reticulares de alguns minerais feldspáticos.

Minerais feldspáticos	Posição angular dos picos (2θ)	Distância reticular (Å)
Albita	27,86-23,52-13,84-24,16-22,04	3,20-3,78-6,39-3,68-4,03
Ortoclásio	27,70-29,94-26,82-23,54-21,14	3,21-2,98-3,32-3,77-4,20
Nefelina	29,46-22,96-27,08-21,08-30,68	3,03-3,87-3,29-4,21-2,91
Leucita	27,24-25,86-16,43-30,60-31,48	3,27-3,44-5,39-2,92-2,74

Em relação à análise termo-diferencial, DTA, a literatura fala de pequenos e bruscos picos endotêmicos na albita, entre 820° e 900°C, em consequência de transformações alotrópicas. Picos análogos ocorrem para oligoclásio e para labradorita, entre 780° e 820°C. No caso da nefelina, em torno de 250°C se nota uma atividade térmica conexa com uma transformação alotrópica do mineral. Não existe portanto reações que resultem em perda de matéria, por isso, a análise termogravimétrica, TGA, não fornece essa informação.

A dilatometria do feldspato não apresenta variação entre 1050° e 1100°C. Outrossim, se observa o início da contração depois de 1100°C (GRUPPO SACMI, 2001).

As matérias primas fundentes têm como função básica realizar a sinterização por intermédio da formação da fase líquida viscosa, de modo a adequar as características finais do produto (porosidade, contração linear e resistência mecânica) a um ciclo de queima industrial. Como não plásticos, os fundentes apresentam efeito sobre outras etapas de fabricação: prensagem – aumentando a compressibilidade e o empacotamento das partículas e secagem – aumentando a permeabilidade do compactado e aumentando a dimensão dos poros.

As características que devem ser consideradas na escolha do feldspato são: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria. Como por exemplo, na fabricação de vidros e vitro-cerâmicos, os contaminantes e as impurezas são indesejáveis pois os critérios de escolha são bastantes rígidos e exigem pequenos intervalos de composição da matéria prima. Já na fabricação de revestimentos e pavimentos os intervalos de composição química e mineralógica são mais flexíveis.

Os feldspatos ocupam um papel importante nos porcelanatos. De fato, esse mineral contribui no sentido de elevar a natureza vítrea e conferir alta resistência mecânica ao produto no final da queima. Neste caso, utiliza-se principalmente o microclínio e a albita em menor proporção para evitar graves deformações no produto durante a sinterização (BORBA, et al., 1996)..

A característica mais importante é sua considerável fusibilidade e tendência à formação de eutético com outros minerais presentes, possibilitando alcançar o estágio vítreo até em temperaturas relativamente baixas.

O elemento básico para as propriedades de fusão é o nível de alcalinidade no mineral ou seja, a quantidade de K_2O e Na_2O que geralmente encontra-se na faixa de 16% e 11%, respectivamente.

Na queima de corpos vítreos em túneis, com longos tempos de queima, o feldspato é o mineral que desencadeia o mecanismo relacionado com a redução de porosidade, no início do estágio de contração e formação de fases vítreas.

Da formação da fase vítrea, nas temperaturas entre 1100°C e 1150°C, o processo de dissolução dos grãos de quartzo começa formando um vidro supersaturado em sílica.

A redução da porosidade é dada pela própria vitrificação do feldspato e da argila (SANTOS, 1989).

3.4.3 Quartzo

Considerando que o quartzo é um constituinte barato utilizado para a produção dos corpos cerâmicos, ele é usado em larga escala, em quantidades que variam até 35% em peso.

Em corpos vítreos a adição do quartzo tem como função agir como “esqueleto”, entre os grandes grãos que quando entram em contato entre si, reduzem a deformação na secagem e queima, aumentando assim a rigidez.

Em corpos porosos obtidos com processos simples de queima, a principal função do quartzo é favorecer a eliminação de substâncias gasosas e água durante o processo de secagem.

O quartzo no porcelanato tem o papel de manter a estrutura da sílica dentro da massa, evitando a completa fusão do material. (SANTOS, 1989).

3.4.4 Outros Componentes

O termo outros componentes inclui um número de minerais que nem sempre estão presentes nos corpos cerâmicos, mas quando adicionados são considerados elementos importantes para modificar as características pré existentes nesses corpos cerâmicos.

Os grupos mais importantes são: wolastonita ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e magnesita (MgCO_3), todos com a função de aumentar a velocidade do processo de vitrificação dos corpos cerâmicos que apresentam dificuldades na diminuição da porosidade. Ainda nesta categoria de outros componentes, temos o ZrSiO_4 , o corundum e o ZnO , que conferem maior brancura à massa, assim como vários pigmentos para dar cor à massa cerâmica do grés porcelanato, que em geral têm estruturas de zircão, corundum, espinélio ou rutilo (BIFI, 1999).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS PRIMAS CERÂMICAS

3.5.1 Análise química

A determinação do tipo e da quantidade de qualquer elemento numa amostra é usualmente considerada interessante para os ceramistas, mas tal análise, por si só tem pouco significado.

A presença em maior ou menor quantidade de certo elemento pode ter significado na determinação do comportamento ao fogo, mas raramente fornece informação de qualquer tipo com relação ao comportamento de tal matéria diante das várias etapas que constituem o processamento cerâmico ao qual é submetida (moagem, atomização, prensagem, secagem...) e com relação ao seu comportamento físico. A combinação de dados estruturais com os dados de composição permitem uma identificação semi-quantitativa dos minerais presentes.

Existem várias técnicas de análise química e em particular as técnicas instrumentais modernas permitem obter resultados acurados e rápidos

Os resultados de análise química são normalmente expressos em óxidos, e em particular para massas cerâmicas, os principais óxidos encontrados são: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O .

As substâncias que se volatilizam abaixo de 1000°C como o CO_2 juntamente com a água são normalmente indicados como perda ao fogo.

Como já dito anteriormente, a análise química não indica de que forma os vários elementos estão combinados, e portanto, pode levar a um erro de avaliação tecnológica, como por exemplo, pensar que tal óxido de cálcio detectado é proveniente de um feldspato, o quanto na verdade, ele pode ter sido originado de um calcário.

Antes de iniciar uma análise química, é necessário selecionar bem a amostra a ser analisada e a quantidade de massa da mesma e secá-la a uma temperatura que não altere o conteúdo de substâncias voláteis. A etapa subsequente é moer a amostra de forma que garanta o máximo rendimento sem degradar a mesma. Essa metodologia de moagem varia de acordo com a dureza do material a ser analisado, passando da moagem manual em cadinho de alumina ou ágata a um micro moinho com corpos de moagem apropriados.

Ultrapassada essa etapa, deve-se determinar qual a metodologia e ataque químico a serem aplicados que permita a mais completa homogeneização: normalmente se opta por dissolver a amostra em reagentes químicos apropriados para obter uma solução líquida homogênea, ou por solubilizá-lo, no estado de fusão, num vidro adequado e seguir a análise de tal solução sólida.

A análise química clássica, por via úmida, previa um complexo e sistemático procedimento de preparação da amostra, separando cada componente antes da análise propriamente dita, utilizando-se de métodos gravimétricos (longos e complexos), colorimetria e complexometria. Havia a necessidade de efetuar, a cada análise, uma acurada calibração preliminar. Tais metodologias, foram substituídas quase inteiramente por técnicas instrumentais sofisticadas, que permitem o imediato resultado tanto em amostras solubilizadas ou, em alguns casos, em amostras tal qual ao natural.

Os principais métodos de ataque e solubilização ácida de matérias primas de interesse cerâmico são:

- ataque ácido a quente em recipiente aberto;
- ataque ácido a quente em recipiente fechado e com o uso de pressão e
- fusão alcalina seguida de solubilização ácida.

Qualquer que seja a técnica utilizada, obviamente se faz necessário, a construção prévia de uma curva de calibração com a utilização de uma solução padrão.

Descreveremos abaixo os principais métodos analíticos instrumentais para análise quantitativa de materiais cerâmicos (GRUPPO SACMI, 2001).

Fluorescência de raios X: - é o método mais usual para determinar a composição química dos materiais cerâmicos. Deve-se isso ao fato de que é uma técnica instrumental muito reprodutiva, rápida e precisa. Seu único inconveniente é o alto custo do equipamento, que é muito superior ao custo dos métodos analíticos tradicionais. Essa técnica baseia-se em determinar a intensidade e comprimento de onda das radiações

eletromagnéticas emitidas pelos elementos químicos (radiações secundárias ou fluorescentes), quando estes são submetidos a um feixe de raios X de alta energia (raios X primários). Os comprimentos de ondas das radiações secundárias são características dos elementos que as emitem e se devem a trocas eletrônicas das camadas mais internas quando são bombardeados por uma radiação eletromagnética de alta energia. Esta técnica permite analisar praticamente todos os elementos de interesse para sistemas cerâmicos, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn etc., à exceção de elementos muito leves como H e C..

Do resultado da análise química, que se dá em forma de porcentagem em peso dos óxidos, obtemos as seguintes informações:

- %SiO₂ é indicativo da presença de silício total que possui a amostra, não apenas na forma de quartzo mas também daquele presente nos feldspatos, argilominerais, zircão, etc. Deve-se haver a precaução de não comparar argilas de diferentes natureza e que a sílica também se apresenta nos minerais argilosos e nos feldspatos.
- %CaO o cálcio se encontra normalmente em forma de carbonatos alcalinos terrosos (calcita e dolomita) e ainda nos feldspatos e argilominerais (esmectitas).
- %Al₂O₃- normalmente está relacionada com a proporção de mineral argiloso e feldspato.
- %MgO- associa a presença de dolomita, clorita e talco.
- %K₂O- indica a presença de ilita, mica ou feldspato potássico.
- %Na₂O- indica a presença de feldspato sódico e nefelina.
- Perda ao fogo- se deve à decomposição de minerais argilosos, carbonatos, e, em menor volume, à combustão de matérias orgânicas (BARBA, et al., 1997)

Espectroscopia de absorção atômica (AAS-FAAS) - neste método a amostra após dissolvida é nebulizada e injetada no interior de uma chama de alta temperatura; o calor dissocia os grupos moleculares e coloca todos elementos presentes em sua forma atômica; uma radiação característica do elemento que se quer analisar, produzida por uma lâmpada adequada, atravessa a chama; o elemento alvo absorve essa radiação; quanto maior o teor desse elemento maior a absorção dessa radiação o que permite a determinação quantitativa do teor deste elemento (GRUPPO SACMI, 2001).

Espectroscopia de emissão por plasma (ICP-AES) - Neste método, a amostra, após completa solubilização, é nebulizada e introduzida no interior de uma tocha de plasma; as altas temperaturas da tocha de plasma, acima de 6000 K, excitam os elementos que passam a emitir radiação fluorescente; cada elemento emite uma radiação de comprimento de onda característico, cuja intensidade é medida e é proporcional ao teor do elemento existente na amostra, permitindo assim sua determinação (GRUPPO SACMI, 2001).

3.5.2 Análise mineralógica

A Comissão de Novos Minerais e Nomenclatura de Minerais da Associação Mineralógica Internacional (NMMN/IMA) descreve mineral como uma substância sólida, inorgânica e cristalina, com composição química e propriedades físicas bem definidas, resultado de um processo geológico terrestre ou extraterrestre, sem intervenção humana (LUZ, et al., 2002).

A análise mineralógica permite detectar a presença de simples fases cristalinas em uma amostra, fornecendo sua composição em teor de minerais que a compõem, cuja avaliação é de primária importância para definir as características tecnológicas das matérias primas que constituem a amostra e suas contribuições à massa cerâmica (GRUPPO SACMI, 2001).

O método mais difundido para determinar a mineralogia das matérias primas cerâmicas, sem dúvidas, é a difração de raios X. Isto porque não só possibilita a identificação das espécies minerais presentes, como também permite estudar as características cristaloquímicas dos ditos materiais (BARBA, et al., 1997).

A Figura 3. 4 esquematiza um difratômetro de raios X de geometria Bragg-Brentano. O equipamento consta basicamente de um tubo emissor de raios X, uma câmara circular onde se situa a amostra (goniômetro) e um detetor que recolhe os raios difratados. A técnica do ensaio consiste em fazer incidir um feixe de raios X, previamente colimado e de comprimento de onda conhecido, sobre uma fina lâmina de pó, que gira no centro do goniômetro. Como consequência desta interação, o feixe de raios X se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, obtendo-se assim o difratograma correspondente.

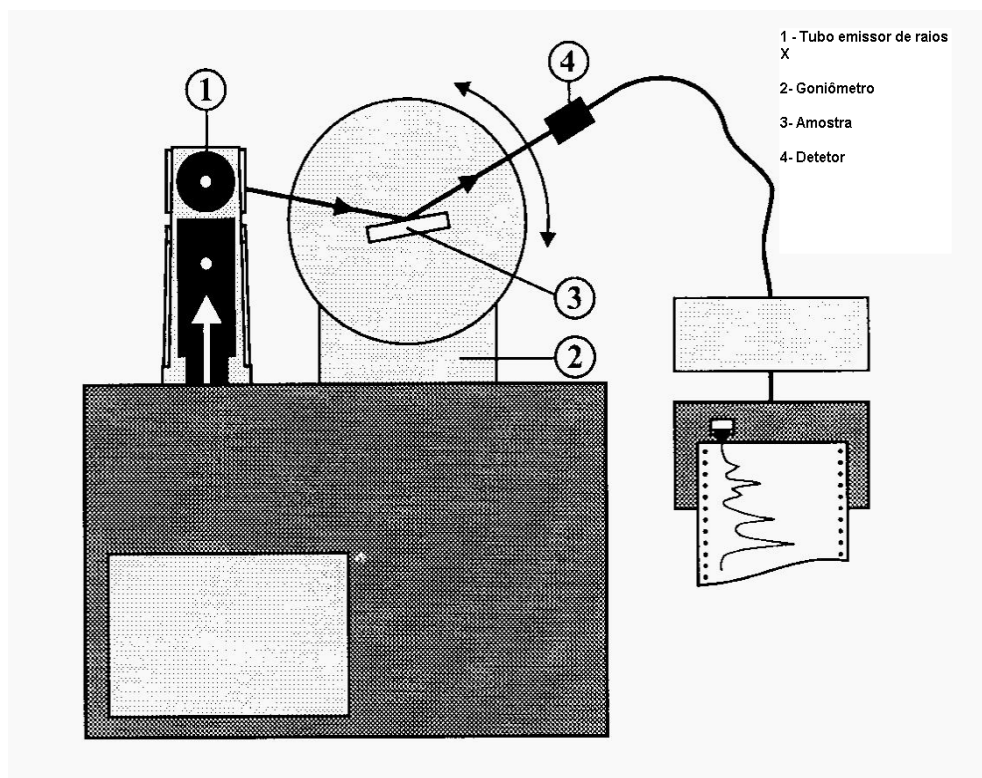


Figura 3. 4: – Esquema ilustrativo do equipamento de raios X.

A radiação X incidente em uma amostra, convenientemente filtrada de modo a se obter a monocromaticidade, interage com o retículo cristalino, dando lugar à figura de difração. A lei de Bragg fornece a base teórica do método: $\lambda = 2d \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da fonte de raios X utilizada, d são as distâncias interplanares e θ é o ângulo de difração. Um conjunto das diversas distâncias interplanares (d) é típico para cada mineral; essas distâncias estão tabuladas em diversas referências, sendo a mais difundida e utilizada a do ICDD (International Center for Diffraction Data) (LUZ, et al., 2002).

Finalmente se deve indicar que, a partir da análise química e da difração de raios X de uma matéria prima, é possível calcular, de forma aproximada, sua composição mineralógica. Esse método se denomina análise racional e consiste em assinalar as distintas espécies mineralógicas presentes, identificadas mediante DRX e as porcentagens de óxidos obtidos a partir da análise química. Assim, por exemplo, suponha que um caulim contenha predominante três componentes: quartzo, mica e caulinita; o óxido de potássio, determinado pela análise química, se referirá à mica e aí

se conhecerá o conteúdo da mica; a porcentagem de alumina se referirá tanto à mica e quanto a caulinita, mas dado que já se conhece o conteúdo de mica, se poderá conhecer o conteúdo da caulinita; finalmente, o conteúdo de quartzo poderá ser calculado a partir da porcentagem de sílica, visto que já se determinou a quantidade de caulinita e mica (ambas contêm silício) presentes (GRUPPO SACMI, 2001).

3.5.3 Análises térmicas

As análises térmicas são técnicas analíticas nas quais uma propriedade física de uma substância (como por exemplo a massa), e/ou de seu produto de reação, é determinada em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa de aquecimento controlado.

As técnicas mais comumente utilizadas no campo da mineralogia são: análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TG), análise de gás emitido (EGA), calorimetria diferencial por varredura (DSC) e análise termodilatométrica (TDA) (LOMBARDI, et al., 1997).

Análise termodiferencial (DTA) – mede a diferença em temperatura (ΔT) entre uma amostra e um material de referência termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a um programa de aquecimento (ou resfriamento) controlado. O ΔT depende diretamente da variação de entalpia associada às reações, e das características térmicas (capacidade calorífica e condutividade) da amostra. Por convenção, no gráfico resultante da análise de DTA, coloca-se a temperatura ou o tempo no eixo das abcissas e a diferença de temperatura (ΔT) no eixo das ordenadas. Os efeitos endotérmicos são observados normalmente por picos abaixo do eixo das abcissas e os exotérmicos acima do referido eixo. Da forma da curva e do intervalo de temperatura no qual se desenvolvem os picos, se identifica a substância que está sendo analisada. A proporção entre a área do pico e a quantidade de material reagente, fornece uma indicação quantitativa da entalpia da reação.

Alguns exemplos de reações endotérmicas são: perda de H_2O adsorvido ou estrutural; perda de OH dos minerais argilosos e de zeólitas, evaporação de água de materiais úmidos, desprendimento de CO_2 proveniente dos carbonatos, evolução de SO_3 dos sulfatos; transições de fase como por exemplo a transformação do quartzo α em quartzo β a $575^\circ C$, processos de fusão ou evaporação e fenômenos de redução.

As reações exotérmicas são devidas à combustão de matéria orgânica, à oxidação de compostos como manganês ou ferro bivalente a recristalização de produtos de decomposição dos minerais argilosos (por exemplo, transformação da metacaulinita em mulita a 1000°C) e transformação estrutural durante o resfriamento como a transição de fase do quartzo β em quartzo α (LOMBARDI, et al., 1997).

Termogravimetria (TG) – é uma técnica dinâmica na qual se mede a variação da massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. A curva de variação da massa em relação a temperatura (curva termogravimétrica) informa sobre a estabilidade e composição da amostra inicial e dos compostos intermediários que possam por ventura se formar durante o aquecimento. A termogravimetria é uma técnica que fornece diretamente dados quantitativos, mesmo se fortemente dependentes das condições experimentais. Da curva que se observa a variação de massa/temperatura pode-se quantificar, como por exemplo, a perda de H_2O , OH^- , CO_2 , SO_3 , C ou o ganho de peso relacionado com a absorção de H_2O ou oxidação.

Geralmente, o equipamento de TG fornece também a derivada da curva termogravimétrica (DTG). A DTG é de grande utilidade para análise da curva termogravimétrica, dado que permite evidenciar melhor a temperatura de início da reação e a temperatura de máxima velocidade (LOMBARDI, et al., 1997).

Análise de gases emitidos (EGA)- é uma técnica que determina a natureza e/ou o montante de produtos voláteis emitidos durante uma análise térmica.

A EGA é efetuada com acessórios que fazem com que os gases provenientes da decomposição térmica passem por detetores adequados. Entre os processos de detecção estão os cromatógrafos de gás e a espectrometria de infravermelho. Também estão disponíveis equipamentos mais caros dotados de espectrômetros de massa.

Pode-se identificar os produtos voláteis (H_2O , CO_2 , S, SO_2 , SO_3 , CH_4 , NH_4 etc.) emitidos de uma substância em aquecimento; também é possível se fazer uma estimativa semiquantitativa (LOMBARDI, et al., 1997).

Termodilatometria (TDA) – com esta técnica mede-se a variação, expansão e contração, das dimensões de uma amostra durante o aquecimento. Estas variações estão relacionadas com as modificações da estrutura cristalina, com a vibração do retículo e a estados químicos e físicos que juntos levam a modificações no comprimento da amostra. Em grande parte são estudadas as transições sólido-sólido porque o dilatômetro não é confiável acima da temperatura de amolecimento. A TDA encontra numerosas aplicações no campo de estudos de materiais cerâmicos, argilas e minerais argilosos e

metais. Muito evidentes são as diferenças entre a curva dilatométrica dos minerais argilosos, em particular o grupo do caulim (LOMBARDI, et al., 1997).

Calorimetria diferencial por varredura (DSC) – é uma técnica no qual se mede o fluxo de calor necessário para manter a amostra em exame à mesma temperatura de um padrão de referência termicamente inerte; amostra e padrão são submetidos a um mesmo programa de aquecimento/resfriamento. A diferença principal com o DTA é que no DSC são dois sistemas de aquecimento independentes: um para a amostra e outro para o padrão de referência, que são mantidos à mesma temperatura. O instrumento registra a diferença dH/dt entre o calor fornecido à amostra e aquele fornecido ao padrão de referência. Obtém-se, então, uma curva de fluxo de calor dH/dt em mcal/seg em função da temperatura.

Essa técnica permite obter dados relativos à entalpia de reações endotérmicas ou exotérmicas mesmo que de pequenos valores, em amostras pequenas.

3.6 PROPRIEDADES FÍSICAS E ESTRUTURAIS DAS MATÉRIAS PRIMAS CERÂMICAS

3.6.1 Distribuição granulométrica

As partículas sólidas constituintes das matérias primas cerâmicas possuem uma grande variedade de formas e tamanhos, e podem se apresentar em distintos estados de agregação. Os tamanhos que estas partículas ou agregados apresentam se situam geralmente entre 50 nm e 1 cm (BARBA, et al., 1997).

A distribuição de tamanho de partículas, junto a outras características, como a forma e o estado de agregação, determina as propriedades do produto acabado (porosidade, tamanho do poro, resistência mecânica, textura, etc.) e regulam o comportamento da massa durante o processo de fabricação. Por isso, torna-se fundamental a determinação da distribuição do tamanho de partículas das matérias primas para o controle e otimização do processo de fabricação dos pisos cerâmicos (BARBA, et al., 1997).

Uma matéria prima composta de partículas de várias dimensões e várias formas podem ser consideradas um sistema particular. A distribuição da dimensão dos grãos em tal sistema é de grande importância, mas extremamente difícil de se medir. Em um

sistema de partículas perfeitamente esféricas não seria difícil. Porém, em um sistema argiloso o problema é mais complexo pois as partículas raramente são esféricas e em alguns casos podem apresentar grandes irregularidades. A dificuldade já inicia em se definir o que é uma partícula. De fato, já foi descrito que uma argila é formada de partículas de natureza extremamente pequena, e é também notado que essa mistura de partículas é constituída, tanto nos corpos cerâmicos como nas próprias matérias primas, de agregados e aglomerados, o que torna extremamente difícil separar uma partícula de modo a torná-la livre.

As partículas oriundas da moagem de argila, serão desta forma, formadas principalmente de pequenas unidades de cristalitos, de dimensões, na maioria das vezes, não desenvolvidas por igual em todas as direções do espaço e de carga superficial e periférica variável, com grande influência em suspensões aquosas e durante a queima.

Outros parâmetros também possuem grande relevância, como a dimensão das partículas, sua forma e de como as partículas estão em contato umas com as outras, ou seja, a estrutura do corpo cerâmico. Tudo, de fato, influenciará fortemente a possibilidade de haver trocas químicas e físicas. Então, o primeiro problema que se encontra ao se querer medir a dimensão das partículas cerâmicas e sua distribuição é a decisão de se trabalhar tentando determinar a dimensão de uma simples partícula, ou do cristalito. Do mesmo modo será problemática a escolha de sistemas de dispersão utilizados anteriormente à análise, pois esses podem levar à ruptura dos aglomerados, ou mesmo da própria partícula, ou a sua posterior aglomeração. É notado que ao se realizar uma medida granulométrica em um material que foi disperso com aditivos reológicos adequados em água, é diferente dos resultados de uma medida granulométrica num sistema a seco. Em última análise, tudo é muito complicado, com relação à granulometria de uma massa cerâmica, principalmente se moída a seco, mas também se moída a úmido devido a presença de partículas de vários tamanhos que variam de alguns décimos de μm a décimos de mm , e nenhum método instrumental é capaz de operar com suficiente acurácia em uma faixa assim tão extensa.

Não obstante tudo isso e com auxílio de sistemas de avaliação estatística e de equações de correção dos fatores de forma das partículas, que fornecem valores de diâmetro esférico equivalente, é possível efetuar uma medida de distribuição granulométrica das partículas sólidas em uma suspensão, usualmente aquosa, de modo de avaliar o comportamento da própria mistura na fase de moagem, prensagem, secagem e queima (GRUPPO SACMI, 2001).

Existem vários métodos de análise granulométrica que registram a resposta das partículas a determinados fenômenos físicos. As características das partículas que são determinadas e relacionadas com o seu tamanho são: a velocidade de sedimentação, as propriedades dielétricas, a dispersão de um raio de luz monocromático, a superfície específica e as medidas diretas de dimensões das mesmas.

Porém, podemos obter resultados dos quais não se pode confiar, nem reproduzir, principalmente se as partículas analisadas estão aglomeradas ou tentem a se aglomerar durante a realização do ensaio. Portanto, o primeiro passo é a preparação da amostra, assegurando a total dispersão das partículas numa suspensão. Para tal, utilizam-se defloculantes e ainda submete-se a suspensão a equipamentos de ultra-som para desaglomeração das partículas.

As técnicas mais utilizadas para a análise de tamanho de partícula são os métodos de sedimentação controlada por absorção de raios X e difração a laser.

A determinação da velocidade de sedimentação por absorção de raios X, baseia-se na lei de Stokes para a queda livre de partículas em um meio viscoso, na lei de absorção de radiação eletromagnética de Lambert-Beer e na intensidade dos raios X. A aplicação da equação de Stokes implica em se assumir que a partícula é esférica, rígida e de superfície lisa. Recordando a Lei de Stokes tem-se (GRUPPO SACMI, 2001):

$$V = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)g.r^2}{9\eta} \quad (3.1)$$

Onde:

- V é a velocidade de queda de uma partícula em cm/s;
- η é a viscosidade do meio que se encontra a partícula (água = 0,013(10°C); 0,010 (20°C); 0,008 (30°C) poises);
- ρ_1 é a densidade da partícula;
- ρ_2 é a densidade do meio onde se encontra a partícula;
- g é a aceleração da gravidade (981cm/s²);
- r é o raio da partícula, assumida esférica, em cm

Em geral, quando se prepara uma massa cerâmica, misturam-se materiais com diferentes tamanhos de partículas o que proporciona uma ampla distribuição de tamanho a massa. As partículas que compõem os minerais argilosos são normalmente muito

finas, enquanto os materiais não plásticos (carbonatos, por exemplo) introduzidos na massa são compostos por partículas mais grossas (GRUPPO SACMI, 2001).

A distribuição granulométrica interfere nas propriedades do produto final, como já dito anteriormente e na indústria é prevista uma série de controles granulométricos, necessários a uma boa produção final. É comum se realizar análises granulométricas nas matérias primas, durante o processo de moagem, na alimentação da linha de granulação (“spray drier”) e antes da prensagem (GRUPPO SACMI, 2001).

3.6.2 Influência da água no sistema cerâmico

A água em cerâmica é de grande importância. A maior parte das matérias primas é de natureza sedimentária e é formada em ambiente aquoso e muito dos principais minerais são produtos secundários resultantes da alteração da rocha primária devido a ação da água.

A água, em sistemas cerâmicos, é adicionada por vários motivos e em várias etapas do processo: na etapa de moagem, na preparação de barbotinas, para facilitar a conformação do produto a verde e conferir-lhe resistência, etc. (GRUPPO SACMI, 2001).

Em particular, mesmo sendo a ação da água significativa sobre qualquer tipo de matéria prima cerâmica, é particularmente relevante sobre as argilas. Uma série de propriedades importantes tais como plasticidade, resistência mecânica a verde e a seco, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de barbotinas aquosas são desenvolvidas pelas argilas em presença de água.

A plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e da ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares, e das forças de tensão superficial. Pode-se admitir que a plasticidade se desenvolve quando a argila tem água suficiente para cobrir toda a superfície acessível dos argilominerais com uma película de “água rígida” (isto é, não líquida pois fica firmemente aderida à superfície do mineral e orientada em relação a essa superfície), mais um pouco de água “líquida”, ou seja, não orientada, que age como meio lubrificante facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras quando uma tensão tangencial for aplicada. Como as moléculas de água orientada estão presas na superfície dos argilominerais por ligações de hidrogênio, elas também servem para

ligar as partículas de argilominerais entre si na forma úmida (a verde), dando origem as várias formas de resistência mecânica a verde.

As condições para um sistema apresentar plasticidade são as seguintes:

- a plasticidade de minerais finamente moídos em presença de água é devida à presença de filmes estáveis de água na superfície das partículas;
- minerais com clivagem definida têm maior plasticidade do que os que não as têm, pois as superfícies clivadas facilitam a orientação das moléculas de água. Em geral, os minerais de morfologia lamelar são os mais plásticos e
- os argilominerais são os mais plásticos dos minerais de morfologia lamelar. Foi constatado que a caulinita só apresenta plasticidade quando a área específica das partículas é superior a $1,80 \text{ m}^2/\text{g}$, assim a plasticidade está diretamente correlacionada com a granulometria das partículas (SANTOS, 1989).

Com relação à suspensão aquosa de pós para a fabricação de pisos cerâmicos, a principal preocupação é controlar a floculação e o oposto, a defloculação. No primeiro caso, em uma suspensão homogênea de partículas em água, provoca-se a sedimentação veloz de agregados de partículas com densidades maiores, facilmente separáveis do sistema. No segundo caso, procura-se favorecer, com o uso de aditivos, a dispersão de eventuais agregados obtendo partículas que permanecem em suspensão, mesmo em tempos longos em ausência de agitação. Na prática, a defloculação é mais exigida no caso de moagem a úmido de massas argilosas.

A floculação é usualmente causada pela introdução de cátions bi ou tri-valentes, de pequenas dimensões, com alta densidade de carga, capazes de alterar profundamente o equilíbrio eletrostático da suspensão, enquanto a defloculação, é geralmente obtida, pela adição de moléculas orgânicas ou inorgânicas do tipo polimérico que isolam uma partícula da outra (GRUPPO SACMI, 2001).

A questão da natureza coloidal da caulinita e os mecanismos responsáveis pela estabilidade da suspensão são áreas de pesquisas importantes para o desenvolvimento da ciência da porcelana.

“Estabilidade”, no sentido coloidal, refere-se a criar um ambiente cujo potencial entre as partículas é suficientemente grande para prevenir a floculação. Muitas vezes, no entanto, uma alta estabilidade é indesejável, pois, pode acarretar, entre outros efeitos, segregação das partículas em razão de sua massa.

3.7 COMPOSIÇÃO

As novas composições adotadas juntamente com a utilização de modernos métodos de moagem, uso de fornos a rolo e prensas hidráulicas permitiram que se trabalhasse com partículas mais finas. De acordo com a Figura 3. 5 abaixo, podemos notar a reformulação da composição ao longo do tempo.

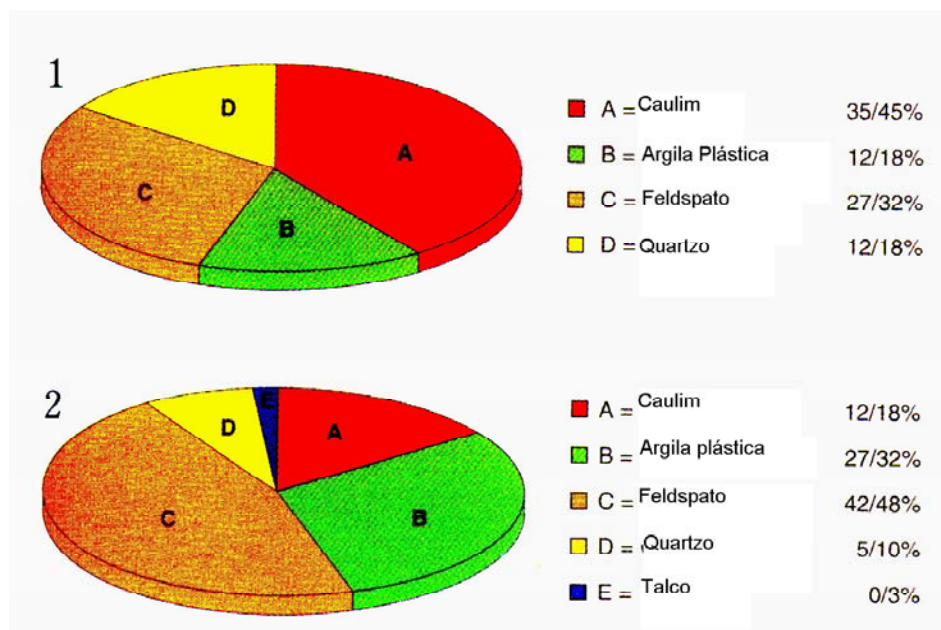


Figura 3. 5 - Comparação entre a composição original do porcelanato (1) e a atual (2) (BIFI, 1999).

Podemos notar que houve mudanças radicais certamente relacionadas ao aumento da velocidade do ciclo de queima.

Originalmente, os ciclos de queima tinham a duração entre 40 e 50 horas com temperaturas de até 1200°C. Atualmente, estes ciclos têm, entre 50 e 70 min e temperaturas máximas da ordem de 1200°C a 1230°C.

Comparando-se os ciclos, na queima rápida os componentes praticamente mantêm, suas características individuais até a temperatura de queima, face a velocidade de aquecimento. No ciclo lento, cada componente participa de uma série de reações que levam à total modificação da composição e à formação de novos compostos. Então, tem-se diminuído progressivamente a quantidade de caulim empregado, pois, este se

comporta como um elemento refratário mantendo o alto nível da porosidade no final do ciclo. Por isso, nas novas composições, a quantidade de feldspatos e argilas plásticas tem aumentado (BIFFI, 1999).

O teor de quartzo depende do nível de pureza e quando associado a areias quartzíticas feldspáticas, a quantidade pode alcançar de 2% a 30% (BIFFI, 1999). A composição do ciclo tradicional gera um produto contendo maior quantidade de mulita enquanto a composição do ciclo rápido gera um produto com maior grau de vitrificação.

A composição química (2) de grés porcelanato indicada na Figura 3. 5 é a mais utilizada industrialmente (MENEGAZZO, 2001).

Na produção de peças decoradas com sais solúveis é necessário utilizar bases muito brancas para realçar a intensidade e tonalidade cromática. Neste caso, além das matérias primas citadas, adiciona-se às composições materiais como silicato de zircônio, alumina e óxido de zinco para propiciar mais brancura à massa base. Tais matérias primas, são normalmente introduzidas na formulação como substitutas parciais do quartzo, porque apresentam características de refratariedade (MENEGAZZO, 2001, OLIVEIRA, 2001).

Para o caso onde se deseja tonalidades diferentes do branco, adiciona-se à formulação agentes colorantes naturais como é o caso da cromita (Cr_2FeO_4), em proporções de até 2%, conferindo à massa uma tonalidade cinza escuro. Se utilizarmos a cromita em conjunto com o cobalto, obtém-se uma coloração preta. A mistura de 95% em peso de cromita e 5% de CoO , introduzida em 6,5% na massa, proporciona uma coloração negra no produto final. O problema é que o custo do CoO é alto, inviabilizando o seu uso conjunto com a cromita (MENEGAZZO, 2001).

Os pigmentos sintéticos foram desenvolvidos para substituir os naturais, visando ampliar o espectro de coloração e assim melhorar a qualidade do produto final. Os produtos sintéticos mais utilizados são: óxidos metálicos e sais metálicos.

Os óxidos metálicos mais utilizados na decoração são: Fe_2O_3 que confere tonalidade marrom vermelha, CoO que fornece uma tonalidade azul, mas tem um custo muito elevado e o Cr_2O_3 que produz uma tonalidade verde-amarelo (MENEGAZZO, 2001).

Dondi e colaboradores avaliaram a composição química e as propriedades microestruturais e mecânicas de 26 produtos representativos da produção industrial italiana de grés porcelanato e verificaram que apresentam em média a seguinte composição química (% em peso): 66 a 73% de SiO_2 , 18 a 23% de Al_2O_3 , 2,5 a 3,6% de

Na₂O, 1,7 a 2,8% de K₂O, 0,5 a 5% de MgO, 1,2 a 1,8% de CaO, 0,7 a 1,3% de Fe₂O₃ e 0,4 a 0,9% TiO₂, além do ZrO₂ em até 2% (DONDI, et al., 1999).

Por meio deste estudo verificou-se que os produtos classificam-se em três grupos de acordo com a formulação:

- produtos com alto teor de sílica (>71% em peso) e óxidos alcalinos (>5% em peso), com a relação Al₂O₃/SiO₂ inferior a 0,29 e com teores de MgO inferiores a 0,8% em peso;
- produtos com médio conteúdo de sílica (68 a 70% em peso), com valores intermediários de óxidos alcalinos (5 a 5,5% em peso), relação Al₂O₃/SiO₂ de 0,29 a 0,31 e teores de MgO em torno de 0,5 a 1% em peso e
- produtos com baixo conteúdo de sílica (<68% em peso), rico em MgO (>1,5% em peso), baixo conteúdo de óxidos alcalinos (<5% em peso) e alta relação Al₂O₃/SiO₂ (> 0,31% em peso) (DONDI, et al., 1999, MENEGAZZO, 2001).

A variação da composição química constatada nesse estudo demonstrou que os fabricantes italianos adotam diferentes formulações para alcançar a exigência do mercado sobre o produto, principalmente baixa absorção de água, com temperaturas de queima entre 1190°C e 1230°C, para ciclos de 60-90 min total (DONDI, et al., 1999, 2000).

3.8 O PROBLEMA DO MANCHAMENTO NO GRÉS PORCELANATO

Como já foi constatado em pesquisas de mercado, sabe-se que o consumidor brasileiro tem nítida preferência pelo grés porcelanato polido em razão do seu aspecto estético e facilidade de limpeza. Entretanto, o grés polido apresenta dois grandes problemas: a resistência a manchas e a resistência ao risco (ARANTES, et al., 2001).

Adicionalmente, em nosso país, esse problema se intensifica em muitas regiões onde o solo é muito argiloso, rico em minerais fortemente coloridos, devido ao seu conteúdo de ferro. Partículas desse solo, carregadas pelos sapatos, ao entrarem em contato com o piso polido provocam o aparecimento de manchas que são difíceis de serem limpas com tratamento normal de limpeza.

Uma das alternativas para se contornar o problema do manchamento é a impermeabilização da superfície do produto com uso de selantes poliméricos, preenchendo suas irregularidades, pois é a existência de defeitos superficiais que faz com que seja facilitada a aderência de partículas, bem como torna difícil a sua remoção

(ARANTES, 2000). No entanto, essa alternativa não é vista de bom grado tanto pela indústria que apregoa, a durabilidade e resistência do produto, quanto pelos consumidores brasileiros, pois traz uma série de inconvenientes que vão da aplicação do impermeabilizante até a necessidade de manutenções periódicas, envolvendo despesas e a possibilidade de danos irremediáveis causados, por exemplo, pela degradação da resina por exposições a altas temperaturas (pontas de cigarros, p. ex.) (ARANTES, 2000).

Campagnaro e colaboradores (2001) testaram agentes manchantes de cunho realístico como café, vinho, ketchup, grafite etc., em pisos polidos de grés porcelanato tratado e não tratado e posterior limpeza com água quente, detergente neutro e abrasivo. Concluiu-se que o tratamento com selantes impede notavelmente a ação de agentes manchantes e mesmo que alguns agentes consigam se depositar no interior dos poros da área tratada, eles podem ser removidos com o uso de produtos de limpeza adequados. Porém, foi verificado que quando o agente é a grafite, não se nota diferenças substanciais entre os pisos tratados e não tratados (CAMPAGNARO, et al., 2001, MAZZANTI, 2002).

A origem da menor resistência a manchas, apresentada pelo porcelanato polido quando comparado com o natural, não polido, surge quando, com o propósito de melhorar as características estéticas do produto, sua superfície é tratada com abrasivos. Ainda que, após o processo de polimento, obtenha-se superfícies lisas e muito brilhantes, também se expõem nessa superfície poros que estavam fechados no interior da peça (BELTRAN, 1996).

No porcelanato natural, não polido, os valores de porosidade aberta são bem baixos (0,1% em termos de absorção de água e 0,5% segundo porosímetro de mercúrio) (OLIVEIRA, 2001), e, portanto, a princípio, não manifestam problemas de baixa resistência a manchas. Por outro lado, a porosidade fechada (interna ao suporte cerâmico ou na subsuperfície) é de 5 a 12% (DONDI, et al., 1999), com poros de dimensões entre 1 e 10 μ m. Tal porosidade, durante o processo de polimento, no qual se remove cerca de 0,5 a 1mm da camada superficial da peça cerâmica, se torna aberta, permitindo desta maneira a intrusão de resíduos sólidos causadores de manchas (OLIVEIRA, 2001).

Estudos têm sido conduzidos com o objetivo de diminuir os danos sofridos pela superfície durante o processo de polimento (ESPOSITO, et al., 2000, ORTS, et al., 2001). A superfície polida do grés porcelanato, do ponto de vista mecânico, é mais fraca

quando comparada com a superfície não polida. Essa degradação é atribuída à presença de dois tipos diferentes de defeitos (ESPOSITO, et al., 2002).:

- defeitos surgidos durante o processamento (prensagem e sinterização) que provocam o aumento da porosidade fechada que ficará exposta após o polimento, possibilitando assim a intrusão de resíduos sólidos;
- defeitos surgidos na etapa de polimento, mais relacionado com o tipo de equipamento usado, fruto de um procedimento incorreto, originando arranhões, trincas, lascas etc.

É natural se afirmar que a baixa resistência ao manchamento vai depender fortemente das características dos poros presentes na superfície polida, que por sua vez, dependem da porosidade fechada originalmente existente no interior da peça.

Assim, uma das linhas de ação para melhorar a resistência a manchas é atuar sobre as variáveis de processo, de forma a se obter revestimentos com um mínimo de porosidade fechada. Muitas são as alternativas: minimizar defeitos durante o processamento, evitar a presença de componentes ou impurezas que possam se decompor a altas temperaturas, obter peças moldadas com microestrutura que facilite a eliminação dos poros existentes durante a etapa de queima. Adicionalmente, é importante que a fase líquida gerada durante a queima tenha viscosidade adequada ao preenchimento dos poros (BELTRAN, 1996).

Também é natural supor que características intrínsecas aos poros têm provável importância sobre o processo de formação e de eliminação de manchas. Dentre as características dos poros fechados pode-se destacar o tamanho, a forma e a textura, além é claro da densidade de poros, ou seja, do número de poros por unidade de volume (ORTS, et al., 2001).

Nas últimas etapas da sinterização, próximas à temperatura de máxima densificação, as interconexões entre os poros são fechadas, os poros pequenos ($<5\mu\text{m}$), praticamente desaparecem e dão lugar a uma estrutura porosa constituída principalmente de poros isolados relativamente grandes ($>30\mu\text{m}$) (ARANTES, et al., 2001).

Nesse tipo de estrutura porosa a facilidade de limpeza não depende do tamanho dos poros e sim da sua profundidade, a qual por sua vez, também não deixa de estar relacionada com o tamanho. Poros acima de determinado tamanho podem ser mais

favoráveis do que poros menores, pois podem tornar mais efetivo o processo de limpeza e de eliminação de manchas (ARANTES, et al., 2001).

Portanto, para minimizar o problema do manchamento precisamos analisar todas as etapas do processo que vão desde as matérias primas constituintes da massa do grés porcelanato e suas composições até o ciclo de queima e posterior polimento, de modo que se busque reduzir ao máximo o número de poros isolados e garantir que os existentes sejam relativamente pequenos ($<15\mu\text{m}$) ou aumentar o tamanho dos poros de maneira a facilitar a limpeza mas sem que isso afete as propriedades mecânicas e estéticas da peça (ARANTES, et al., 2001).

Estudos realizados demonstram que é interessante tentar correlacionar a composição química e a granulometria de numerosos pós atomizados com o manchamento. Para tal, Gislimberti e colaboradores, produziram em laboratório pisos de grés porcelanato com a massa atomizada, proveniente da indústria, com pressão de compactação de 480 kg/m^2 e sinterizadas a temperatura de 1210°C num ciclo total de 65 min, simulando assim as condições utilizadas na indústria e verificaram que o manchamento está relacionado com a quantidade de fase vítrea que tende a fechar os poros e com a quantidade de quartzo residual que favorece o aparecimento dos mesmos.

O método utilizado para saber se tal amostra iria manchar mais ou menos, estava relacionado com a quantidade de poros compreendidos entre 1 e $10\text{ }\mu\text{m}$ (GISLIMBERTI, et al., 2000).

Com relação à segunda população de defeitos, verificou-se que os poros abertos pela remoção de material durante o polimento podem agir, sob determinadas condições, como pontas cortantes, favorecendo o aparecimento de lascas na superfície e obviamente facilitando o acúmulo de sujeiras, como já abordado anteriormente. Além disso, o piso passa por várias etapas desde o nivelamento da superfície da peça, usando grãos de SiC de $250\text{-}300\mu\text{m}$, com pontas afiadas que entram em contato com o piso, sob alta pressão, produzindo severos desgastes na peça devido ao mecanismo de fratura frágil baseado na formação de trincas, até ao procedimento do polimento propriamente dito, onde surgem pequenas trincas radiais que se propagam horizontalmente, produzindo irregularidades na superfície (TUCCI, et al., 2002).

O desgaste por fratura ocorre somente quando a carga em cada abrasivo é excessiva. Isto significa, que se as partículas abrasivas forem suficientemente pequenas

e numerosas na região de contato, esta carga será melhor distribuída pelas mesmas e então cada abrasivo estará sujeito a uma carga insuficiente para ocasionar trincas.

Outros estudos verificaram que a distribuição granulométrica do abrasivo magnésiano utilizado no polimento tem influência determinante nas características da superfície polida, isto é, quanto mais homogêneo é o abrasivo, maior a eficiência deste, maior brilho e menos riscos nas peças (SANCHEZ, et al., 2002, BITTENCOURT, et al., 2002).

As manchas ou variações cromáticas experimentadas pelos revestimentos podem ser consideradas como sendo de duas espécies: as variações localizadas, quando o fenômeno é observado apenas em algumas regiões da peça e as variações homogêneas.

No primeiro caso, o fenômeno é conhecido como manchas causadas por agentes formadores de película e no segundo caso fala-se em variação da tonalidade provocada por agentes penetrantes e oxidantes, atribuindo ambos os fenômenos em decorrência da modificação na forma como a luz é refletida, devido ao preenchimento de irregularidades superficiais pelos agentes manchantes (ARANTES, 2000).

A base da massa do grés porcelanato é constituída de grande parte de argilas plásticas, caulim, feldspatos, quartzo e outros componentes em menores quantidades.

Como já mencionado anteriormente, a composição da massa foi sendo modificada com o tempo, diminuindo-se a quantidade de caulim e aumentando-se a quantidade de argila plástica, melhorando dessa forma a resistência mecânica das peças. Também aumentou-se a quantidade de feldspato que age como material fluxante para formar a fase líquida necessária para se obter uma melhor sinterização e por conseqüência, diminuição da porosidade. Além da evolução nas composições das massas de grés porcelanato, outros estudos como o de Dondi et al. (1999,2000) têm sido feitos com o objetivo de melhorar as propriedades físicas (densidade, porosidade etc.) e com isso melhorar as características do produto final no que se refere a propriedades mecânicas, tribológicas e funcionais (manchamento)

Como podemos verificar o problema do manchamento é bem complexo e não tem uma causa isolada e sim é fruto de uma soma de fatores que vão se acumulando durante o processamento do piso de grés porcelanato. Pela literatura, percebe-se que os pesquisadores estão manipulando todas as variáveis envolvidas no processamento cerâmico, mas sem um caminho bem definido. Porém, o grés porcelanato é um produto que ganha força no mercado consumidor e torna-se importante fonte de renda para a

indústria cerâmica mundial e brasileira e que por isso é importante que suas limitações sejam superadas.

3.9 CICLO TECNOLÓGICO DE PRODUÇÃO DO GRÉS PORCELANATO

A Figura 3. 6 mostra um fluxograma ilustrativo contendo todas as etapas do processamento cerâmico dos pisos de grés porcelanato na indústria. A seguir abordaremos cada etapa constituinte do ciclo tecnológico.

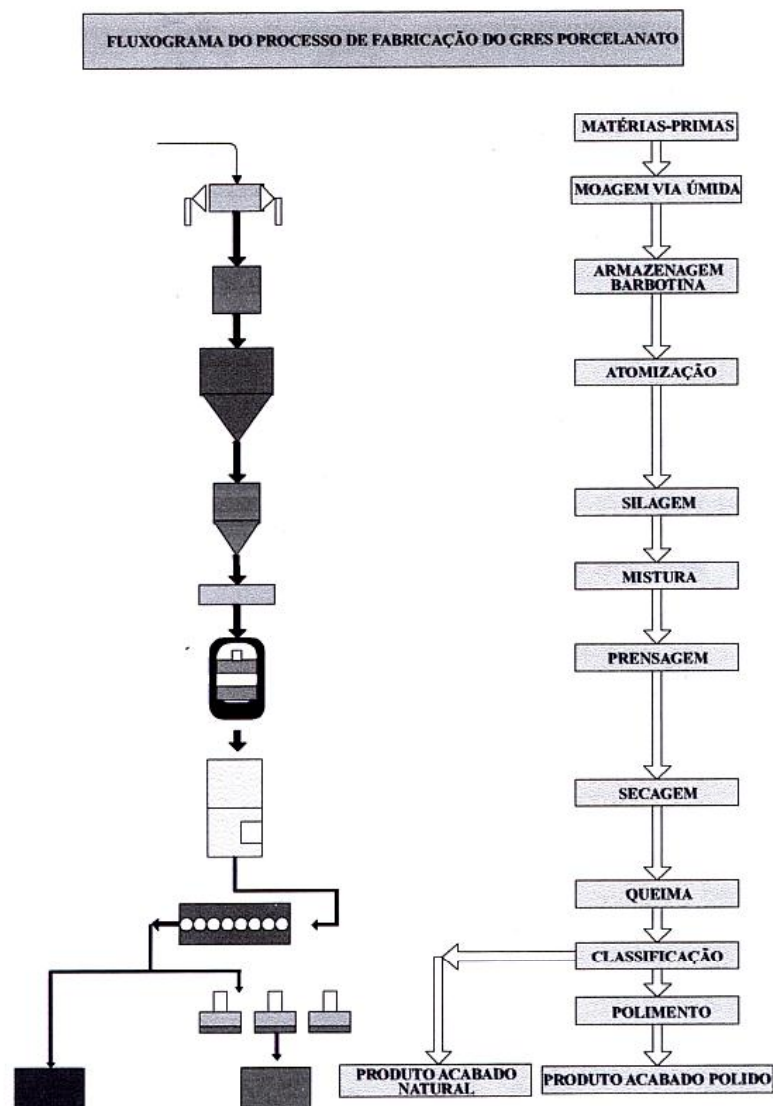


Figura 3. 6 - Fluxograma do processo de fabricação do grés porcelanato (HECK, 1996).

3.9.1 Parâmetros tecnológicos fundamentais

Existem 3 parâmetros tecnológicos que devem ser cuidadosa e constantemente testados e controlados e são os seguintes (GRUPPO SACMI, 2001, BIFFI, 1999):

- a granulometria;
- a densidade do produto a verde; e
- o ciclo térmico.

3.9.1.1 Granulometria

A granulometria é importante devido à sua influência na densificação durante a prensagem, na vitrificação e densificação durante a queima.

Em geral, a massa do porcelanato não deve ter mais do que 0,5 a 1% das partículas com tamanho superior a 63µm.

A granulometria da barbotina normalmente corresponde a diâmetros médios de partículas entre 15 e 20 µm medidas com laser e entre 2 e 5 µm medidas com o equipamento Sedigraph. Este nível de granulometria assegura uma elevada área superficial da matéria e por consequência contribui para o aumento da reatividade durante a queima.

3.9.1.2 Densidade do produto a verde

A densidade a verde deve ser estritamente controlada pois está relacionada ao número de pontos de contato que as partículas têm entre si e quanto mais as partículas estiverem em contato, mais intensas serão as reações de difusão, mais rápido será o processo de densificação. Adicionalmente, também será maior a resistência a verde.

O objetivo então é alcançar, durante a etapa de compressão, o máximo grau de compactação a verde do pó atomizado compativelmente com o problema de eliminação do gás.

Durante a produção do porcelanato a pressão normalmente aplicada (350-450 kgf/cm² (350-450 x 10⁵N/m²)) torna possível obter valores de massa específica em torno de 2g/cm³.

3.9.1.3 Ciclo térmico

A queima é o estágio que conclui o processo e onde o resultado da moagem e prensagem são avaliados. O ciclo térmico tem assim que ser estritamente controlado para manter sob controle as características finais do produto.

Esse ciclo consiste apenas de aquecimento, estabilização na temperatura de queima e resfriamento. São controladas as velocidades de aquecimento, a temperatura máxima, chamada de temperatura de queima, o tempo em que as peças permanecem nessa temperatura e a velocidade de resfriamento. Normalmente, os ciclos de queima rápida duram entre 50 e 60 minutos em temperaturas de 1200°C a 1230°C .

No caso de corpos decorados, é importante notar que a curva de vitrificação existente, sofre influência dos agentes de coloração, movendo o ponto ótimo de queima necessitando assim uma reformulação na massa.

3.9.2 Armazenamento da matéria-prima

Este é um ponto que normalmente não é considerado importante em relação a qualidade do produto final. Porém, o avanço nas pesquisas do porcelanato tem demonstrado que muitos problemas que surgem durante o processo podem ser originários da contaminação da matéria- prima durante o armazenamento.

Industrialmente, observamos que o material é armazenado em baias simples, abertas, e o manuseio é feito por pás-carregadeiras. Isso permite com facilidade a contaminação de um material pelo existente nas baias vizinhas. É importante também evitar a segregação de diferentes dimensões de pó atomizado no carregamento dos silos.

Mantido esse processo de armazenamento e manuseio, apenas o treinamento dos operadores pode ser efetivo na melhoria do controle (BIFI, 1999).

3.9.3 A dosagem dos componentes

Com relação à sofisticação da planta industrial e ao tipo de processo de moagem adotado (contínuo ou descontínuo), o estágio de dosagem pode ser automatizado.

Quando se trata do processo descontínuo o dispositivo tradicional de alavanca mecânica pode ser usado, mais outros métodos mais sofisticados também podem ser

utilizados como células ajustáveis de carregamento que são instaladas dentro dos silos de armazenamento da matéria-prima (BIFFI, 1999).

A seguir estão as operações necessárias para a dosagem das matérias primas:

- retirada das matérias-primas dos boxes de armazenamento;
- depósito das mesmas dentro dos boxes de dosagem;
- dosagem das matérias primas utilizando correias de pesagem e
- depósito das matérias-primas dosadas dentro dos moinhos.

Quando se trata do processo contínuo de moagem, os sistemas de pesagem e dosagem são gerenciados por um processador com armazenamento intermediário do “corpo dosado” num silo que continuamente alimenta o moinho antes da mistura das matérias primas.

3.9.4 Moagem

O objetivo de processo de moagem do grés porcelanato é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima (por exemplo durante a queima), misturar de um modo mais uniforme vários materiais (durante o processo de preparação de uma pasta) e permitir a obtenção de um pó com as características idôneas de utilização.

Sabe-se também que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, como por exemplo: no comportamento reológico da barbotina, na conformação a verde, na queima e nas características finais do produto.

De um modo geral o rendimento da moagem é influenciado pelas características da própria matéria-prima, como:

- dimensão e forma inicial das partículas;
- dureza do material (resistência à compressão, ao choque e à abrasão);
- estrutura homogênea ou heterogênea;
- umidade ou higroscopicidade e
- tendência à aglomeração.

O moinho de bolas é um equipamento de moagem bastante utilizado na indústria cerâmica, para moagem de pastas, ou dos seus componentes duros (principalmente em cerâmica de pavimentos, revestimentos, sanitários, louça utilitária e decorativa).

A moagem neste tipo de moinho pode ser a seco ou a úmido e o processo pode ser contínuo ou descontínuo, embora o mais comum na indústria cerâmica seja a moagem descontínua, apesar do processo contínuo apresentar baixo custo de energia e melhor controle granulométrico.

No processo descontínuo o material é moído uma vez. Ajusta-se apenas o tempo de moagem para alcançar um resíduo em malha de 63µm em torno de 1,0%.

Já no processo contínuo o moinho é alimentado constantemente. Na saída do moinho o material é classificado por tamanho, o resíduo é retido em malha em torno de 40µm, sendo a fração grosseira devolvida ao moinho juntamente com sua alimentação e a fração fina encaminhada para a etapa seguinte do processo. Em geral, no processamento contínuo adota-se a moagem a úmido e a classificação é feita por peneiras (BIFI, 1999).

Estes 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 velocidade de rotação dos moinhos de bolas é calculada em função da velocidade angular crítica (Vac), que é a velocidade na qual a bola consegue atingir o ponto mais elevado do moinho sem desprender da parede e é dada pela seguinte equação (BERALDO, 1987),:

$$V_{ac}=42,3/ D^{(1/2)} \quad (3-2)$$

A velocidade ótima de rotação é da ordem de 75% da velocidade crítica, no caso do uso de corpos moedores de baixa densidade. Recomendam-se valores inferiores, da ordem de 60%, quando se utilizam corpos moedores de alta densidade.

A quantidade de bolas necessárias para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho. No entanto essa ocupação de volume não é efetiva, dado os espaços vazios entre as bolas, pelo que o volume ocupado é de aproximadamente 60% desse volume.

3.9.5 Reologia da barbotina do porcelanato

A homogeneização, dispersão e estabilidade das partículas nos líquidos são os primeiros passos importantes no processamento de cerâmica de alto desempenho

produzidas por processos convencionais de conformação por barbotina como o “tape casting” (colagem por fita) e o “slip casting” (colagem por barbotina). Na indústria atual, é geralmente aceito que a força motriz e a eficiência na sinterização são influenciadas pelas propriedades básicas do pó como pureza, tamanho de grão e heterogeneidade química.

No entanto, pesquisas recentes têm sugerido que o empacotamento e distribuição de partículas no corpo verde controla a porosidade e a microestrutura e exerce uma importante função nas propriedades do produto final (PUGH, 1994).

No porcelanato a massa é composta por argilas plásticas, caulim, quartzo e feldspatos que são misturados em solução aquosa para formar a barbotina. Agentes dispersantes são geralmente adicionados. Esta mistura deve ser a mais homogênea possível para evitar que a peça formada tenha diferentes composições.

Encontramos na literatura vários tipos de dispersantes para o caulim como o tripolifosfato de sódio. Como a maioria dos componentes da massa do porcelanato pertence à família dos alumino-silicatos, à exceção do quartzo, podemos supor que o dispersante seja o mesmo para todos, porém não é citado nas referências bibliográficas o tipo de dispersante utilizado na barbotina do porcelanato.

3.9.6 Secagem por aspersão

A secagem por aspersão (Figura 3. 7) é um processo pelo qual uma suspensão geralmente aquosa ou dispersa com solventes orgânicos é transformada em um pó seco utilizando ar ou nitrogênio como gás secante durante a pulverização desta suspensão dentro de um meio aquecido. O pó obtido é constituído de partículas praticamente esféricas, o que lhe dá propriedades apropriadas ao rápido preenchimento da prensa. Diz-se que esse pó “escoa facilmente”.

Aqui é importante mencionar que industrialmente essa etapa é muitas vezes chamada de “atomização” e o pó produzido de “pó atomizado”, muito provavelmente devido a semelhança de um secador por aspersão com “atomizadores” de líquidos. Embora sejam termos imprecisos são de ampla utilização industrial e mesmo na literatura técnica da área de cerâmica, inclusive neste trabalho.



Figura 3. 7 – Secador por aspersão industrial (BIFFI, 1999)

Em geral, há cinco fatores que influenciam as características dos pós originários do processo de secagem por aspersão (CAO, et al., 2000):

- tipo de pulverizador,
- composição da suspensão,
- taxa de alimentação do equipamento,
- temperatura de secagem; e
- pressão de atomização.

A barbotina ideal para a secagem por aspersão é bem dispersa e contém uma alta concentração de sólidos. Isso possibilita produzir grânulos de alta densidade e também possibilita minimizar a formação de grânulos ocos. Na secagem por aspersão, a dispersão deve ocorrer na presença de ligantes/lubrificantes orgânicos. É necessário assegurar que qualquer dispersante e outros aditivos orgânicos são compatíveis. Adsorção competitiva pode algumas vezes causar problemas. Os ligantes freqüentemente aumentam a viscosidade do líquido.

Durante o processo de secagem por aspersão há uma tendência de grânulos ocossos serem formados. Existem cinco possibilidades de mecanismo que causam esse fenômeno:

- uma película elástica de baixa permeabilidade forma em torno da gotícula;
- para sais solúveis, o líquido flui para a superfície da gota onde evaporação e cristalização do sal ocorre;
- para lamas de sólidos insolúveis, como o líquido flui para a superfície da gota por ação capilar, as partículas são arrastadas; o líquido evapora e resultam cavidades internas no grânulo;
- a presença de ar ocluído na lama, na forma de bolhas, que se dilatam com o aquecimento e
- temperaturas muito altas de secagem que provocam borbulhas dentro das gotas em consequência de ebulição.

O terceiro mecanismo pode por exemplo ser encontrado em sistemas cerâmicos argilosos. Nesses sistemas, existe uma grande diferença de tamanho de partícula entre partículas pequenas de argilas, feldspatos e quartzo.

Se todos os mecanismos de formação de películas estão ausentes, a lama em alta concentração de sólidos irá proporcionar grânulos densos.

Durante a secagem do grânulo, três fases podem ser detectadas como ilustrado na Figura 3. 8. Após um curto período de inicialização (A-B), o grânulo alcança sua máxima taxa de evaporação. O período seguinte é chamado de período de taxa constante de secagem (B-C). Durante esse período, a superfície é saturada com a mistura do líquido que flui do interior do grânulo. A temperatura do grânulo é baixa e constante durante esse tempo. A duração desse período de taxa constante será determinada pelo teor da mistura, viscosidade do líquido, temperatura e umidade do gás de secagem.

Quando a saturação da mistura não pode mais ser mantida na superfície do grânulo, o período de taxa decrescente aparece (C-D). A temperatura da gota começa a subir com a diminuição da taxa de secagem. Depois de algum tempo a superfície está totalmente não saturada (D) e a taxa de secagem será controlada pela sua permeabilidade (PUGH, 1994).

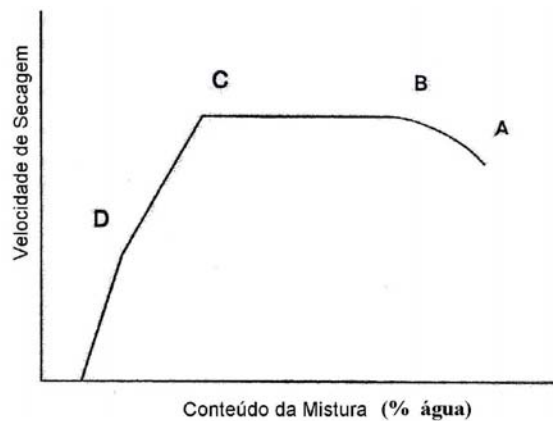


Figura 3. 8 – Cinética da Secagem dos grânulos. (PUGH, 1994)

3.9.7 Prensagem

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, pela aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça.

Os objetivos da operação de prensagem, de forma idêntica a qualquer operação de conformação, como colagem ou extrusão são obter peças uniformes de acordo com as dimensões e geometrias preestabelecidas, bem como contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas.

Tanto a seleção e dosagem das matérias primas a serem empregadas como as condições de operação envolvidas em todas as etapas do processo de fabricação devem ser consideradas como uma sequência de etapas integradas, que transformam uma já determinada formulação em produto acabado.

Sendo assim, a técnica de preparação empregada na obtenção do pó de prensa (granulação ou atomização) irá influenciar as características da massa resultante, como sua distribuição de tamanho de partícula, a forma e textura dos grânulos (atomização) ou aglomerados (granulação), que por sua vez irão influenciar as características microestruturais da peça a verde obtida.

Por sua vez, as características microestruturais da peça a verde não só determinam suas propriedades mecânicas, mas também, exercem influência nas etapas posteriores do processamento. Como consequência, as variáveis de operação envolvidas na etapa de

prensagem deverão ser determinadas tendo em vista uma ordenação espacial das partículas (compactação), que assegure à peça conformada os seguintes elementos:

- proporcione à peça a verde e após secagem uma resistência mecânica suficiente para suportar as diversas solicitações ao longo do processo produtivo (secagem, decoração, transporte, armazenagem e queima);
- confira à peça uma permeabilidade suficiente para que todas as reações que envolvam troca de gases durante a etapa de aquecimento se completem no tempo adequado;
- permita que o produto final apresente as características microestruturais desejadas (porosidade, distribuição de tamanho de poros, tamanho de grão, etc.) que irão determinar as características técnicas da peça (resistência mecânica, absorção de água, etc.);
- distinguem-se duas grandes modalidades de prensagem: uniaxial e isostática; e
- no caso da compactação de grés porcelanato a prensagem uniaxial é a técnica empregada no processamento de materiais cerâmicos (ALBARO, 2000).

Essa técnica consiste na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante aplicação de pressão em apenas uma direção axial por meio de um ou vários punções rígidos.

Na prensagem uniaxial de ação simples, a pressão é aplicada pelo punção superior, que é introduzido na cavidade que contém a massa, formada pela matriz e pelo punção inferior, os quais permanecem imóveis nesta etapa. Na realidade a pressão é exercida pelos dois punções e, em menor escala pelas paredes do molde. Uma vez compactada, o punção superior é retirado e o deslizamento do punção inferior permite a extração da peça do molde como ilustra a Figura 3. 9.

A prensagem uniaxial de dupla ação é empregada quando a espessura da peça é muito grande. Nesses casos, tanto o punção superior como o inferior se desloca um contra o outro, enquanto o molde que contém a massa permanece estacionário. Uma vez finalizada a aplicação da carga, a retirada do punção inferior permite a extração da peça de acordo com a Figura 3. 10.

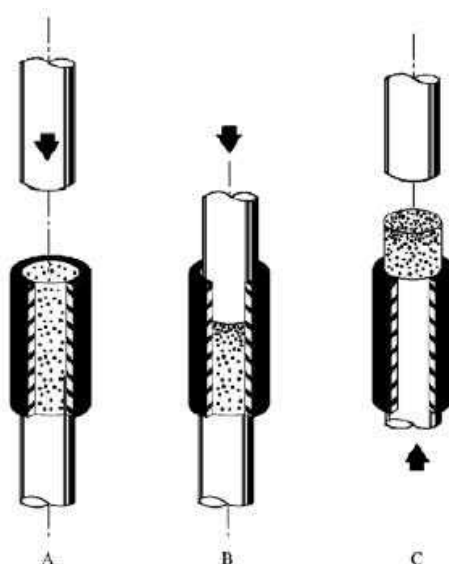


Figura 3. 9– Prensagem uniaxial de ação simples (ALBARO, 2000).

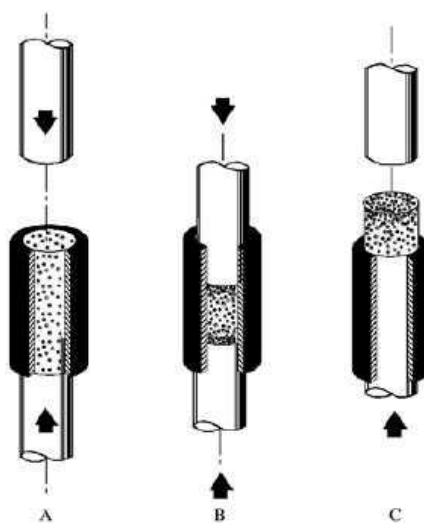


Figura 3. 10– Prensagem uniaxial de dupla ação (ALBARO,2000).

As prensas utilizadas para a compactação do grés porcelanato são do tipo hidráulico (Figura 3. 11) com capacidade de até 5000 toneladas para atingir as pressões de 400 a 500 kgf/cm², requeridas pelo processo. Na prensa hidráulica a pressão que chega aos punções é transmitida mediante um fluido pressurizado, normalmente um óleo (ALBARO, 2001).

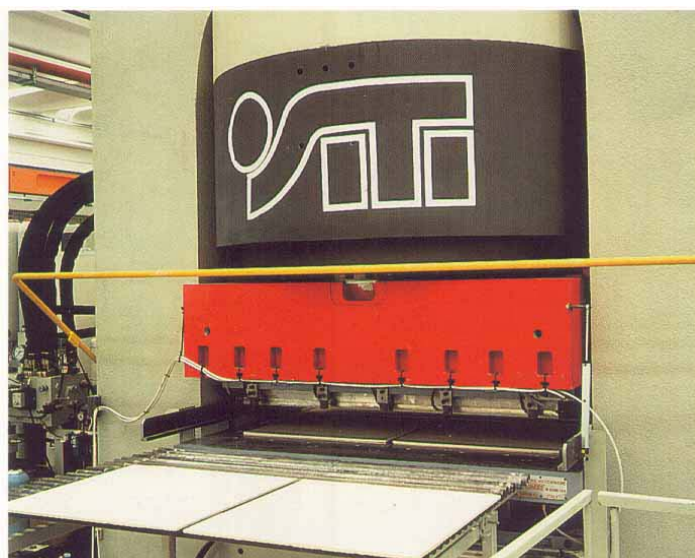


Figura 3. 11– Prensa hidráulica (BIFI, 1999).

O ciclo de prensagem normalmente empregado na conformação de revestimentos cerâmico é constituído pelas seguintes etapas e dura cerca de 3,5 segundos:

- preenchimento do molde;
- primeira prensagem;
- período de desaeração;
- segunda prensagem e
- extração da peça.

Quanto à etapa do preenchimento do molde houve uma evolução com o surgimento do duplo carregamento que possibilita a obtenção de pisos com diferentes tipos de padronagem, usando diferentes tipos de matérias primas, que não poderiam ser obtidas utilizando o carregamento simples (BIFI, 1999). No duplo carregamento, duas formulações, de cores diferentes, são empregadas permitindo a obtenção de peças decoradas com desenho aleatório.

3.9.8 Secagem

A secagem pode ser definida como a remoção de água de um material granular por evaporação. Este processo envolve a transferência de calor do ambiente para o sistema sólido-vapor e, simultaneamente, transferência de vapor de água na direção oposta.

Inicialmente a evaporação ocorre somente na superfície, a água evaporada é parcialmente substituída pela água que migra do interior para a superfície e o processo

prossegue a taxa de evaporação constante com contração até um ponto crítico. Com o decorrer da secagem não há mais fluxo de água para a superfície e a mesma é forçada a evaporar dentro do poro a uma taxa decrescente e sem nenhuma contração.

Nos corpos cerâmicos a água reage fisicamente ou quimicamente com a superfície das partículas de argila. Quando misturadas com a água as partículas de argilas são envoltas por uma estável película de água de espessura variável. A superfície do cristal mineral argiloso é carregada negativamente e atrai qualquer íon carregado positivamente na água. A água cujas moléculas perto de uma partícula de argila são fortemente atraídas para sua superfície é referida como “água de ligação”. A água evaporada da superfície da peça é substituída pela “água que não é de ligação” (água em excesso), migrando do interior. Conseqüentemente, as partículas ficam mais próximas umas das outras e então ocorre a contração. Quando cada partícula de argila ainda está envolta pela película dessa “água de ligação” o movimento da água para superfície é impossibilitado e a contração virtualmente cessa.

A secagem é um dos mais importantes processos na produção do produto cerâmico. e é governada pelos seguintes fatores:

- a composição e distribuição de tamanho de partícula da amostra, particularmente os tipos de argilas usados e
- a forma, tamanho e espessura da peça, especialmente em relação a distribuição de tamanho de partículas (RADO, 1988).

O grés porcelanato não apresenta dificuldades substanciais durante a secagem. Porém, um defeito que pode surgir durante etapa de secagem é a curvatura côncava que os pisos secos apoiados sobre um substrato tendem a assumir.

No secador vertical os ciclos variam de 45 a 80-90 minutos e são normalmente adaptados para a temperatura de trabalho entre 130-140°C, para um produto que deve apresentar valores de umidade inferior a 1%.

No secador horizontal os ciclos variam de 15 a 30 minutos, de acordo com o tamanho dos pisos.

A estrutura modular torna possível alcançar independentemente as condições higrométricas necessárias para obter curvas de secagem que são perfeitamente calibradas de acordo com o tipo e a espessura do produto (BIFFI, 1999).

3.9.9 Decoração

Um importante avanço no processo de decoração do grés porcelanato tem sido a introdução de “sais solúveis” de íons cromóforos, que são capazes de penetrar no produto a verde por uma aplicação especial similar à vitrificação.

Devido ao grande número de problemas que ainda acompanham o uso desses produtos, como por exemplo: a baixa taxa de penetração, a variação limitada de cores e seu pouco brilho, podem produzir produtos que esteticamente não são bem aceitos no mercado e são suscetíveis ao desgaste.

O revestimento do grés porcelanato iniciou-se em 1991-1992. As primeiras aplicações eram limitadas quando comparadas com a atual cobertura das superfícies, ou seja, o acabamento final da peça com a ajuda da vitrificação.

Atualmente é dito que devido à vitrificação do grés porcelanato o setor cerâmico redescobriu um produto técnico, que atende as exigências do mercado em termos de qualidade e estética para ser aplicado em ambientes privados ou públicos (MENEGAZZO, et al., 2000).

3.9.10 Sinterização

A sinterização pode ser definida como sendo um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica, definindo uma microestrutura de grãos. Sua força motriz é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido, denso ou parcialmente denso. A sinterização é uma etapa do processamento metálico ou cerâmico utilizada na fabricação de produtos a partir dos pós constituintes. (GERMAN, 1996).

É necessário diferenciar inicialmente técnicas de sinterização e tipos de sinterização. Considera-se tipo de sinterização a forma com a qual a sinterização procede, ou seja, a cinética de sinterização, que é caracterizada pelos mecanismos operantes responsáveis pelo fechamento da porosidade. Técnica de sinterização pode ser entendida como o método usado na prática para se obter a sinterização de um dado

sistema, ou seja, a forma adotada para se conseguir as condições necessárias para a ocorrência de sinterização.

Existem, rigorosamente falando, dois tipos básicos de sinterização: a sinterização na fase sólida e a sinterização em presença de fase líquida. A diminuição de energia livre superficial ocorre pelo desaparecimento da interface material/material, quando então a porosidade desaparece. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura. No primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido por meio da sinterização em presença de fase líquida (SILVA, et al., 1998)..

A formação de fase líquida durante a sinterização conduz usualmente a uma sinterização mais rápida. Todavia, esse aumento da velocidade não se dá pelos mesmos mecanismos da sinterização por fase sólida. A semelhança desses dois processos fica por conta do significado da sinterização como um tratamento térmico que, a despeito das elevadas temperaturas, não se caracteriza fundamentalmente pelo desenvolvimento de reações químicas entre os constituintes, mas principalmente, pelos fenômenos de transporte de massa que envolvem esses constituintes. Assim sendo, as tensões superficial e interfacial da fase líquida têm papel fundamental na velocidade de sinterização, fazendo da solubilidade do sólido no líquido, da molhabilidade dos grãos e da difusão da fase sólida no líquido as principais propriedades para uma sinterização rápida e com alta densificação.

A sinterização por fase líquida pode ser dividida nas seguintes etapas: aquecimento, onde o processo passível de ocorrência é a sinterização por fase sólida e formação da fase líquida, que pode ser dividida basicamente em três estágios (rearranjo, solução-reprecipitação e coalescência); e o estágio final, onde a sinterização por fase sólida promove basicamente um refinamento da microestrutura (GERMAN, 1996).

Do ponto de vista dos ceramistas o que torna um corpo cerâmico perfeito é a densidade máxima possível que esse corpo pode alcançar e o custo limitado dos fluxantes. Fluxantes são materiais adicionados à barbotina do grés porcelanato com o objetivo de diminuir consideravelmente a temperatura de queima de uma cerâmica, pois formam fases líquidas a temperaturas mais baixas. Muitos materiais inorgânicos exibem alguma tendência fluxante, mas os mais importantes para a indústria cerâmica e, por conseguinte, para a indústria de grés porcelanato são aqueles que contêm alcalis (Li, Na, K) e alcalinos terrosos (Ca, Mg, Sr, Ba).

Os feldspatos são um grupo de minerais que formam fase vítrea numa temperatura moderada. Os feldspatos mais importantes para a cerâmica são os aluminosilicatos de sódio, potássio e cálcio (JONES, et al., 1993).

Durante o processo de queima do porcelanato, o objetivo principal é alcançar a vitrificação do corpo cerâmico, e praticamente um baixíssimo nível de absorção de água, assim como uma estabilidade dimensional. Os fatores mais importantes que contribuem para alcançar esses objetivos são:

- a interação entre as matérias primas que constituem o corpo cerâmico;
- o grau de aglomeração da barbotina;
- a granulometria e
- a temperatura e o ciclo de queima.

Os ciclos de queima geralmente empregados no porcelanato, variam de 45 a 90 min de acordo com o tamanho das peças.

As temperaturas máximas de queima variam entre 1190° C e 1220° C, de acordo com as características de composição do corpo cerâmico, com o grau de aglomeração da barbotina e a compactação dos pós.

Para uma produção padrão, ciclos de 50 a 55 min são necessários à temperaturas de 1210°C – 1220° C.

Para produtos contendo agentes colorantes da cor preta, a queima ocorre em temperaturas um pouco menores 1190° C e 1200° C.

Similarmente, para o porcelanato chamado super branco que contém fases refratárias como a zircônia e a alumina, a temperatura de queima fica entre 1230° C e 1250° C.

Os ciclos de queima do porcelanato procuram manter os produtos na temperatura máxima de queima num intervalo de tempo de 5 a 7 minutos e uma contração em torno de 7% do material queimado com relação aos materiais a verde. Para os pisos coloridos a contração fica em torno de 9%.

Normalmente, trincas não ocorrem durante o resfriamento. Em alguns casos, alguns pisos podem se tocar durante o transporte dentro do forno e aderir-se devido à expansão (que ocorre quando a fase líquida é mais abundante) . Neste caso, medidas corretivas são feitas ao longo do sistema de queima dos fornos a rolo.

Os fornos a rolo empregados na queima do porcelanato permitem uma variedade de controles feita por microprocessadores.

3.9.11 Polimento

Esta etapa é uma inovação na produção de revestimentos cerâmicos. O brilho é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimento, pois além do efeito estético facilita também a limpeza. O equipamento usado para conferir brilho às peças vem acoplado a outro equipamento que as retifica de forma que todas possuam exatamente o mesmo tamanho. Esta retificação também está sendo realizada nas peças de grés porcelanato natural (produto não polido).

No polimento, alguns poros fechados que se encontram distribuídos no interior da peça são abertos para a superfície, podendo levar a uma diminuição da resistência a manchas, o que é indesejável, pois com o uso isso poderia significar a deterioração da superfície.

Como já foi mencionados anteriormente, o controle do tamanho, formato e a interligação dos poros é fundamental. O produto ideal é aquele apresenta uma microestrutura de poros isolados e de tamanho inferior a $15\mu\text{m}$ (ARANTES, et al., 2001).

A classificação é feita em máquinas semi-automáticas onde o operador avalia somente os defeitos estéticos e a tonalidade. Os defeitos relativos a planaridade e dimensão são avaliados por sensores eletrônicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Materiais empregados nas formulações das massas de grés porcelanato

Para reproduzir todo o processamento industrial e assim poder observar minuciosamente todas as etapas que constituem o processo produtivo, foram elaboradas algumas composições de grés porcelanato com matérias primas brasileiras baseadas em dados de composição química fornecidos por indústrias brasileiras de revestimento e de dados de formulações comumente referenciadas na literatura. Porém, de todas as composições elaboradas somente duas delas foram selecionadas para dar prosseguimento ao processo produtivo e posterior análise.

As massas foram divididas em sódicas (I3-Na) e potássicas (I3-K) de acordo com os teores dos respectivos óxidos como apresentado pelas tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4. 1 - Composição química da massa potássica (I3-K)

Composição Química da Matéria Prima									
	ARG.A	ARG.B	ZIRCONIA	QUARTZO	FUND.A.	FUND.B	FUNC.C	FUND.D	FUND.E
SiO ₂	52.29	46.12	33.00	99.14	70.19	66.36	72.88	61.44	71.08
Al ₂ O ₃	31.25	36.62	0.70	0.34	18.24	21.63	16.07	22.56	17.96
ZrO ₂	0.00	0.00	64.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.33	2.09	0.14	0.06	0.11	0.32	0.01	0.01	0.03
Fe ₂ O ₃	1.43	1.06	0.07	0.08	0.54	0.57	0.09	0.05	0.09
MgO	1.16	0.29	0.02	0.01	0.46	0.30	0.05	0.16	0.19
CaO	0.73	0.20	0.03	0.01	0.64	0.35	0.92	0.06	0.07
Na ₂ O	0.36	0.07	0.01	0.02	4.24	3.66	8.08	0.98	2.01
K ₂ O	1.45	0.35	0.01	0.06	2.54	1.50	1.34	12.28	5.98
MnO	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.07
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.01	0.01	0.12	0.12	0.17	0.21	0.18
P.F.	10.94	13.16	0.47	0.27	2.91	5.17	0.38	2.22	2.34
TOT	99.97	99.99	98.61	100.01	100.01	99.99	100.00	100.00	100.00
Dosagem da Matéria Prima									
%	30	5	0	10	0	0	0	55	0
Quantidade em Gramas da Matéria Prima Utilizada									
Peso gr	300,00	50,00	0.0	100,00	0.0	0.0	0.0	550,00	0.0

Tabela 4. 2 - Composição química da massa sódica (I3-Na)

Composição Química da Matéria Prima									
	ARG.A	ARG.B	ZIRCONIA	QUARTZO	FUND.A.	FUND.B	FUNC.C	FUND.D	FUND.E
SiO ₂	52.29	46.12	33.00	99.14	70.19	66.36	72.88	61.44	71.08
Al ₂ O ₃	31.25	36.62	0.70	0.34	18.24	21.63	16.07	22.56	17.96
ZrO ₂	0.00	0.00	64.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.33	2.09	0.14	0.06	0.11	0.32	0.01	0.01	0.03
Fe ₂ O ₃	1.43	1.06	0.07	0.08	0.54	0.57	0.09	0.05	0.09
MgO	1.16	0.29	0.02	0.01	0.46	0.30	0.05	0.16	0.19
CaO	0.73	0.20	0.03	0.01	0.64	0.35	0.92	0.06	0.07
Na ₂ O	0.36	0.07	0.01	0.02	4.24	3.66	8.08	0.98	2.01
K ₂ O	1.45	0.35	0.01	0.06	2.54	1.50	1.34	12.28	5.98
MnO	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.07
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.01	0.01	0.12	0.12	0.17	0.21	0.18
P.F.	10.94	13.16	0.47	0.27	2.91	5.17	0.38	2.22	2.34
TOT	99.97	99.99	98.61	100,01	100,01	99.99	100,00	100,00	100,00
Dosagem da Matéria Prima									
%	30	5	0	10	0	0	55	0	0
Quantidade em Gramas da Matéria Prima Utilizada									
Peso gr	300,00	50,00	0.0	100,00	0.0	0.0	550,00	0.0	0.0

4.1.2 Materiais industriais utilizados nos ensaios em geral

Foram caracterizados pisos de grés porcelanato polido branco e decorados provenientes de indústrias brasileiras e italianas conforme Tabela 4. 3 a seguir.

Obs.: Os termos utilizados para descrever os tipos são aqueles empregados comercialmente pelas empresas produtoras de grés porcelanato; são comuns ao mercado brasileiro e italiano. A maioria dos termos deriva de algum procedimento utilizado na produção do grés porcelanato para obtenção de suas características estéticas; alguns se referem simplesmente à aparência final do produto.

Tabela 4. 3 - Características dos pisos industriais recebidos

Amostras	Formato	Tipo
P1	30 x 30 cm	Tinta única
P2	30 x 30 cm	Duplo carregamento
P3	40 x 40 cm	Duplo carregamento
P4	40 x 40 cm	Sais solúveis
P5	40 x 40 cm	Sal e pimenta
P6	45 x 45 cm	Desmisturado
P7	60 x 30 cm	Desmisturado + granulado
P8	40 x 40 cm	Sais solúveis
P9	40 x 40 cm	Micronizado
P10	40 x 40 cm	Desmisturado + granulado
P11	48 x 48 cm	Esmaltado e polido
P12	40 x 40 cm	Desmisturado + micronizado
C	40 x 40 cm	Branco polido
P	40 x 40 cm	Branco polido
E	40 x 40 cm	Branco polido

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Descrição do processo de moagem

Na etapa de moagem foi utilizado um moinho planetário da marca Magellano Ceramics Instruments (Figura 4. 1), utilizando para cada composição um copo de moagem de 3 litros com 538 gramas de água; 3,0 gramas de defloculante (tripolifosfato de sódio) e 1124 gramas de cada formulação. Os parâmetros de moagem resultantes são resumidos na Tabela 4. 4 :

Tabela 4. 4 – Parâmetros de moagem

Compos	Vol. copo	Vol. ap	Poros.Carga	Vol. vazios	Vol. Comp.	Vol. tot. susp.	% vol. susp..	P. Vazios
K	3 litros	1.5 litros	40%	600 ml	594,71 ml	1132,71 ml	52,50 %	188,79 %
Na	3 litros	1.5 litros	40%	600 ml	604,30 ml	1142,30 ml	52.90 %	190,38 %

Após terem sido moídas por 20 minutos, as massas foram colocadas para secar em estufa a 100°C por 24 horas. Na etapa seguinte as composições foram cominuídas em um britador de mandíbula da marca Retschmühler, seguido de moinho a martelo com peneira acoplada de 0,75 mm da mesma marca e modelo AEG conforme Figura 4. 2.



Figura 4. 1- Moinho planetário



Figura 4. 2- Britador de mandíbula.

4.2.2 Análise da granulometria das massas de grés porcelanato

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada pela técnica de sedimentação, obedecendo a Lei de Stokes, em um aparelho modelo Sedigraph 5100 da Micromeritics. A preparação das amostras consistiu primeiro em dispersão do pó em uma suspensão diluída em água destilada, que foi submetida ao ultra-som por 5 min, e teve a sedimentação das partículas monitorada em um determinado intervalo de tempo, pela incidência de “flashes” de raios X.

4.2.3 Umidificação e granulação das massas

Para que a etapa subsequente de prensagem seja eficiente, é necessário que a massa tenha um efetivo controle de umidade. A umidificação foi feita acrescentando a cada massa 8% em peso de água destilada do total da massa obtida após a etapa de moagem.

Em seguida cada massa úmida foi granulada passando-se em uma peneira com malha de 1mm; finalmente, para se promover uma uniformização do teor de umidade o material granulado foi armazenado em saco plástico por um período de 48 horas antes de ser prensada.

4.2.4 Descrição do processo de compactação das massas de grés porcelanato

As composições foram compactadas em uma prensa uniaxial da marca Ceramics Instruments modelo P800/EA ilustrada na Figura 4. 3, utilizando uma pressão de 40 MPa aplicada na célula de carga com ciclos de prensagem que duram 3 segundos. As amostras resultantes do processo de prensagem possuíam forma retangular com 11,0 cm de largura e 5,5 cm de altura e pesavam em torno de 60 gramas.



Figura 4. 3-Prensa uniaxial.

4.2.5 Simulação do ciclo de sinterização com o uso do microscópio com aquecimento (HSM)

Para simular o ciclo de queima do material, utilizou-se um microscópio de aquecimento, equipamento constituído de um pequeno forno elétrico, com câmara cilíndrica aberta na extremidade, onde é posicionada uma amostra cúbica do material com cerca de 2 mm de lado. Acoplado a este instrumento, encontra-se um microscópio e uma videocâmara que consente em observar e registrar as modificações morfológicas sofridas pela amostra submetida ao aquecimento conforme ilustra a Figura 4. 4.



Figura 4. 4 - Microscópio de aquecimento.

A seqüência das modificações estruturais sofridas pela amostra que geralmente observamos durante esta análise pode ser exemplificada de acordo com a figura 4.5.

As amostras foram submetidas a várias simulações de ciclos de aquecimento utilizados na indústria para avaliar o comportamento durante a etapa de sinterização e permitir a melhor escolha do patamar e taxa de aquecimento a serem utilizados posteriormente. Os parâmetros selecionados foram : taxa de 80°C/min até 800°C durante 10 minutos, taxa de 40°C/min até 1200°C durante 10 minutos e finalizando taxa de 40°C/min até 1200°C e patamar de 5 minutos

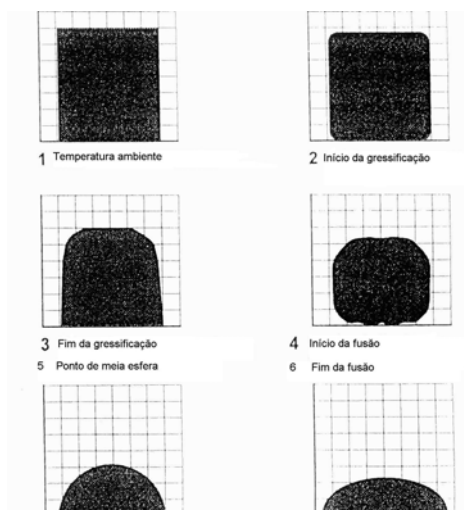


Figura 4. 5 - Sequência das transformações sofridas pela amostra durante análise no microscópio de aquecimento.

4.2.6 Descrição do ciclo de sinterização dos corpos produzidos

Nesta etapa de sinterização as amostras (I3-K) e (I3-Na) foram queimadas em forno a rolo da marca Nannetti, modelo EA-15 nas seguintes condições conforme Tabela 4. 5

- Parâmetros de sinterização:

Tabela 4. 5 - Parâmetros de sinterização

Composição	Rampa de aquecimento	Temperatura de queima	Duração do patamar de queima	Duração do ciclo
MK ₁	53°C/min	1240°C	5 min	51 min
MK ₂	54°C/min	1260°C	5 min	51 min
MNa ₁	53°C/min	1240°C	5 min	51 min
MNa ₂	54°C/min	1260°C	5 min	51 min

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO INDUSTRIAL E DO PRODUTO PRODUZIDO POR LABORATÓRIO

Todos os produtos industriais foram caracterizados de acordo com as análises descritas a seguir. Porém alguns testes não foram realizados nos produtos produzidos em laboratório por julgar-se não adequado ao estudo. Os parâmetros levados em consideração neste julgamento serão esclarecidos posteriormente no capítulo de resultados e discussões.

4.3.1 Análise química

As composições químicas das amostras foram determinadas por espectroscopia de emissão por plasma (ICP) em um equipamento da marca Varian modelo Liberty 200.

4.3.2 Análise mineralógica e composição de fase cristalográficas

Esta análise foi feita com o uso de um difratômetro de raios X da marca Rigaku Miniflex, utilizando a radiação do CuK α , filtro de níquel, com velocidade de varredura

de 0,02° 2θ/s em intervalo de 2θ compreendido entre 10° e 50° e usando CaF₂ como padrão interno.

4.3.3 Densidade aparente

A densidade aparente foi determinada de acordo com a norma ISO 10545-3, utilizando as relações provenientes do Princípio de Arquimedes conforme Equação 4.1

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (4.1)$$

onde DA é a densidade aparente, P_s é o peso seco da peça, P_u é o peso úmido e P_i o peso imerso.

O valor do peso seco foi calculado retirando-se as peças da estufa e resfriando-se até a temperatura ambiente, e então a leitura da massa foi realizada em uma balança eletrônica da marca Mettler com precisão de 0,01 g. Para calcular o peso úmido as amostras foram colocadas em um equipamento de absorção de água sobre vácuo chamado “ Porosity tester” mostrado na Figura 4. 6 da marca Nannetti e modelo PL, após 15 minutos no interior do equipamento as amostras são retiradas; o excesso de água é removido com uma flanela e o peso úmido com o auxílio da balança. O peso imerso é calculado com o auxílio da balança de Arquimedes como podemos observar a Figura 4. 7.



Figura 4. 6- Equipamento de absorção água a vácuo.



Figura 4. 7-Balança de Arquimedes.

4.3.4 Absorção de água

A porcentagem de absorção de água foi medida segundo a norma ISO 10545-3, utilizando a seguinte relação entre o peso úmido e o peso seco expressa pela Equação 4.2 a seguir:

$$AA(\%) = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (4.2)$$

4.3.5 Porosidade aberta, fechada e total

As porosidades aberta, fechada e total foram calculadas respeitando as normas ISO, utilizando-se das seguintes Equações (4.3), (4.4) e (4.5):

$$PA = \frac{P_u - P_s}{VA} \quad (4.3)$$

$$PF = PT - PA \quad (4.4)$$

$$PT = \left(1 - \frac{DA}{D_{He}}\right) \times 100 \quad (4.5)$$

onde: PA é a porosidade aberta, P_u e P_s são respectivamente peso úmido e seco, VA é o volume das amostras expresso pela diferença entre o P_u e P_i (imerso), PF é a porosidade fechada, PT é a porosidade total e D_{He} é a densidade do material cerâmico obtida pelo picnômetro a He.

4.3.6 Picnometria a He

Para medirmos a densidade real do produto, utilizamos um picnômetro a Hélio ilustrado na Figura 4. 8 da marca Micromeritics, modelo MVP 1305.



Figura 4. 8– Picnômetro a Hélio.

4.3.7 Densidade em picnômetro a água

Foi também utilizado o método de obtenção do valor da densidade real por picnometria em água para certificarmos o dado obtido por picnometria a He. A Equação (4.6) indica como a densidade real foi calculada com o auxílio do picnômetro a água. (norma ASTM C 329).

$$D_{\text{real}} = \frac{P_s}{(P_s + P_{\text{picH}_2\text{O}} - P_u)} \quad (4.6)$$

onde: P_s é o peso seco da amostra em pó, $P_{\text{picH}_2\text{O}}$ é o peso do picnômetro com água e P_u é o peso do picnômetro contendo a amostra em pó.

4.3.8 Retração linear

Calculou-se a retração linear sofrida durante a sinterização para as amostras produzidas em laboratório do seguinte modo:

$$RL = \frac{L_{(\text{prensa})} - L_{(\text{queima})}}{L_{(\text{prensa})}} \quad (4.7)$$

sendo que RL é a retração linear, $L_{(\text{prensa})}$ é a largura do molde da prensa e $L_{(\text{queima})}$ é a largura da peça após a sinterização.

4.3.9 Determinação da absorção de umidade

Calculou-se a umidade absorvida pelas peças produzidas em laboratório, utilizando-se a Equação (4.8) de acordo com a norma (ASTM C324).

$$U = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (4.8)$$

sendo P_u o peso úmido e P_s o peso seco da peças produzidas.

4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura das amostras foi observada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Cambridge Stereoscan 360. A preparação das amostras para esta análise obedeceu as seguintes etapas: primeiramente as amostras com formato cúbico de aproximadamente 1 cm de lado foram colocadas em um becher com acetona (Carlo Erba) e levadas ao ultra-som por cinco minutos para limpeza das mesmas. Depois as amostras foram presas em suportes metálicos utilizando cola condutiva à base de grafita (Neubauer LEICT-C) e levadas para secar durante duas horas sob luz infravermelha. Após essa etapa as amostras foram recobertas com ouro para permitir condução elétrica em um aparelho da marca Assing, modelo Automatic HR Sputter Coater. Foram analisadas as superfícies de fratura e polida, porém somente nas superfícies polidas foi utilizada a técnica de EDS para identificação dos elementos químicos presentes nas mesmas. Para melhor confiabilidade dos resultados, cada amostra industrial recebida foi quebrada em vários pedaços. Pegou-se diferentes pedaços das bordas dos pisos e do meio e foram feitas várias varreduras com o propósito de se conhecer melhor o material estudado e adquirir experiência com relação a microestrutura. Depois desse procedimento, foram escolhidas as micrografias mais representativas do sistema para quantificar e qualificar a morfologia dos poros por análise de imagens.

4.3.11 Microscopia ótica

As amostras foram observadas em microscópio ótico da marca Olympus modelo SZX9, utilizando-se vários aumentos, com o objetivo de verificar a morfologia dos poros e numa etapa posterior observar como a superfície se comportava após a prova de manchamento. As imagens foram fotografadas por uma câmera fotográfica digital da mesma marca acoplada ao microscópio. Para cada amostra procurou-se fotografar aleatoriamente toda a extensão em observação num total de oito imagens.

4.3.12 Análise de imagens

O objetivo desta etapa foi quantificar e qualificar a morfologia dos poros utilizando as imagens obtidas pelo microscópio ótico e MEV. Para tal, as imagens capturadas em microscópio ótico foram primeiramente tratadas com o objetivo de distinguir as áreas referentes à matriz da peça e as áreas referentes aos poros, da maneira mais precisa possível, para então serem quantificados na etapa de processamento. Tanto a etapa de tratamento como a de processamento o software utilizado foi o Image Pro Plus. Os parâmetros de poros calculados pelo programa foram: área total, razão de aspecto, diâmetro máximo, mínimo e médio, perímetro e esfericidade.

4.3.13 Microscopia de força atômica

Foi feita uma tentativa de analisar a superfície do grés porcelanato com auxílio de microscopia de força atômica. As análises foram conduzidas nos microscópios de força atômica da marca TopoMetrix, modelo Accurex IIL, do Laboratório de Microscopia de Ultra-alta Resolução do PEMM/COPPE.

As amostras foram fixadas em placa de silício por meio de fita dupla face e as análises foram conduzidas em ar. Em geral, as imagens foram obtidas em modo de contato intermitente, utilizando um scanner do tipo tripode de 100 μ m e agulhas de silício (TopoMetrix 1660), montadas em uma haste com constante de mola de 0,4N/m e frequência de ressonância na faixa de 160-220Hz.

Os resultados obtidos foram no entanto de muito difícil interpretação. Trabalhando numa escala nanométrica e sem permitir a identificação das fases mas exclusivamente da topografia das amostras, as imagens obtidas não permitiam distinguir com clareza partículas de poros ou defeitos superficiais, que em geral têm dimensão muito superior à resolução do equipamento.

4.3.14 Efusão de gás

Para determinar qualitativamente ou semi-quantitativamente a composição dos gases retidos no interior dos poros dos pisos de grés-porcelanato foi empregada a técnica de análise de efusão de gás. Para este experimento pequenas amostras do piso,

contendo apenas alguns miligramas de massa, foram extraídas. Estas amostras foram aquecidas até 1100°C dentro de um tubo de quartzo submetido ao vácuo; os gases liberados eram analisados em um espectrômetro de massa construído pelo programa de engenharia metalúrgica e de materiais da COPPE/UFRJ

4.3.15 Teste de abrasão superficial (PEI)

Para simular o processo de desgaste sofrido pelo piso durante a etapa de polimento, foi realizada a prova PEI segundo a norma ISO 10545-7, utilizando um equipamento da marca Gabbrielli e esferas de aço conforme ilustra a Figura 4. 9. A resistência superficial medida após 150, 1500, 2100, 6000 e 12000 giros é expressa pelo volume retirado da superfície, que foi calculada dividindo-se a massa retirada por abrasão pela densidade do material.

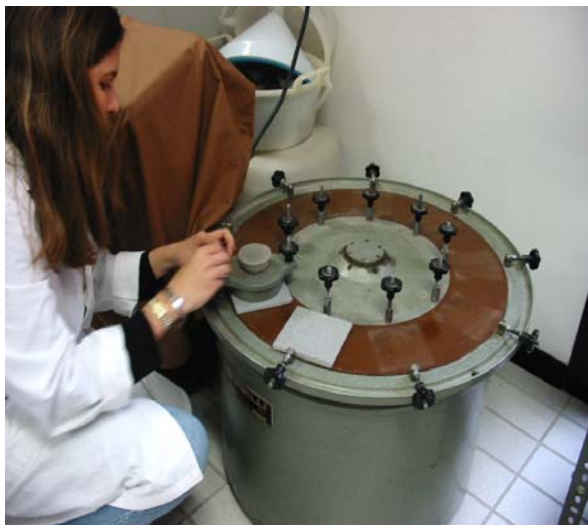


Figura 4. 9– Equipamento de abrasão superficial (PEI).

4.3.16 Teste de abrasão profunda

A resistência à abrasão profunda foi determinada de acordo com a norma ISO 10545-6, com o uso do abrasímetro da marca Gabbrielli, modelo CAP2. A abrasão foi realizada colocando contra o piso um disco de raio $r = 100$ mm e espessura $h = 10$ mm, rodando a 75 rpm, com uma carga W de 27,93 N e por uma distância de abrasão L de 94,2 m conforme Figura 4. 10 e 4.11, fazendo simultaneamente cair entre o disco e o

piso um fluxo de corundum (dimensão média $d = 0,185\text{mm}$) de cerca 100g/min. Ao término da prova foi medido o comprimento da corda da cavidade cilíndrica aberta pelo processo de abrasão, para obter o volume retirado V_{abr} segundo a relação mostrada na Equação (4.9):

$$V_{abr} = \frac{\pi\alpha}{180} - \text{sen}\alpha \frac{h(2r)^2}{8} \quad (4.9)$$

sendo $\text{sen } \alpha/2 = c/2r$. A quantidade de material que sofreu abrasão por unidade de escoamento foi calculada como $Q=V_{abr}/L$. A área aparente de contato foi estimada como $A = ch/2$.

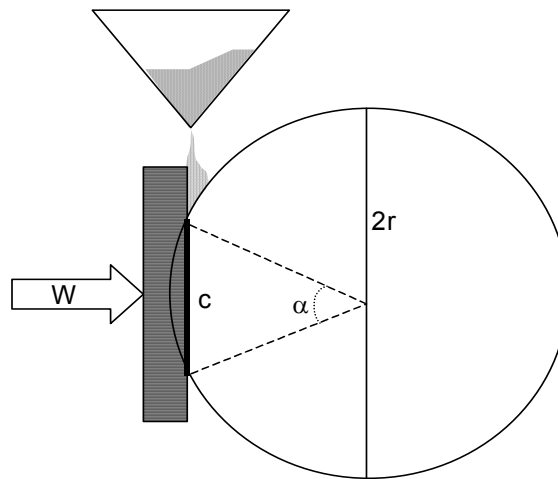


Figura 4. 10 – Esquema do abrasímetro



Figura 4. 11 – Abrasímetro.

4.3.17 Análise porosimétrica

A análise porosimétrica foi realizada em um Porosímetro a mercúrio Pascal 140 da marca Thermo Finnigan para a verificação da existência de poros grandes ($>10\ \mu\text{m}$) e no equipamento Porosímetro 2000 da marca Carlo Erba para detectar poros pequenos ($<10\ \mu\text{m}$) e microporos ($<0,1\ \mu\text{m}$) conforme a Figura 4. 12. As amostras que pesavam aproximadamente 1 grama foram secadas em estufas a 105°C antes da análise e o ângulo de contato é de 140° .



Figura 4. 12- Porosimetria a mercúrio.

4.3.18 Teste de rugosidade

As medidas de rugosidade média R_a e rugosidade total R_t (tamanho máximo de depressão no intervalo de medida) foram feitas em um equipamento da marca Taylor Hobson, utilizando-se filtro gaussiano, extensão total de medida de 4,8mm, banda passante = 300 e “cut off” de 0,8mm.

4.3.19 Teste de resistência à flexão a 3 pontos

O teste de flexão a 3 pontos foi realizado segundo a norma ISO10545-4 em um equipamento da Ceramics Instruments modelo MOR-3E (Figura 4. 13) com um gradiente de aplicação da carga de $1,0 \pm 0,2 \text{ MPa.s}^{-1}$. As amostras são pisos de grés porcelanato com formato 40 x 40 cm. Os pisos de 60 x 60 cm foram previamente cortados para atingir o valor de 40 x 40 cm. Esse teste foi realizado, para correlacionar as propriedades mecânicas do grés porcelanato, com a microestrutura e com o manchamento.



Figura 4. 13 - Equipamento de resistência a flexão em 3 pontos.

4.3.20 Teste de tenacidade à fratura

A determinação da tenacidade à fratura foi realizado utilizando um equipamento para medidas de flexão à 4 pontos da marca Instron e amostras com simples entalhe seguindo as determinações da norma ENV13234.

O parâmetro KI_c foi calculado utilizando-se as seguintes equações (4.10) e (4.11) e o esquema ilustrado pela Figura 4. 14. As amostras mediam 20 x 4 x 3 cm reutilizadas da análise de flexão a 4 pontos. O objetivo de se calcular a tenacidade à fratura dos corpos de provas foi de tentar compreender sua relação com a resistência a abrasão durante o processo de polimento e os possíveis defeitos que possam surgir durante esta etapa que prejudicariam a resistência a manchas nos pisos.

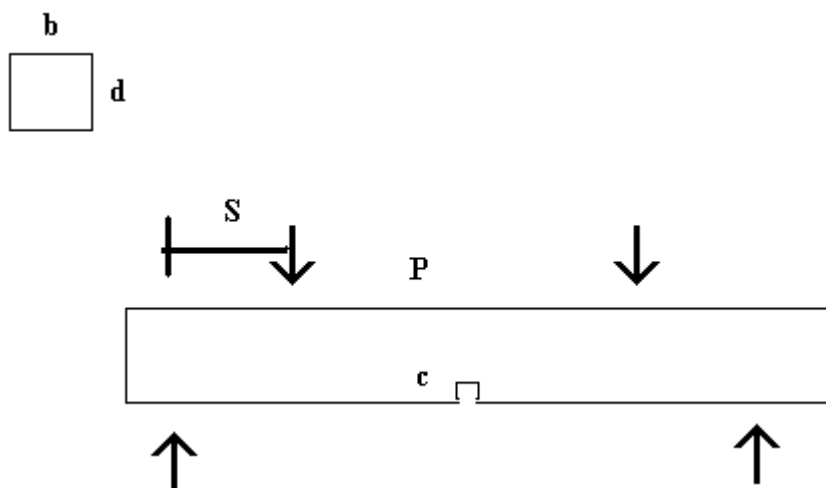


Figura 4. 14 - Esquema para o cálculo de tenacidade a fratura

$$Y=1,122-1,121a + 3,74a^2 + 3,873a^3 - 19,05a^4 + 22,55a^5 \quad (4.10)$$

$$KI_c = \frac{y\sqrt{[\pi c]3sP}}{10^6 bd^2}, \text{ sendo } a = \frac{c}{d} \quad (4.11)$$

4.3.21 Cálculo do módulo de Young

O cálculo do módulo de Young foi feito com o uso do equipamento Gain –Phase Analyser HP, modelo 4194-A (Figura 4. 15) e segundo a norma EN843-2. A amostra é

excitada mecanicamente ou eletromecanicamente para vibrar numa dada freqüência, e a magnitude da vibração é determinada por um detetor. O pico máximo é obtido na freqüência de ressonância. O teste é desenvolvido para excitar na vibração longitudinal, torsional ou de flexão. O módulo de Young é determinado pela ressonância longitudinal e o módulo de cisalhamento e o coeficiente de Poisson são determinados pelas freqüências de flexão e torsão (referência norma ENV843-2). O módulo de Young foi obtido pela Equação (4.12) utilizando amostras de 60 x 10 x 3 mm de dimensões.



Figura 4. 15– Gain Phaser Analyser HP

$$E = 0,946 \left(\frac{mf^2}{b} \right) \left(\frac{l}{h} \right)^3 \left[1 + 6,585 \left(\frac{h}{l} \right)^2 \right] \cdot 10^{-9} \quad (4.12)$$

onde: E é o módulo de Young, l é o comprimento em mm da amostra, h é a espessura da amostra em mm, b é a largura da amostra em mm, m é a massa em gramas e f é a freqüência em Hz.

4.3.22 Microdureza Vickers

A determinação da microdureza Vickers foi realizada segundo a norma EN843-4 com um equipamento da marca Zwick utilizando uma carga de 0,3 kg e tempo t de permanência do indentador de 10s, em superfícies não tratadas ou ligeiramente polidas para verificar a correlação da dureza com a resistência à abrasão durante o polimento.

4.3.23 Teste de resistência a manchas

A resistência a manchas foi medida segundo a norma ISO 10545-14, porém limitadamente para os três primeiros passos de limpeza que constam de lavagem com água quente, seguida de lavagem com sabão neutro e lavagem com escova embebida em sabão alcalino líquido. Esse último passo é normalmente referido como “sabão abrasivo”. A medida do coeficiente de resistência a manchas é feita após cada passo de limpeza.

A norma ISO 10545-14 descreve vários agentes manchantes como iodo, óleo de oliva, solução de álcool, e outros. Porém, neste trabalho, foi considerado apenas a “pasta vermelha”, por ser o agente mais difícil de se limpar, ou seja, mesmo após todas as etapas de limpeza, ainda assim percebe-se a mancha enquanto os outros agentes após o primeiro passo de limpeza com água quente não apresentam mais manchas. A “pasta vermelha” é um agente padronizado, feita com óxidos de ferro diluído em óleo (50% em peso).

As amostras foram manchadas com 4 gotas desse agente e permaneceram assim durante 24 horas. As amostras foram limpas utilizando três procedimentos: 1) limpeza com água quente, 2) limpeza com água quente e sabão neutro e 3) limpeza com sabão alcalino utilizando-se uma escova elétrica. A cronologia do experimento foi a seguinte: após permanecerem com o agente manchante por 24 horas, primeiramente utilizamos um papel toalha para retirar o excesso do agente manchante. Feito isso, submetemos as amostras a limpeza com água quente por 10 minutos e posteriormente colocamos as amostras em estufa para secar onde permaneceram por duas horas. Passado esse tempo as amostras foram retiradas da estufa, colocadas ao ar livre por poucos minutos para que pudessem ser resfriadas e então foram feitas as medidas de intensidade da mancha com

o uso de um colorímetro da marca Hunterlab Miniscan modelo MSXP 4000, que não está previsto pela norma, para que a avaliação das manchas fosse feita de modo preciso, quantitativo, e não apenas qualitativo como o método indicado pela norma que prevê observação a olho nu (figuras 4.16 e 4.17).

Esse mesmo tipo de procedimento foi repetido para as etapas posteriores de limpeza com sabão neutro e sabão alcalino. Isto é, após serem lavadas com água quente e medidas a intensidade da mancha, essas mesmas amostras foram lavadas utilizando sabão neutro e medida novamente a intensidade da mancha e por ultimo foram lavadas com sabão alcalino com o auxílio de uma escova elétrica e então foram feitas as últimas medições.

A intensidade da mancha é expressa pelo parâmetro ΔE^* de acordo com a Equação 4.13:

$$\Delta E^* = \left(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

sendo: ΔL^* , Δa^* e Δb^* são as diferenças dos 3 parâmetros utilizados para medição de cores de acordo o padrão CIELAB, que faz referência a luminosidade, a variação entre vermelho (a é positivo) e verde (a é negativo) e a variação entre o azul (b é negativo) e o amarelo (b é positivo).

Para tentar simular as manchas causadas pelas solas de borrachas dos sapatos, foi utilizada como agente manchante uma borracha vulcanizada comercial que foi colada no disco que compõe o equipamento de abrasão profunda e então foi realizado o mesmo procedimento descrito no item 4.3.16, utilizando-se 150 giros. Este teste não é normatizado.



Figura 4. 16 - Colorímetro



Figura 4. 17- Amostra de grés manchada.

4.3.24 Análise estatística

Para entender melhor como as etapas do processamento cerâmico influenciam na microestrutura do grés porcelanato e, por consequência, no problema do manchamento foi elaborada uma análise estatística utilizando todas as variáveis obtidas das diversas caracterizações feitas nos pisos industriais de grés porcelanato (mecânicas, tribológicas, microestruturais, físicas). Utilizando-se o programa de estatística StatSoft 5.0 foram realizadas análise de componentes principais por ser a ferramenta mais apropriada para compreender sistemas onde aparentemente as variáveis não estão correlacionadas e regressão múltipla linear e não linear colocando como variável dependente o manchamento e as outras variáveis como independentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESISTÊNCIA A MANCHAS

Os dados de resistência a manchas são expressos como variação colorimétrica dos parâmetros L^* , a^* e b^* e a sua variação total representada pelo parâmetro ΔE^* . As tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 mostram os dados colorimétricos que obtivemos para 20 amostras de pisos brasileiros e italianos. A intensidade do agente manchante sempre leva em consideração a variação dos três parâmetros de medida, isto é, a variação de luminosidade (ΔL^*) e de cores do verde ao vermelho (Δa^*) e do azul ao amarelo (Δb^*). Quanto menor o ΔE^* , mais resistente a manchas é a amostra. Valores de ΔE^* menores que 1 correspondem a manchas não perceptíveis, a olho nu.

Tabela 5. 1- Valores de intensidade da mancha (ΔE^*) após limpeza com água quente

Amostras	Água quente										
	Referência			ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔE^*	
	L^*	a^*	b^*	média	sd	media	sd	media	sd	media	sd
C	82,09	0,48	7,92	0,29	0,01	0,22	0,03	0,30	0,00	0,47	0,02
E	85,83	0,93	6,80	-0,89	0,01	0,64	0,06	0,37	0,01	1,16	0,06
P	88,97	0,74	4,79	-0,42	0,01	0,23	0,02	0,46	0,02	0,66	0,05
P1	79,30	1,40	9,90	-1,20	0,10	1,20	0,10	0,40	0,00	1,70	0,20
P2	85,30	-0,40	6,30	-1,80	0,20	1,70	0,20	0,30	0,00	2,50	0,20
P3	82,40	0,60	8,00	-2,70	0,30	1,50	0,10	1,20	0,10	3,30	0,30
P4	76,70	-0,40	7,90	-1,10	0,10	1,70	0,20	0,80	0,10	2,20	0,20
P5	62,20	-1,30	2,60	-3,80	0,40	1,80	0,20	0,70	0,10	4,20	0,40
P6	78,60	1,20	8,10	-6,20	0,60	3,90	0,40	2,40	0,20	7,70	0,80
P7	68,70	1,10	9,20	-1,30	0,10	1,60	0,20	0,30	0,00	2,10	0,20
P8	88,50	-0,20	4,80	-3,70	0,40	2,70	0,30	1,00	0,10	4,70	0,50
P9	77,10	4,10	13,00	-3,70	0,40	2,50	0,30	1,30	0,10	4,60	0,50
P10	77,50	2,10	11,30	-2,60	0,30	2,20	0,20	0,50	0,00	3,40	0,30
P11	87,30	-0,70	4,60	-2,10	0,20	1,60	0,20	0,40	0,00	2,70	0,30
P12	80,90	2,60	10,60	-4,60	0,50	2,60	0,30	1,80	0,20	5,60	0,60
PG	84,78	0,89	7,76	-2,85	0,23	2,34	0,24	0,63	0,03	3,76	0,38
NE	83,73	0,74	8,62	-2,68	0,21	2,38	0,24	1,06	0,05	3,74	0,37
NT	85,01	0,44	8,21	-0,89	0,07	0,64	0,01	0,68	0,03	1,30	0,13
PL	75,45	3,11	9,94	-2,29	0,05	1,41	0,14	0,21	0,01	2,70	0,14
IS	83,56	-0,01	4,21	3,25	0,26	2,65	0,27	2,06	0,10	4,68	0,47

Tabela 5. 2-Valores de intensidade da mancha (ΔE^*) após limpeza com sabão neutro

Sabão neutro											
Amostras	Referência			ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔE^*	
	L*	a*	b*	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd
C	82,11	0,51	7,96	0,40	0,01	0,15	0,01	0,16	0,01	0,46	0,02
E	85,80	0,95	6,88	-0,56	0,01	0,40	0,02	0,26	0,01	0,73	0,04
P	88,78	0,74	4,86	-0,15	0,01	0,24	0,02	0,47	0,01	0,55	0,03
P1	79,15	1,35	9,96	-1,01	0,01	1,07	0,18	0,30	0,01	1,50	0,08
P2	85,06	-0,30	6,30	-1,13	0,01	1,17	0,41	0,44	0,01	1,68	0,17
P3	82,16	0,55	8,00	-1,88	0,01	1,14	0,15	1,12	0,06	2,46	0,15
P4	76,44	-0,42	7,93	-0,44	0,01	1,75	0,34	-1,37	0,89	2,26	0,68
P5	63,01	-1,53	2,89	-3,88	0,05	1,72	0,19	0,48	0,07	4,27	0,21
P6	79,85	1,08	7,53	-6,48	0,07	3,96	0,24	2,67	0,16	8,05	0,40
P7	68,62	1,34	8,46	-1,14	0,01	1,03	0,05	0,85	0,01	1,75	0,28
P8	88,32	-0,19	5,01	-2,54	0,02	2,20	0,39	0,59	0,03	3,41	0,27
P9	77,05	4,29	13,50	-2,78	0,01	2,11	0,18	0,92	0,06	3,61	0,11
P10	77,13	2,40	11,50	-1,40	0,01	1,33	0,09	-0,09	0,01	1,93	0,04
P11	87,15	-0,73	4,58	-0,86	0,01	0,98	0,11	0,48	0,02	1,38	0,07
P12	80,97	2,62	10,67	-3,67	0,07	2,57	0,46	1,75	0,18	4,81	0,48
PG	84,71	0,92	7,84	-2,58	0,04	1,74	0,19	0,31	0,02	3,14	0,22
NE	83,76	0,73	8,63	-2,41	0,04	1,94	0,21	0,79	0,06	3,20	0,22
NT	85,00	0,46	8,21	-1,09	0,02	0,62	0,07	0,61	0,05	1,42	0,10
PL	75,60	3,08	9,75	-1,75	0,02	1,11	0,11	0,37	0,01	2,10	0,11
IS	86,67	-0,03	4,21	-2,00	0,03	1,65	0,18	1,18	0,09	2,86	0,20

Tabela 5. 3- Valores de intensidade da mancha (ΔE^*) após limpeza com sabão abrasivo

Sabão abrasivo											
Amostras	Referência			ΔL^*		Δa^*		Δb^*		ΔE^*	
	L*	a*	b*	media	sd	media	sd	media	sd	media	sd
C	82,45	0,54	8,00	0,01	0,01	0,05	0,01	-0,08	0,01	0,09	0,00
E	85,82	0,97	6,90	-0,17	0,01	0,21	0,01	0,03	0,01	0,27	0,00
P	88,86	0,74	4,98	0,08	0,01	0,00	0,00	-0,13	0,01	0,15	0,00
P1	79,22	1,39	9,97	-0,56	0,01	0,68	0,10	0,16	0,01	0,89	0,05
P2	85,34	-0,07	6,43	-0,77	0,01	0,54	0,31	-0,20	0,01	0,96	0,14
P3	81,26	0,53	7,70	-0,83	0,01	0,38	0,03	0,72	0,04	1,16	0,07
P4	76,53	-0,33	7,88	0,00	0,00	0,80	0,12	0,51	0,01	0,95	0,02
P5	62,05	-1,64	2,35	-1,38	0,02	0,78	0,20	0,33	0,03	1,62	0,16
P6	79,42	1,01	7,29	-3,82	0,03	1,55	0,12	1,53	0,03	4,39	0,13
P7	68,62	0,98	8,78	-1,15	0,02	0,65	0,03	0,12	0,01	1,33	0,01
P8	88,26	-0,18	4,97	-0,55	0,01	0,94	0,53	0,11	0,01	1,09	0,17
P9	77,10	4,18	12,95	-1,71	0,01	1,20	0,06	0,68	0,04	2,18	0,07
P10	77,47	2,22	11,24	-0,82	0,01	0,72	0,04	-0,08	0,01	1,09	0,01
P11	87,07	-0,71	4,59	0,54	0,01	0,36	0,28	0,19	0,01	0,67	0,17
P12	81,30	2,52	10,62	-2,76	0,06	1,95	0,49	1,72	0,17	3,79	0,38
PG	84,69	0,93	7,92	-0,61	0,05	0,47	0,09	-0,02	0,01	0,84	0,06
NE	83,81	0,76	8,64	-0,97	0,09	0,85	0,17	0,53	0,04	1,40	0,10
NT	84,99	0,46	8,21	-0,60	0,05	0,20	0,04	0,34	0,03	0,73	0,05
PL	75,04	3,12	9,98	0,01	0,01	0,17	0,01	-0,23	0,01	0,28	0,01
IS	86,69	-0,03	4,19	-1,20	0,11	0,59	0,12	0,44	0,04	1,11	0,08

A Figura 5. 1 deixa claro que as curvas de $\Delta E^* \text{ AQ} \times \Delta E^* \text{ SN}$ e $\Delta E^* \text{ SA}$, apresentam uma boa correlação linear. A inclinação é diferente para as duas retas porque os valores de manchas expressos por ΔE^* são obviamente mais altos depois do tratamento com água quente do que com sabão neutro, que por sua vez, são mais altos do que com sabão abrasivo. Porém, os coeficientes de correlação expressos pelos valores de R^2 são bem próximos, em consequência, por simplicidade, iremos, a partir deste ponto, nos referir sempre aos valores de $\Delta E^* \text{ AQ}$ para analisarmos a questão do manchamento por serem os mais significativos.

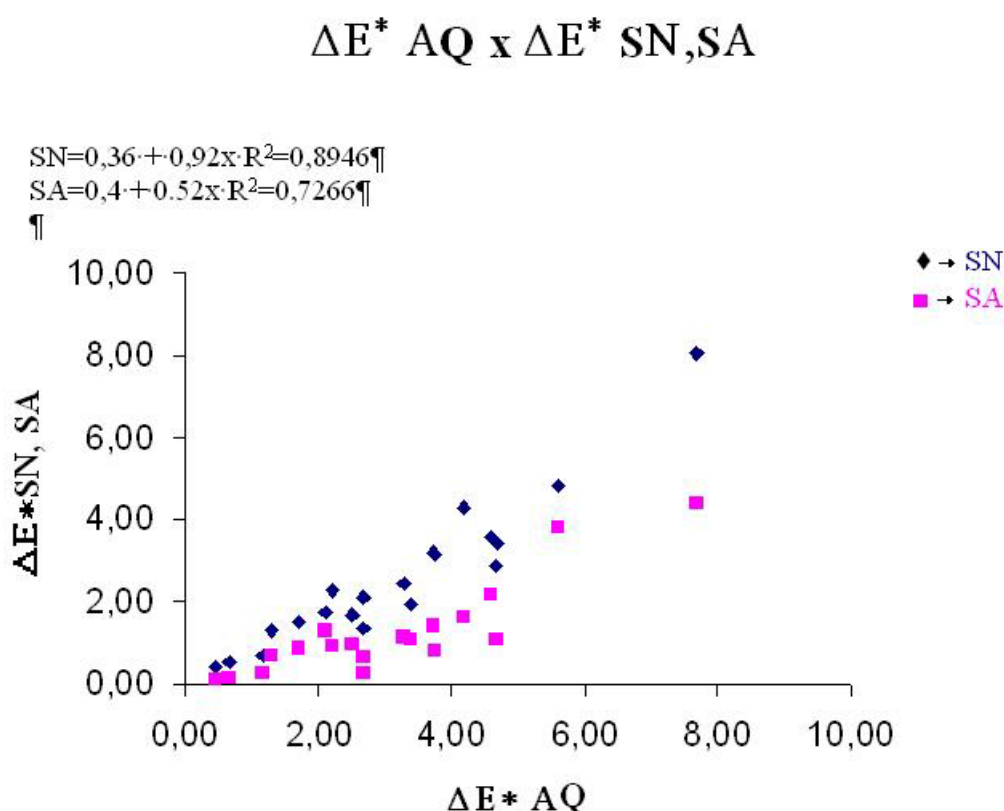


Figura 5. 1 - Comparação entre as intensidades dos valores de ΔE^* medidos após os passos de limpeza segundo a norma ISO 10545-14: lavagem com água quente $\Delta E^* \text{ AQ}$ (passo 1) versus lavagem com sabão neutro $\Delta E^* \text{ SN}$ (passo 2) e sabão abrasivo $\Delta E^* \text{ SA}$ (passo 3).

As diversas amostras apresentam diferentes comportamentos, após os passos de limpeza, conforme ilustrado pelas figuras 5.2, 5.3 e 5.4. Verificam-se três grupos de amostras: Grupo 1: amostras que são limpas após a lavagem com água quente, constituído pelos pisos C, E e P, ($\Delta E^* < 1$). Grupo 2 : amostras que ainda continuam manchadas após o primeiro passo de limpeza ($2 < \Delta E^* < 4$) e que apresentam-se bastante

limpas após a lavagem com sabão abrasivo ($\Delta E^* < 2$) constituído pelas amostras (P1 a P5, P7, P8, P10 e P11, PG, NE, NT, PL, IS). E, finalmente o grupo 3 constituído pelas amostras P6, P9 e P12 que continuam sujas mesmo após todas as etapas de limpeza.

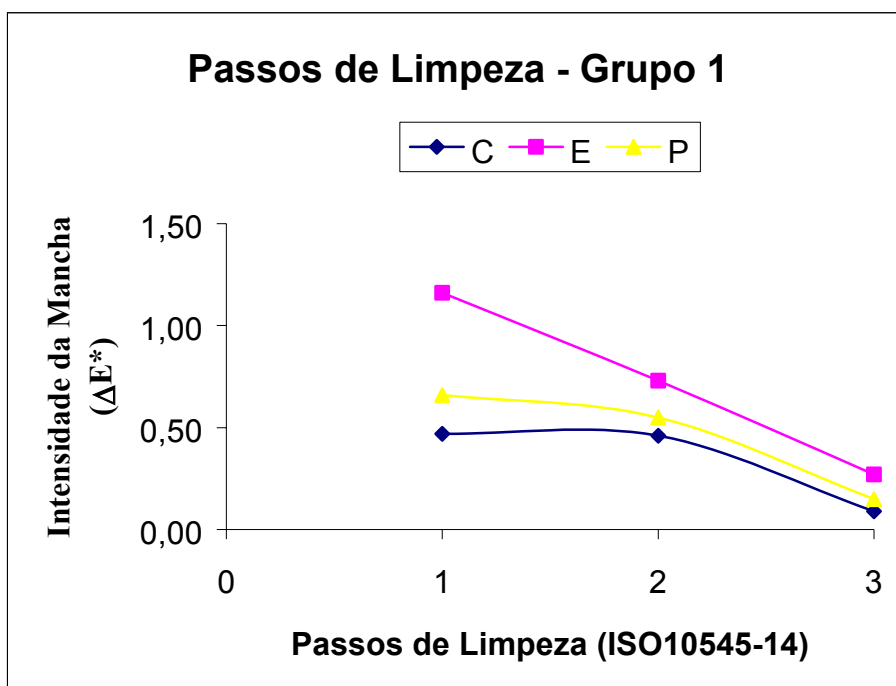


Figura 5. 2 Comportamento do grupo 1 dos pisos de grés porcelanato industrial dado pela medida de intensidade da mancha (ΔE^*) após passos de limpeza prevista pela norma ISO10545-14 (lavagem com água quente (passo1), lavagem com sabão neutro (passo2) e com sabão abrasivo (passo 3)).

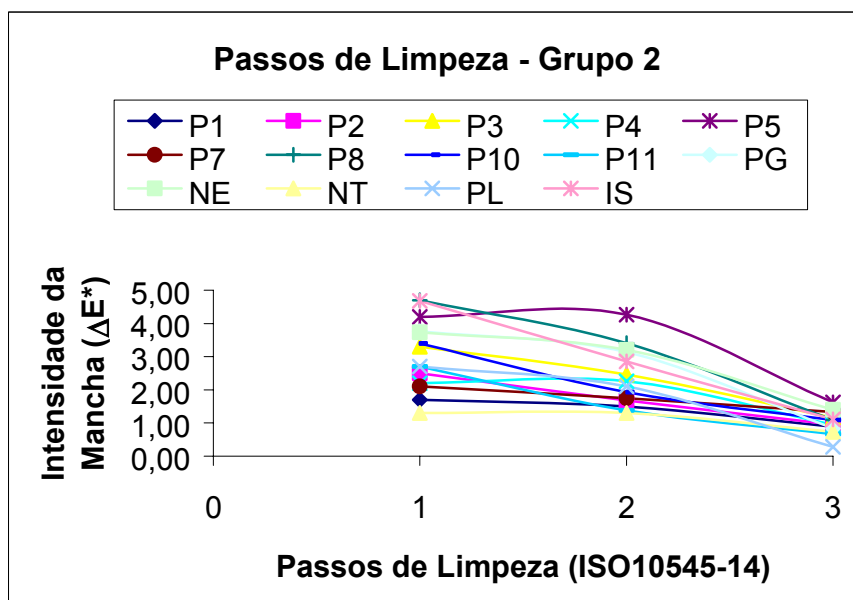


Figura 5. 3 - Comportamento do grupo 2 dos pisos de grés porcelanato industrial dado pela medida de intensidade da mancha (ΔE^*) após passos de limpeza prevista pela norma ISO10545-14 (lavagem com água quente (passo1), lavagem com sabão neutro (passo2) e com sabão abrasivo (passo 3)).

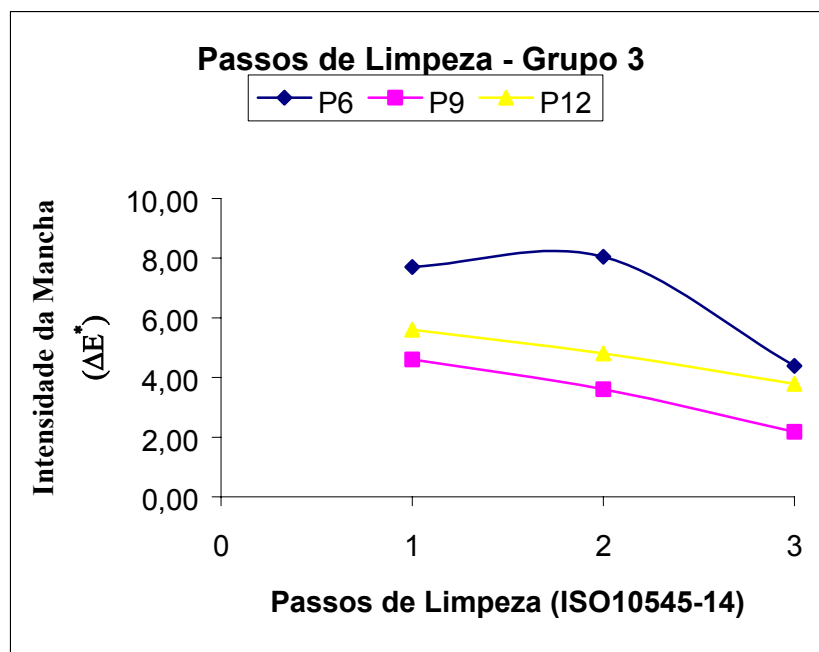


Figura 5. 4 - Comportamento do grupo 3 dos pisos de grés porcelanato industrial dado pela medida de intensidade da mancha (ΔE^*) após passos de limpeza prevista pela norma ISO10545-14 (lavagem com água quente (passo1), lavagem com sabão neutro (passo2) e com sabão abrasivo (passo 3)).

A sequência de figuras (Figuras 5.5 a 5.16) a seguir mostra o comportamento das amostras após serem submetidas a prova de manchamento instituída na norma ISO 10545-14 com posterior passos de limpeza (água quente, sabão neutro e escova embebida em sabão alcalino). As amostras foram observadas utilizando-se um microscópio ótico de reflexão e fotografadas após a observação para verificarmos como os pisos se manchavam e quais os tipos de poros que permanecem sujos após as etapas de limpeza.

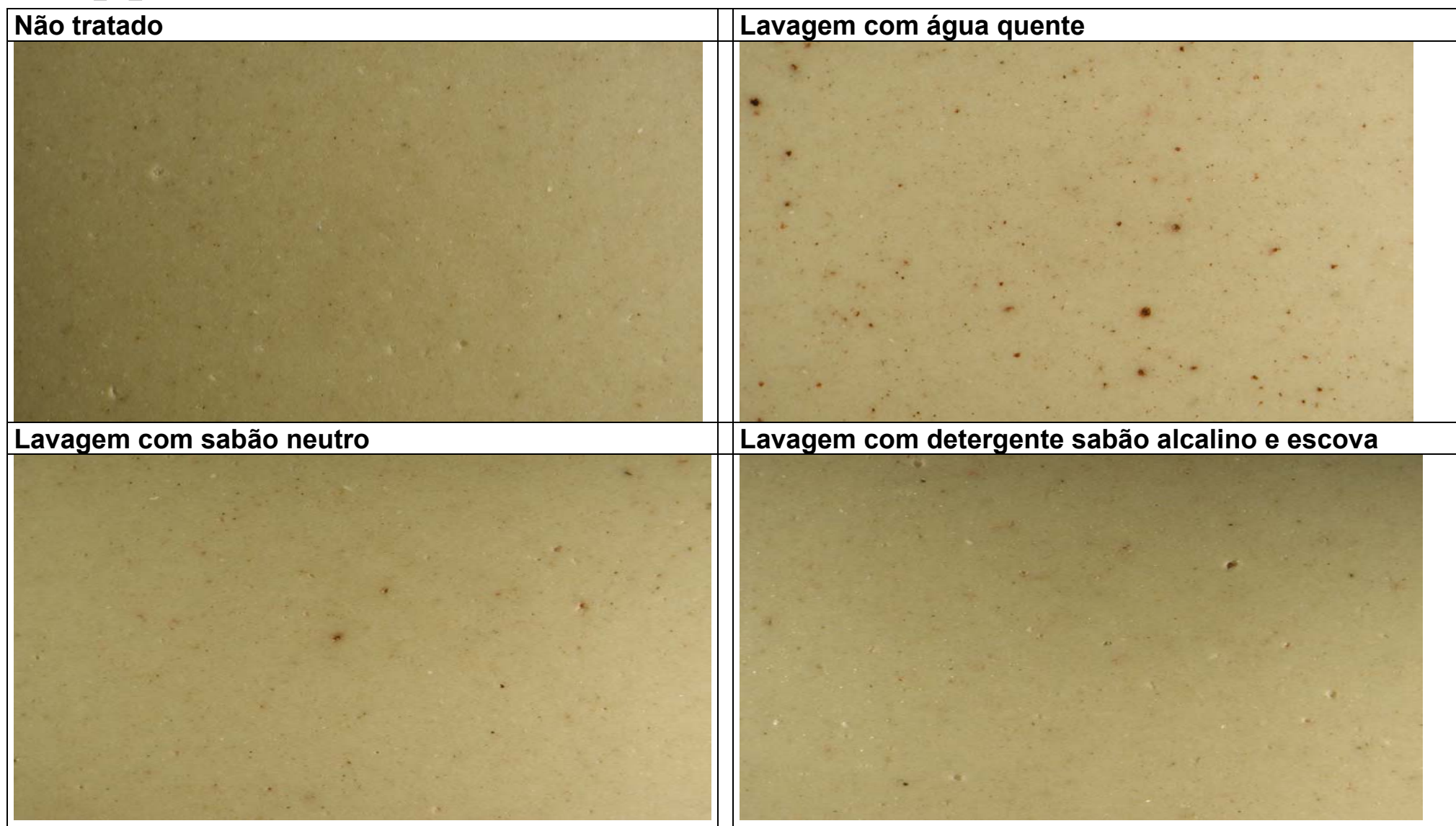
P 1

Figura 5. 5 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P1 após etapas de limpeza.

P 2

5 mm

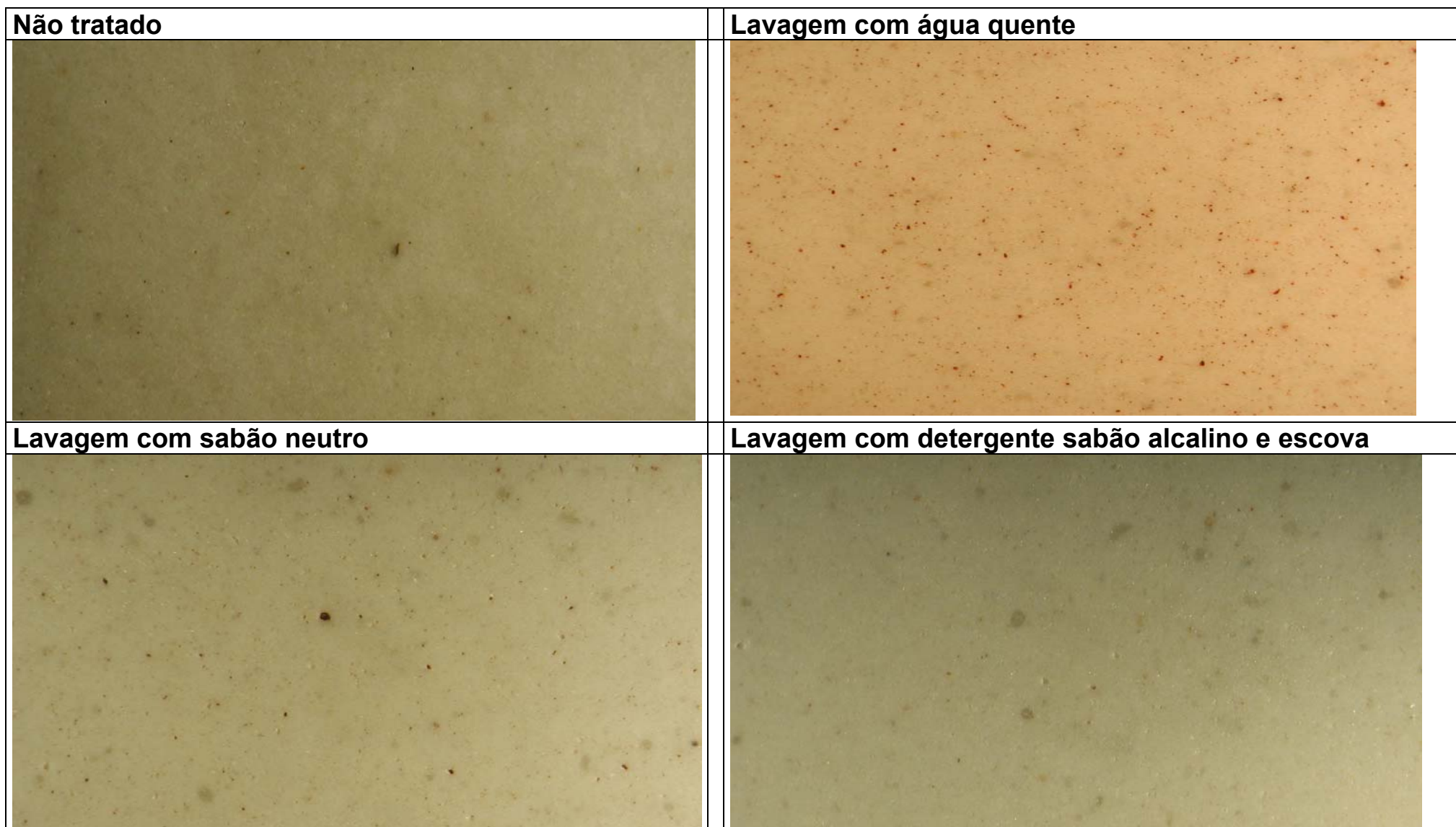


Figura 5. 6 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P2 após etapas de limpeza.

P 3

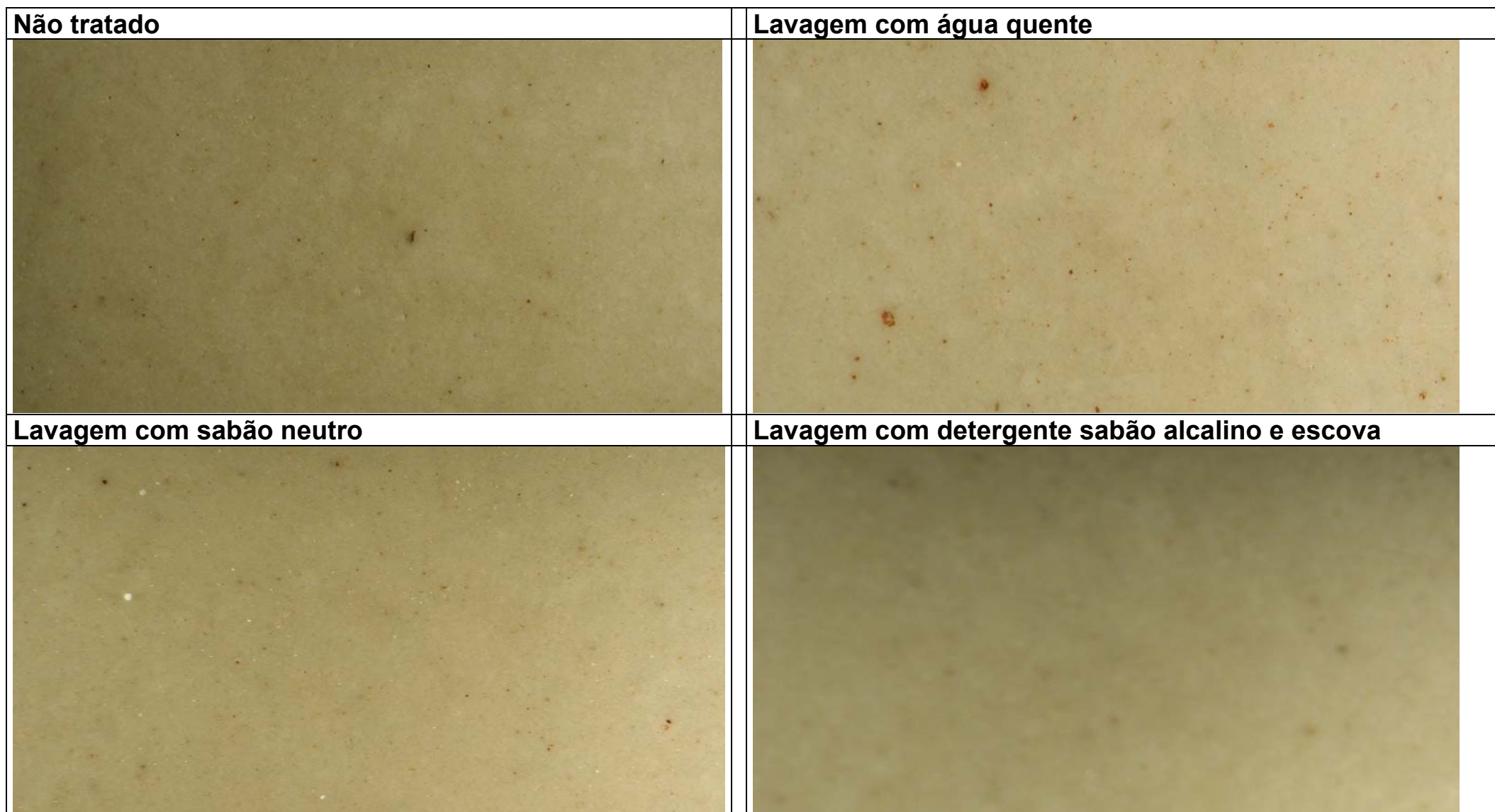


Figura 5. 7 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P3 após etapas de limpeza.

P 4

5 mm

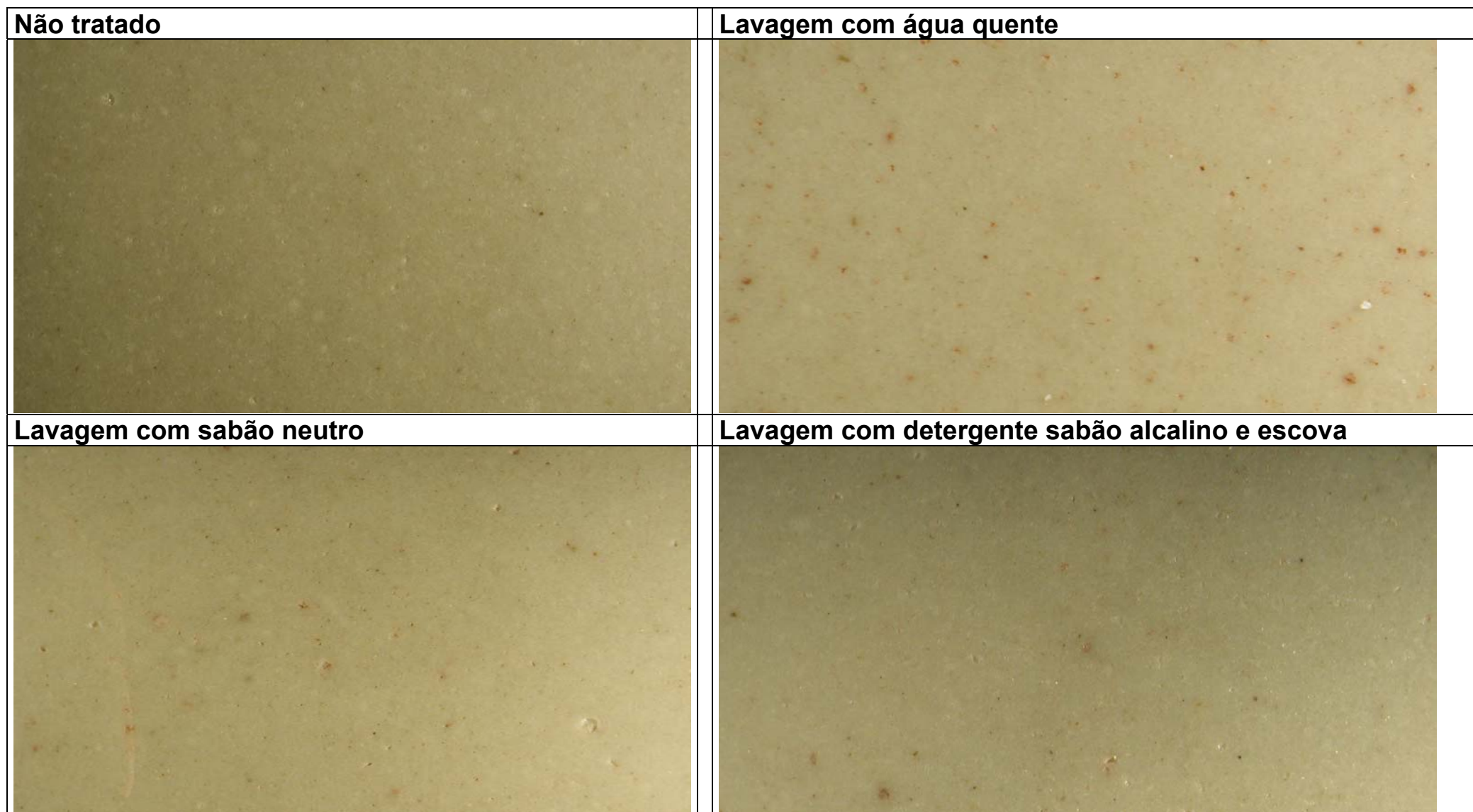


Figura 5. 8 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P4 após etapas de limpeza.

P 5

5 mm

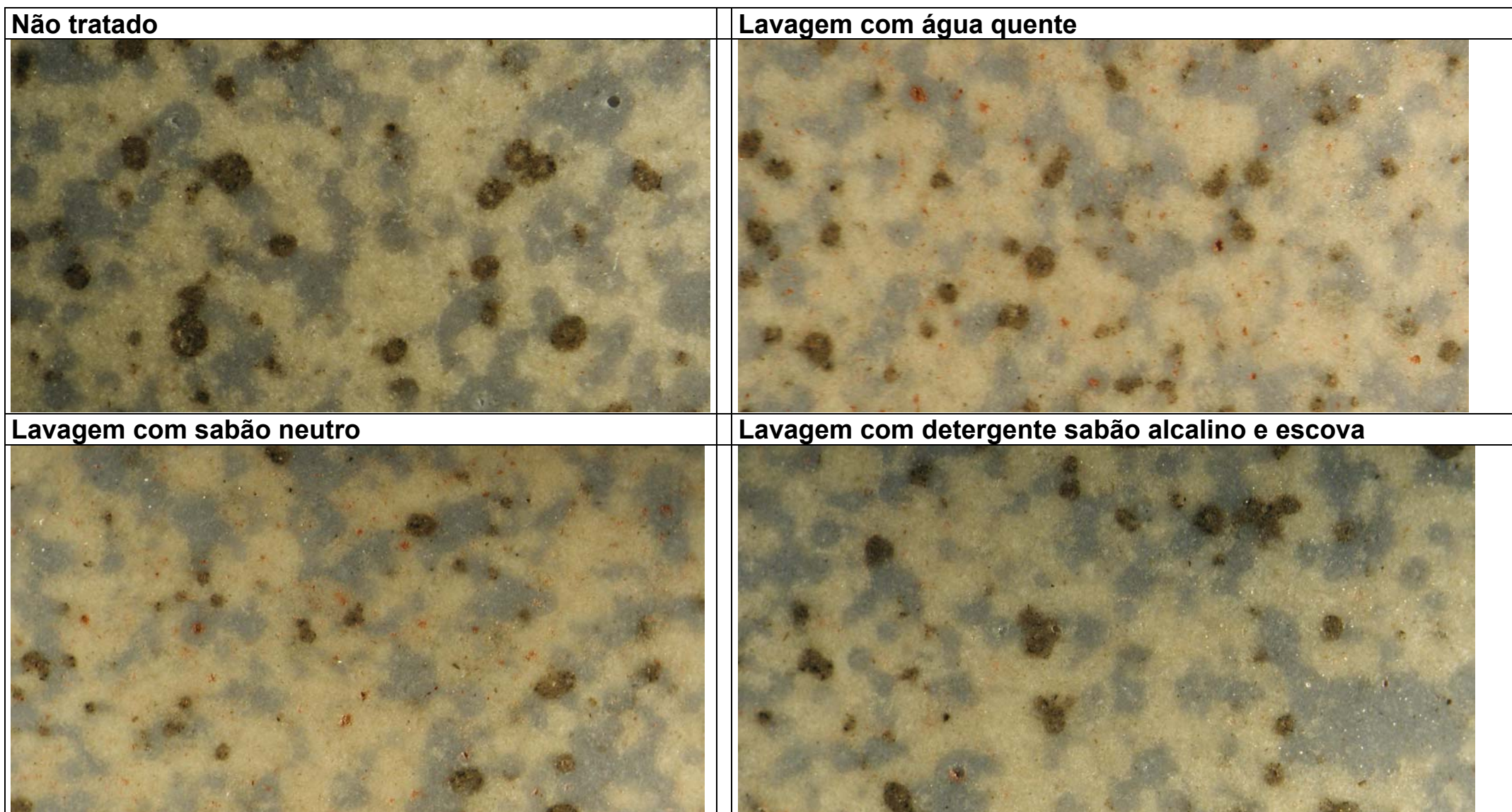


Figura 5. 9 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P5 após etapas de limpeza.

P 6

5 mm

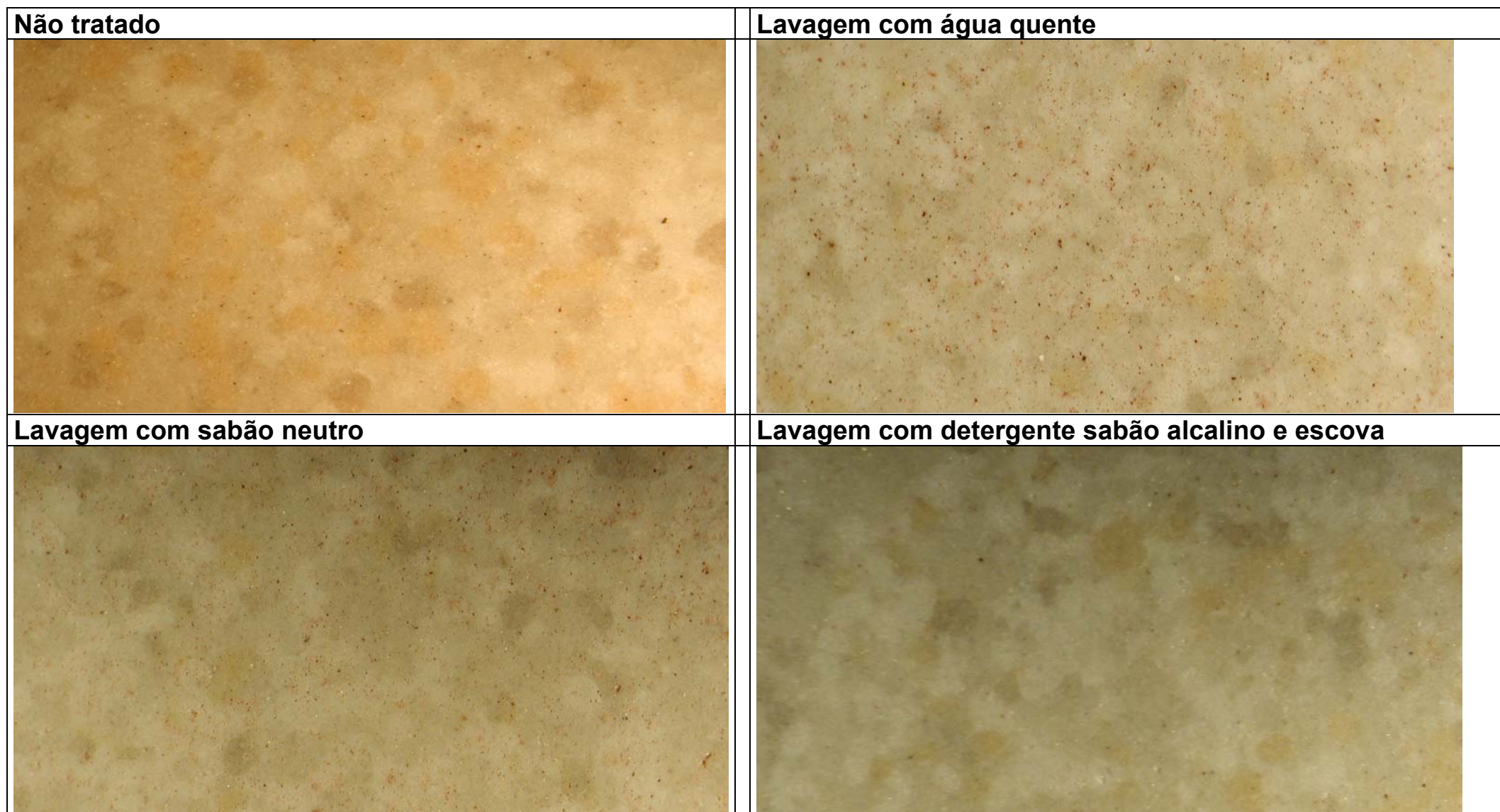


Figura 5. 10 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P6 após etapas de limpeza.

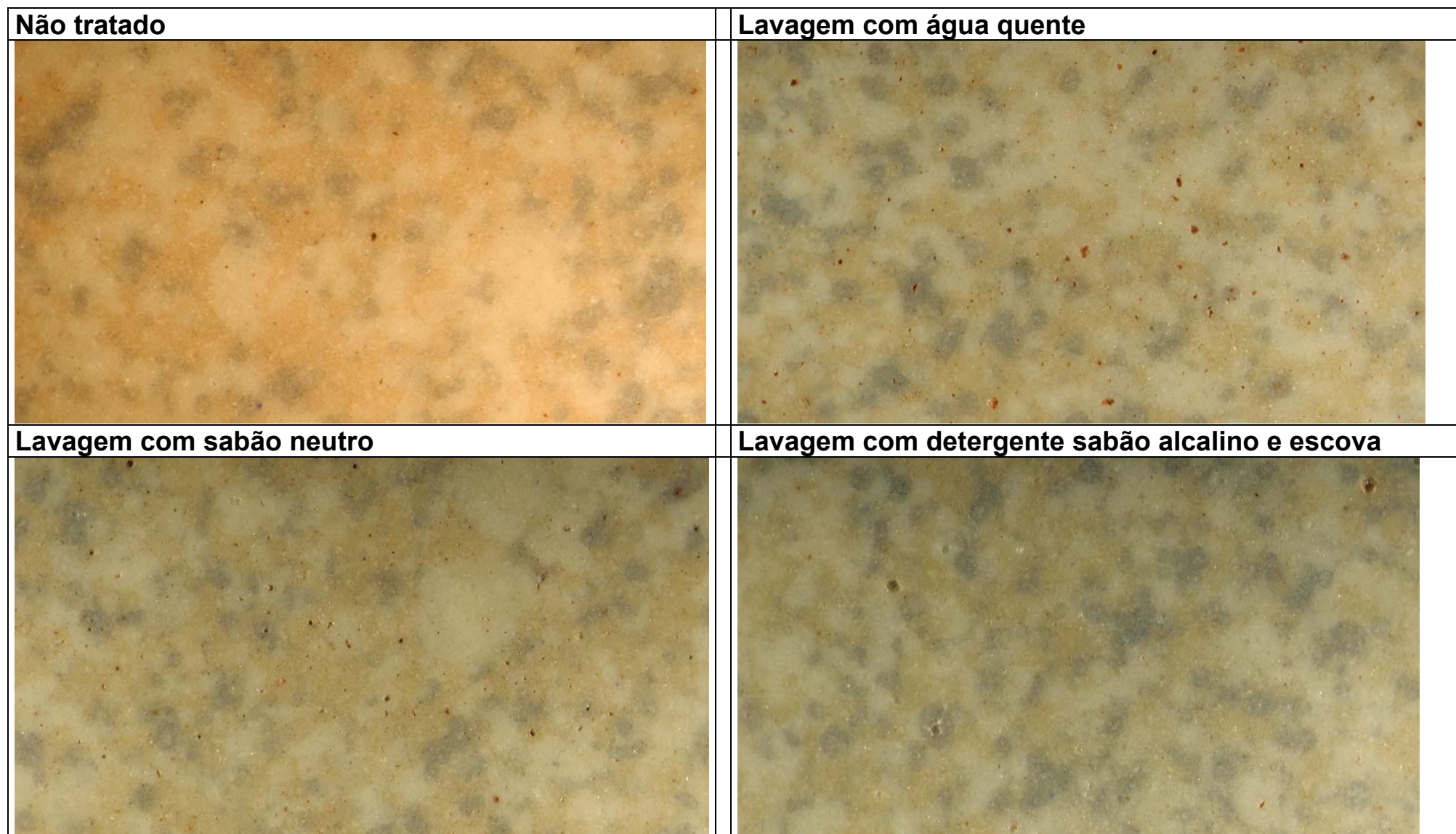


Figura 5. 11 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P7 após etapas de limpeza.

P 8

5 mm

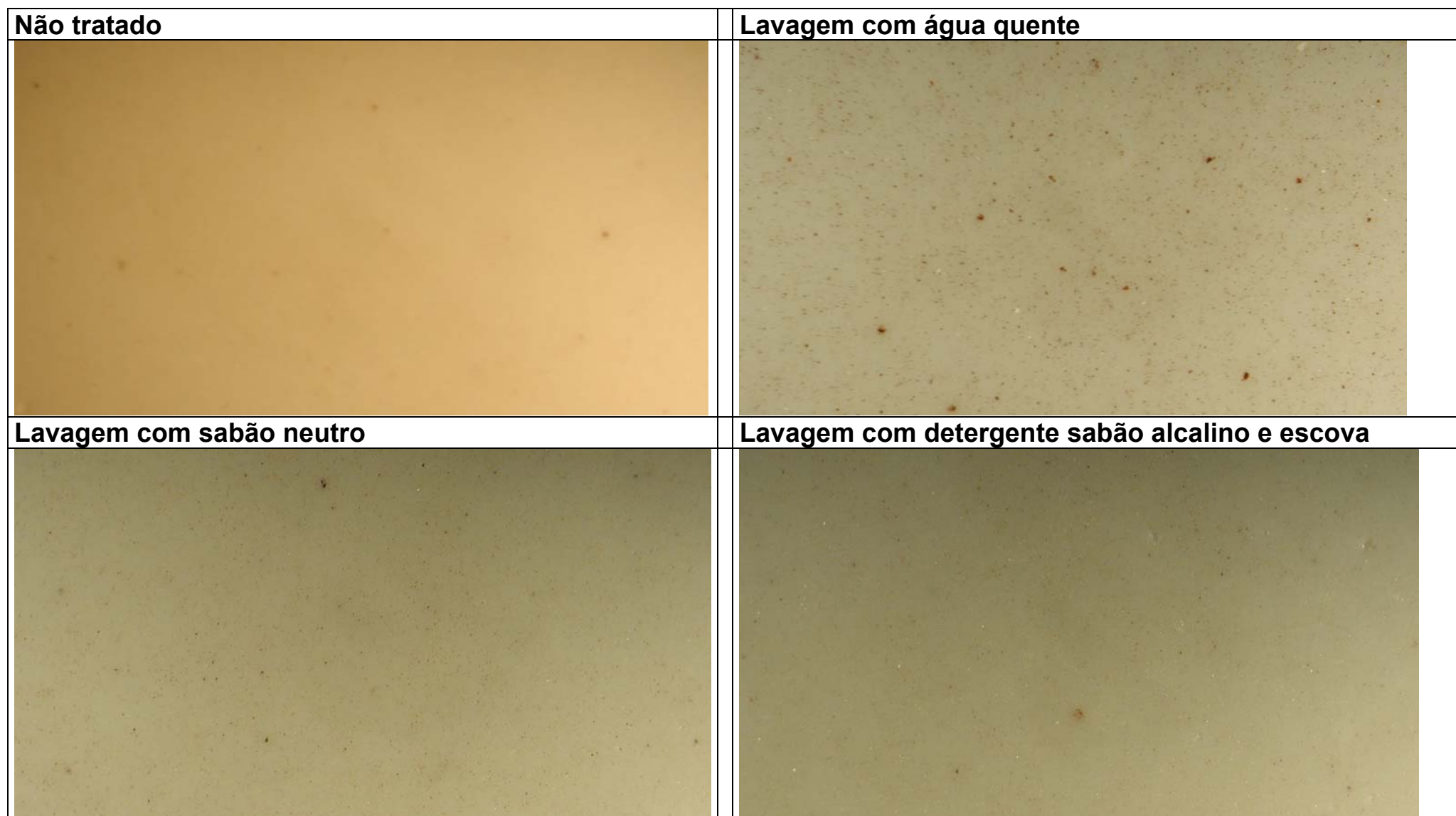


Figura 5. 12 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P8 após etapas de limpeza.

P 9

5 mm

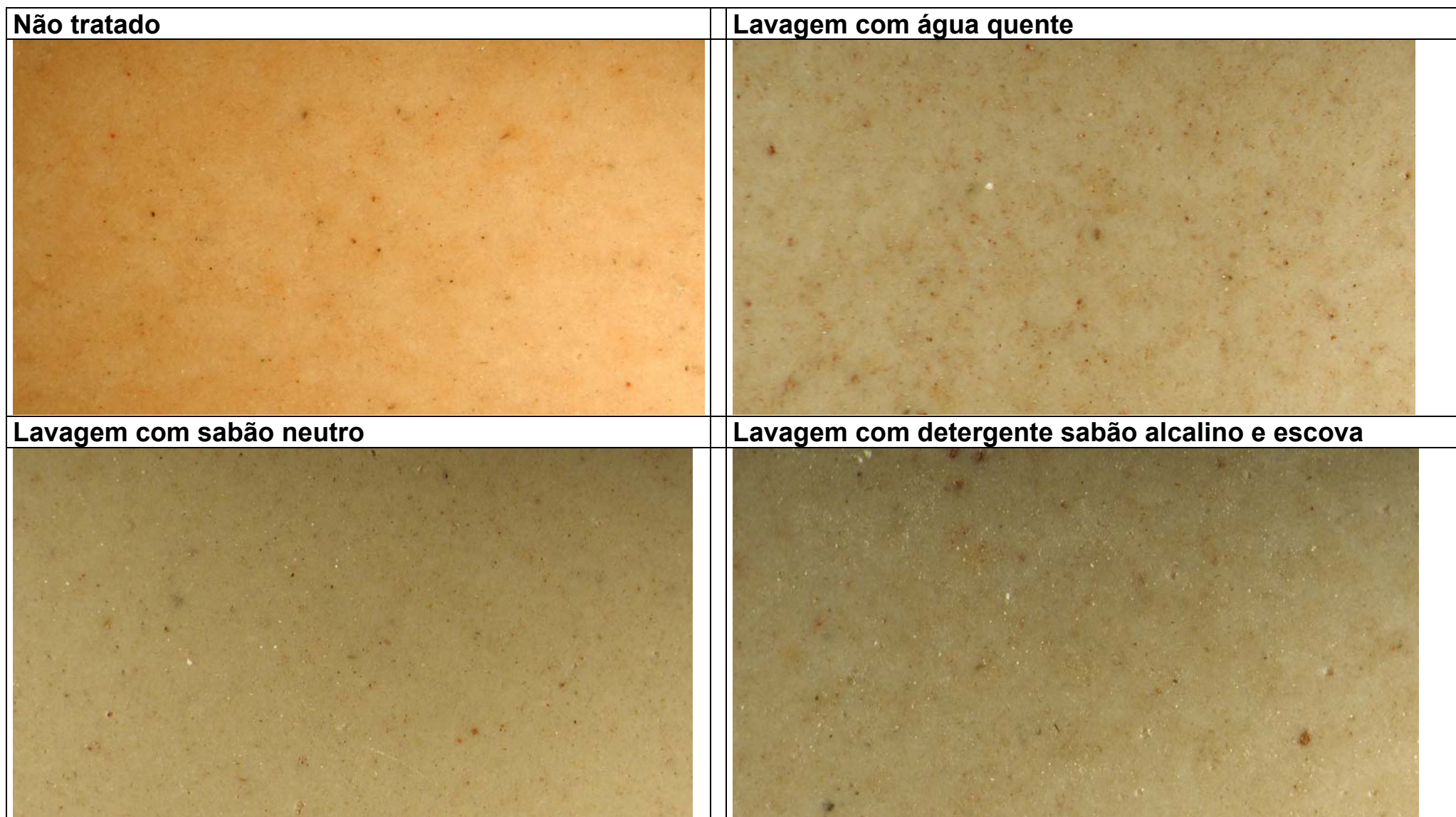


Figura 5. 13 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P9 após etapas de limpeza.



Figura 5. 14 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P10 após etapas de limpeza.

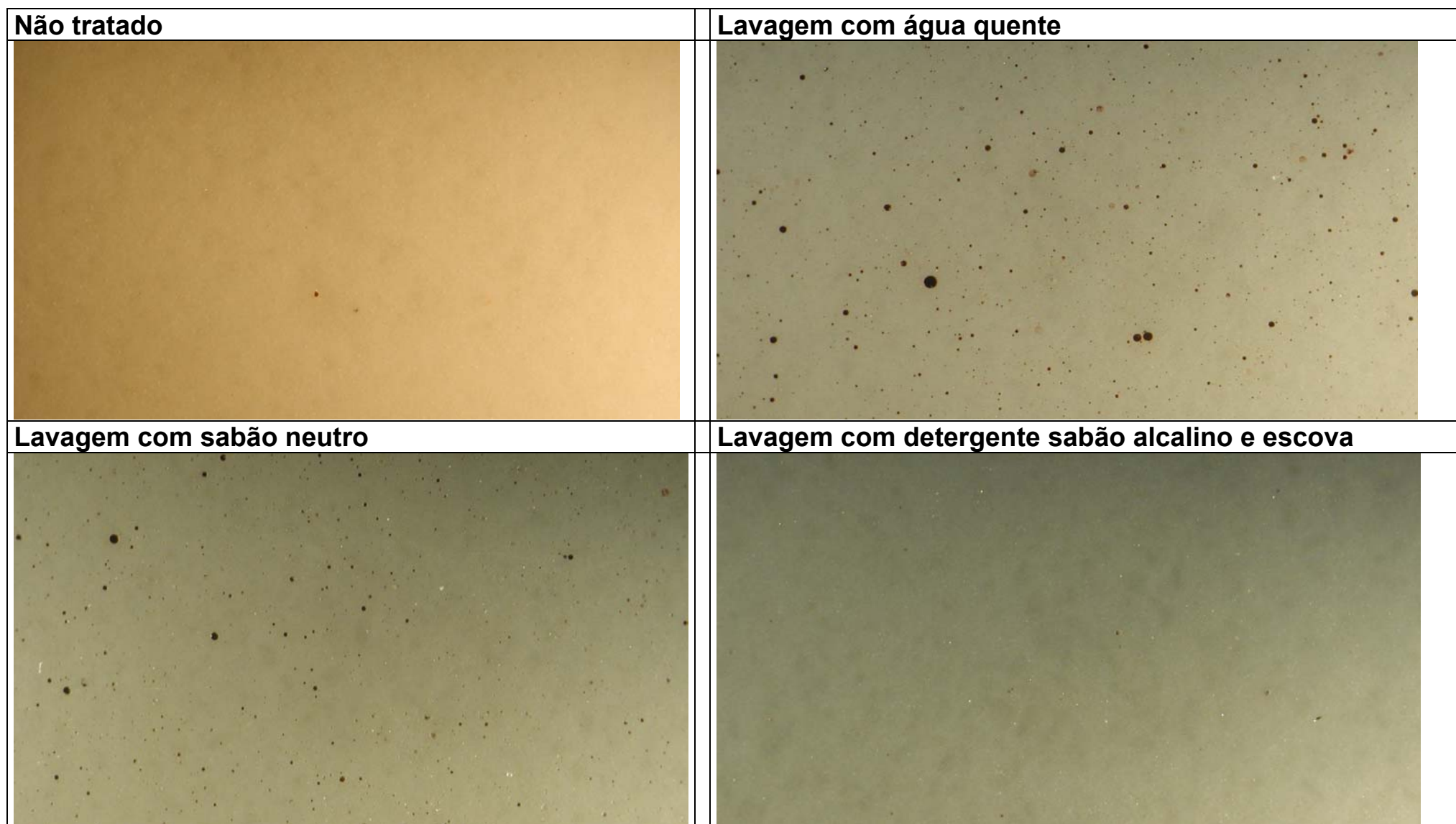


Figura 5. 15 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P12 após etapas de limpeza.

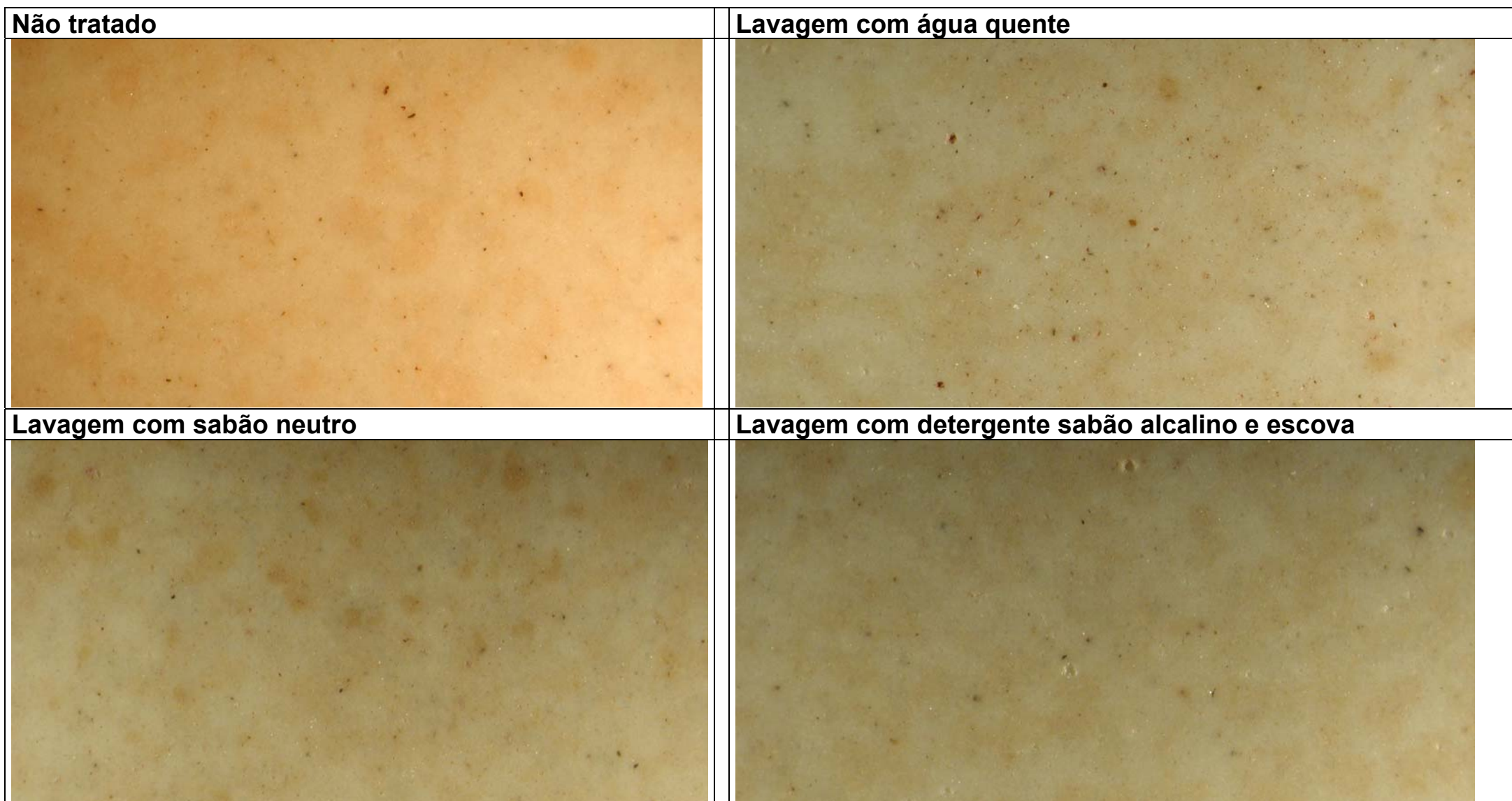


Figura 5. 16 - Micrografia com aumento de 50x da amostra P12 após etapas de limpe

5.2 RESISTÊNCIA A MANCHA DE BORRACHA

Realizou-se um teste de manchamento com um agente manchante polimérico que não consta na norma ISO 10545-14 (borracha comercial vulcanizada) para tentar simular o comportamento das amostras quanto à resistência à sola dos sapatos. Após as peças terem sido submetidas ao manchamento com este agente, foi efetuado a medição de intensidade da mancha após lavagem com água quente que é o primeiro passo de limpeza normalizado.

Observando o gráfico (Figura 5. 17) que relaciona o ΔE^* após lavagem com água quente das amostras submetidas ao manchamento utilizando a pasta vermelha (normalizada - EAQ) e a borracha (não normalizada - EGO), não verificamos uma boa correlação entre os dois testes, tendo as amostras E e P6 como casos extremos.

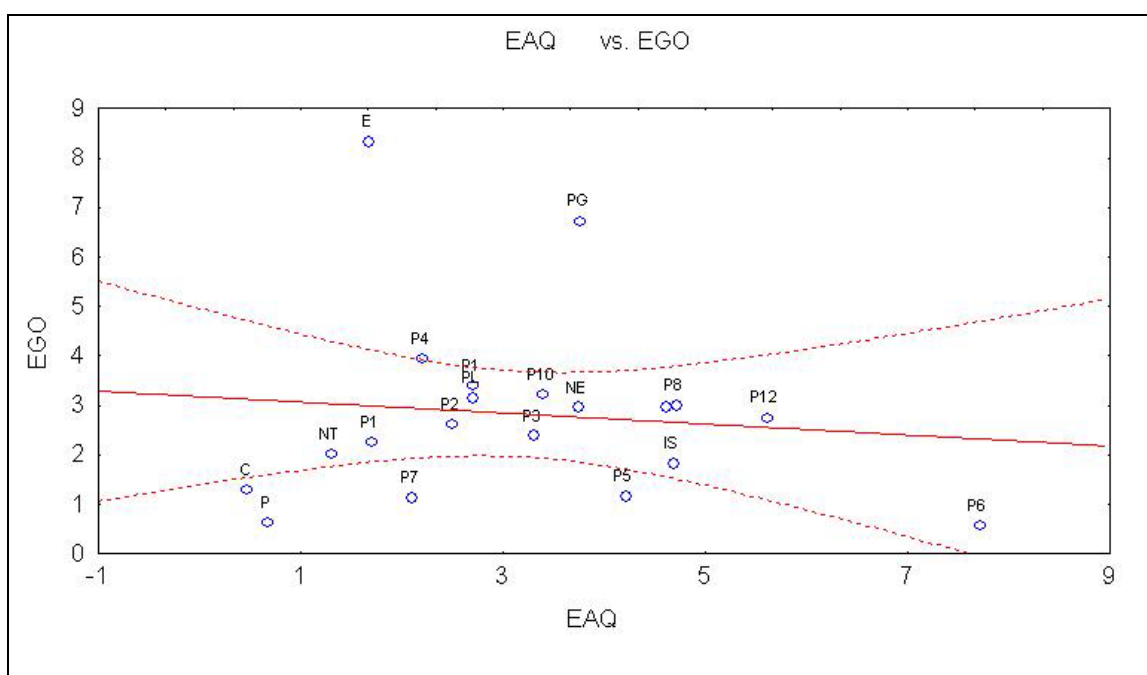


Figura 5. 17 - Gráfico ΔE^* após limpeza com água quente para a mancha de borracha (EGO) e para a mancha com pasta vermelha (EAQ) dos pisos industriais (amostras brasileiras e italianas).

Deste teste, utilizando a análise estatística de componentes principais, colocando todas as variáveis envolvidas no processamento do grés porcelanato e que de alguma forma contribuem para o problema do manchamento, verificou-se que o ΔE^* medido após a limpeza das amostras manchadas com este tipo de agente, não apresenta correlação com os outros parâmetros do sistema (microestruturais, mineralógicos,

físicos e morfológicos), como observamos na Figura 5. 18, onde o ΔE^* da borracha após limpeza com água quente encontra-se no centro do círculo. Concluimos então, que a caracterização para esse tipo de agente é muito mais complexa, sendo necessário um estudo aprofundado da microestrutura com a natureza do material manchante. Por este motivo, a continuação da caracterização com relação as etapas subseqüentes de limpeza não foi prosseguida.

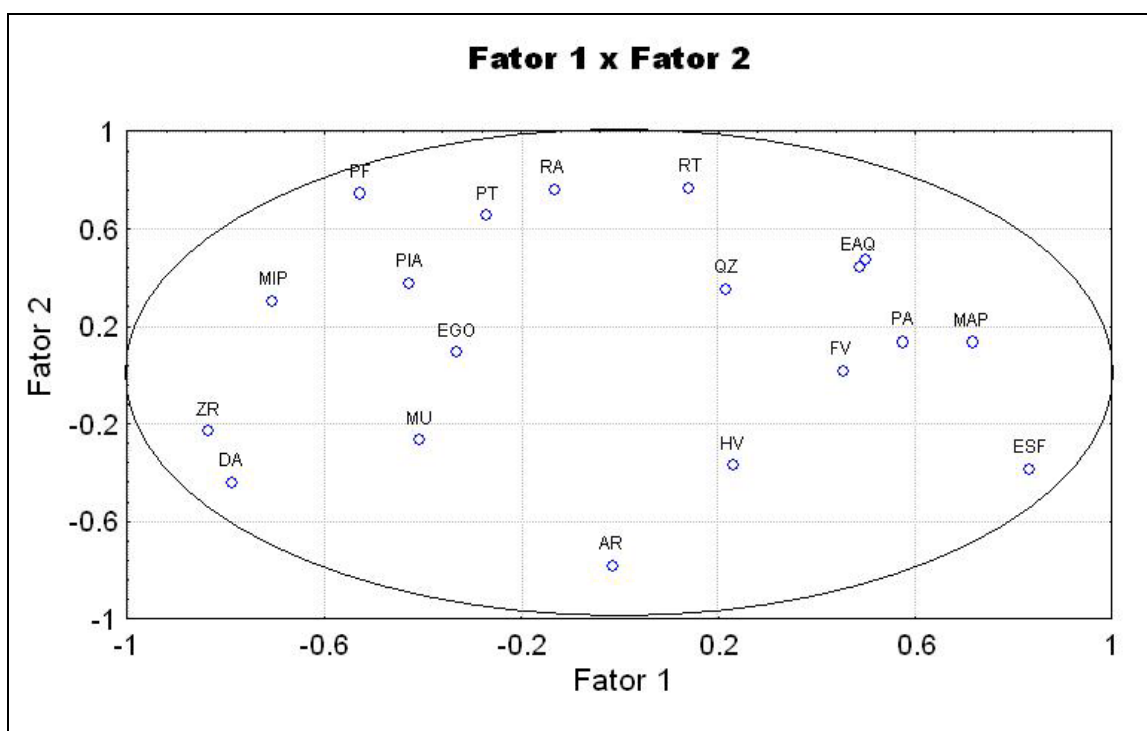


Figura 5. 18 - Gráfico de análise fatorial dos componentes principais utilizando todas variáveis morfológicas, físicas e de composição do grés porcelanato. A simbologia utilizada é: ZR=% zircão, DA= densidade aparente, MIP= microporosidade, MAP= macroporosidade, PF= porosidade fechada, PIA= porosidade obtida pela análise de imagem, UM= % de mulita, EGO= ΔE^* de intensidade da mancha de borracha após limpeza, PT= prosidade total, RA= rugosidade média, AR= razão de aspecto, RT= rugosidade total, QZ= % de quartzo, HV= dureza Vickers, EAQ= ΔE^* de intensidade da mancha com pasta vermelha após limpeza com água quente, FV= % fase vítrea, PA= porosidade aberta e ESF= esfericidade.

5.3 PROPRIEDADES SUPERFICIAIS

As tabelas 5.4 e 5.5 contendo dados de composição de fase e química respectivamente, revelam que as amostras apresentam características diversas. A composição de fase, apresenta a fase vítrea como a mais abundante, ou seja, esses pisos podem ser considerados como altamente vitrificados, com valores de fase vítrea que variam de 46% a 68%. O quartzo é a segunda fase mais presente variando de 17% a 34%, com exceção da amostra P, que apresenta um conteúdo de quartzo baixo, em torno

de 9%. Outras fases, que também se apresentam em quantidade expressiva, são a mulita com teores entre 6% e 14% o zircão (até 14%). Ainda observamos a existência de outras fases cristalinas (cristobalita, feldspatos e corundum) em quantidades pequenas, residuais.

Do ponto de vista de composição química (Tabela 5. 5), observamos uma variação na quantidade de SiO₂ entre 67% a 73%, com exceção de P que tem um valor muito baixo (~58%). Em relação à alumina, a variação encontra-se na faixa entre 16% a 21%, a não ser pela amostra P8 que apresenta valores menores, em torno dos 13%. O teor de zircônia situa-se na faixa de 1% a 5%, todavia apresentando mais uma vez a amostra P e ainda a PG, como exceções. O silicato de zircônio é normalmente adicionado à massa para “embranquecer” o produto, e, de fato, observamos maior quantidade de ZrO₂ nas tipologias ditas “bianca” e “super bianca”, que traduzindo do italiano significa branca e super branca respectivamente. No entanto, o silicato de zircônio também é encontrado nos pisos decorados, pois o mesmo também é usado como pigmento. Outros componentes que nos fornecem alguma indicação sobre a rota seguida pela indústria são a quantidade de K₂O (entre 1% a 3,5%), a não ser pela exceção apresentada pela amostra P e a quantidade de Na₂O na faixa de 2% a 5%

Tabela 5. 4 - Composição de fase dos pisos industriais

% peso	Mulita		Quartzo		Cristobalita		Plagioclásio		K-Feldespatos		Zircão		Corundum		Fase vítrea	
	média	sd	média	sd	média	sd	média	sd	média	sd	média	sd	média	sd	média	sd
P1	9,7	1,6	23,2	1,9	0,5	0,1	0,7	0,1	0,4	0,1	5,2	0,3	<0,1		60,2	2,4
P2	12,0	2,7	19,3	2,6	0,2	0,1	0,1	0,1	<0,1		5,0	0,3	4,7	0,5	58,6	1,5
P3	8,8	1,2	21,6	0,9	0,9	0,1	1,7	0,1	0,7	0,1	4,6	0,4	<0,1		61,7	4,3
P4	8,4	0,9	23,9	2,0	0,4	0,1	1,9	0,1	0,3	0,1	2,8	0,2	<0,1		62,2	4,4
P5	7,7	2,1	24,1	1,4	0,7	0,1	3,6	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1	<0,1		63,1	0,4
P6	8,9	0,9	33,6	1,3	0,5	0,1	1,0	0,1	0,4	0,1	2,9	0,1	1,0	0,1	51,6	3,4
P7	6,7	0,9	19,9	1,9	1,1	0,2	2,9	0,3	0,6	0,1	1,1	0,1	<0,1		67,6	3,8
P8	5,2	1,3	18,6	1,6	2,9	0,1	3,6	0,1	0,6	0,1	2,0	0,3	<0,1		67,0	1,9
P9	7,8	1,2	26,3	1,4	1,4	0,2	3,7	0,3	0,3	0,1	5,4	0,3	5,2	0,1	49,8	5,5
P10	8,3	1,7	19,5	2,1	2,0	0,1	4,5	0,2	0,2	0,1	1,6	0,3	<0,1		63,9	6,5
P11	7,7	0,6	23,3	1,5	1,0	0,1	3,3	0,4	0,6	0,1	3,8	0,9	2,2	0,3	58,1	2,9
P12	7,7	1,8	16,8	1,1	0,9	0,1	6,4	0,3	0,6	0,1	5,2	0,3	3,8	0,3	58,6	3,8
C	14,4	1,4	24,1	0,9	0,4	0,1	0,7	0,1	0,4	0,1	6,8	0,8	0,7	0,2	52,0	3,1
P	10,8	1,3	8,8	0,4	1,0	0,1	3,7	0,1	0,3	0,1	13,6	1,0	3,7	0,4	58,0	2,2
E	13,4	1,4	21,4	1,0	<0,1		0,4	0,1	<0,1		6,6	0,8	0,8	0,1	57,0	1,9
PG	6,3	1,9	24,7	1,6	0,9	0,1	3,0	0,2	<0,1		10,7	0,8	<0,1		54,4	2,5
NE	8,8	1,7	25,8	0,5	1,2	0,1	4,0	0,2	<0,1		7,8	1,1	3,6	0,2	48,9	2,7
NT	8,8	1,8	28,3	1,0	1,8	0,1	3,8	0,2	<0,1		7,9	0,4	3,4	0,3	46,0	3,2
PL	13,0	1,9	28,8	1,3	0,2	0,1	0,9	0,1	<0,1		2,3	0,1	2,6	0,8	52,3	2,2
IS	6,8	1,0	21,2	0,5	0,7	0,1	3,4	0,1	<0,1		4,3	0,2	2,9	0,1	60,7	3,4

Tabela 5. 5 - Composição química dos pisos industriais

	SiO ₂	sd	Al ₂ O ₃	sd	TiO ₂	sd	ZrO ₂	sd	Fe ₂ O ₃	sd	MgO	sd	CaO	sd	Na ₂ O	sd	K ₂ O	sd	P ₂ O ₅	sd
P1	70,68	1,41	17,34	0,52	0,47	0,03	3,38	0,17	0,67	0,05	<0,2	-	1,36	0,10	3,45	0,21	1,70	0,15	0,09	0,01
P2	67,93	1,36	19,68	0,59	0,45	0,03	3,23	0,16	0,55	0,04	<0,2	-	1,48	0,10	3,03	0,18	2,09	0,19	0,22	0,01
P3	74,00	1,48	17,75	0,53	0,48	0,03	3,10	0,16	0,51	0,04	<0,2	-	1,18	0,10	4,81	0,29	1,49	0,13	0,09	0,01
P4	71,22	1,42	18,52	0,56	0,54	0,04	2,01	0,10	0,56	0,04	<0,2	-	1,22	0,10	4,48	0,27	1,45	0,13	0,10	0,01
P5	72,60	1,45	16,49	0,49	0,53	0,04	0,21	0,01	0,75	0,06	<0,2	-	1,31	0,10	4,02	0,24	1,96	0,18	0,09	0,01
P6	71,26	1,43	16,00	0,48	0,43	0,03	1,78	0,09	0,63	0,05	<0,2	-	1,40	0,10	2,70	0,16	2,41	0,22	0,12	0,01
P7	69,76	1,40	17,85	0,54	0,63	0,04	0,52	0,03	0,54	0,04	<0,2	-	1,28	0,10	4,80	0,29	2,14	0,19	0,14	0,01
P8	70,16	1,40	13,59	0,41	0,10	0,01	2,60	0,13	0,35	0,03	<0,2	-	4,32	0,10	2,09	0,13	3,19	0,29	0,25	0,01
P9	70,41	1,41	17,35	0,52	0,60	0,04	3,50	0,18	0,59	0,05	<0,2	-	1,26	0,10	4,26	0,26	1,72	0,15	0,15	0,01
P10	69,04	1,38	18,43	0,55	0,63	0,04	0,75	0,04	0,57	0,05	<0,2	-	1,37	0,10	4,37	0,26	2,13	0,19	0,14	0,01
P11	70,17	1,40	18,54	0,56	0,52	0,04	2,17	0,11	0,54	0,04	<0,2	-	1,45	0,10	4,46	0,27	1,50	0,14	0,10	0,01
P12	69,20	1,38	18,56	0,56	0,55	0,04	3,37	0,17	0,48	0,04	<0,2	-	1,51	0,10	4,84	0,29	1,87	0,17	0,16	0,01
C	68,89	1,38	19,00	0,57	0,38	0,03	4,56	0,23	1,10	0,09	0,42	0,05	0,67	0,10	2,49	0,15	2,52	0,23	0,07	0,01
P	57,95	1,16	20,70	0,62	0,08	0,01	8,78	0,44	0,84	0,07	0,81	0,10	2,60	0,39	2,36	0,14	4,55	0,41	0,17	0,01
E	68,24	1,36	19,23	0,58	0,31	0,02	4,40	0,22	1,01	0,08	0,32	0,04	0,42	0,06	3,36	0,20	2,99	0,27	0,17	0,01
PG	67,25	1,47	15,85	0,49	0,31	0,03	7,28	0,41	0,42	0,04	0,84	0,10	1,41	0,10	4,00	0,33	1,20	0,16	0,03	0,02
NE	68,65	1,50	17,36	0,58	0,42	0,03	5,20	0,31	0,40	0,03	0,43	0,07	0,38	0,08	4,99	0,25	1,45	0,18	0,09	0,03
NT	67,75	1,38	18,04	0,67	0,41	0,03	5,15	0,28	0,42	0,04	0,56	0,08	0,35	0,08	4,91	0,33	1,49	0,11	0,05	0,02
PL	73,31	1,03	16,98	0,85	0,53	0,03	1,41	0,07	0,62	0,04	0,41	0,04	0,37	0,04	3,14	0,16	2,36	0,12	0,19	0,03
IS	68,44	1,21	18,81	0,88	0,52	0,04	2,88	0,14	0,48	0,04	0,76	0,08	0,96	0,13	4,47	0,30	1,47	0,11	0,06	0,03

Observando a Tabela 5. 6, verificamos que quanto à análise de rugosidade da superfície realizada nas amostras, os valores de rugosidade média (R_a) situam-se entre $0,14\mu\text{m}$ e $0,70\mu\text{m}$, enquanto a maior amplitude medida em um perfil de rugosidade (R_t), encontra-se na faixa de $6,0\mu\text{m}$ e $18,3\mu\text{m}$. Pelos dados mostrados, verifica-se uma boa correlação entre os valores de dureza Vickers ($5,8 < \text{HV} < 7,5$) e o volume extraído da peça por abrasão profunda (entre $116,0\text{ mm}^3$ a $147,0\text{ mm}^3$) e por abrasão superficial (PEI) com valores mais significativos para 12000 giros ($56,0\text{ mm}^3$ a $83,0\text{ mm}^3$). Já os valores de rugosidade nos fornecem, além de informações sobre a microestrutura da peça, pois mede também a rugosidade devida a presença de poros expostos à superfície, também nos indica sobre o quão difícil foi polir a amostra, o que, por sua vez, está associado à quantidade de fases presentes na mesma. Isto é, em teoria, quanto mais fase amorfa (fase menos dura), mais fácil de se polir o piso e por conseguinte, menos rugosa a superfície. Porém, as exceções apresentadas, podem ser explicadas pela interação de vários fatores, não só da quantidade de fase amorfa, mulita e quartzo mas também, pelo processo de polimento utilizado particularmente em cada indústria, que pode causar danos as peças, resultando numa rugosidade maior.

Pelo histograma apresentado na Figura 5. 19 para os valores de rugosidade R_t , podemos observar duas populações de pisos, indicando que as amostras que apresentam valores entre $12\mu\text{m}$ e $19\mu\text{m}$, foram polidas de um modo diverso dos pisos que apresentam valores de R_t entre $7\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$. Já se comparando os histogramas de dureza Vickers e abrasão profunda, representados pelas figuras 5.20 e 5.21, ratifica-se o comentário anterior sobre a correlação entre a dureza do material e a quantidade de material retirado no processo de abrasão.

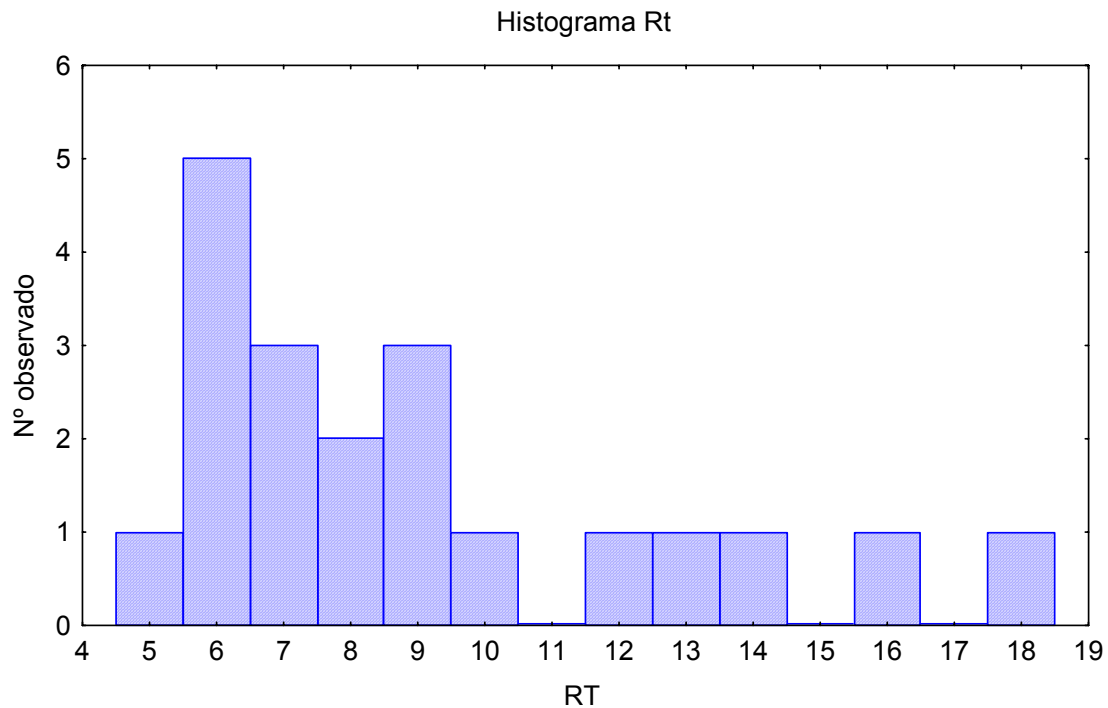


Figura 5. 19 - Histograma da distribuição dos valores de rugosidade total (R_t).

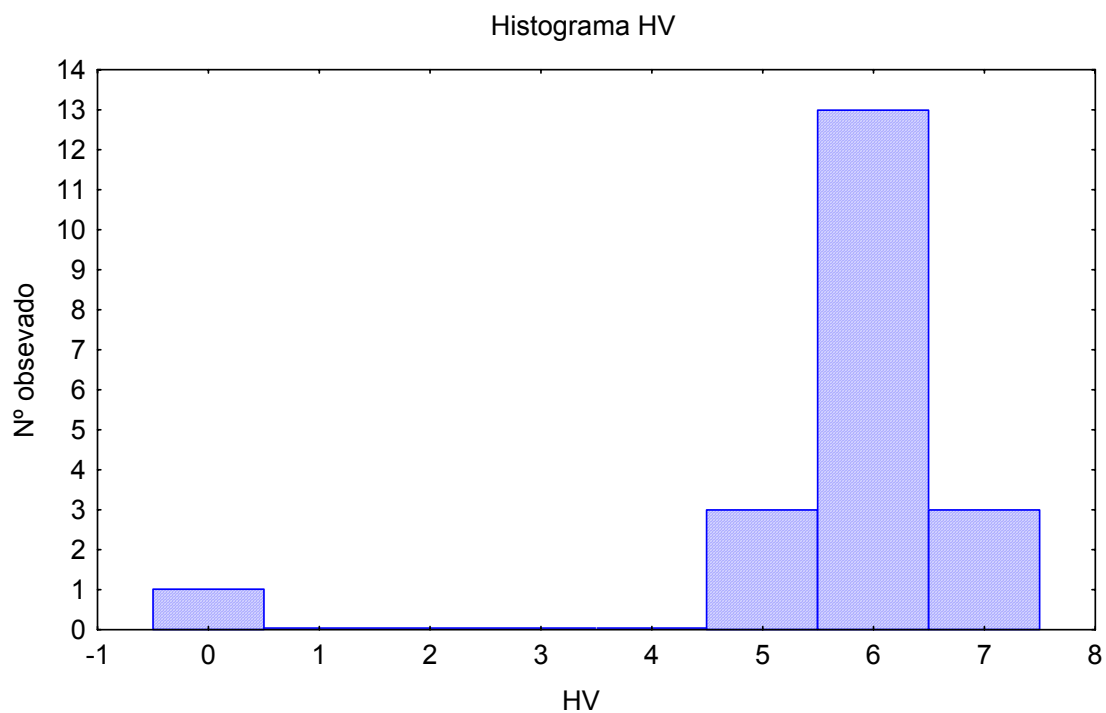


Figura 5. 20 - Histograma da distribuição dos valores de dureza Vickers (HV).

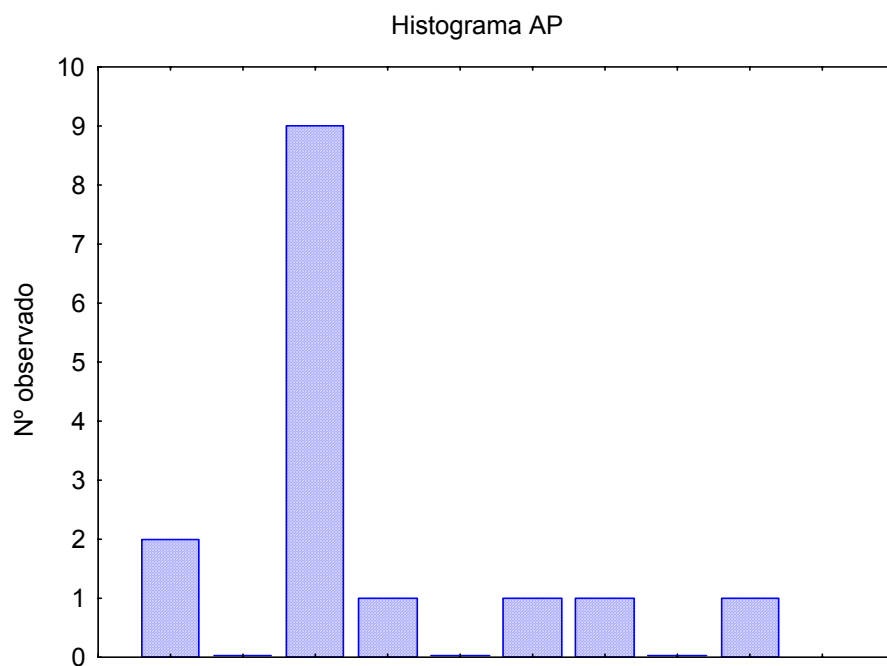


Figura 5. 21 - Histograma da distribuição dos valores de abrasão profunda (AP)

Os valores apresentados na Tabela 5. 7, indicam uma variação de porosidade total na faixa de 3% a 8%, com uma pequena fração de porosidade interconexa denominada vulgarmente de porosidade aberta com teores que variam entre 0,03% a 0,2% e uma

variação de porosidade fechada (entende-se a porosidade isolada) de 3% a 8%, que é calculada diminuindo-se da porosidade total a fração de porosidade aberta. Vale ressaltar, que estas análises físicas foram realizadas nas superfícies de pisos polidos, portanto a porosidade fechada descrita acima, é na verdade a porosidade exposta à superfície, já que durante a fase de polimento uma camada de até 1 mm de espessura é retirada da peça, como já descrito anteriormente.

Esses valores relativamente altos de porosidade exposta à superfície não coincidem com os baixos valores de absorção de água ($0,01\% < AA\% < 0,09\%$), que são os únicos valores previstos pela norma ISO 10545-3 para pisos de grés porcelanato ($AA\% < 0,5\%$), porque correspondem a uma medida feita em relação a toda a massa do piso.

A densidade aparente varia num intervalo de $2,36\text{g/cm}^3$ a $2,51\text{g/cm}^3$, números compatíveis com os valores de porosidade fechada. As exceções, mais uma vez apresentadas, para o caso das amostras P e NT, podem ser explicadas pela presença de quantidade de mulita relativamente alta e zircônia, que possuem singularmente altos valores de densidade e que podem contribuir para aumentar o valor final de densidade do produto.

Tabela 5. 6 - Dados de análises realizadas nas superfícies dos pisos industriais

	Rugosidade média		Maior amplitude do perfil rugosimétrico		Microdureza Vickers		Abrasão profunda Vol retirado (mm ³)	sd	Abrasão superficial PEI (depois n giros)			
	Ra (microns)	sd	Rt (microns)	sd	HV (GPa)	sd			150 (mm ³)	1500 (mm ³)	6000 (mm ³)	12000 (mm ³)
P1	0,33	0,08	12,73	2,00	7,1	0,8	116	2	5,00	9,75	33,36	56,39
P2	0,31	0,09	10,82	5,50	5,8	1,3	116	1	5,70	9,88	33,14	56,03
P3	0,22	0,06	7,26	2,92	7,5	0,4	109	2	3,61	7,80	32,57	64,32
P4	0,22	0,06	9,01	4,10	6,8	0,6	109	2	4,01	9,38	31,69	64,09
P5	0,29	0,06	9,23	4,62	6,1	0,6	123	2	3,07	9,24	37,77	59,08
P6	0,55	0,11	13,05	4,56	6,7	0,3	116	3	3,71	21,90	42,32	73,38
P7	0,43	0,18	14,90	6,88	6,6	0,3	116	2	3,19	9,24	34,96	64,20
P8	0,35	0,07	9,98	3,42	6,5	0,7	116	1	3,80	10,38	37,30	68,06
P9	0,25	0,07	7,45	1,96	7,0	0,5	116	2	3,06	9,17	36,90	60,87
P10	0,20	0,03	6,57	2,57	6,6	0,6	116	1	3,54	9,75	34,96	58,25
P11	0,14	0,05	8,29	2,55	5,9	0,2	147	2	5,17	16,33	52,96	83,42
P12	0,25	0,09	7,24	3,21	6,8	0,5	116	2	-	32,34	32,34	73,20
C	0,27	0,07	6,28	2,86	6,8	0,6	116	1	-	8,42	31,74	67,45
P	0,26	0,06	5,96	1,77	6,4	0,6	139	1	-	12,19	38,33	72,95
E	0,23	0,08	6,09	2,70	6,8	0,5	131	3	-	9,96	35,28	71,83
PG	0,70	0,15	16,13	3,14	6,0	0,5	147	2	-	-	-	-
NE	0,32	0,08	8,75	2,80	6,2	0,6	147	2	-	-	-	-
NT	0,29	0,05	6,19	1,00	5,9	0,4	147	2	-	-	-	-
PL	0,62	0,12	18,29	7,35	5,8	0,3	131	3	-	-	-	-
IS	0,27	0,04	6,36	1,85	6,0	0,5	-	-	-	-	-	-

Tabela 5. 7- Dados físicos dos pisos industriais

	Porosidade Aberta		Porosidade Fechada		Porosidade Total		Densidade Aparente		Peso Específico		Absorção de Água	
	(% vol)	sd	(%vol)	sd	(% vol)	sd	(g/cm ³)	sd	(g/cm ³)	sd	(% peso)	sd
P1	0,21	0,05	4,43	0,14	4,64	0,09	2,44	0,01	2,56	0,02	0,08	0,02
P2	0,15	0,06	5,84	0,18	5,99	0,12	2,42	0,01	2,57	0,02	0,06	0,02
P3	0,21	0,06	4,42	0,15	4,63	0,09	2,41	0,01	2,53	0,02	0,09	0,02
P4	0,11	0,03	3,65	0,10	3,76	0,08	2,42	0,01	2,51	0,02	0,05	0,01
P5	0,21	0,10	4,14	0,18	4,35	0,09	2,38	0,01	2,49	0,02	0,09	0,04
P6	0,15	0,10	5,65	0,21	5,80	0,12	2,37	0,01	2,52	0,02	0,06	0,04
P7	0,14	0,02	4,25	0,11	4,39	0,09	2,38	0,01	2,49	0,02	0,06	0,01
P8	0,14	0,12	6,63	0,25	6,77	0,14	2,37	0,02	2,54	0,02	0,06	0,05
P9	0,12	0,12	4,43	0,16	4,55	0,09	2,42	0,01	2,54	0,02	0,05	0,03
P10	0,12	0,04	3,13	0,10	3,26	0,07	2,4	0,01	2,48	0,02	0,05	0,02
P11	0,15	0,03	4,56	0,12	4,71	0,09	2,4	0,01	2,52	0,02	0,06	0,01
P12	0,08	0,04	3,45	0,11	3,53	0,07	2,44	0,01	2,53	0,02	0,03	0,02
C	0,03	0,02	3,73	0,17	3,77	0,17	2,47	0,01	2,47	0,01	0,01	0,01
P	0,08	0,03	5,96	0,18	6,03	0,17	2,51	0,01	2,51	0,02	0,03	0,01
E	0,12	0,06	4,77	0,20	4,88	0,12	2,46	0,01	2,47	0,01	0,05	0,02
PG	0,04	0,03	7,63	0,20	5,29	0,05	2,49	0,01	2,49	0,02	0,02	0,01
NE	0,09	0,03	4,17	0,20	3,39	0,03	2,48	0,01	2,48	0,01	0,04	0,01
NT	0,18	0,10	5,79	0,21	3,54	0,04	2,48	0,01	2,49	0,01	0,07	0,04
PL	0,13	0,01	6,70	0,70	6,13	0,06	2,36	0,01	2,35	0,01	0,04	0,01
IS	0,08	0,03	7,91	0,19	7,99	0,20	2,43	0,01	2,43	0,01	0,03	0,01

Tabela 5. 8 - Aspectos de microestrutura

	Diâmetro médio		Razão de aspecto		Esfericidade		Porosidade por		Quantidade de microporos		Quantidade de macroporos	
	dos poros		dos poros		dos poros		análise de imagem		(<1 micron)		(>1 micron)	
	Dm (microns)	sd		sd		sd	% volume	sd	MIP (% vol.)	sd	MAP (% vol.)	sd
P1	11,18	5,57	1,51	0,44	1,43	0,42	7,8	0,02	3,90	0,40	0,70	0,10
P2	12,63	7,48	1,39	0,36	1,34	0,30	9,69	0,02	5,10	0,60	0,90	0,10
P3	10,89	5,57	1,54	0,50	1,46	0,4	5,39	0,02	4,20	0,50	0,40	0,10
P4	11,49	6,56	1,48	0,44	1,43	0,44	4,03	0,02	3,00	n.d.	0,80	n.d.
P5	9,78	6,55	1,45	0,41	1,49	0,69	4,75	0,03	3,80	0,40	0,60	0,10
P6	10,31	7,47	1,47	0,44	1,48	0,35	4,51	0,03	0,30	0,10	5,50	0,60
P7	9,33	5,70	1,48	0,55	1,48	0,48	3,19	0,03	0,10	0,10	4,30	0,50
P8	10,34	5,02	1,39	0,38	1,40	0,36	7,189	0,02	5,10	0,60	1,70	0,20
P9	9,47	4,75	1,54	0,55	1,50	0,43	4,37	0,01	4,20	0,50	0,40	0,10
P10	10,40	5,56	1,53	0,45	1,52	0,39	2,78	0,02	0,70	0,10	2,60	0,30
P11	18,13	14,66	1,52	0,57	1,49	0,47	6,711	0,07	2,90	0,30	1,80	0,20
P12	10,78	5,94	1,49	0,48	1,47	0,44	6,95	0,02	0,10	0,10	3,40	0,40
C	5,26	3,92	1,66	0,71	1,35	0,51	1,05	0,01	3,52	0,18	0,25	0,03
P	3,62	2,85	1,64	0,67	1,39	0,57	14,42	0,03	5,73	0,29	0,30	0,03
E	4,49	2,78	1,58	0,69	1,32	0,45	7,22	0,02	4,60	0,23	0,28	0,03
PG	9,40	4,92	1,33	0,33	1,19	0,23	9,22	0,02	4,94	0,25	0,35	0,04
NE	7,54	3,89	1,43	0,39	1,34	0,40	5,33	0,01	3,28	0,16	0,10	0,01
NT	5,54	2,67	1,40	0,32	1,28	0,24	1,278	0,01	3,32	0,17	0,22	0,02
PL	16,68	10,27	1,43	0,44	1,29	0,60	11,79	0,10	5,66	0,28	0,47	0,05
IS	7,02	4,32	1,41	0,35	1,28	0,26	4,56	0,01	7,56	0,38	0,43	0,04

5.4 MICROESTRUTURA

Da Tabela 5. 8, extraída das análises de imagens das micrografias obtidas por MEV, verifica-se uma boa correlação entre a porosidade total medida a partir dos valores de densidade e a porosidade total calculada utilizando o programa de análise de imagens (Image Pro Plus versão 4.0). Dos valores de razão de aspecto dos poros, concluímos que em grande parte das amostras encontra-se na faixa entre 1,35 e 1,55.

Para fins de comparação é interessante lembrar aqui que uma esfera tem razão de aspecto igual a 1. Nessa mesma população de amostras, tomando a esfericidade como parâmetro a ser analisado, observa-se que os valores situam-se entre 1,25 e 1,55. Assim como no parâmetro razão de aspecto, valores de esfericidade igual a 1 unidade, correspondem à forma esférica.

Observa-se um notável desvio padrão dos dados analisados. Não existe uma forma única, mas sim morfologias bem diversificadas que vão desde a forma arredondada (a maior parte) à forma alongada, como podemos observar nas imagens de MEV.

As figuras seguintes (Figura 5.22 a Figura 5.44) apresentam a microestrutura da superfície polida observadas ao microscópio eletrônico de varredura. Destas micrografias, podemos perceber que as amostras são constituídas de poros quase esféricos que se dividem praticamente em duas populações de tamanho: a primeira com poros apresentando diâmetros menores que $20\mu\text{m}$ e a segunda com diâmetros maiores que $50\mu\text{m}$. Na realidade, a porosidade do grés porcelanato compreende poros bem pequenos (de dimensões submicrométricas, reveladas pela análise de porosimetria a mercúrio) e poros maiores da ordem de $1\mu\text{m}$. Foi arbitrado o tamanho de $1\mu\text{m}$ como sendo o limite entre macroporos ($> 1\mu\text{m}$) e microporos ($< 1\mu\text{m}$). Da análise porosimétrica, observa-se uma distribuição bimodal, como exemplifica a Figura 5. 45, com uma população de poros em grande parte com diâmetro menor que $1\mu\text{m}$ e uma outra população relativamente grande. A dimensão média de macroporos, detectada pela análise de imagens, está compreendida entre $3\mu\text{m}$ e $18\mu\text{m}$ (Tabela 5. 8), se bem, com um grande desvio padrão da medida, devido ao amplo intervalo de dimensão (entre $1\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$).

A morfologia da superfície interna dos poros é caracterizada em grande parte por:

- 1) Poros esféricos, muitos dos quais, provavelmente resultantes do aprisionamento de gases no último estágio da sinterização;

- 2) poros grandes com morfologia irregulares, provavelmente surgidos devido a uma má prensagem;
- 3) poros com superfícies internas irregulares (não lisos), dependentes muito possivelmente da razão entre fase vítrea e fase cristalina;
- 4) poros alongados distantes da forma esférica.

Outros elementos microestruturais presentes são:

- 1) Descontinuidades em torno das grandes partículas, resultantes de tensões residuais entre as fases presentes (particularmente o quartzo);
- 2) defeitos surgidos durante a etapa de polimento, como trincas, arranhões e depressões;
- 3) defeitos provenientes da abrasão dos contornos de poros, particularmente os poros aumentados durante o período de “coarsening” que acontece nos estágios finais da sinterização.

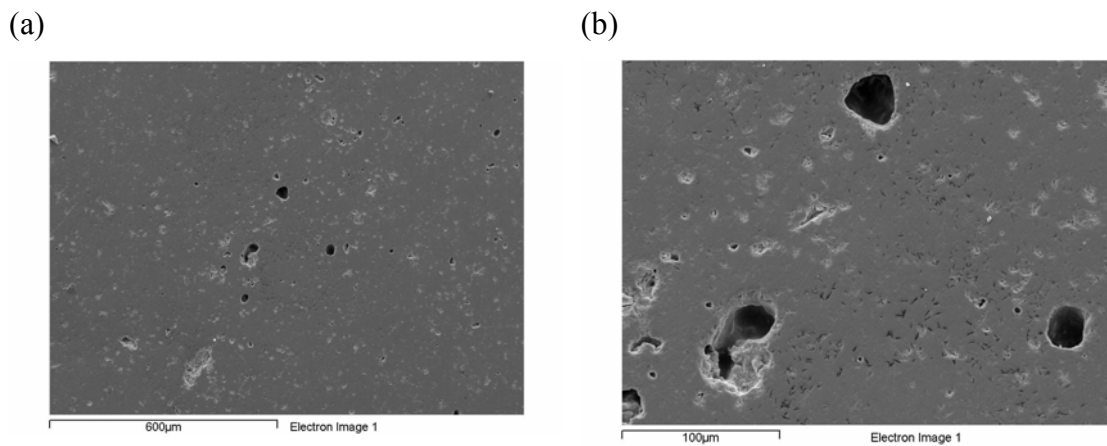


Figura 5. 22 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P1.

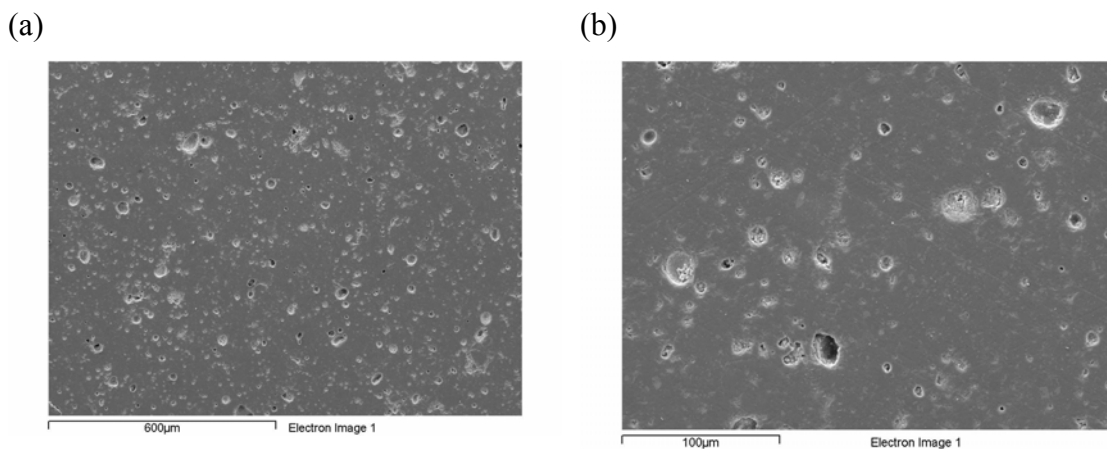


Figura 5. 23 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P2.

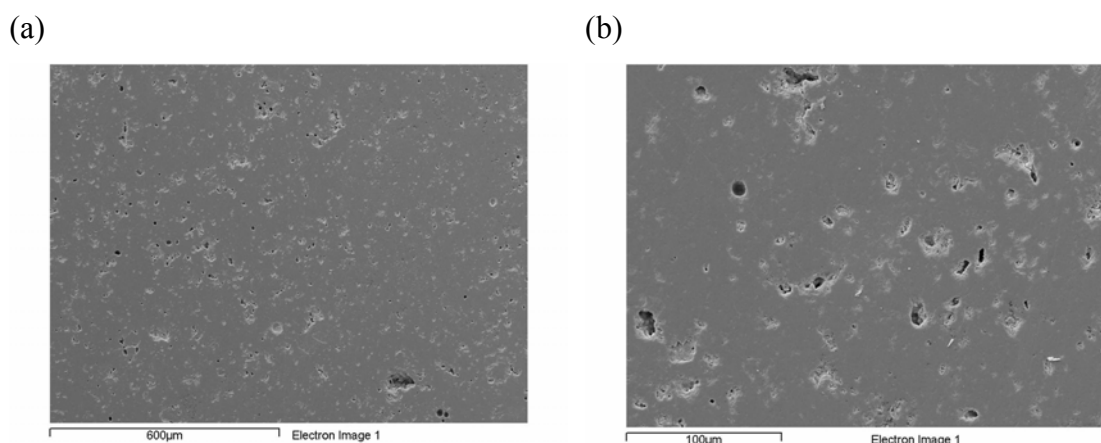


Figura 5. 24 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P3.

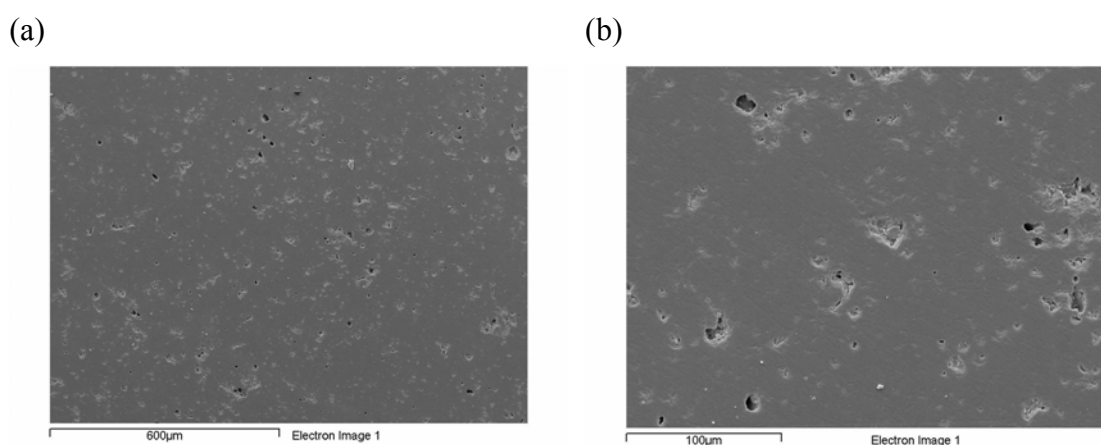


Figura 5. 25 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P4.

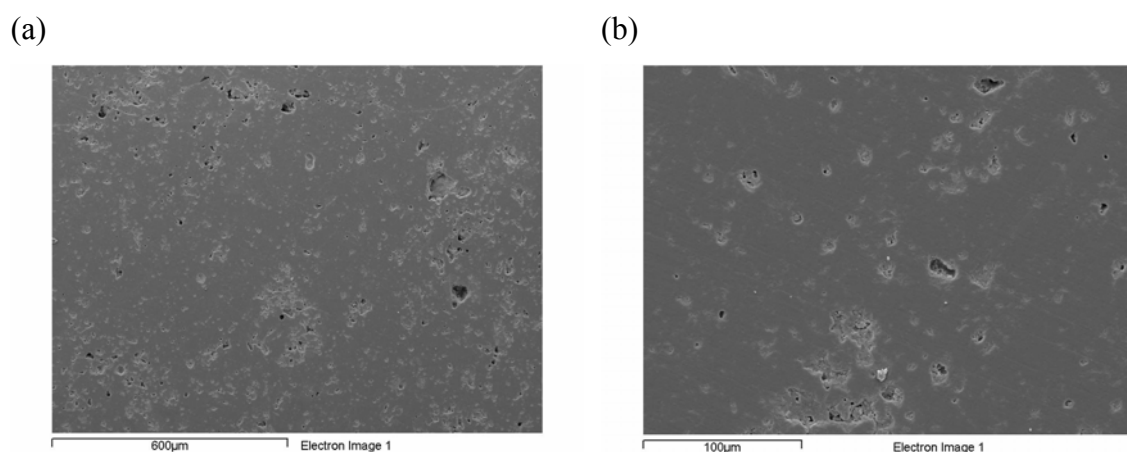
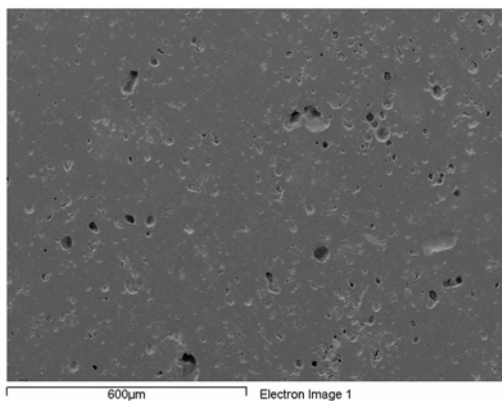


Figura 5. 26 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P5.

(a)



(b)

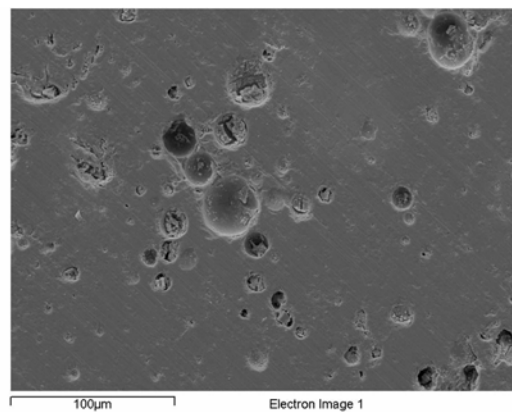
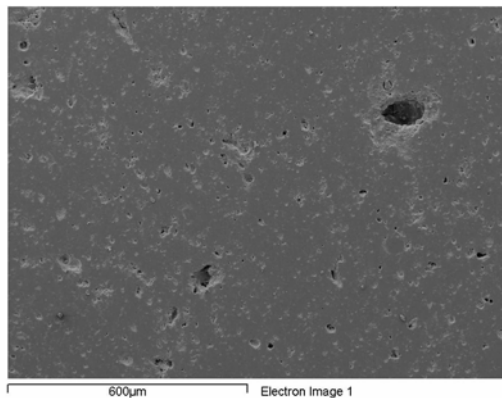


Figura 5. 27 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P6.

(a)



(b)

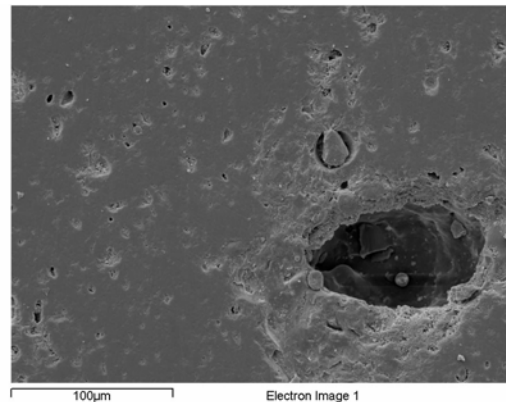
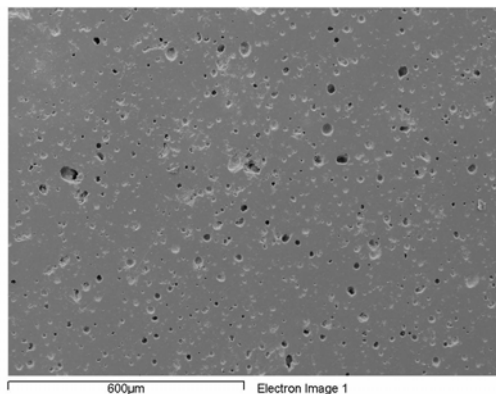


Figura 5. 28 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P7.

(a)



(b)

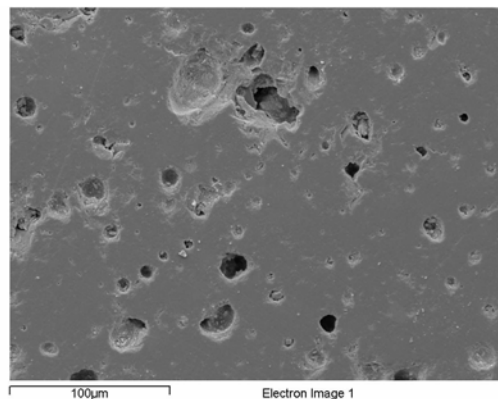


Figura 5. 29 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P8.

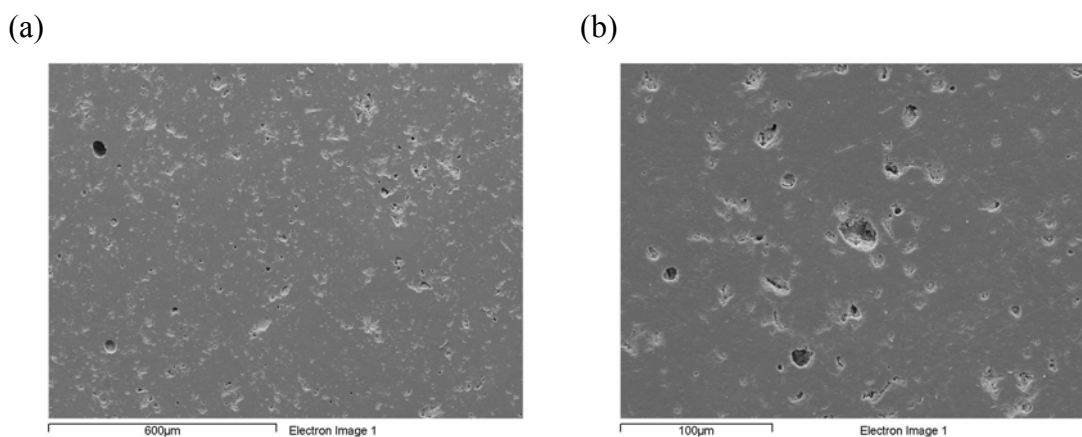


Figura 5. 30 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P9.

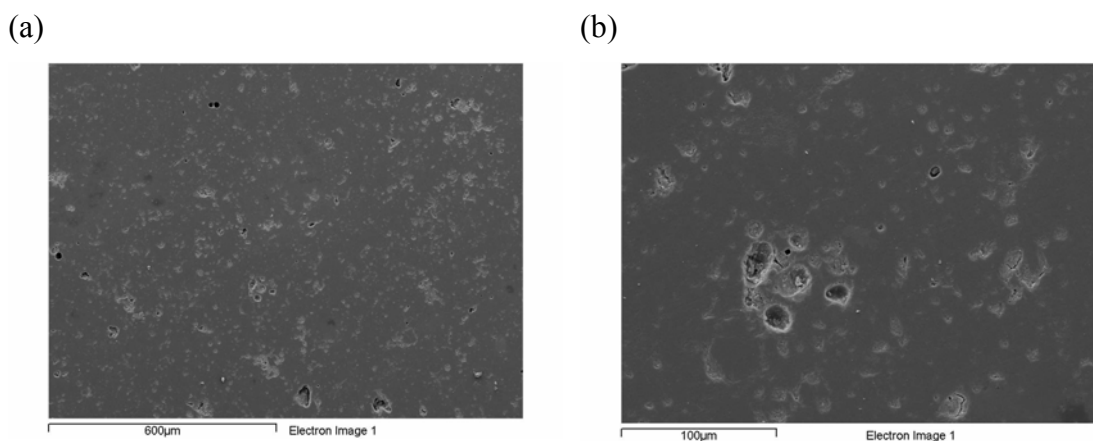


Figura 5. 31 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P10.

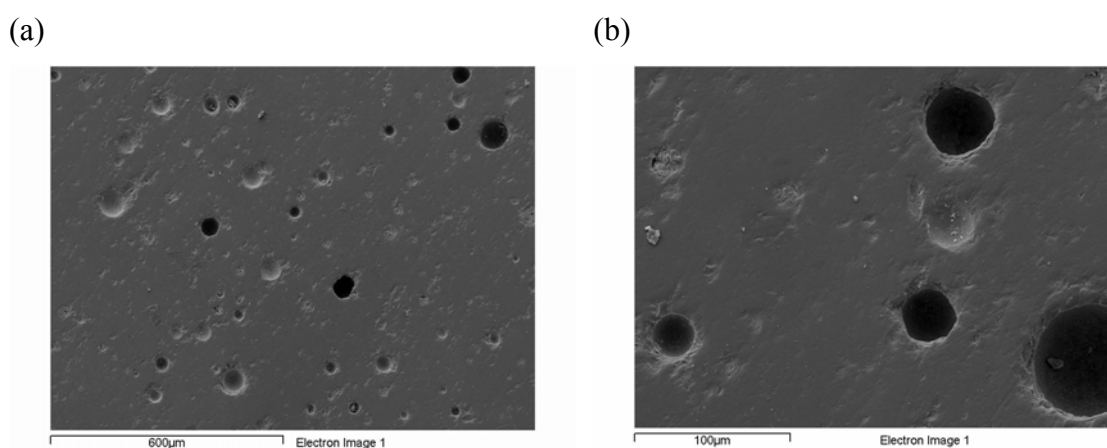
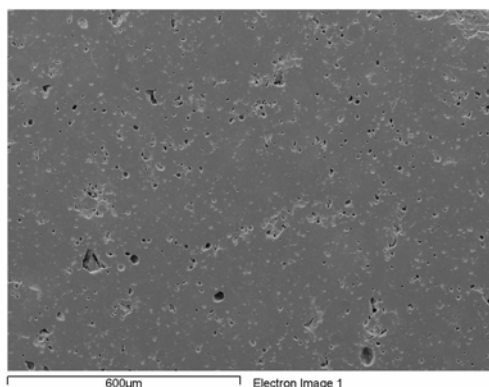


Figura 5. 32 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P11.

(a)



(b)

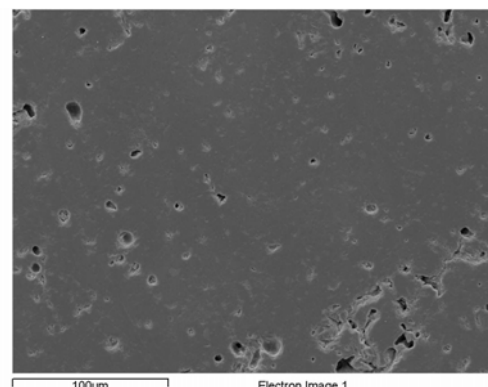


Figura 5. 33 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de: (a) 100x e (b) 400X de P12.

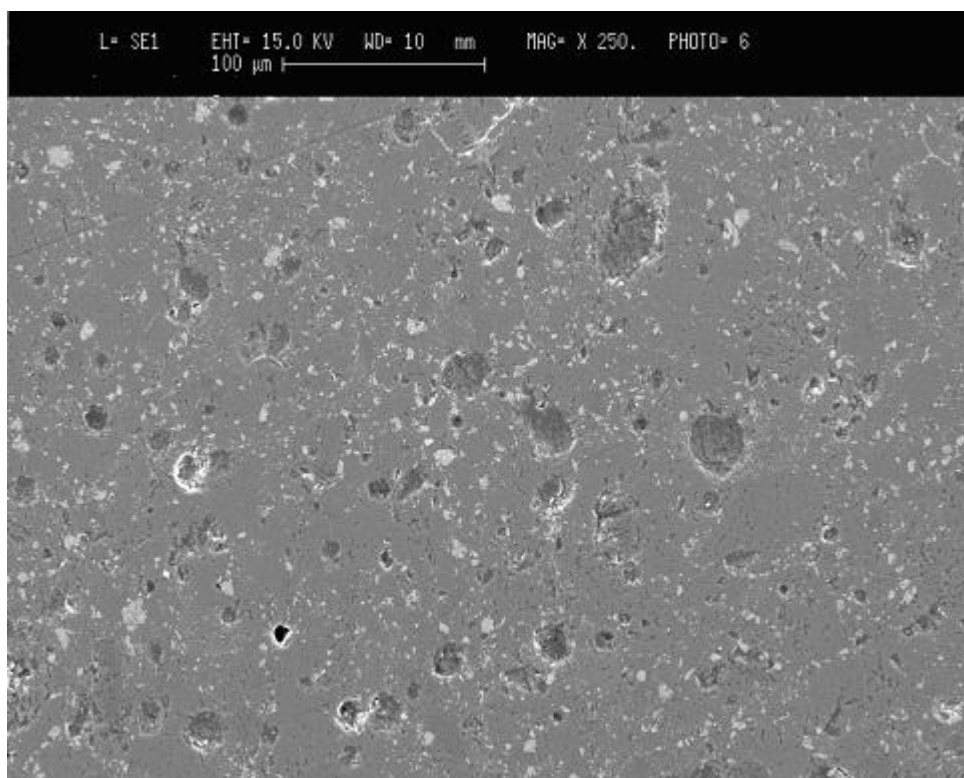


Figura 5. 34 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 250x da amostra C.

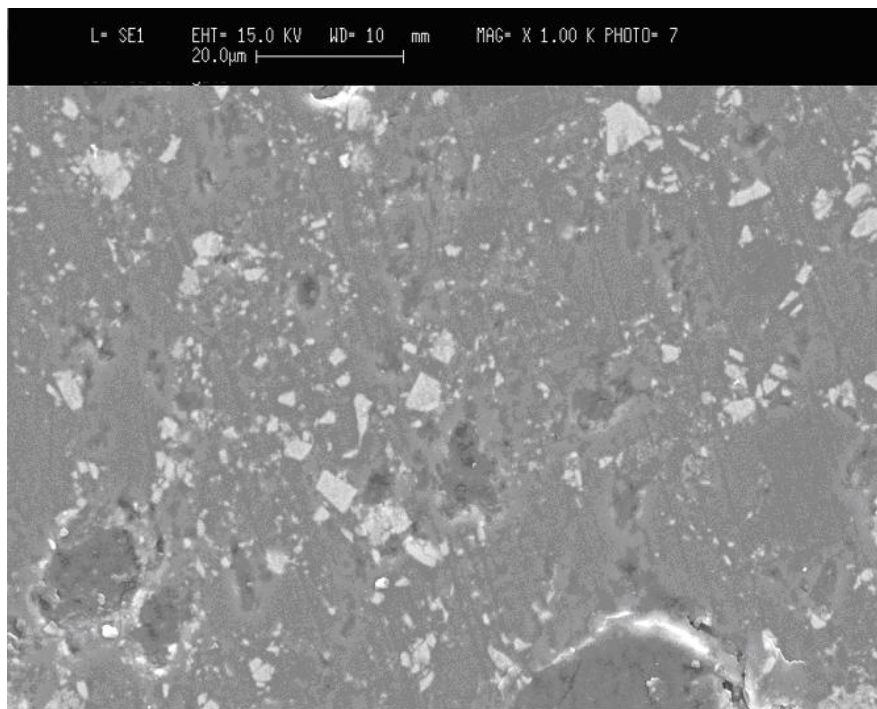


Figura 5. 35 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 1000x da amostra C.

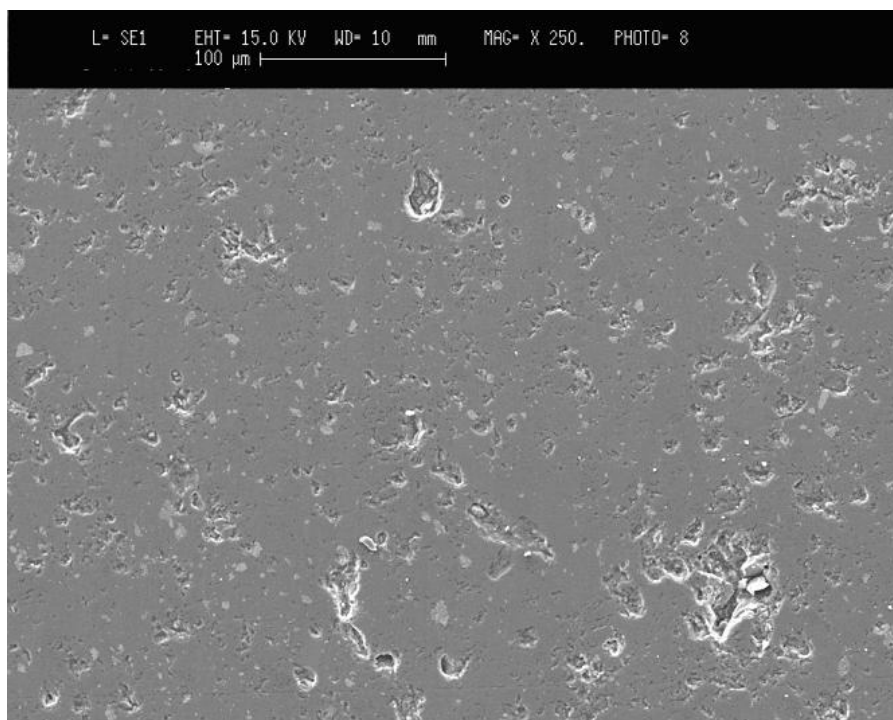


Figura 5. 36 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 250x da amostra P.

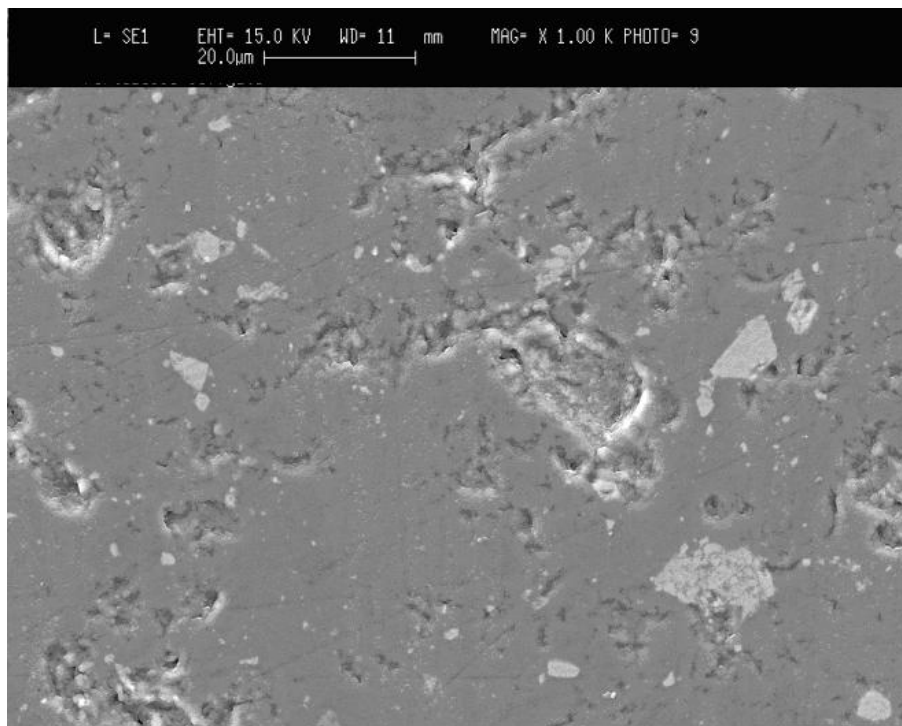


Figura 5. 37 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 1000x da amostra P

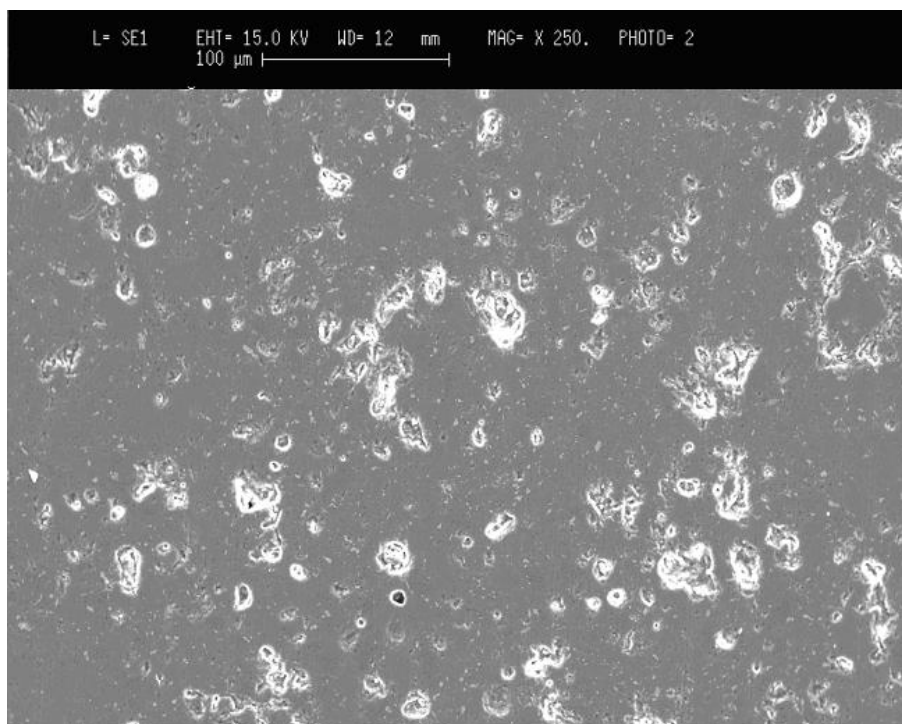


Figura 5. 38 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 250x da amostra E.

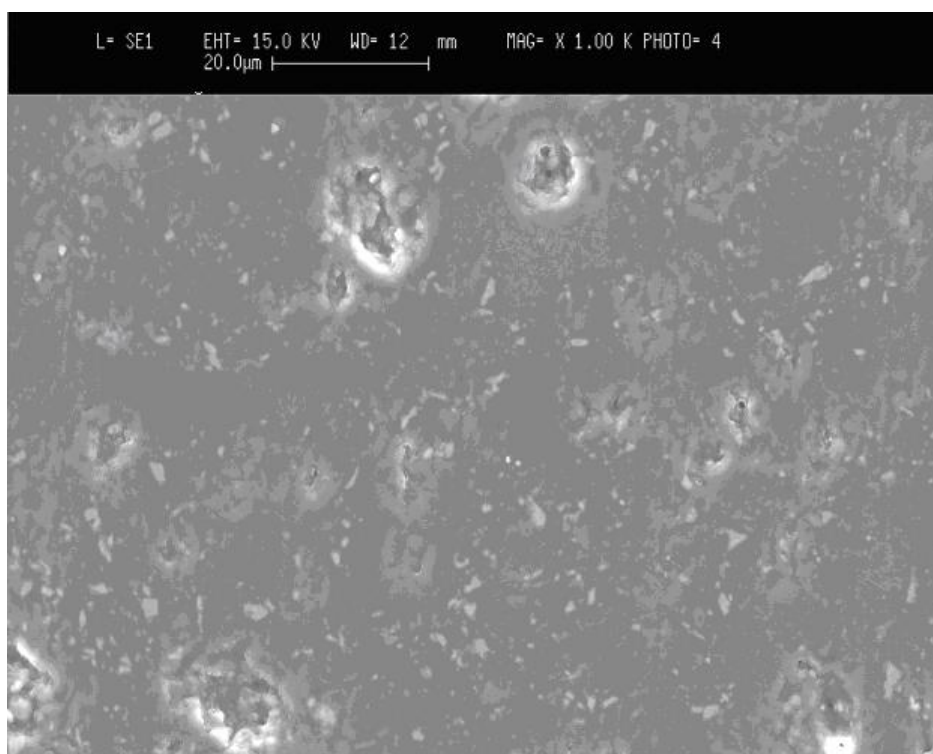


Figura 5. 39 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com aumento de 1000x da amostra E.

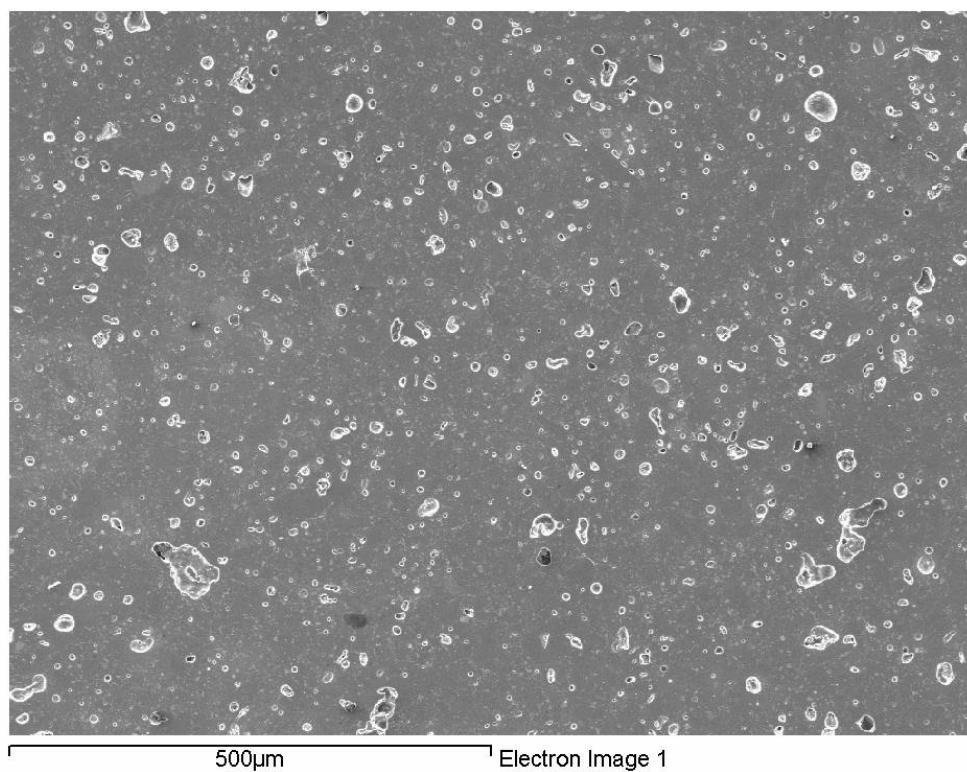


Figura 5. 40 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra PG.

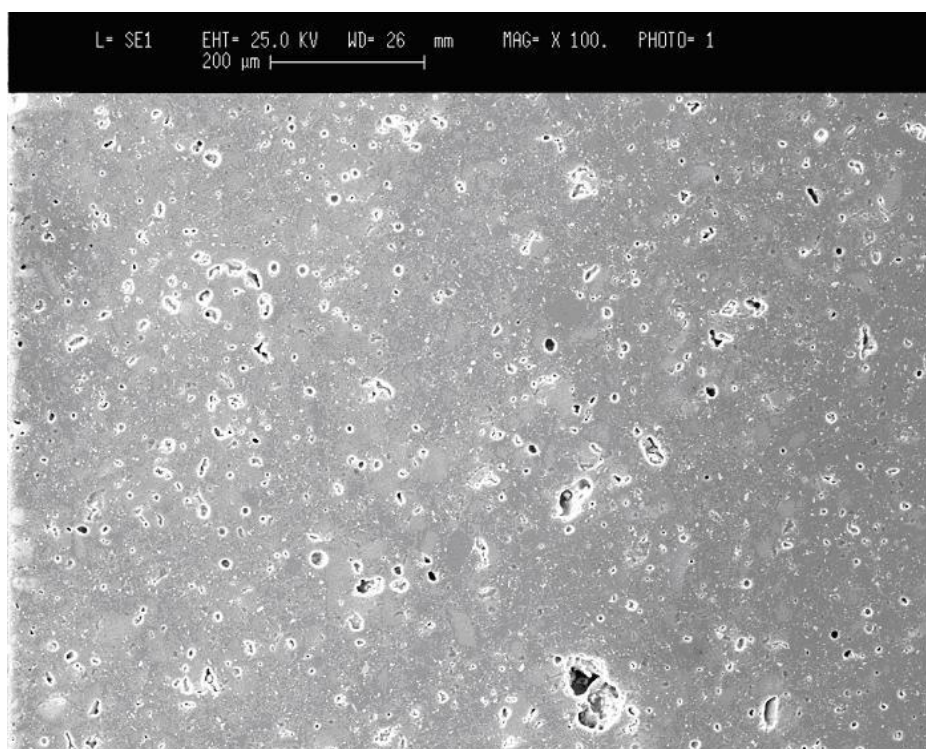


Figura 5. 41 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra NE.

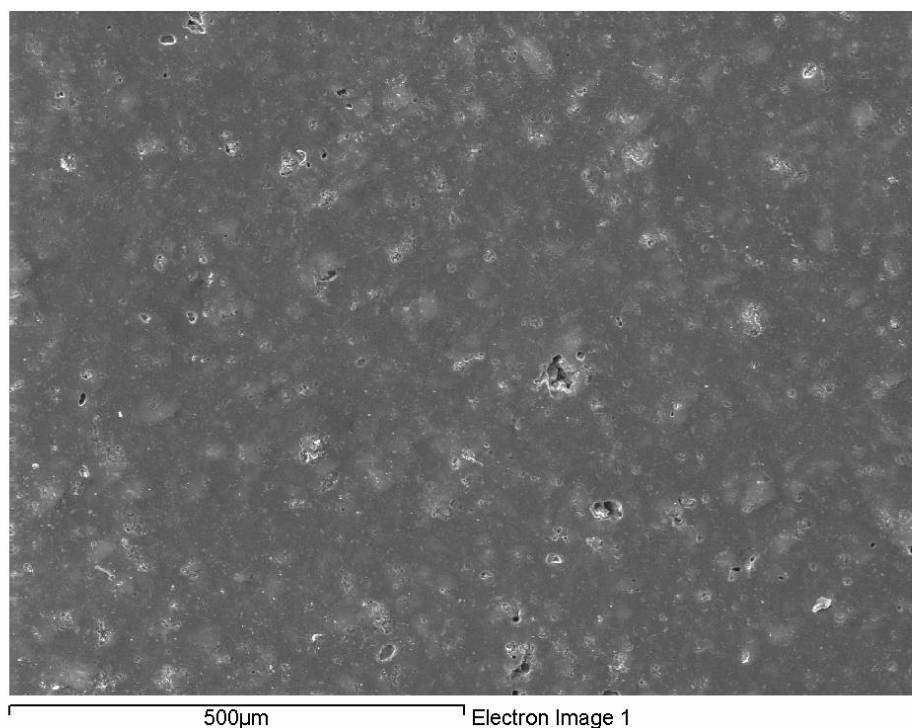


Figura 5. 42 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra NT.

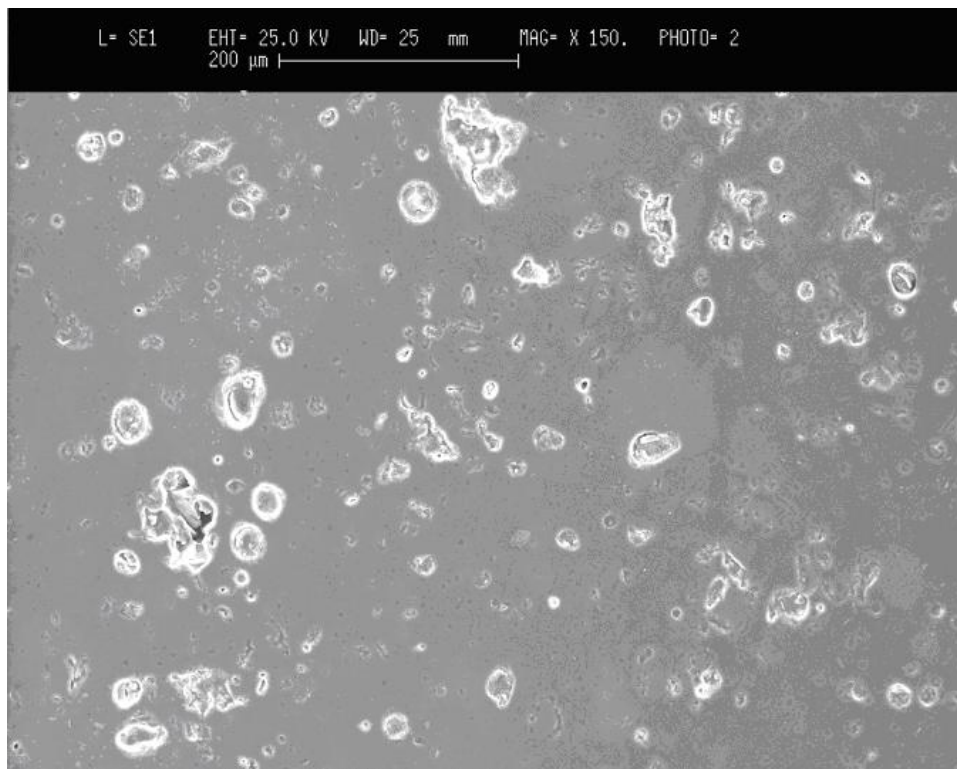


Figura 5. 43 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra PL.

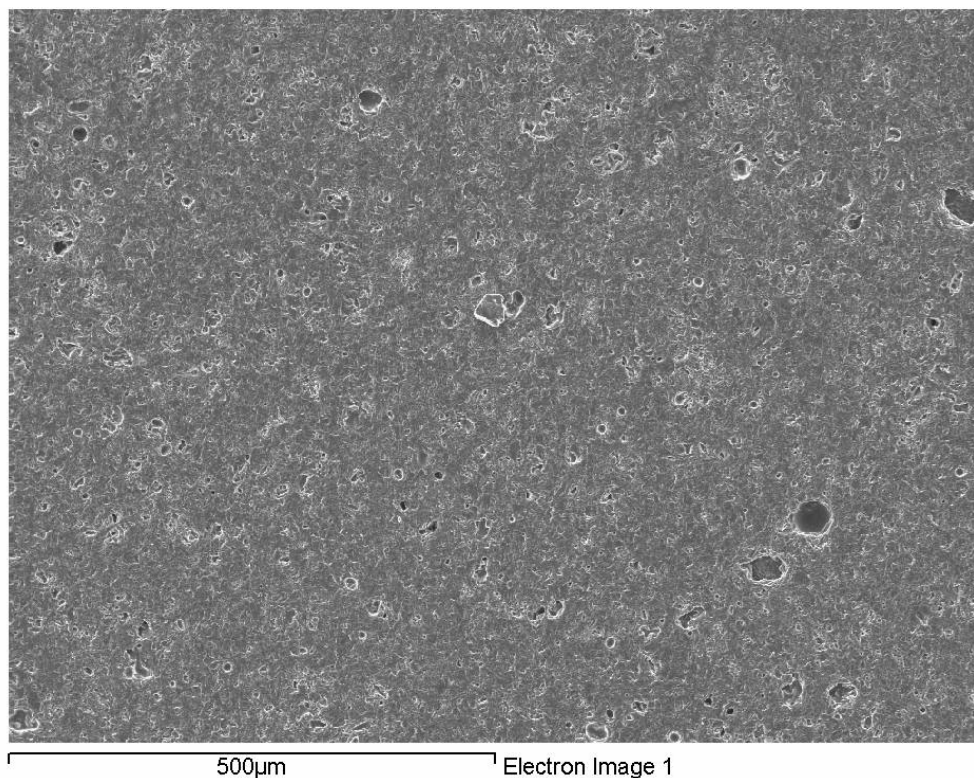


Figura 5. 44 - Imagem da superfície polida adquirida por MEV com o aumento de 100x da amostra IS.

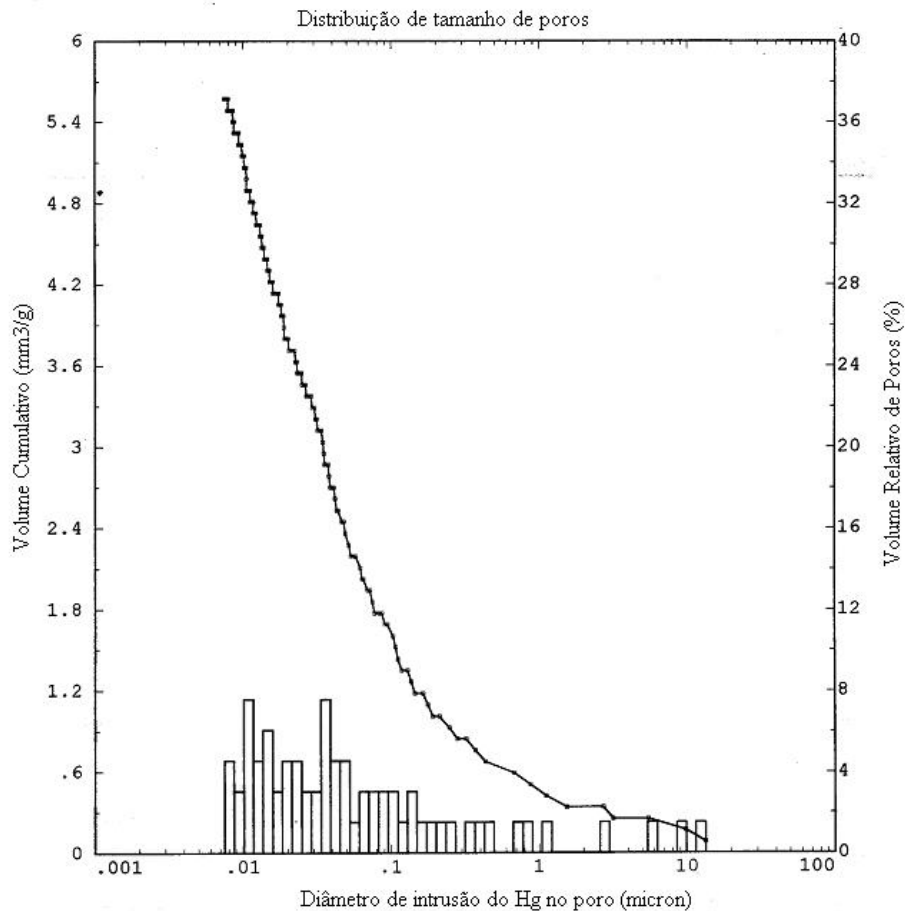


Figura 5. 45 - Distribuição do tamanho de poros

Analisando separadamente cada micrografia apresentada, podemos agrupar os pisos em 3 classes:

- 1) Classe de amostras contendo P2, P6, P8, P12 e PG apresenta uma microestrutura muito porosa;
- 2) Classe de amostras contendo P4, P5, P10, CE, NT e PO são bem compactos;
- 3) As amostras P1, P7, E e PL apresentam-se também bastante compactas não obstante a presença de poucos poros grandes
- 4) E ainda podemos destacar um último grupo composto das amostras P3, P9 e NE que se situam na interface entre os pisos compactados e os porosos.

Ainda verificamos que P11 e IS são microestruturas típicas de pisos esmaltados que apresentam poros esféricos. A Figura 5. 46 ilustra uma escala de compactidade e presença de macroporos, onde podemos visualizar melhor os grupos descritos.

Correlacionando os dados obtidos de intensidade à manchas, expressos pelos valores ΔE^* , e a microestrutura apresentada pelas amostras, em via geral, verifica-se que quanto

mais compacto o corpo menos o mesmo se mancha. Todavia as exceções apresentadas, correspondem ao tipo de poro que a amostra apresenta, ou seja, poros mais fáceis de absorver sujeiras, porém mais fáceis de se limpar ou pequenos poros isolados que uma vez penetrados pela sujeira, devido a sua natureza irregular, permanecem "sujos" mesmo após todos os passos de limpeza.

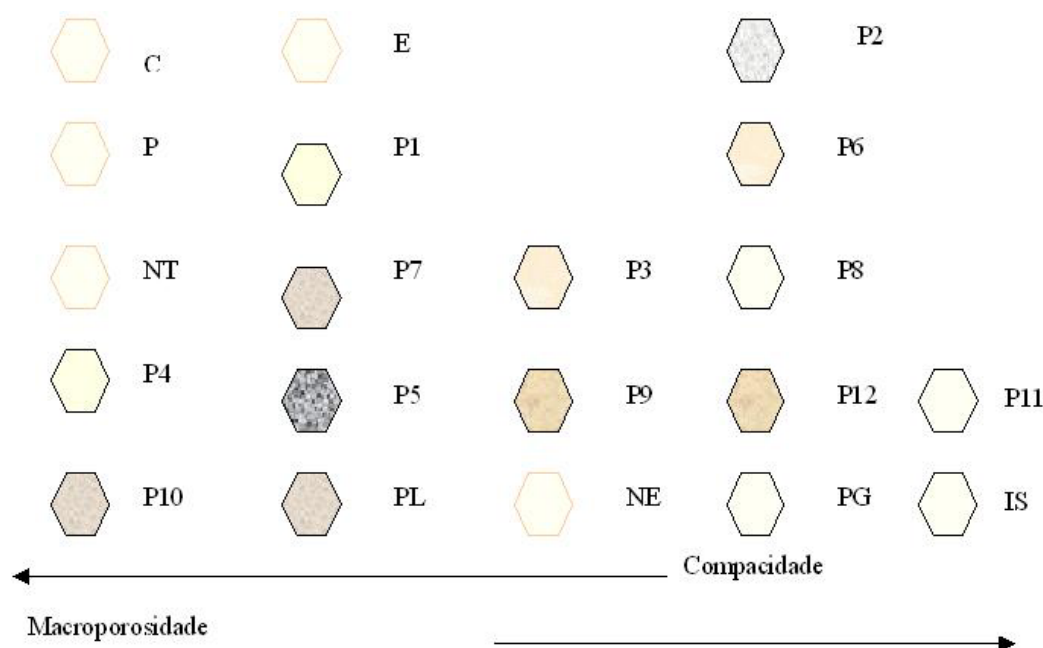


Figura 5. 46- Escala de características microestruturais

5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DE TODAS AS VARIÁVEIS

Para definir quais os parâmetros importantes que influenciam no processo de manchamento, foi feita uma análise estatística, segundo a metodologia representada pela Figura 5. 47. Os passos descritos a seguir elucidam a metodologia utilizada.

1) Foi estabelecida uma matriz de correlação binária entre todos os dados obtidos das análises feitas nas amostras de grés porcelanato. Como todas as variáveis envolvidas no processo são consideradas como variáveis respostas de determinados sistemas isolados como: propriedades mecânicas, aspectos tribológicos, propriedades físicas e aspectos microestruturais, e portanto, não apresentam diretamente uma interdependência, foi arbitrado um coeficiente de correlação acima de 0,4 como factível de estabelecer correlação entre essas variáveis.

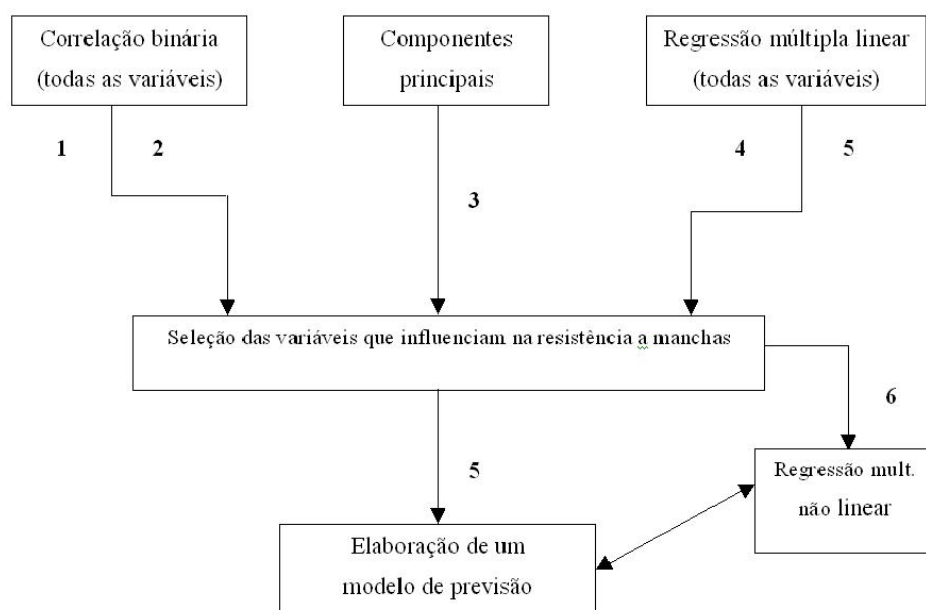


Figura 5. 47 - Diagrama metodológico dos procedimentos adotados na análise estatística.

2) Em um segundo momento, foi estabelecido uma matriz de correlação binária a partir da escolha de variáveis que mais influenciavam o processo por cada grupo de propriedade. Exemplo: com relação a aspectos tribológicos, a variável selecionada foi R_a que corresponde a uma média da rugosidade medida em cada amostra.

3) O terceiro passo feito foi uma análise de componentes principais que nos informa como as variáveis se correlacionam e como são significativas ao sistema.

4) Utilizou-se a análise estatística de regressão múltipla linear para o grupo contendo todas as variáveis, estabelecendo o manchamento como a variável dependente e todas as outras variáveis como independentes, estabelecendo um intervalo de confiança de até 80%, verificaram-se quais as variáveis que eram mais significativamente correlatas de modo linear ao manchamento.

5) O quinto passo ainda envolvendo a análise estatística por regressão múltipla, foi realizado tendo primeiramente como base os resultados obtidos pela matriz de correlação binária. Isto é, já partindo da escolha de variáveis por grupo e estabelecendo a matriz entre as mesmas, todas as variáveis com coeficiente de correlação binária acima de 0,4 foram consideradas como correlacionadas. Deste ponto, a regressão foi obtida tendo sempre o manchamento como variável dependente e as variáveis correlacionadas ao manchamento, com coeficiente acima de 0,4, obtidos pela matriz de correlação binária, como independentes. Estabeleceu-se o mesmo critério utilizado previamente de 80% de intervalo de confiança.

6) Procurou-se estabelecer um modelo matemático, após toda essa análise, porque se verificou que algumas variáveis não eram bem correlacionadas de modo linear, apesar de apresentarem alguma dependência. Baseando-se em um polinômio de segundo grau e ajustando esse polinômio de modo que as variáveis possivelmente correlatas não linearmente, não apresentassem o termo linear, obtivemos um modelo com uma variância em torno de 80%, que, para um sistema complexo como este, pode ser considerado um valor razoável. A seguir discutiremos passo a passo a metodologia apresentada.

A Tabela 5. 9 apresenta todas as variáveis utilizadas para análise estatística deste sistema. Observando a matriz de correlação (Figura 5. 48), constatamos algumas variáveis bem correlacionadas com coeficiente de correlação acima de 0,7. Como essa é uma estatística preliminar, foram introduzidos todos os tipos de dados, inclusive os dados de análise química que apresentam algumas correlações como é o caso da %SiO₂ com o teor de Zr ou %TiO₂ com a %Na₂O. Porém, como esses elementos na verdade são constituintes das fases presentes, para analisar este sistema de uma forma mais global, iremos nos ater somente nas relações entre os parâmetros mineralógicos com os parâmetros físicos, tribológicos e morfológicos das amostras. Desse modo, temos que a esfericidade está correlacionada negativamente com o teor de mulita, ou seja, quanto mais mulita menos fase vítrea e é na fase vítrea que surgem os poros esféricos resultante do aprisionamento de gases durante os últimos estágios da sinterização; talvez aí, uma possível explicação para a correlação.

Outros parâmetros que também apresentam boa correlação são: a densidade aparente com a % zircônia, provavelmente porque o silicato de zircônio possua isoladamente uma elevada massa específica ; como nosso sistema é composto de várias fases entre as quais o silicato de zircônio, pode ser que cada fase contribua para aumentar o valor de densidade aparente da amostra e não somente a quantidade de poros. Já entre a rugosidade média com rugosidade total, podemos pensar que quanto mais rugosa uma amostra, maior a probabilidade de haver uma medida grande de rugosidade total (R_t) devido a uma grande depressão. A absorção de água possui uma correlação clara com a porosidade aberta, pois são nos poros abertos que se deposita a água presente no ambiente e assim, quanto mais poros abertos maior será o valor de absorção de água. Outra relação também clara verifica-se entre a porosidade fechada e total, pois a porosidade total é fruto da soma entre a porosidade aberta e fechada. A porcentagem de macroporos e microporos estão negativamente correlacionadas como é

de se esperar, pois se aumenta a quantidade de um tipo diminui a do outro tipo para um mesmo volume. A correlação negativa entre densidade aparente e razão de aspecto pode ser explicada pelo fato que poros alongados (com maior razão de aspecto), ocupam menos volume e influenciam no valor da densidade aparente.

Observamos outras variáveis menos correlacionadas entre si com fatores entre 0,4 e 0,7. Quanto ao nosso objeto principal de estudo: o manchamento; verificamos uma dependência das características morfológicas da microestrutura (no que diz respeito à quantidade e forma dos poros) e ainda observamos, do ponto de vista de composição, uma dependência com a quantidade de mulita.

Os gráficos dos fatores dos componentes principais, em sua maioria, parecem confirmar a importância da quantidade e forma dos poros para o sistema em questão (Fig. 5.46). As Tabelas 5.10 e 5.11 demonstram o peso de cada fator na análise do sistema e quanto cada variável é significativa para cada fator, respectivamente. Ou seja, maior o valor, maior a importância da variável em questão. Quanto ao aspecto de composição, as fases principais presentes (mulita, vítrea, quartzo e zircão) parecem ser significativas na questão do manchamento.

A Tabela 5. 12 apresenta o resultado da análise fatorial, tendo o manchamento como variável dependente e todos os outros parâmetros como independentes. Para esse sistema, a variância total apresentada é de 99% representado pelo valor de R^2 e com um coeficiente de confiabilidade expresso pelo “p level” menor que 0,00022. O resultado da análise fatorial preliminar com todas as variáveis do sistema vem ratificar a extração dos componentes principais, demonstrando que o manchamento realmente está relacionado com aspectos morfológicos de microestrutura como esfericidade, algumas características físicas como densidade aparente e absorção de água e características de composição como quantidade de mulita e de fase vítrea.

Tabela 5. 9 - Variáveis para análise estatística

	EAQ	%MU	%QZ	%CR	%PL	%KF	%ZR	%CO	%FV	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%TiO ₂	%ZrO ₂	%Fe ₂ O ₃	%MgO	%CaO	%Na ₂ O	%K ₂ O	%P ₂ O ₅	RA	RT	HV	AP	PEI	PA	PF	PT	DA	PE	AA	DM	AR	ESF	PIA	MIP	MAP
P1	1.7	9.7	23	0.5	0.7	0.4	5.2	0	60.2	70.68	17.34	0.47	3.38	0.67	0.1	1.36	3.45	1.7	0.09	0	13	7	116	56	0	4	4.6	2.4	3	0	11	1.5	1	7.8	3.9	0.7
P2	2.5	12	19	0.2	0.1	0	5	4.7	58.6	67.93	19.68	0.45	3.23	0.55	0.1	1.48	3.03	2.09	0.22	0	11	1	116	56	0	6	6	2.4	3	0	13	1.4	1	9.7	5.1	0.9
P3	3.3	8.8	22	0.9	1.7	0.7	4.6	0	61.7	74	17.75	0.48	3.1	0.51	0.1	1.18	4.81	1.49	0.09	0	7	8	109	64	0	4	4.6	2.4	3	0	11	1.5	1	5.4	4.2	0.4
P4	2.2	8.4	24	0.4	1.9	0.3	2.8	0	62.2	71.22	18.52	0.54	2.01	0.56	0.1	1.22	4.48	1.45	0.1	0	9	7	109	64	0	4	3.8	2.4	3	0	12	1.5	1	4	3	0.8
P5	4.2	7.7	24	0.7	3.6	0.4	0.5	0	63.1	72.6	16.49	0.53	0.21	0.75	0.1	1.31	4.02	1.96	0.09	0	9	6	123	59	0	4	4.4	2.4	2	0	10	1.5	1	4.8	3.8	0.6
P6	7.7	8.9	34	0.5	1	0.4	2.9	1	51.6	71.26	16	0.43	1.78	0.63	0.1	1.4	2.7	2.41	0.12	1	13	7	116	73	0	6	5.8	2.4	3	0	10	1.5	1	4.5	0.3	5.5
P7	2.1	6.7	20	1.1	2.9	0.6	1.1	0	67.6	69.76	17.85	0.63	0.52	0.54	0.1	1.28	4.8	2.14	0.14	0	15	7	116	64	0	4	4.4	2.4	2	0	9	1.5	1	3.2	0.1	4.3
P8	4.7	5.2	19	2.9	3.6	0.6	2	0	67	70.16	13.59	0.1	2.6	0.35	0.1	4.32	2.09	3.19	0.25	0	10	7	116	68	0	7	6.8	2.4	3	0	10	1.4	1	7.2	5.1	1.7
P9	4.6	7.8	26	1.4	3.7	0.3	5.4	5.2	49.8	70.41	17.35	0.6	3.5	0.59	0.1	1.26	4.26	1.72	0.15	0	7	7	116	61	0	4	4.6	2.4	3	0	10	1.5	2	4.4	4.2	0.4
P10	3.4	8.3	20	2	4.5	0.2	1.6	0	63.9	69.04	18.43	0.63	0.75	0.57	0.1	1.37	4.37	2.13	0.14	0	7	7	116	58	0	3	3.3	2.4	2	0	10	1.5	2	2.8	0.7	2.6
P11	2.7	7.7	23	1	3.3	0.6	3.8	2.2	58.1	70.17	18.4	0.52	2.17	0.54	0.1	1.45	4.46	1.5	0.1	0	8	6	147	83	0	5	4.7	2.4	3	0	18	1.5	1	6.7	2.9	1.8
P12	5.6	7.7	17	0.9	6.4	0.6	5.2	3.8	58.6	69.2	18.56	0.55	3.37	0.48	0.1	1.51	4.84	1.87	0.16	0	7	7	116	3.2	0	3	3.5	2.4	3	0	11	1.5	1	7	0.1	3.4
C	0.47	14	24	0.4	0.7	0.4	6.8	0.7	52	68.89	19	0.38	4.56	1.1	0.42	0.67	2.49	2.25	0.07	0	6	7	116	68	0	4	3.8	2.5	2	0	5	1.7	1	1.1	3.5	0.3
P	0.66	11	8.8	1	3.7	0.3	14	3.7	58	57.95	20.7	0.08	8.78	0.84	0.81	2.6	2.36	4.55	0.17	0	6	6	139	73	0	6	6	2.5	3	0	4	1.6	1	14	5.7	0.3
E	1.66	13	21	0	0.4	0	6.6	0.8	57	68.24	19.23	0.31	4.4	1.01	0.32	0.42	3.36	2.99	0.17	0	6	7	131	72	0	5	4.9	2.5	2	0	5	1.6	1	7.2	4.6	0.3
PG	3.76	6.3	25	0.9	3		11	0	54.4	67.25	15.85	0.31	7.28	0.42	0.84	1.41	4	1.2	0.03	1	16	6	147		0	8	5.3	2.5	2	0	9	1.3	1	9.2	4.9	0.4
NE	3.74	8.8	26	1.2	4		7.8	3.6	48.9	68.65	17.36	0.42	5.2	0.4	0.43	0.38	4.99	1.45	0.09	0	9	6	147		0	4	3.4	2.5	2	0	8	1.4	1	5.3	3.3	0.1
NT	1.3	8.8	28	1.8	3.8		7.9	3.4	46	67.75	18.04	0.41	5.15	0.42	0.56	0.35	4.91	1.49	0.05	0	6	6	147		0	6	3.5	2.5	2	0	6	1.4	1	1.3	3.3	0.2
PL	2.7	13	29	0.2	0.9		2.3	2.6	52.3	3.31	16.98	0.53	1.41	0.62	0.41	0.37	3.14	2.36	0.19	1	18	6	131		0	7	6.1	2.4	2	0	17	1.4	1	12	5.7	0.5
IS	4.68	6.8	21	0.7	3.4		4.3	2.9	60.7	68.44	18.81	0.52	2.88	0.48	0.76	0.96	4.47	1.47	0.06	0	6	6	147		0	8	8	2.4	2	0	7	1.4	1	4.6	7.6	0.4

EAQ intensidade da mancha, %MU=mulita, %QZ=quartzo, %CR=cristobalita, %PL=plagioclásio, %KF=K-feldspato, %Zr=zircão, %CO=corundum, %FV=fase vítrea, RA=rugosidade média, RT=rugosidade total, HV=dureza Vickers, AP=abrasão profunda, PEI=abrasão superficial, PA=porosidade aberta, PF=porosidade fechada, PT=porosidade total, DA=densidade aparente, PE=peso específico, AA=absorção de água, DM=diâmetro médio de poro, AR=razão de aspecto, ESF.=esfericidade, PIA=tamanho de poro por análise de imagem, MIP=microporos (<1µm) e MAP=macroporos (>1µm).

Tabela 5. 10 - Autovalores

	% total		Cumul.	Cumul.
	autovalor	variância	autovalor	%
Fator 1	11,298	31,384	11,298	31,38
Fator 2	6,502	18,061	17,800	49,44

Tabela 5. 11 - Peso fatorial dos componentes principais

Parâmetros	Fator	Fator	Parâmetros	Fator	Fator
	1,000	2,000		1,000	2,000
Intensidade da mancha	-0,599	0,295	Rugosidade média (RA)	-0,243	0,386
Mulita (MU)	0,700	-0,404	Rugosidade máxima (RT)	-0,527	0,336
Quartzo (Q)	-0,533	-0,243	Microdureza Vickers (HV)	-0,128	-0,325
Cristobalita (CR)	-0,266	0,500	Abrasão profunda (AP)	0,452	0,078
Plagioclásio (PL)	-0,212	0,065	Abrasão superficial PEI (PEI)	0,191	0,136
K-feldespato (KF)	-0,450	0,101	Porosidade aberta (PA)	-0,535	0,261
Zircão (ZR)	0,893	0,004	Porosidade fechada (PF)	0,298	0,863
Corundum (CO)	0,363	0,147	Porosidade total (PT)	0,268	0,869
Fase vítrea (FV)	-0,355	0,293	Densidade aparente (DA)	0,873	-0,289
SiO ₂	-0,816	-0,204	Peso específico (PE)	-0,170	0,558
Al ₂ O ₃	0,616	-0,485	Absorção de água (AA)	-0,569	0,250
TiO ₂	-0,658	-0,582	Diâmetro médio dos poros (DM)	-0,659	0,119
ZrO ₂	0,897	0,111	Razão de aspecto do poro (AR)	0,646	-0,567
Fe ₂ O ₃	0,658	-0,500	Esfericidade do poro (ESF)	-0,701	-0,132
MgO	0,901	-0,011	Porosidade (Análise de imagens) (PIA)	0,573	0,553
CaO	0,026	0,853	Microporos (MIP)	0,571	0,343
Na ₂ O	-0,559	-0,498	Macroporos (MAP)	-0,511	0,130
K ₂ O	0,706	0,461	Variação explicada	11,300	6,502
P ₂ O ₅	0,198	0,735	Fração cumulativa de variação expl.	0,314	0,181

	EAQ	MU	QZ	CR	PL	KF	ZR	CO	FV	SiO2	Al2O3	TiO2	ZrO2	FE2O3	MGO	CAO	Na2O	K2O	P2O5	RA	RT	HV	AP	PEI	PA	PF	PT	DA	PE	AA	DM	AR	ESF	PIA	MIP	MAP
EAQ	1	-0.528	0.4641	0.272	0.324	0.255	-0.4483	0.0861	-0.1236402	0.42194016	-0.5980956	0.195615	-0.42645174	-0.508073	-0.525479	0.199709	0.103513	-0.200074	0.16	0.43	0.24	0.06692	-0.267	-0.29	0.23	0.118	0.13	-0.6	0.26	0.24	0.321	-0.54	0.512	-0.187	-0.4353	0.595
MU	-0.528	1	-0.035	-0.66	-0.607	-0.58	0.55016	0.1446	-0.500293	-0.33446644	0.61973	-0.22588	0.510577378	0.796368	0.515236	-0.50432	-0.38072	0.2136474	-0.15	-0.1	-0.3	-0.2388	0.135	0.15	-0.4	-0.03	-0.04	0.67	-0.3	-0.4	-0.49	0.58	-0.7	0.111	0.3216	-0.407
QZ	0.464	-0.035	1	-0.24	-0.379	0.027	-0.5005	-0.234	-0.3972994	0.68276319	-0.423962	0.414083	-0.520127652	0.018323	-0.538239	-0.389463	0.077783	-0.546469	-0.43	0.36	0.35	0.14426	-0.292	0.22	0.27	-0.14	-0.13	-0.5	-0	0.27	0.295	-0.22	0.271	-0.612	-0.2946	0.275
CR	0.272	-0.656	-0.241	1	0.57	0.377	-0.2576	-0.1033	0.4146716	0.00365349	-0.54492	-0.17336	-0.168681239	-0.53971	-0.148444	0.724139	-0.05811	0.1890764	0.42	-0	-0	0.20945	-0.066	0.01	0	0.187	0.187	-0.4	0.09	0.03	0.132	-0.27	0.368	-0.049	-0.0337	0.159
PL	0.324	-0.607	-0.379	0.57	1	0.396	-0.0924	0.2071	0.2468254	-0.12689555	-0.112606	0.146429	-0.096332924	-0.409709	-0.046651	0.344238	0.372304	0.0534444	0.16	-0.3	-0.3	0.2721	0.126	-0.49	-0.2	-0.25	-0.26	-0.1	-0.1	-0.16	0.125	-0.08	0.574	0.035	-0.3371	0.236
KF	0.255	-0.583	0.0266	0.377	0.396	1	-0.2442	-0.2648	0.2780483	0.33259978	-0.436224	0.077758	-0.21095748	-0.431223	-0.228804	0.292915	0.288587	-0.232538	-0.26	0.09	0.2	0.46545	-0.08	-0.13	0.18	-0.08	-0.07	-0.3	0.1	0.19	0.325	-0.07	0.47	-0.195	-0.2936	0.297
ZR	-0.448	0.5502	-0.501	-0.26	-0.092	-0.24	1	0.4891	-0.4425039	-0.76603053	0.603313	-0.54692	0.936849914	0.476781	0.826365	0.023601	-0.39355	0.5817143	0.1	-0.2	-0.5	-0.0106	0.406	0.06	-0.4	0.263	0.237	0.87	0.05	-0.49	-0.52	0.64	-0.49	0.636	0.4679	-0.413
CO	0.086	0.1446	-0.234	-0.1	0.207	-0.26	0.4891	1	-0.517972	-0.43067729	0.393837	-0.03392	0.45211224	-0.051895	0.211624	0.024536	-0.04872	0.1347996	0.37	-0.2	-0.2	-0.441	0.245	-0.27	-0.3	0.212	0.194	0.35	0.42	-0.35	0.022	-0.02	-0.09	0.452	0.1932	-0.11
FV	-0.124	-0.5	-0.397	0.415	0.247	0.278	-0.4425	-0.518	1	0.12456149	-0.249094	0.012963	-0.39454	-0.453468	-0.243815	0.386794	0.240997	0.0065867	0.21	-0	0.28	-0.0081	-0.134	-0.07	0.35	-0.02	-0	-0.4	-0	0.4	0.187	-0.38	0.142	-0.0833	0.098	
SiO2	0.422	-0.334	0.6828	0.004	-0.127	0.333	-0.766	-0.4307	0.1245615	1	-0.552311	0.553117	-0.749210763	-0.334032	-0.828286	-0.255089	0.443163	-0.783722	-0.36	0.09	0.3	0.17221	-0.503	-0.08	0.51	-0.33	-0.3	-0.7	0.09	0.55	0.503	-0.44	0.378	-0.663	-0.2857	0.155
Al2O3	-0.598	0.6197	-0.424	-0.54	-0.113	-0.44	0.60331	0.3938	-0.2490941	-0.5523111	1	0.06656	0.497994209	0.458552	0.526651	-0.490146	0.133736	0.1341794	-0.14	-0.4	-0.4	-0.2578	0.319	-0.07	-0.4	-0.27	-0.29	0.72	-0.2	-0.43	-0.25	0.56	-0.32	0.299	0.0932	-0.293
TiO2	0.196	-0.226	0.4141	-0.17	0.146	0.078	-0.5469	-0.0339	0.0129626	0.55311716	0.06656	1	-0.651781469	-0.236414	-0.630868	0.594668	0.795583	-0.798246	-0.45	-0.1	0.22	0.02449	-0.319	-0.3	0.21	-0.72	-0.7	-0.4	-0	0.23	0.463	-0.19	0.604	-0.594	-0.5951	0.273
ZrO2	-0.428	0.5106	-0.52	-0.17	-0.096	-0.21	0.93685	0.4521	-0.39454	-0.74921076	0.497994	-0.65178	1	0.433818	0.817836	0.1464	-0.47694	0.6299463	0.19	-0.2	-0.5	0.00325	0.359	0.06	-0.4	0.349	0.323	0.84	0.09	-0.49	-0.54	0.58	-0.55	0.649	0.5385	-0.443
FE2O3	-0.508	0.7964	0.0183	-0.54	-0.41	-0.43	0.47678	-0.0519	-0.4534684	-0.33403196	0.458552	-0.23641	0.433817664	1	0.617443	-0.483624	-0.35874	0.3180024	-0.33	-0.1	-0.4	0.11802	0.281	0.26	-0.4	-0.13	-0.15	0.62	-0.6	-0.4	-0.66	0.72	-0.5	-0.03	0.2445	-0.38
MGO	-0.525	0.5152	-0.538	-0.15	-0.047	-0.23	0.82637	0.2116	-0.2438149	-0.8282862	0.526651	-0.63087	0.8178363	0.617443	1	0.095208	-0.49849	0.7631248	0.06	-0.1	-0.4	0.07643	0.463	0.24	-0.5	0.246	0.216	0.77	-0.3	-0.53	-0.7	0.71	-0.47	0.496	0.3984	-0.34
CAO	0.2	-0.504	-0.389	0.724	0.344	0.293	0.0236	0.0245	0.3867936	-0.25508922	-0.490146	-0.59467	0.1463999	-0.483624	0.095208	1	-0.43542	0.4769165	0.61	0.17	0.1	-0.0508	0.064	0.05	0.02	0.626	0.623	-0.2	0.36	0.03	0.056	-0.37	-0.01	0.412	0.2689	0.067
Na2O	0.104	-0.381	0.0778	-0.06	0.372	0.289	-0.3936	-0.0487	0.2409975	0.44316305	0.133736	0.785583	-0.476935382	-0.358743	-0.498493	-0.435417	1	-0.667665	-0.37	-0.4	0	0.20952	-0.153	-0.35	0.24	-0.68	-0.66	-0.3	-0.1	0.28	0.433	-0.11	0.601	-0.351	-0.4675	0.14
K2O	-0.2	0.2136	-0.546	0.189	0.053	-0.23	0.58171	0.1348	0.0065867	-0.78372166	0.134179	-0.79825	0.629946347	0.318002	0.763125	0.476917	-0.66767	1	0.5	0.18	-0.2	-0.0156	0.395	0.23	-0.4	0.58	0.556	0.43	-0.2	-0.36	-0.65	0.3	-0.43	0.583	0.3499	-0.071
P2O5	0.156	-0.15	-0.432	0.422	0.16	-0.26	0.10402	0.3741	0.2051081	-0.36007597	-0.138784	-0.455	0.194020047	-0.334402	0.059179	0.609616	-0.3665	0.4980476	1	0.14	0.02	-0.441	0.043	-0.12	-0.1	0.612	0.599	-0	0.32	-0.13	-0.1	-0.43	-0.33	0.473	0.2514	0.075
RA	0.426	-0.133	0.3615	-0.02	-0.251	0.09	-0.2199	-0.1536	-0.0295305	0.08790116	-0.43649	-0.09821	-0.196832609	-0.091704	-0.125483	0.170042	-0.35889	0.1753287	0.14	1	0.73	-0.0421	-0.32	0.06	0.15	0.404	0.409	-0.4	0.13	0.13	-0.14	-0.33	0.027	-0.084	-0.3076	0.614
RT	0.244	-0.347	0.3457	-0.04	-0.255	0.198	-0.4701	-0.2403	0.2774264	0.30047802	-0.408582	0.216183	-0.46989854	-0.367919	-0.448547	0.101907	0.004312	-0.208231	0.02	0.73	1	-0.1722	-0.275	0.07	0.45	0.232	0.254	-0.6	0.33	0.42	0.319	-0.56	0.187	-0.111	-0.3272	0.54
HV	0.087	-0.239	0.1443	0.209	0.272	0.465	-0.0106	-0.441	-0.0080521	0.17220839	-0.257824	0.024493	0.003245784	0.118021	0.076426	-0.05076	0.209516	-0.015585	-0.44	-0	-0.2	1	-0.063	0.02	-0.1	-0.35	-0.35	0.04	-0.4	-0.03	-0.25	0.43	0.357	-0.329	-0.247	0.072
AP	-0.267	0.135	-0.292	-0.07	0.126	-0.08	0.40577	0.2445	-0.1342434	-0.50271588	0.319142	-0.31907	0.358659018	0.280848	0.463203	0.063795	-0.15288	0.3950648	0.04	-0.3	-0.3	-0.0627	1	0.37	-0.1	0.234	0.225	0.3	-0.2	-0.14	0.02	0.33	-0.09	0.479	0.2336	-0.14
PEI	-0.289	0.1479	0.222	0.007	-0.488	-0.13	0.05644	-0.2731	-0.0657774	-0.08387943	-0.067678	-0.29583	0.063901678	0.25511	0.236152	0.050395	-0.3483	0.2265333	-0.12	0.06	0.07	0.02004	0.371	1	0.14	0.381	0.385	-0.1	-0.2	0.16	-0.04	0.2	-0.15	4E-04	0.362	-0.185
PA	0.235	-0.365	0.2687	2E-04	-0.182	0.182	-0.4355	-0.3144	0.3505612	0.51331532	-0.40888	0.211684	-0.442973112	-0.375391	-0.511079	0.024795	0.244668	-0.351026	-0.14	0.15	0.45	-0.0561	-0.104	0.14	1	0.143	0.189	-0.5	0.38	0.94	0.442	-0.48	0.314	0.058	0.1074	-0.013
PF	0.118	-0.025	-0.142	0.187	-0.254	-0.08	0.26309	0.2122	-0.0181029	-0.33163225	-0.268235	-0.71697	0.349482776	-0.133327	0.245566	0.626267	-0.68168	0.5796648	0.61	0.4	0.23	-0.3518	0.234	0.38	0.14	1	0.951	-0.1	0.42	0.12	-0.09	-0.28	-0.39	0.597	0.5004	-0.005
PT	0.13	-0.044	-0.126	0.187	-0.262	-0.07	0.23725	0.1938	-0.0003463	-0.30175369	-0.288067	-0.69963	0.322693351	-0.151902	0.216466	0.623021	-0.66457	0.5560401	0.6	0.41	0.25	-0.3524	0.225	0.38	0.19	0.951	1	-0.1	0.44	0.17	-0.06	-0.31	-0.37	0.593	0.5007	-0.005
DA	-0.618	0.6686	-0.505	-0.38	-0.106	-0.34	0.86768	0.3536	-0.3713706	-0.67784166	0.720297	-0.37621	0.839933634	0.616038	0.773026	-0.191584	-0.25131	0.4262502	-0.05	-0.4	-0.6	0.03925	0.301	-0.08	-0.5	-0.05	-0.08	1	-0.1	-0.56	-0.57	0.72	-0.54	0.45	0.3928	-0.518
PE	0.26	-0.256	-0.005	0.092	-0.058	0.104	0.04904	0.4218	-0.0422602	0.09088256	-0.203786	-0.04978	0.087338643	-0.575958	-0.313686	0.361852	-0.06377	-0.187772	0.32	0.13	0.33	-0.3924	-0.185	-0.22	0.38	0.422	0.438	-0.1	1	0.32	0.473	-0.54	0.016	0.426	0.2542	-0.036
AA	0.244	-0.405	0.2738	0.033	-0.16	0.192	-0.4896	-0.3544	0.3989358	0.55081236	-0.434356	0.227227	-0.490361124	-0.396595	-0.532902	0.031126	0.283088	-0.362159	-0.13	0.13	0.42	-0.035	-0.141	0.16	0.94	0.121	0.167	-0.6	0.32	1	0.43	-0.5	0.331	0.003	0.1044	-0.021
DM	0.321	-0.494	0.2946	0.132	0.125	0.325	-0.5217	0.0223	0.1866493	0.50255565	-0.253362	0.462791	-0.543175124	-0.662956	-0.695355	0.056879	0.432984	-0.652153	-0.1	-0.1	0.32	-0.2518	0.02	-0.04	0.44	-0.09	-0.06	-0.6	0.47	0.43	1	-0.56	0.467	-0.126	-0.236	0.236
AR																																				

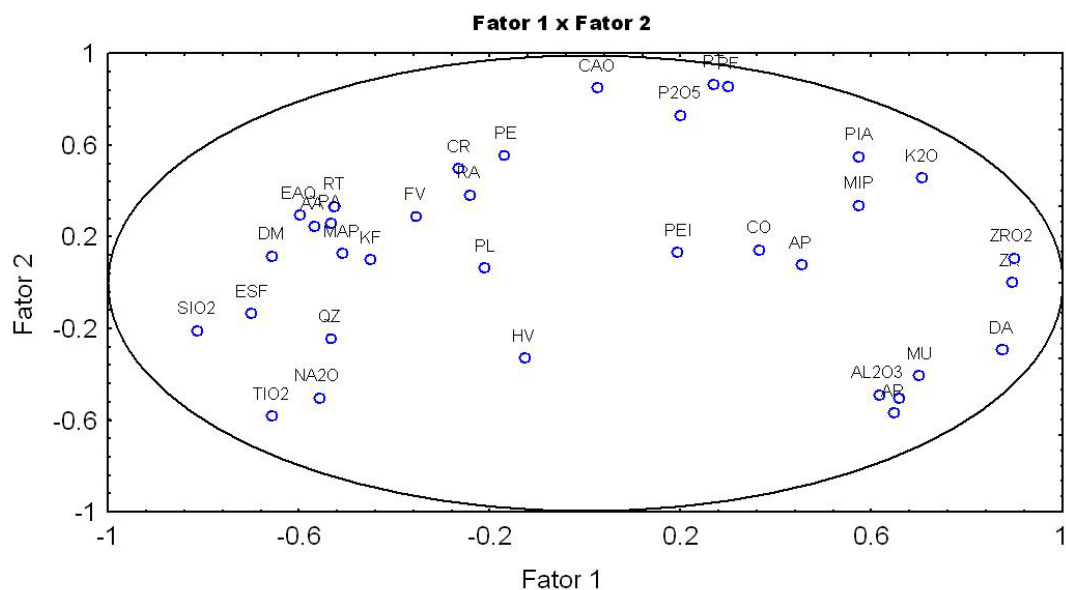


Figura 5. 49 - Gráfico dos fatores dos componentes principais(as siglas estão identificadas na tabela 5.11).

Tabela 5. 12 - Coeficiente de regressão linear, tendo ΔE AQ como variável dependente e as outras variáveis independentes, apresentando uma variância (R^2) total de 99,0% e coeficiente de confiabilidade “p-level” menor que 0,0002 . β é o coeficiente da equação.

Parâmetros	St. Err.		
	BETA	of BETA	p-level
Densidade Aparente	-0,018	0,085	0,849
Fase vítrea	-1,749	0,088	0,000
Abrasão superficial PEI	-0,682	0,023	0,000
K ₂ O	0,566	0,025	0,000
Mulita	-0,725	0,103	0,006
Absorção de Água	0,563	0,039	0,001
Corundum	-0,810	0,075	0,002
Fe ₂ O ₃	-1,048	0,069	0,001
Densidade real	-0,722	0,061	0,001
Microdureza Vickers	-0,524	0,069	0,005
Esfericidade dos poros	-0,211	0,042	0,015

5.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA APURADA

A partir de uma análise estatística mais generalizada, seguindo os passos descritos anteriormente, foi elaborada uma análise estatística mais apurada, contendo as variáveis mais significativas (Tabela 5. 13), retiradas da análise anterior, para o problema do manchamento.

Na análise de componentes principais mostrados pela Figura 5. 50, percebemos que as variáveis escolhidas são realmente mais significativas no problema do manchamento e melhores explicadas pelo fator 1 de acordo com as tabelas 5.14 e 5.15.

Como pôde ser observado pela análise estatística apresentada no item 5.5, o manchamento está correlacionado com aspectos de morfologia e quantidade dos poros, propriedades físicas e tribológicas. De cada grupo citado, foi escolhida a variável que fisicamente mais influenciaria no problema. Pela matriz de correlação binária (Figura 5. 51), verificamos que quanto menores a densidade aparente, a quantidade de mulita, o teor de zircão, o volume de microporos e a razão de aspecto, maior o manchamento. Também temos que quanto maiores a quantidade de macroporos, a esfericidade dos poros, o teor de quartzo e a rugosidade média, mais o piso é suscetível a manchas. A densidade aparente, está envolvida obviamente com a compactidade do corpo; um corpo que apresenta mais poros, tem maior possibilidade de que os mesmos sejam expostos à superfície durante o polimento.

Tabela 5. 13 - Variáveis escolhidas para análise de componentes principais (as siglas são as mesmas utilizadas no item anterior).

	EAQ	MU	QZ	ZR	RA	PT	DA	DM	AR	MIP	MAP
P1	1,7	9,7	23,2	5,2	0,3	4,6	2,44	11,2	1,5	3,9	0,7
P2	2,5	12,0	19,3	5,0	0,3	6,0	2,42	12,6	1,4	5,1	0,9
P3	3,3	8,8	21,6	4,6	0,2	4,6	2,41	10,9	1,5	4,2	0,4
P4	2,2	8,4	23,9	2,8	0,2	3,8	2,42	11,5	1,5	3,0	0,8
P5	4,2	7,7	24,1	0,5	0,3	4,4	2,38	9,8	1,5	3,8	0,6
P6	7,7	8,9	33,6	2,9	0,6	5,8	2,37	10,3	1,5	0,3	5,5
P7	2,1	6,7	19,9	1,1	0,4	4,4	2,38	9,3	1,5	0,1	4,3
P8	4,7	5,2	18,6	2,0	0,4	6,8	2,37	10,3	1,4	5,1	1,7
P9	4,6	7,8	26,3	5,4	0,3	4,6	2,42	9,5	1,5	4,2	0,4
P10	3,4	8,3	19,5	1,6	0,2	3,3	2,40	10,4	1,5	0,7	2,6
P11	2,7	7,7	23,3	3,8	0,1	4,7	2,40	18,1	1,5	2,9	1,8
P12	5,6	7,7	16,8	5,2	0,3	3,5	2,44	10,8	1,5	0,1	3,4
C	0,5	14,4	24,1	6,8	0,3	3,8	2,47	5,3	1,7	3,5	0,3
P	0,7	10,8	8,8	13,6	0,3	6,0	2,51	3,6	1,6	5,7	0,3
E	1,7	13,4	21,4	6,6	0,2	4,9	2,46	4,5	1,6	4,6	0,3
PG	3,8	6,3	24,7	10,7	0,7	5,3	2,49	9,4	1,3	4,9	0,4
NE	3,7	8,8	25,8	7,8	0,3	3,4	2,48	7,5	1,4	3,3	0,1
NT	1,3	8,8	28,3	7,9	0,3	3,5	2,48	5,5	1,4	3,3	0,2
PL	2,7	13,0	28,8	2,3	0,6	6,1	2,36	16,7	1,4	5,7	0,5
IS	4,7	6,8	21,2	4,3	0,3	8,0	2,43	7,0	1,4	7,6	0,4

A razão de aspecto e a microporosidade estão relacionados com o fato de que o tipo de poro facilita o surgimento de manchas, isto é, quanto menor e mais esféricos, mais difícil de retirar a sujeira, portanto maior o manchamento. A quantidade de mulita pode ser interpretada

de algumas maneiras. Ou pelo fato de que quanto mais mulita, menos fase amorfa e assim menos densificado o corpo, ou pelo fato de que quanto mais mulita, mais duro é o piso e quanto mais duro o piso, mais difícil de se polir, gerando defeitos que provavelmente causarão susceptibilidade a manchas no piso.

Usando a técnica de regressão linear múltipla, tendo mais uma vez o manchamento como variável dependente e as outras variáveis como independentes, já que foi feita uma triagem prévia para extrair somente os parâmetros importantes para este sistema e requerendo ao programa o modo de regressão múltipla em avanço, para que o mesmo selecione em ordem de importância as variáveis envolvidas, encontramos uma variância de 61%, considerada aceitável, dada a complexidade do sistema. As figuras 5.52 e 5.53 mostram graficamente a dispersão entre os valores previstos e os observados.

Observando o fator de confiabilidade (p-level) (Tabela 5. 16) de cada componente, durante a análise, concluímos que alguns parâmetros não são correlacionados linearmente com o manchamento como é o caso da razão de aspecto e da microporosidade. Tentamos então, um modelo com estimativa não linear, baseado em um polinômio de segundo grau; a variância encontrada foi de 80%, confirmando assim não linearidade de alguns parâmetros.

Tabela 5. 14 - Autovalores

Fator		% total	Cumul,	Cumul,
	autovalor	variância	autovalor	%
1	3,850	35,00	3,850	35,00
2	2,200	20,00	6,051	55,00

Tabela 5. 15 - Peso fatorial dos componentes principais

Parâmetros	Fator	Fator
	1	2
Intensidade da Mancha	-0,743	-0,158
Mulita	0,513	0,131
Quartzo	-0,468	-0,136
Zircão	0,780	-0,219
Rugosidade média	-0,345	-0,539
Porosidade Total	-0,098	-0,766
Densidade Aparente	0,843	-0,043
Diâmetro médio do poro	-0,641	-0,050
Razão de aspecto	0,509	0,635
Microporos	0,460	-0,794
Macroporos	-0,698	0,419
Variança explicata (VE)	3,850	2,200
Pencentual total de VE	0,350	0,200

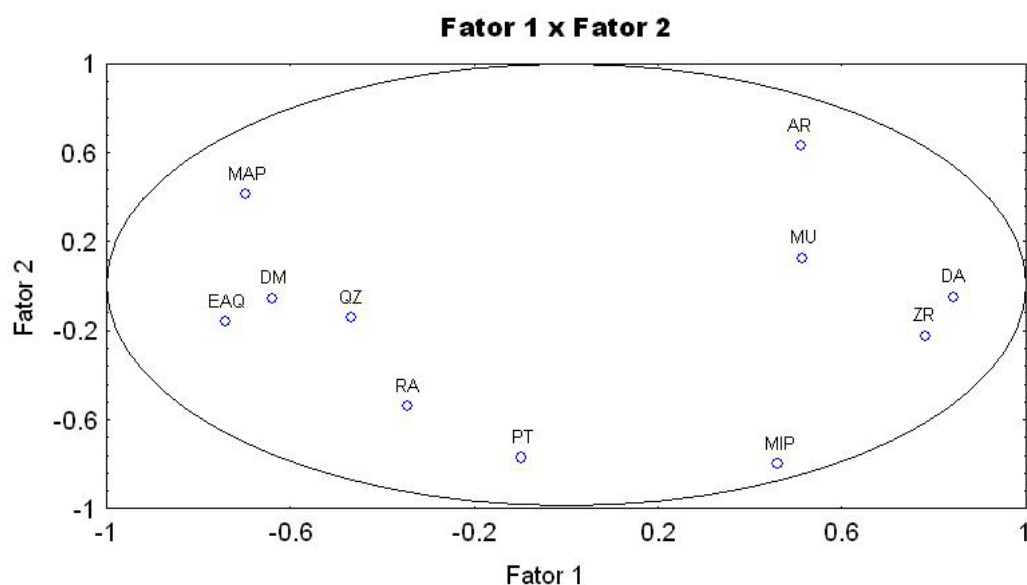


Figura 5. 50 - Gráfico dos fatores dos componentes principais

	EAQ	MU	QZ	ZR	RA	PT	DA	DM	AR	MIP	MAP
EAQ	1,00	-0,53	0,34	-0,37	0,27	0,23	-0,47	0,25	-0,44	-0,26	0,54
MU	-0,53	1,00	0,05	0,24	-0,04	-0,07	0,24	-0,16	0,53	0,19	-0,31
QZ	0,34	0,05	1,00	-0,30	0,42	-0,13	-0,30	0,27	-0,35	-0,15	0,10
ZR	-0,37	0,24	-0,30	1,00	0,06	0,02	0,92	-0,55	0,20	0,34	-0,46
RA	0,27	-0,04	0,42	0,06	1,00	0,32	-0,13	0,14	-0,51	0,05	0,20
PT	0,23	-0,07	-0,13	0,02	0,32	1,00	-0,22	0,06	-0,28	0,66	-0,05
DA	-0,47	0,24	-0,30	0,92	-0,13	-0,22	1,00	-0,66	0,23	0,25	-0,52
DM	0,26	-0,16	0,27	-0,55	0,14	0,06	-0,66	1,00	-0,31	-0,14	0,24
AR	-0,44	0,53	-0,35	0,20	-0,52	-0,28	0,23	-0,31	1,00	-0,16	-0,02
MIP	-0,26	0,19	-0,16	0,34	0,05	0,66	0,25	-0,14	-0,16	1,00	-0,78
MAP	0,54	-0,31	0,10	-0,46	0,20	-0,05	-0,52	0,24	-0,02	-0,78	1,00

Figura 5. 51 - Matriz de correlação binária.

Tabela 5. 16 - Coeficiente de regressão linear , tendo ΔE^* AQ como valor dependente e as outras variáveis independentes apresentando uma variância total (R^2) de aproximadamente 62% e fator de confiabilidade “p-level” menor que 0,01. β é o coeficiente da equação

	St, Err,		
	BETA	of BETA	p-level
Macroporos	0,709	0,280	0,024
Razão de aspecto	-0,033	0,246	0,897
Mulita	-0,389	0,228	0,110
Quartzo	0,334	0,200	0,117
Microporos	0,413	0,294	0,181

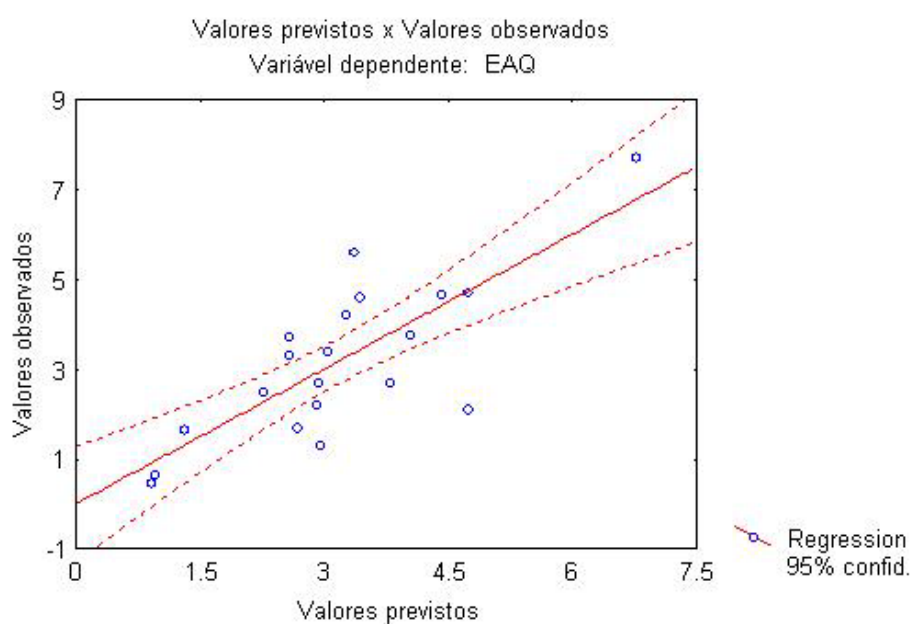


Figura 5. 52 - Gráfico dos valores previstos x observados

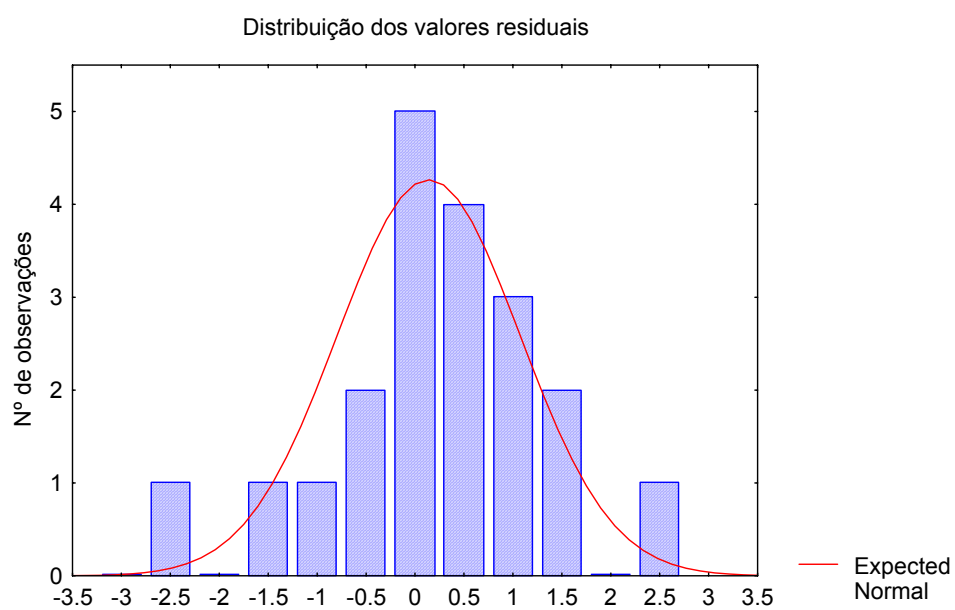


Figura 5. 53 - Gráfico com a distribuição dos valores residuais.

5.7 PREVISÃO DE MODELO POR ESTIMATIVA NÃO LINEAR

5.7.1 Modelo proposto para $R^2 = 79,60\%$

ΔEAQ (intensidade da mancha) = $B_1 + B_2 (\text{MAP}) + B_3 (\text{Mulita}) + B_4 (\text{Quartzo}) + B_5 (\text{Razão de aspecto})^2 + B_6 (\text{MIP})^2 + B_7 (\text{MAP} * \text{Mulita}) + B_8 (\text{MAP} * \text{Quartzo}) + B_9 (\text{Mulita} * \text{Quartzo})$.

Tabela 5. 17 - Valores dos termos da função proposta.

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Estimado	20,16	-1,94	-0,54	-4,05	0,02	0,02	0,06	0,52	0,01

Tabela 5. 18 - Valores observados, previstos e residuais.

Amostra	Val, Residuais	Val, Previstos	Val, Observados
P1	-1,28	2,98	1,70
P2	0,02	2,48	2,50
P3	0,24	3,06	3,30
P4	-1,01	3,21	2,20
P5	0,84	3,36	4,20
P6	0,30	7,40	7,70
P7	-0,64	2,74	2,10
P8	0,45	4,25	4,70
P9	1,45	3,15	4,60
P10	-0,80	4,20	3,40
P11	-0,90	3,60	2,70
P12	1,42	4,18	5,60
C	-0,06	0,53	0,47
P	-0,44	1,10	0,66
E	1,19	0,47	1,66
PG	-0,13	3,89	3,76
NE	1,19	2,55	3,74
NT	-1,25	2,55	1,30
PL	-0,37	3,07	2,70
IS	-0,21	4,89	4,68

A Tabela 5. 17 mostra os valores dos coeficientes da equação e a Tabela 5. 18 aponta as diferenças entre os valores previstos e os observados e seus respectivos resíduos, assim como as figuras 5.51 e 5.52 ilustram a distribuição entre esses valores.

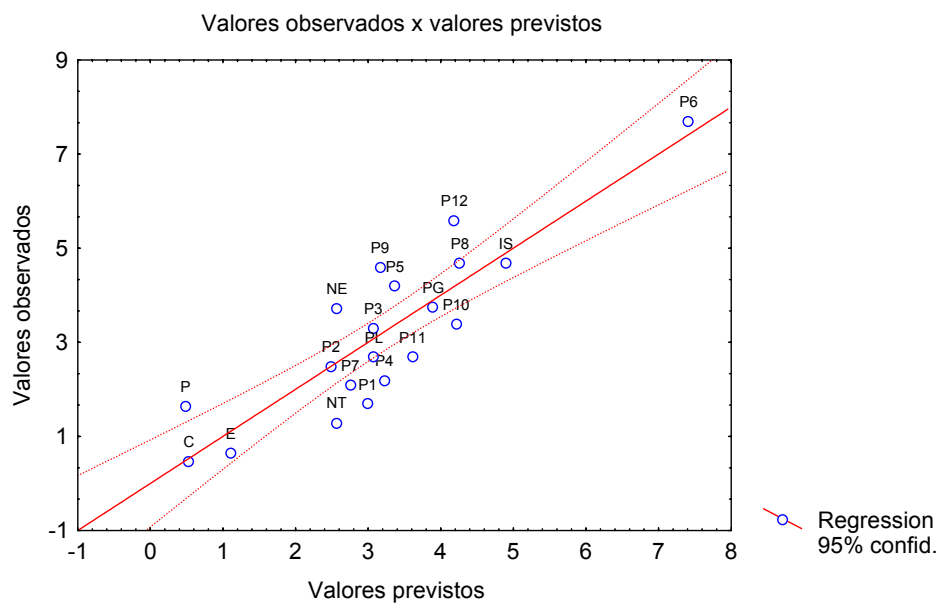


Figura 5. 54 - Gráfico valores previstos x valores observados.

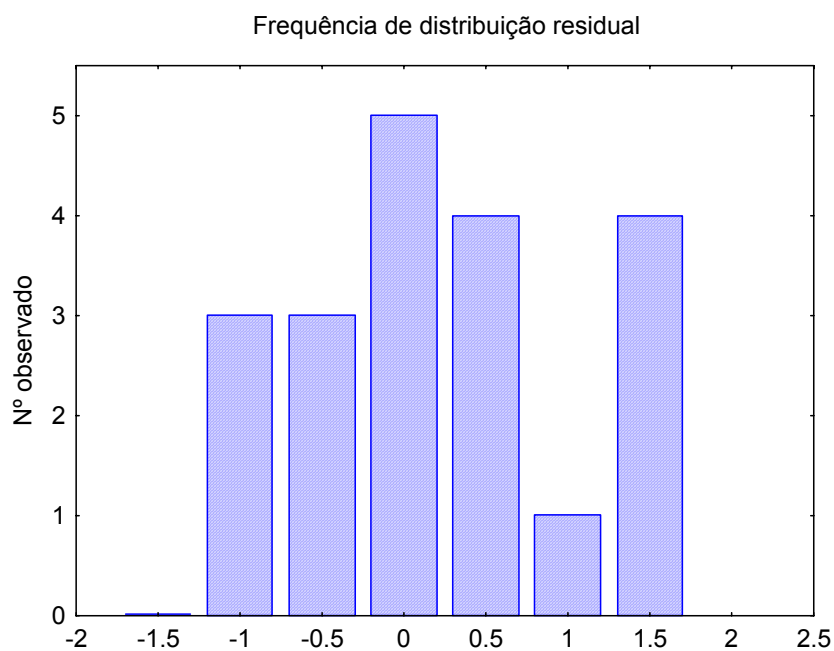


Figura 5. 55 - Gráfico com a distribuição dos valores residuais.

5.8 INFLUÊNCIA DO PROCESSO

Nesta etapa do estudo procurou-se avaliar quais as variáveis que governam o efeito do manchamento, levando-se em conta todo o processo cerâmico e o processo de polimento do corpo. Para tal, foi elaborada em laboratório, em uma primeira etapa, uma composição de grés

porcelanato, baseada em composições usualmente utilizadas na indústria e que se encontram referenciadas na literatura (Tabela 5. 19) (Grupo Sacmi, 2001).

Tabela 5. 19 - Composição das matérias-primas que participam das formulações

Dosagem das matérias primas que compõem as formulações CEC1,CEC2 e CEC3										Total
	ARG. A	ARG.B	ZIRCONIA	QUARTZO	FUND.A	FUND.B	FUND.C	FUND.D	FUND.E	
%	22	8	7	13	11	7	15	5	12	100

Após a preparação dessa massa, foram selecionados 3 tempos de moagem (15', 30' e 45') para avaliação da interferência da granulometria no processo de manchamento. Foram também selecionadas 3 pressões de prensagem (40MPa, 50MPa e 60MPa) e 3 temperaturas diversas de queima (1220°C, 1240°C e 1260°C) para avaliar respectivamente o efeito da pressão e da temperatura de sinterização em nosso objeto de estudo. Segue abaixo o esquema contendo a nomenclatura utilizada para definir cada formulação conforme Tabela 5. 20 a 5.22.

Tabela 5. 20 - Nomenclatura utilizada para o processo de moagem.

Tempo de moagem	15'	30'	45'
Nomenclatura	CEC1	CEC2	CEC3

Tabela 5. 21 - Nomenclatura utilizada para valores de pressão aplicada durante o processo de prensagem.

Valor da pressão aplicada	40MPa	50MPa	60MPa
Nomenclatura	4	5	6

Tabela 5. 22 - Nomenclatura utilizada envolvendo todos os processos (moagem, prensagem e queima.)

Sinterizados a 1220°, 1240° e 1260°			
Pressão/ Tempo de moagem	15 min	30min	45 min
40 MPa	CEC14	CEC24	CEC34
50 MPa	CEC15	CEC25	CEC35
60MPa	CEC16	CEC26	CEC36

Observando a curva de tempo de moagem versus densidade a verde (DAV) mostrada na Figura 5. 56 para as diferentes pressões de compactação, percebemos a variação de densidade a verde entre 1,91g/cm³ e 2,02 g/cm³ e que a granulometria mais fina, ou seja, aquela da amostra que sofreu maior tempo de moagem corresponde à menor densificação a verde nas várias pressões utilizadas.

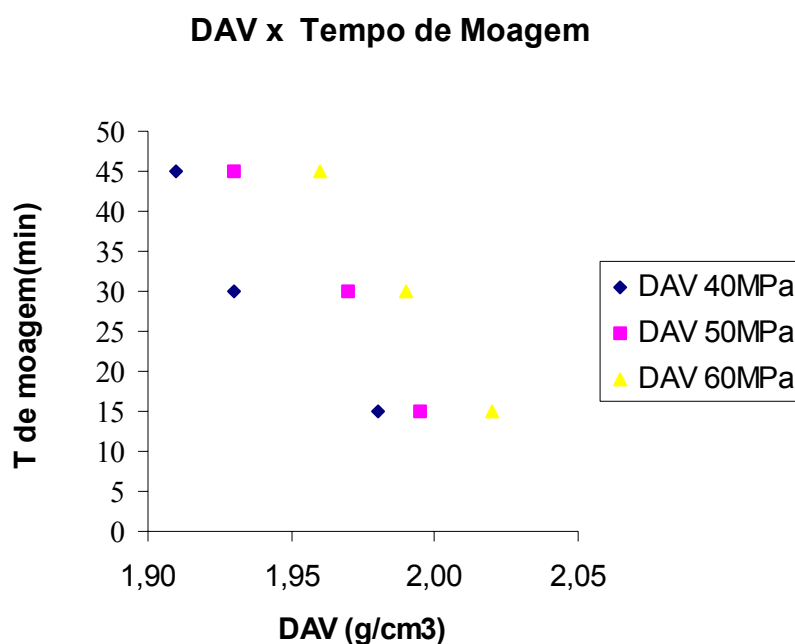


Figura 5. 56 - Gráfico de densidade a verde (g/cm³) versus tempo de moagem (min) das formulações de grés porcelanato preparadas em laboratório.

Este tipo de comportamento pode ser explicado pelo fato de que a moagem mais intensa, isto é, por mais tempo, também diminui a compressibilidade do pó. A razão para esse comportamento é o estreitamento da distribuição de tamanho de partículas que ocorre com o aumento do tempo de moagem (redução do teor de resíduo). Em um moinho de bolas o estreitamento da distribuição do tamanho de partículas significa principalmente a diminuição do tamanho das partículas maiores ($30 < T_{part} < 40 \mu m$), principalmente envolvendo as não plásticas, já que as partículas de argila, já muito pequenas pouco sofrem a ação da moagem. Recentemente, (Sanchez et al, 2003) demonstraram esse efeito por meio do estudo do empacotamento de misturas binárias de argilas e feldspatos. De acordo com os autores, a redução do tamanho das partículas de feldspatos por uma moagem mais intensa, diminui o tamanho dos espaços vazios (poros) disponíveis para acomodar as menores partículas de argilominerais, fazendo com que o volume total do corpo se expanda e a compactação diminua. Essa explicação porém é algo simplista: é muito mais provável que exista uma interação entre dois efeitos distintos: 1) aglomeração e 2) reologia do pó (usando a mesma porcentagem de água, sobre os valores de superfície específica se traduzem em umidificação diversa da superfície).

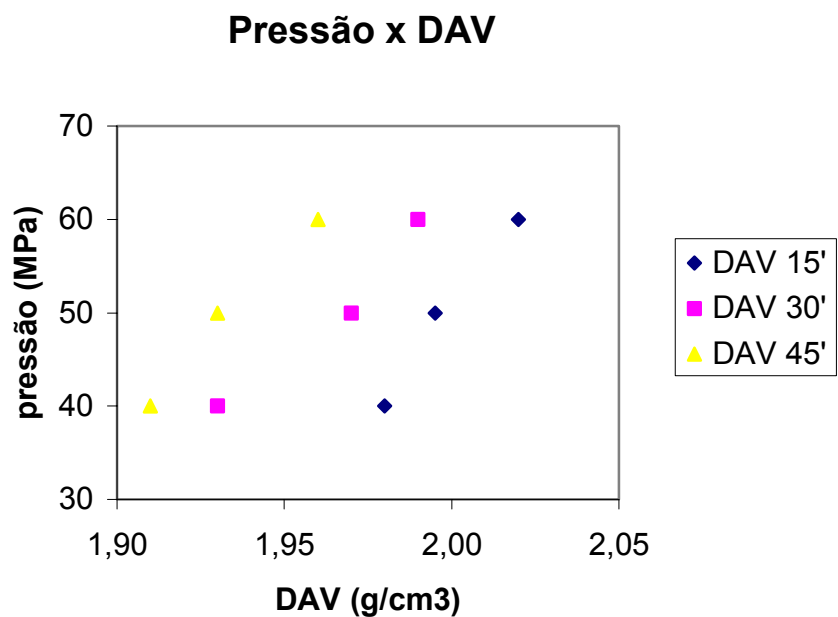


Figura 5. 57 - Gráfico de densidade aparente a verde (DAV-g/cm³) versus pressão (MPa) das formulações de grés porcelanato preparadas em laboratório.

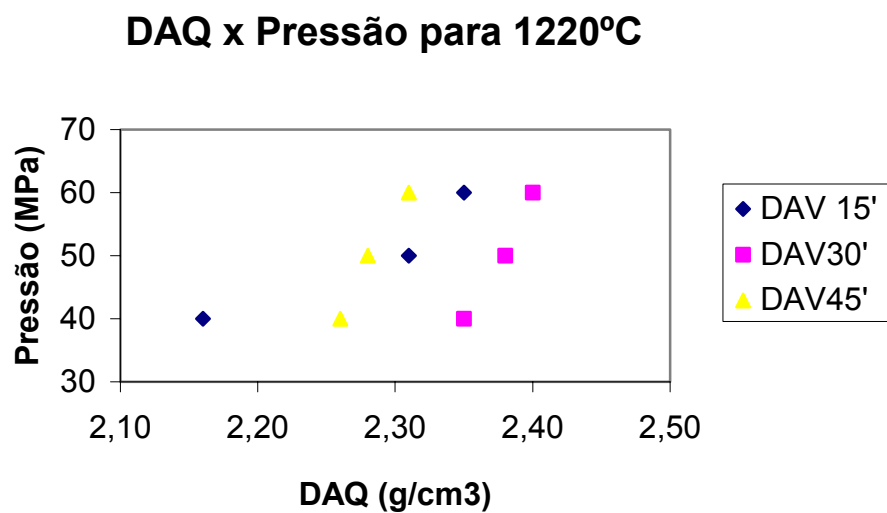


Figura 5. 58 - Gráfico de densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm³) versus pressão em (MPa) para 1220°C.

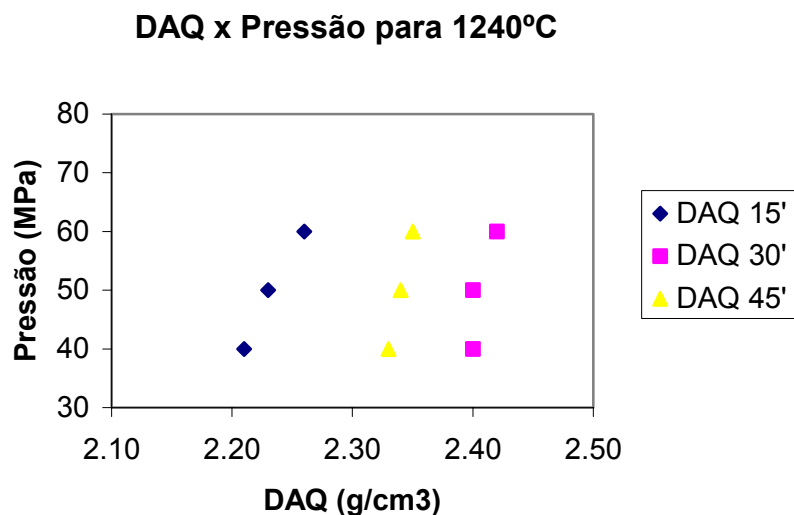


Figura 5. 59 - Gráfico de densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm³) versus pressão em (MPa) para 1240°C.

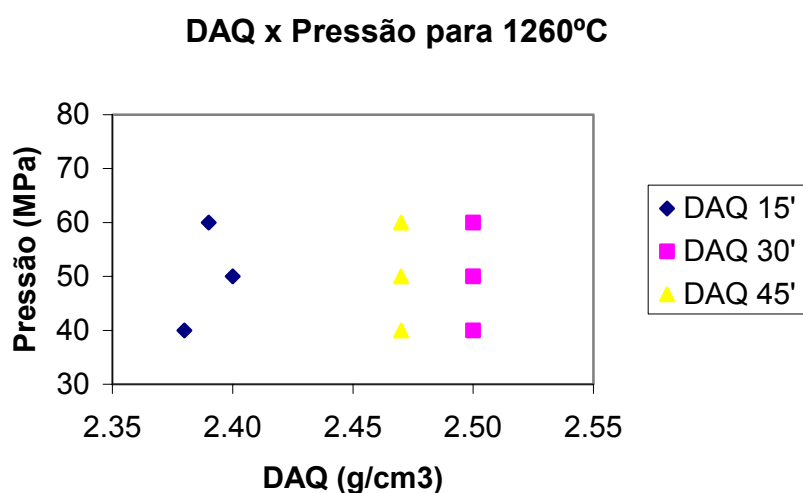


Figura 5. 60 - Gráfico de densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm³) versus pressão em (MPa) para 1260°C.

Considerando cada tempo de moagem, aumentando-se a pressão, aumenta-se a densidade a verde (Figura 5. 57) e também a densidade do corpo sinterizado de acordo com cada temperatura de queima (Figuras. 5.58 a 5.60). Mas, analisando o sistema como um todo, verifica-se que o pó mais fino, ou seja, aquele que foi moído mais tempo não é o que fornece a maior densidade a verde, sempre referindo-se a uma mesma pressão. Percebe-se ainda que

aquele que possui a maior densidade a verde, não produz um corpo com a maior densidade após a sinterização a uma dada temperatura, como exemplifica a Figura 5. 61.

Uma possível explicação, atém-se ao fato que durante a sinterização por fase líquida, o estágio inicial da sinterização, começa por uma difusão sólido-sólido devido ao gradiente de concentração. Com a formação da fase líquida, começa o rearranjo das partículas e devido às forças de capilaridade o líquido começa a preencher as cavidades existentes entre as partículas. A eliminação da porosidade aumenta o compacto viscoso, como consequência à taxa de densificação cai. Para uma densificação completa por rearranjo, é necessário que suficiente líquido seja formado. Entretanto, o rearranjo é inibido pelas partículas em contato formadas durante o início da sinterização sólido-sólido. Assim, quanto maior a densidade a verde de partida, maior a probabilidade de um ineficaz processo de sinterização por fase líquida (GERMAN R M,1996).

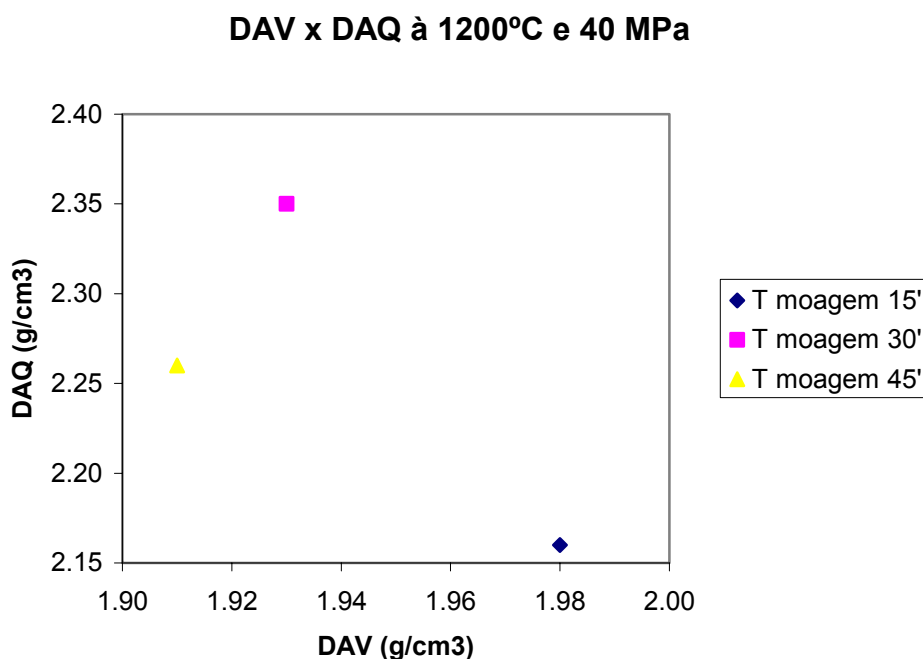


Figura 5. 61- Gráfico densidade aparente a verde (DAV g/cm³) e densidade aparente do corpo queimado (DAQ g/cm³) para uma dada temperatura de sinterização (1200°C) e determinada pressão de compactação (40MPa).

Foram determinados os valores de porosidade aberta e absorção de água para cada formulação, levando-se em consideração os respectivos tempos de moagem, valores de pressão de compactação e temperaturas de queima. Os resultados estão mostrados na Tabela

5.23 e 5.24. Para cada formulação, considerando as pressões aplicadas e as temperaturas de queima, pode-se verificar que aumentando a pressão e aumentando a temperatura de queima, os valores de porosidade aberta e, por consequência, de absorção de água, diminuem.

Entretanto, esses dados não estão de acordo com a densidade aparente, pois observa-se que a densidade aparente para a temperatura de 1240°C é menor que a 1220°C, apesar de os valores porosidade aberta e de absorção de água diminuírem. Isto significa que apesar de diminuir a porosidade aberta, pode ser que a porosidade fechada seja maior e desta maneira influencie nos valores de densidade aparente.

Tabela 5. 23 - Porosidade aberta (PA - %) nas diferentes condições de moagem, prensagem e queima.

Formulações	1220°C			1240°C			1280°C		
	40 MPa	50 MPa	60 MPa	40 MPa	50 MPa	60 MPa	40 MPa	50 MPa	60 MPa
CEC1	12.90	7.43	11.38	10.37	9.62	9.00	4.44	3.58	3.55
CEC2	6.30	5.62	4.80	4.14	3.69	3.05	0.49	0.79	0.62
CEC3	9.11	8.37	7.53	6.25	5.65	5.42	0.95	1.02	1.00

Tabela 5. 24 - Absorção de água (AA - %) nas diferentes condições de moagem, prensagem e queima.

Formulações	1220°C			1240°C			1280°C		
	40 MPa	50 MPa	60 MPa	40 MPa	50 MPa	60 MPa	40 MPa	50 MPa	60 MPa
CEC1	5.97	3.31	4.84	4.68	4.31	4.00	1.87	1.50	1.49
CEC2	2.69	2.37	2.01	1.73	1.54	1.26	0.20	0.32	0.25
CEC3	4.03	3.67	3.27	2.70	2.41	2.14	0.39	0.41	0.41

5.9 ESTUDO SOBRE A SINTERIZAÇÃO

Outras formulações foram testadas em laboratório com intuito de estudar a sinterização do grés porcelanato. A composição CEC foi alterada e transformada em dois tipos de formulações novas denominadas I3-K e I3-Na, por conter em cada composição, feldspato potássico e sódico respectivamente. A Tabela 5. 25 ilustra os teores de cada formulação.

Tabela 5. 25 - Dosagem das matérias primas em (%) que contém as formulações I3 – K e I3- Na.

Dosagem de Matéria Prima										
%	ARG. A	ARG.B	ZIRCONIA	QUARTZO	FUND.A	FUND.B	FUND.C	FUND.D	FUND.E	TOTAL
I3- K	30	5	0	10	0	0	0	55	0	100
I3-Na	30	5	0	10	0	0	55	0	0	100

Para avaliar o desempenho destas formulações, foram produzidos corpos de prova que sofreram moagem durante 20 minutos em moinho de bolas. Verifica-se pela análise de tamanho de partícula (TDA) das formulações citadas que 50% das partículas encontram-se com diâmetros em torno de 3µm para as amostras potássicas e 3.5 µm para as amostras sódicas (Figura 5. 62). Após a moagem as massas foram compactadas sob uma pressão de 40MPa em prensa uniaxial e em seguida foi feita a medida de densidade aparente (DA) pelo método geométrico (Tabelas 5.26 e 5.27) e a medida de densidade real (DR) do pó com picnômetro a He, com intuito de calcular a porosidade inicial das amostras [$P = 1 - (DA / DR)$].

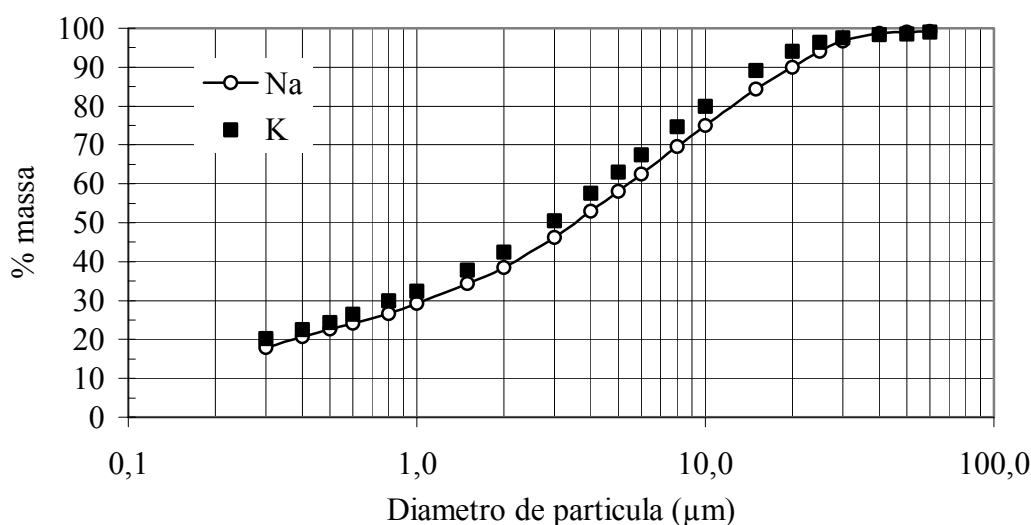


Figura 5. 62 - Análise granulométrica das formulações I3-K e I3-Na

Tabela 5. 26 - Valores de densidade aparente a verde de amostras I3-K.

Amostras	massa (g)	largura (cm)	altura (cm)	espessura (cm)	volume (cm ³)	densidade (g/cm ³)
A	52,97	11,03	5,52	0,46	27,99	1,89
B	49,36	11,03	5,52	0,43	26,15	1,89
C	55,23	11,03	5,52	0,48	29,21	1,89
D	54,34	11,03	5,52	0,47	28,60	1,90
Dens.Média=1,89 /cm ³					dsv =0.01	

Tabela 5. 27 - Valores de densidade aparente a verde de amostras I3-Na.

Amostras	massa (g)	largura (cm)	altura (cm)	espessura (cm)	volume (cm ³)	densidade (g/cm ³)
A	52,32	11,04	5,52	0,46	27,88	1,88
B	50,37	11,03	5,52	0,45	27,29	1,85
C	56,25	11,03	5,52	0,50	30,29	1,86
D	54,14	11,03	5,52	0,48	29,28	1,85
Dens.Média=1,86g/cm ³					dvs = 0.01	

Como pode ser visto os valores de densidade aparente das duas formulações não apresentaram diferenças significativas, sendo coerente com o TDA das amostras. A densidade real é de $2,571 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ (I3-K) e $2,580 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ (I3-Na). A porosidade inicial das amostras é 26,5% na formulação potássica e 27,9% na sódica.

Na sequência do estudo foram feitos vários tipos de análise utilizando o microscópio de aquecimento, para verificar o comportamento das amostras durante a sinterização. Para tal, foi medida a variação dimensional da massa cerâmica em condições isotérmicas, a temperaturas de sinterização entre 1100 e 1200°C, para simular o processo industrial. As figuras 5.63 e 5.64 ilustram o comportamento durante a sinterização das formulações sódicas e potássicas a várias temperaturas durante 120 min.

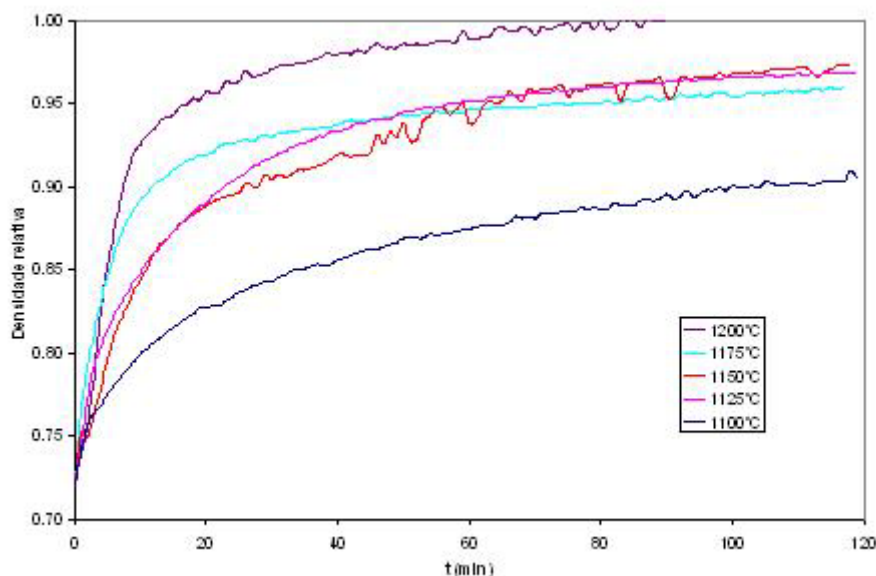


Figura 5. 63 - Comportamento da formulação sódica (I3-Na) sinterizada a várias temperaturas diferentes.

As figuras revelam que as formulações atingem maior densificação a 1200°C e que a formulação sódica atinge maiores valores de densificação, provavelmente porque esta formulação é a que resulta em fases líquidas de menores viscosidades, que preenchem as cavidades mais facilmente. Pesquisas revelaram que a taxa de densificação depende muito mais da viscosidade do líquido do que da quantidade do mesmo. Ou seja, quanto menor a viscosidade do líquido, maior a densificação. Sendo assim, como as massas ricas em sódio possuem maior energia de ativação, provavelmente possibilitaram que formasse uma fase líquida menos viscosa (DONDI M. et al, 2003). Além disso, como já foi discutido anteriormente, a massa sódica é aquela que possui menor densificação a verde, ou seja, não forma uma estrutura rígida durante o início da sinterização, possibilitando que o líquido formado escorra mais uniformemente pelo corpo (GERMAN R., 1996).

Para melhor avaliação do comportamento das formulações na temperatura que apresentou melhor densificação (1200°C), utilizando o microscópio de aquecimento, foram elaboradas curvas isotérmicas de várias formulações industriais de origem italiana e de laboratório como apresentado na Figura 5. 64. Para melhorar a visualização do processo, a Figura 5. 65 apresenta uma expansão dos primeiros 20 minutos da sinterização.

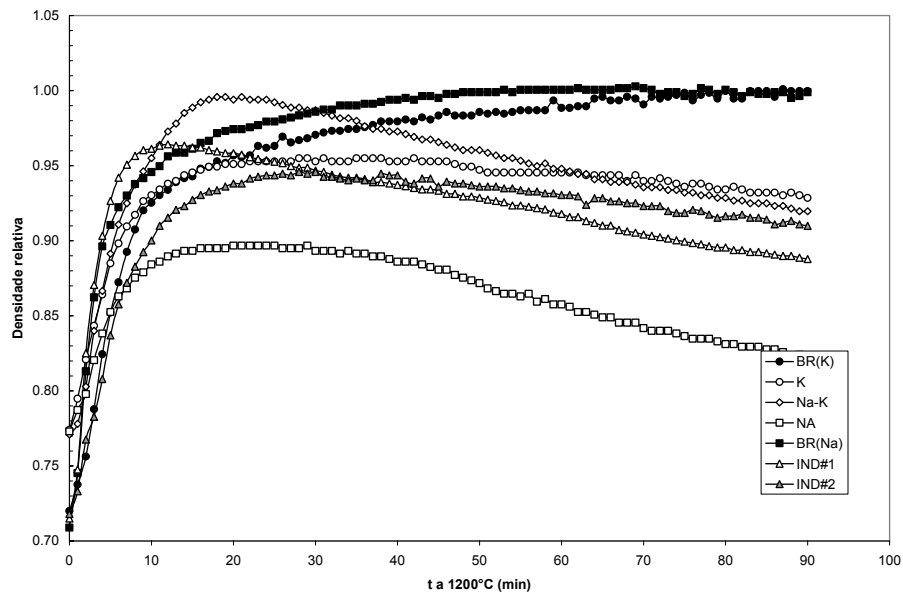


Figura 5. 64 - Curvas de densificação isotérmicas a 1200°C para as várias formulações.(BR(K) = I3K e BR(Na) = I3NA)

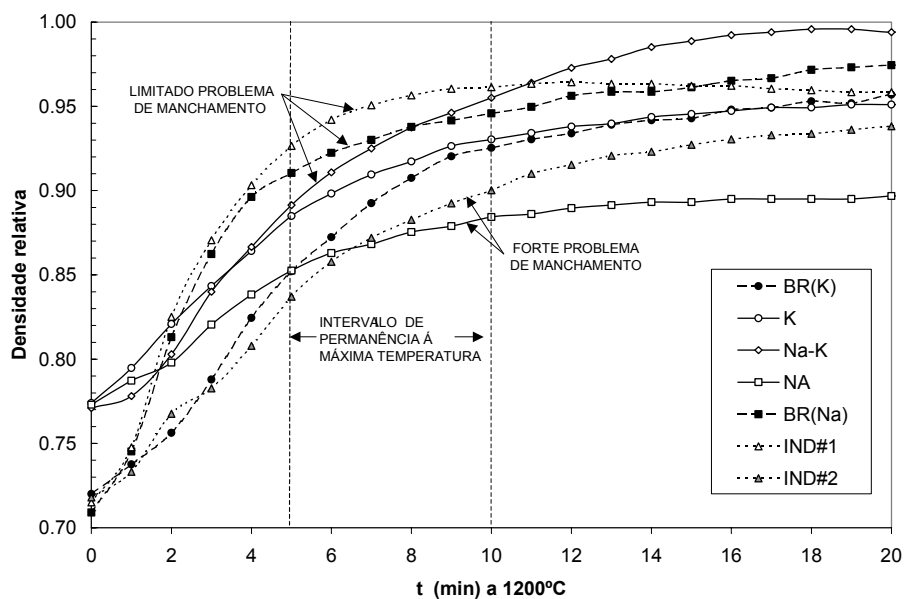


Figura 5. 65 - Ilustração do comportamento das várias formulações durante o tempo inicial de sinterização a 1200°C.

A fase inicial é caracterizada por difusão sólido-sólido onde a força motriz do sistema é dada pela diminuição da área superficial específica das partículas, que diminui progressivamente enquanto a contração linear se mantém mínima (sinterização sólido-sólido).

Essa fase inicial permanece até quando a temperatura atinge em torno de 1000°C o que ocorre nos primeiros 20 minutos. Em torno dos 900°C, devido à formação de fase líquida, inicia-se um transporte viscoso de massa com uma relevante contração linear, com pequena diminuição da área específica das partículas. Entre 900°C e 1000°C, acontece transformações de fase com o surgimento da mulita a 1000°C e com uma considerável quantidade de líquido formado (DONDI et al., 2003).

O estágio intermediário entre 1100° e 1200°C corresponde à máxima taxa de densificação com o rearranjo das partículas e com o preenchimento dos poros pelo líquido o que ocasiona uma alta contração linear que atinge seu máximo em torno dos 1150°C e que, após isso, não varia muito com o passar do tempo. De fato, pesquisas recentes verificaram que a contração linear não é proporcional à quantidade de líquido formado, o que sugere que o fator viscosidade tenha grande importância. Desse modo, provavelmente o controle da taxa de densificação também não estaria correlacionado estritamente com a solubilidade do sólido no líquido como esperado e sim a um equilíbrio de todos esses fatores descritos acima (DONDI M, et al., 2003).

Com o passar do tempo o líquido vai ficando ainda mais viscoso devido à solubilidade do sólido no líquido. A eliminação progressiva da porosidade diminui a taxa de densificação pois o processo se torna cada vez mais difícil. A densificação completa só é possível se há suficiente líquido para o rearranjo das partículas. Porém, este rearranjo vai sendo bloqueado com o tempo porque as partículas vão se unindo. A solubilidade dos grãos varia inversamente com o tamanho de grão. Ou seja, grãos pequenos possuem maior energia livre e maior área superficial e se solubilizam mais e em maior velocidade que os maiores. A diferença na solubilidade estabelece um gradiente de concentração no líquido. O material então é transportado dos grãos menores para os maiores por difusão através do líquido num processo conhecido como “Ostwald Ripening”. O resultado é o engrossamento dos grãos maiores (“coarsening”). Então a solução-reprecipitação contribui para este fenômeno acontecer.

No estágio final, a densificação é baixa devido ao rígido esqueleto que se forma e se dá por difusão sólido-sólido, mais uma vez. O “coarsening” continua a existir e os poros residuais se alargam provavelmente devido ao aprisionamento de gás que não foi permeável suficiente para atingir a superfície e que se expande com a temperatura alta. Geralmente, a maioria das propriedades do sinterizado por via líquida é degradada pelo prolongamento do estágio final da sinterização como é o caso da resistência à manchas do grés porcelanato polido que diminui com o aumento da porosidade fechada. Portanto, pequenos tempos de

sinterização são mais apropriados para produzir um produto de qualidade no tocante à resistência ao manchamento. Deste modo, analisando a Figura 5. 65 percebemos que muitas das formulações que possuem maiores quantidades de sódio são as mesmas que apresentam maior densificação, provavelmente devido à baixa viscosidade do líquido formado durante a sinterização que permitiu um melhor rearranjo das partículas, produzindo menor porosidade fechada e evitando que o fenômeno de crescimento exagerado das partículas interferisse de modo drástico no valor de densificação final o que certamente contribui para a diminuição do problema do manchamento. Todavia, uma formulação sódica (NA) apresenta o comportamento pior em sinterização, com uma densidade máxima menor de 90% daquela teórica. As formulações potássicas apresentam uma cinética mais lenta, mas com a densidade relativa >95% nos primeiros 20 minutos de queima. Bastante interessante, as duas formulações feitas em laboratório com matérias primas brasileiras (I3-K e I3-Na) que não apresentam o fenômeno de coarsening (somente após 90 minutos de queima), ao contrário do comportamento das formulações italianas que iniciam o "coarsening" logo nos primeiros 10 a 20 minutos.

Como pode ser visto, para alcançar a máxima densificação, a moagem não deve produzir uma granulometria demasiadamente fina, pois será desfavorável para atingir uma alta densificação após a queima. Os tempos de sinterização devem ser breves para não ocasionar o efeito de "coarsening" e temperaturas mais altas e composições a base de matérias primeiras brasileiras podem produzir pisos com melhores desempenhos.

Realizou-se em amostras industriais e de laboratório a análise de efusão de gás com o objetivo de compreender melhor a presença de gases nos poros, pois verificou-se que parte da porosidade fechada produzida durante a sinterização é proveniente de gases que se formam e que não alcançam a superfície, ficando aprisionados no interior do corpo, formando poros de morfologia arredondada. Tentou-se identificar a proveniência desses gases para tentar agir no processo, evitando a formação desse tipo de porosidade.

Suspeita-se que parte desses gases é proveniente de substâncias orgânicas adicionadas a massa durante a moagem como defloculantes ou, outra hipótese que vem sendo levantada, é que pesquisas na área de matéria prima como argila demonstram que quando a matéria prima fica armazenada ao ambiente, produz uma quantidade de bactérias que ocasionam uma série de reações produzindo substâncias que se decompõem durante a queima, além do fato de que a própria argila que é extraída da natureza contém uma série de contaminantes que também podem se decompor gerando esses gases (VAIBERG, et al., 1980, BARANOV, et al., 1985)

O tipo de atmosfera utilizada pelo forno industrial, também pode contribuir para a formação de poros na hipótese de haver uma dissolução na massa cerâmica.

A análise de efusão de gás não nos permite prever exatamente em qual etapa que possibilitou a aparição desse gás. Esta apenas nos certifica que tal fenômeno acontece e o tipo de gás existente no interior do corpo como exemplifica a Figura 5. 66 realizada em uma amostra industrial.

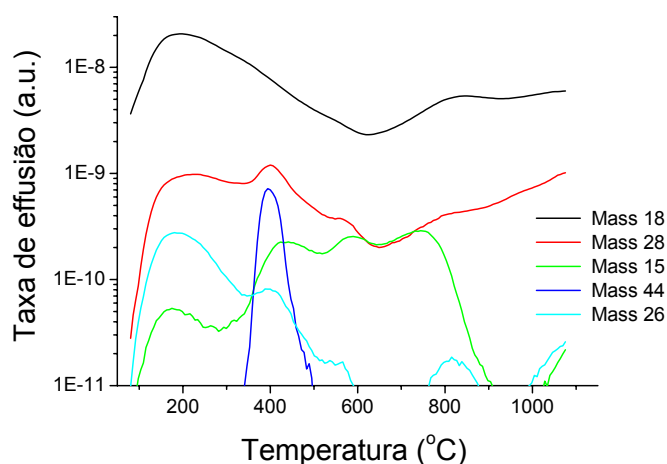


Figura 5. 66 - Efusão de gás de amostra industrial brasileira.

Os picos observados correspondentes as massas 15, 18, 26, 28 e 44 provavelmente correspondem a CH_n , H_2O , C_2H_n , CO e CO_2 respectivamente.

Estes dados confirmam que a massa de grés porcelanato pode reter uma quantidade significativa de água. Em menor concentração encontramos o CO , CO_2 e os vários hidrocarbonetos. Deve-se notar que todos estes compostos se formam durante o processo de combustão do gás utilizado nos fornos, o metano: $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

A ocorrência de CO e hidrocarbonetos pode ser explicada pelo equilíbrio CO/CO_2 e de pequenas quantidades que não foram queimadas.

Continuando o estudo, resolveu-se aumentar as temperaturas de queima I3- Na (1240°C e 1260°C) e I3-K (1300°) para observar a relação manchas versus porosidade de cada amostra nestas temperaturas mais altas de sinterização.

Essas amostras não sofreram polimento em laboratório pois os equipamentos disponíveis não reproduziriam satisfatoriamente o processo industrial.

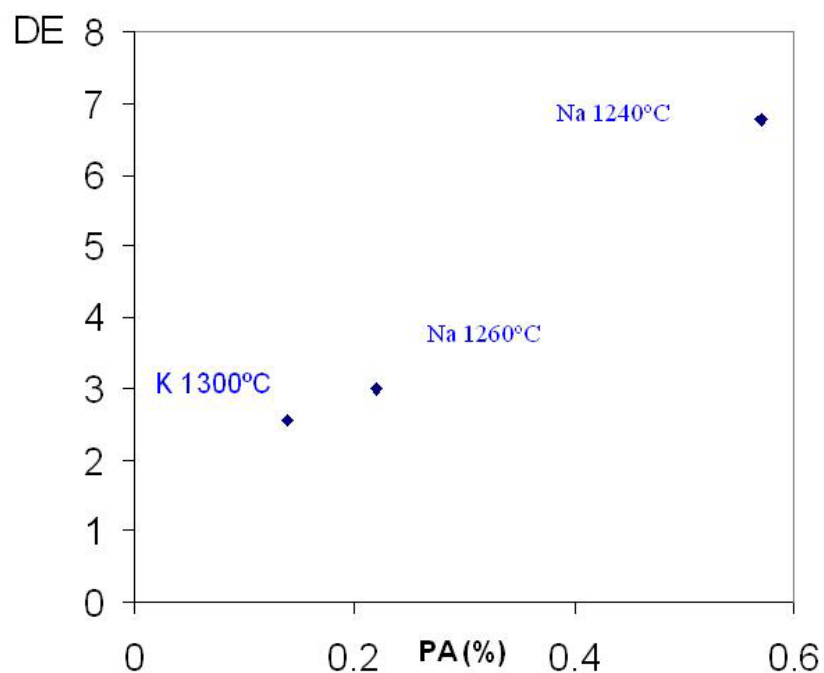


Figura 5. 67 - Gráfico manchamento (DE) versus porosidade aberta (PA %) das amostras K sinterizada a 1300°C e Na a 1240°C e 1260°C sem polimento.

A Figura 5. 67 acima demonstra que quanto maior a temperatura de sinterização, menor a porosidade aberta e menor o manchamento. Para visualizarmos este comportamento foram feitas fotografias utilizando um microscópio ótico com aumento de 50x das amostras manchadas com pasta vermelha seguida de limpeza com água quente (Figuras 5.68 a 5.70).

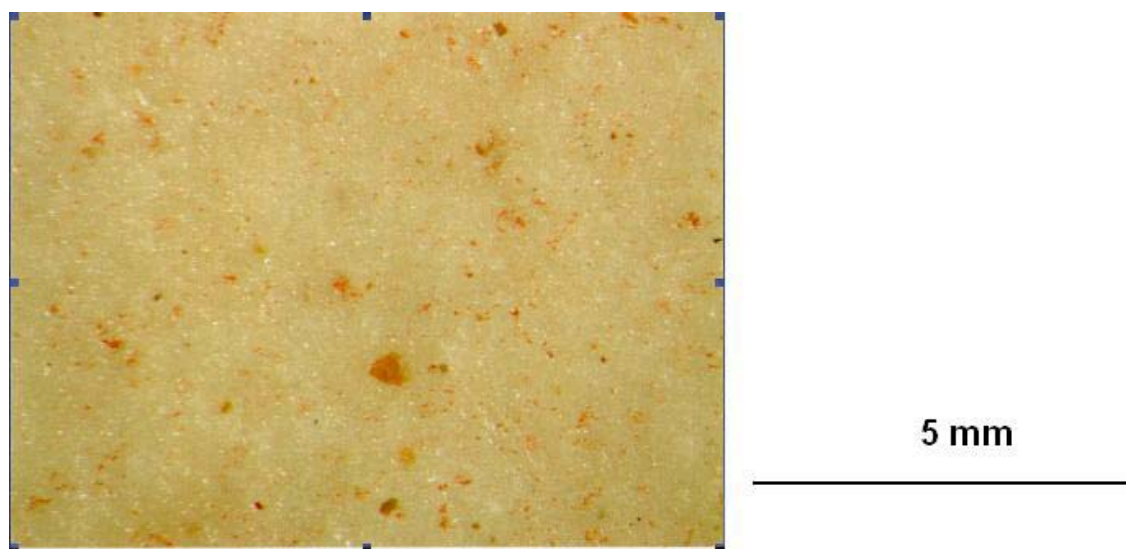


Figura 5. 68 - Microscopia ótica com aumento de 50X da amostra I3-Na sinterizada a 1240°C.

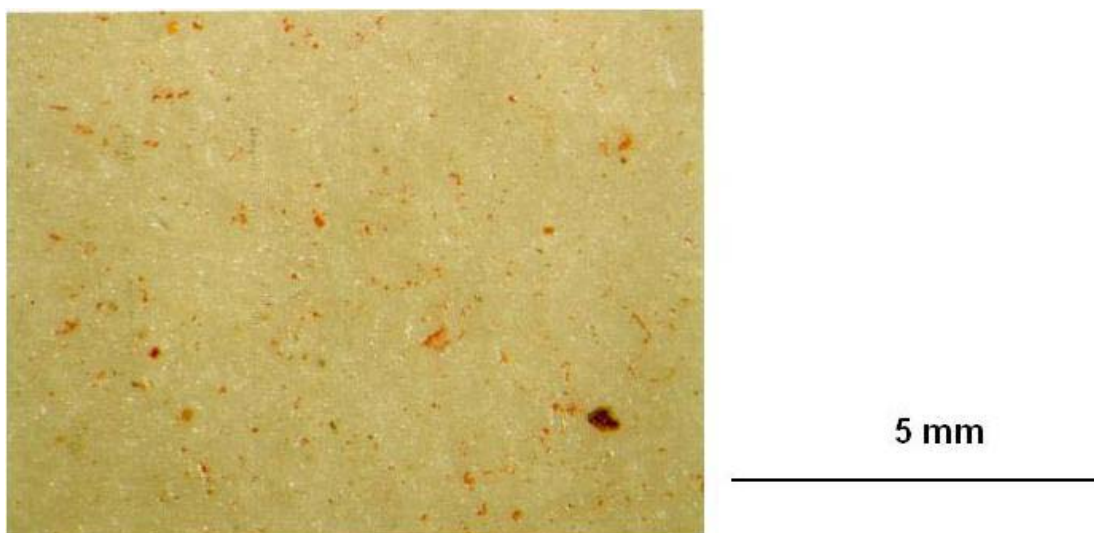


Figura 5. 69 - Microscopia ótica com aumento de 50X da amostra I3-Na sinterizada a 1260°C.

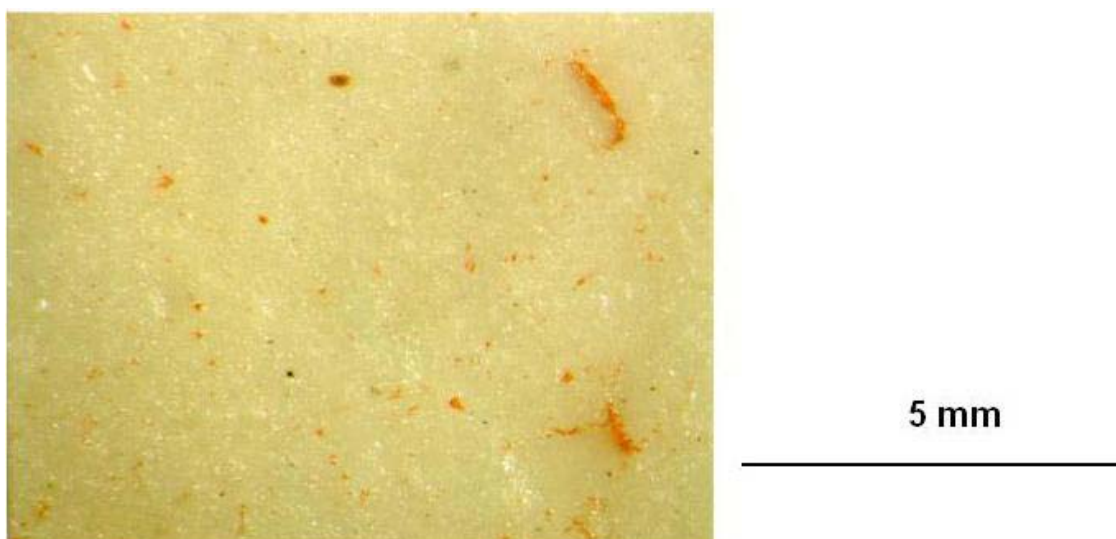


Figura 5. 70 - Microscopia ótica com aumento de 50X da amostra I3-K sinterizada a 1300°C.

Observando as fotografias acima percebemos uma diferença de manchamento entre a amostra I3-Na (1240°C) e I3-K (1300°C), indicando que temperaturas maiores de queima são favoráveis a diminuição de manchas. A estrutura das amostras, de uma maneira geral, não apresenta diferenças consideráveis, sendo constituída de poros muito pequenos ($<1\mu\text{m}$) e poros maiores e algumas imperfeições, talvez provenientes da etapa de prensagem.

5.10 INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE POLIMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA A MANCHAS

Como já foi comentado anteriormente, o processo de polimento tem participação significativa na resistência a manchas devido ao fato que tal processo deixa exposta ao ambiente a porosidade fechada quando retira da superfície uma camada de material que pode chegar até 1mm de profundidade. O polimento está intimamente relacionado com a resistência a abrasão do piso, que por sua vez, depende de outros fatores como composição mineralógica do produto e propriedades mecânicas. Desta maneira, realizou-se um estudo aprofundado da resistência a abrasão com o objetivo de esclarecer qual a relação entre esses parâmetros.

A resistência a abrasão é um dos requisitos técnicos mais importantes de pisos de pavimentação com particular atenção ao grés porcelanato, que freqüentemente é colocado em ambiente sujeito a alto tráfego.

Um adequado conhecimento do comportamento tribológico do material cerâmico é fundamental:

- para prever a durabilidade do piso colocado e estabelecer o correto uso;
- para melhorar o processo de polimento, com o intuito de obter uma superfície lisa com menos defeitos e menos desperdício devido à ruptura;
- para melhorar a resistência a manchas, uma vez que defeitos surgidos durante o polimento propiciam a intrusão de sujeira, deteriorando a qualidade estética do piso.

A resposta do grés porcelanato à solicitação mecânica é prevalentemente frágil e pode ser representada por um esquema clássico de formação da fratura por indentação, mostrado na Figura 5. 71 (ESPOSITO, et al., 2000, ORTS, et al., 2001, MALMUSI, et al., 2001). No ponto de contato inicial se concentra um notável esforço, que produz um fluxo plástico e/ou uma densificação em torno da ponta do indentador (Zona D na Fig.5.71a). Quando a carga aplicada se torna superior a um valor crítico, os esforços produzem uma trinca mediana (M na Figura 5.71b) que se estende progressivamente com o aumento da carga (Fig.5.71c). Relaxando a carga aplicada, primeiro a trinca mediana se fecha (Fig.5.71d), depois se formam trincas laterais (L na Fig.5.71e) que crescem até interceptarem a superfície (Fig.5.71f). Tais fraturas são produzidas pela tensão elástica residual, devido ao relaxamento do material em torno da zona de contato (LAWN, et al., 1975, LAWN, et al., 1980).

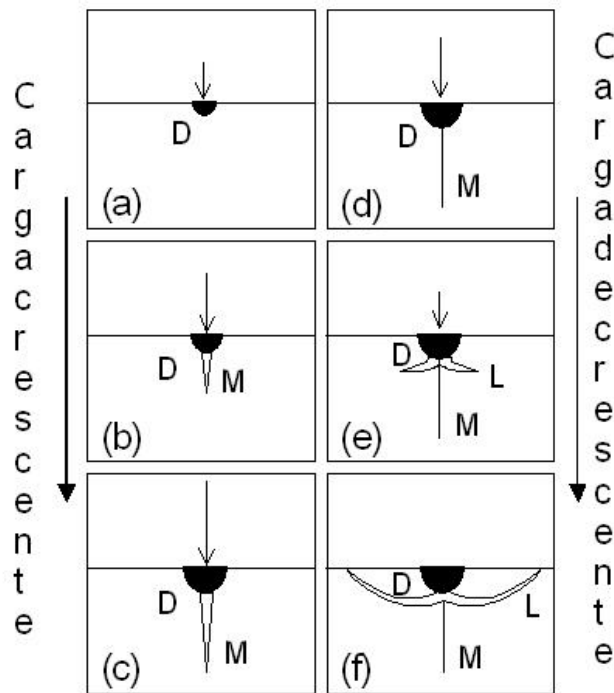


Figura 5. 71 - Esquema da resposta do grés porcelanato a solicitação mecânica (LAWN, et al., 1975)

Em linhas gerais, a quantidade de massa Q que pode ser retirada por abrasão de um material frágil é diretamente proporcional à carga aplicada W e inversamente proporcional à dureza H e à resistência que o material faz à propagação da trinca, ou seja, tenacidade à fratura K_{Ic} :

$$Q \propto \frac{W}{HK_c} \quad (5.1)$$

Um modelo simples do processo de desgaste por um corpo abrasivo que, com uma certa carga, produz um sulco na superfície do material cerâmico foi desenvolvido por (EVANS, 1979). A Figura 5. 72 ilustra os aspectos geométricos desse modelo. O volume removido é definido pela extensão das trincas laterais, sabendo-se que b é a distância até a superfície e c é a distância até o sulco. Tal volume corresponde, por unidade de comprimento do sulco, a $2bc$ e pode ser calculado sabendo que:

$$b = a_1 \left(\frac{E}{H} \right)^{2/5} \left(\frac{W}{H} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

$$c = a_2 \frac{(E/H)^{3/5} W^{5/8}}{K_c^{1/2} H^{5/8}} \quad (5.3)$$

onde a_1 e a_2 são constantes geométricas, E é o módulo de Young, W é a carga aplicada, H é a dureza do material cerâmico e K_c é a tenacidade à fratura (EVANS,1979, HUTCHINGS,1992).

Deste esquema geométrico foram desenvolvidos diversos modelos que predizem a quantidade de material removido por abrasão por unidade de comprimento do sulco do corpo abrasivo (Q):

Modelo de Evans & Marshall

$$Q = a_3 \frac{W^{5/8}}{K_c^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H} \right)^{4/5} \quad (5.4)$$

Modelo de Hutchings

$$Q = a_4 \frac{W^{5/4} d^{1/2}}{A^{1/2} K_c^{3/4} H^{1/2}} \quad (5.5)$$

onde a_3 e a_4 são constantes independentes do tipo de material, W é a carga aplicada, E é o módulo de Young, H é a dureza do material cerâmico, K_c é a tenacidade à fratura, d é a dimensão das partículas de abrasivo e A é a área aparente de contato.

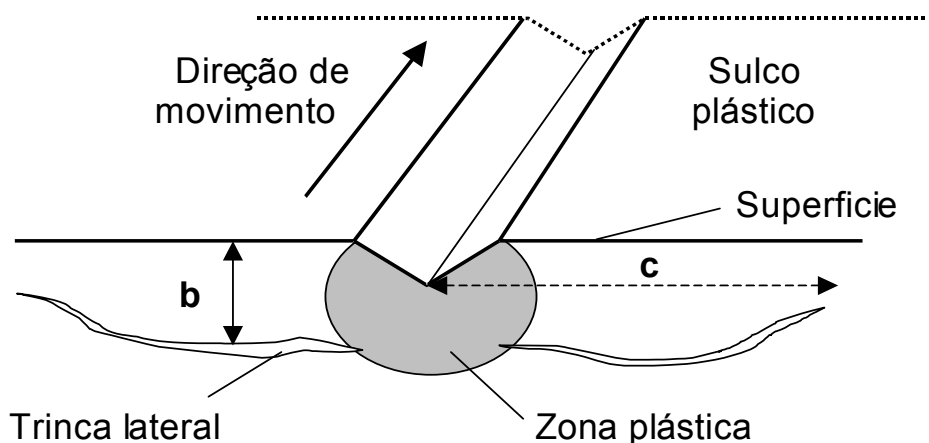


Figura 5. 72 - Modelo do mecanismo de abrasão sobre a superfície de um material frágil (Lawn, et.al.,1980).

Com o intuito de estudar o comportamento sob abrasão de pisos de grés porcelanato e sua relação com outros parâmetros físicos diversas amostras de origem italiana e brasileira foram submetidas a testes de abrasão profunda utilizando o abrasímetro conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos, além de outras análises como mostra a Tabela 5. 28.

Como se observa na Tabela 5. 28 o volume removido por abrasão varia de 116 a 158 mm³ que corresponde, em termos de taxa de abrasão Q, a um valor de 1,23 a 1,68 mm³/m.

Para avaliar a aplicabilidade dos modelos de Evans & Marshall, equação (4), e de Hutchings, equação (5), traçamos os gráficos mostrados na Figura 5. 73. Nestes gráficos relacionamos o valor de Q medido experimentalmente com Q' calculado pelas equações mencionadas, ignorando-se as constantes a₃ e a₄. A quantidade de material que sofreu abrasão por comprimento do sulco foi calculada como Q= V_{abr}/L, sendo L=94,2 m. E para o calculo de Q' foi considerado W=2,93N, e d médio=0,185mm. A análise dos gráficos nos permite concluir que:

- O modelo de Evans & Marshal não retrata bem os dados de abrasão profunda, visto a grande dispersão existente entre os valores calculados e aqueles determinados experimentalmente.

O modelo Hutchings apresenta-se muito mais adequado aos nossos dados de abrasão profunda, com uma exceção, a amostra PL; o coeficiente de correlação não é muito alto (R² = 0,59); podemos então estimar o fator a₄ como valendo 0,57.

Tabela 5. 28 - Características tribológicas, físicas, mecânicas e funcionais dos pisos de grés porcelanato: volume retirado V_{abr}, quantidade de material removido por abrasão por unidade de escoamento do corpo abrasivo Q, área aparente de contato A, porosidade aberta P_a, fechada P_f e total P_t, densidade aparente ρ_a, microdureza Vickers HV, módulo de Young E, tenacidade à fratura K_{Ic} e ΔE*AQ é a intensidade da mancha após lavagem com água quente.

Amostras	V _{abr} (mm ³)		Q	A	P _t	P _f	P _a	ρ _a	HV	E	K _{Ic}	ΔE*AQ
	media	d.s.										
			mm ³ m ⁻¹	mm ²	%vol.	%vol.	%vol.	gcm ⁻³	GPa	GPa	GPa	
PG	145,3	0,6	1,542	130,0	5,29	5,25	0,04	2,49	6,0	70	6,0	2.10
NE	142,3	0,8	1,510	127,5	3,39	3,30	0,09	2,48	6,2	72	6,2	1.51
NT	142,3	0,5	1,510	127,5	3,54	3,36	0,18	2,48	5,9	72	5,9	0.63
HE	158,2	4,0	1,679	132,5	7,10	7,54	0,16	2,36	5,6	64	5,6	1.20
CA	155,7	0,4	1,652	132,5	5,34	5,05	0,29	2,43	6,4	63	6,4	0.85
OP	136,4	0,1	1,447	127,5	7,92	9,94	0,17	2,33	6,8	71	6,8	-
PL	131,0	1,4	1,390	125,0	6,13	6,00	0,13	2,36	5,8	71	5,8	2.70
C	115,8	1,5	1,229	120,0	3,77	3,74	0,03	2,47	6,8	77	6,8	0.47
E	126,9	2,8	1,347	125,0	4,88	4,76	0,12	2,46	6,8	69	6,8	1.16
P	138,0	3,5	1,465	127,5	6,04	5,96	0,08	2,51	6,4	72	6,4	0.66

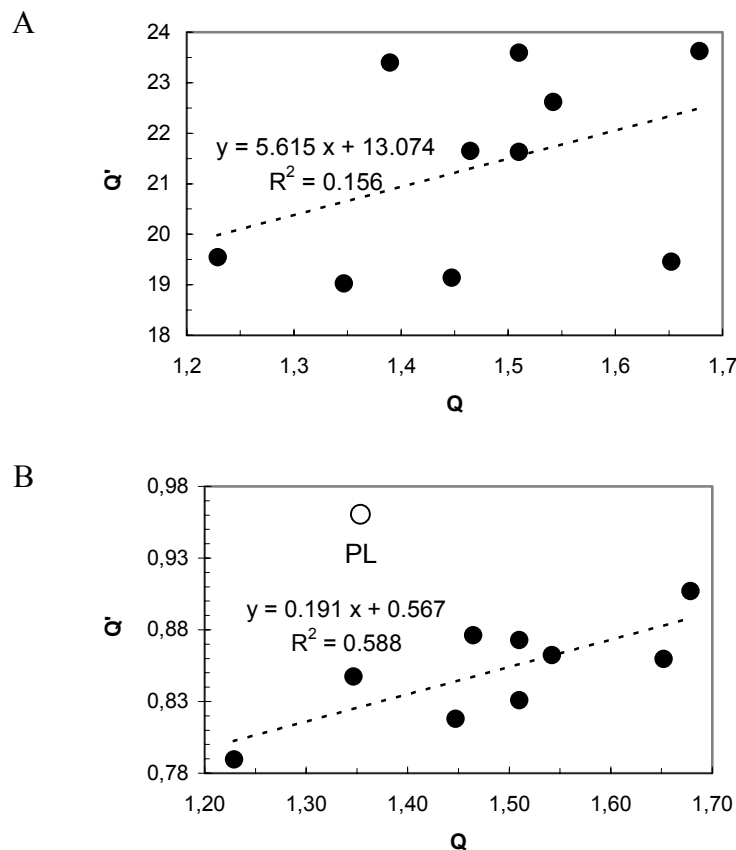


Figura 5. 73 - Comparação entre o volume removido por abrasão determinado experimentalmente (Q) e o volume removido por abrasão calculado (Q' , sem a constante a) em base aos modelos: A) da equação (4) e B) da equação (5). Em B o ponto relacionado à amostra mais discrepante, PL, está assinalado.

Na interpretação dos resultados, observamos que os materiais analisados são, à primeira vista, muito densos já que têm um valor de porosidade aberta muito baixo ($P_a < 0,3\%$); no entanto, possuem uma porosidade total variável entre 3,8 a 7,9%.

A abrasão profunda é muito influenciada pela porosidade (Figura 5. 74) uma vez que as variáveis mais importantes dos dois modelos (dureza, tenacidade à fratura, módulo de Young) resultam significativamente correlacionadas com os valores de porosidade total (Figura 5. 75).

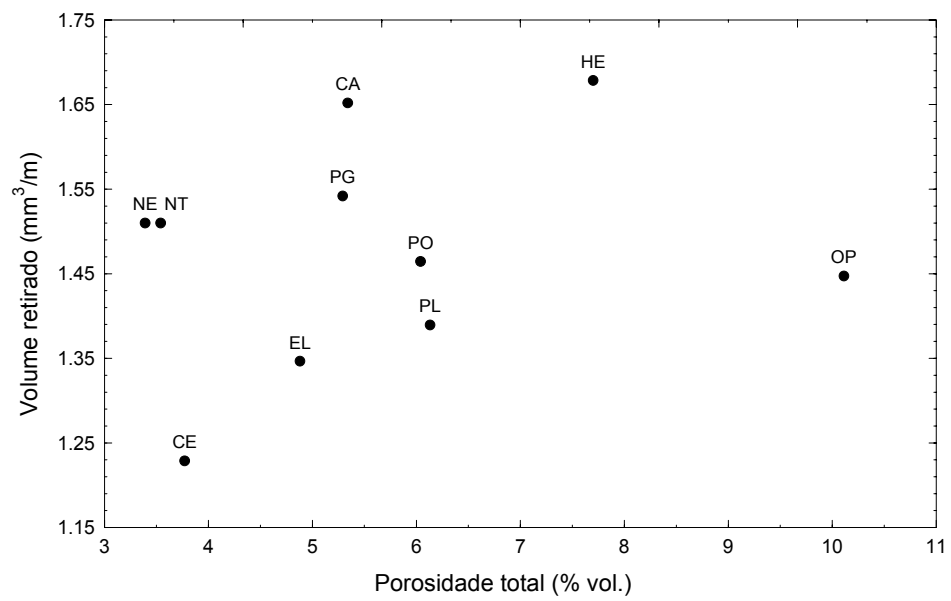


Figura 5. 74 - Correlação entre porosidade total e volume removido por abrasão.

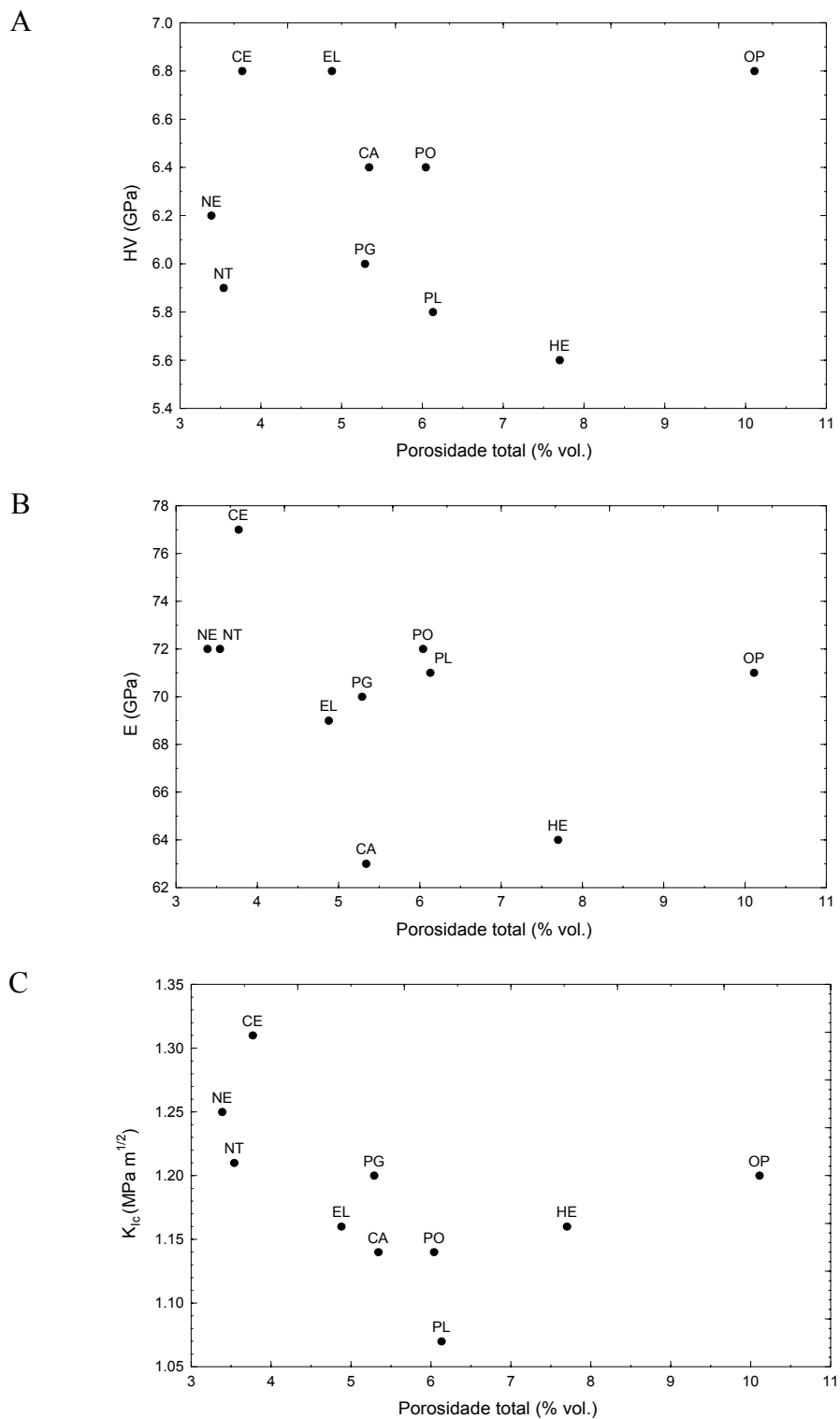


Figura 5. 75 - Correlação entre porosidade total e microdureza Vickers (A), módulo de Young (B), tenacidade à fratura (C).

Com o objetivo de explorar a correlação existente entre o volume de material retirado por abrasão Q (mm³) e as variáveis físicas, mecânicas, mineralógicas e funcionais do grés porcelanato, foi também realizada uma análise estatística multivariada com extração dos componentes principais. Em efeito, esta análise revela uma correlação inversa entre o volume removido por abrasão Q (Figura 5. 76):

- com as características mecânicas (dureza, tenacidade à fratura, módulo elástico);
- com as quantidades de mulita e fase vítrea.

E apresenta-se boa correlação direta com o manchamento (Figura 5. 77) e a porosidade fechada. Parece não haver correlação significativa com a quantidade de porosidade total, de silicato de zircônio, de quartzo e de fase vítrea.

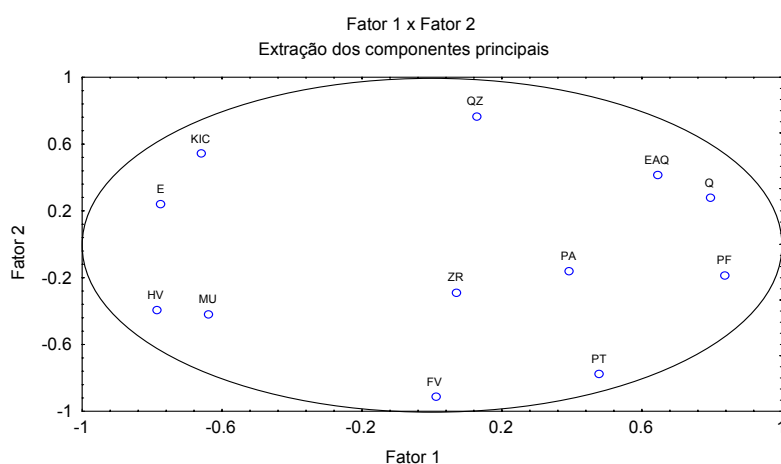


Figura 5. 76 - Resultados das análises dos componentes principais: os fatores 1 e 2 explicam cerca de 60% da variância total das amostras. Símbolos como na tabela 1.

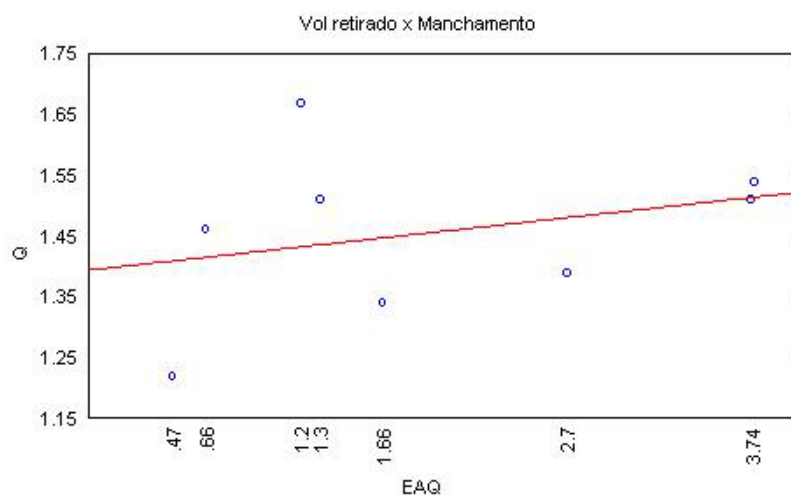


Figura 5. 77 - Relação binária entre o manchamento (EAQ) e a quantidade de material que sofreu abrasão (Q).

Esta relação entre as duas variáveis (Q e EAQ) pode ser fundamentada no fato que quanto mais volume retirado, maior a possibilidade de expor os poros fechados ao ambiente, propiciando deste modo às condições para o surgimento de manchas. Uma consequência interessante é o fato de que um material aparentemente “fácil” de polir, ou seja, que possui uma alta taxa de material retirado por abrasão (Q), apresenta muito mais problemas relacionados com o aparecimento de defeitos superficiais, do que um material dito “difícil de polir” (Q baixo) que é um material mais duro e resistente à abrasão. Uma consequência interessante é o fato que um material aparentemente “fácil” de polir, por possuir alta taxa de volume de material removido (Q), apresenta, ao contrário do esperado, muitos problemas ligados ao surgimento de defeitos superficiais, do que um material “difícil” de polir, porque é mais duro e resistente à abrasão.

A relação negativa entre a quantidade de material removido por abrasão e o teor de mulita (Figura 5. 78) é provavelmente devido à elevada dureza da mulita (7,5 na escala Mohs correspondente à dureza Vickers de cerca de 11 GPa). Isso também explicaria a correlação negativa com o manchamento (Figura 5. 79) pois acreditamos que uma superfície mais dura leve a menos defeitos de polimento e portanto menos passível de manchamento.

Admite-se também que haja contribuição de um possível aumento da tenacidade (matrix strengthening) ligado à diferença de coeficientes de dilatação térmico. A mulita tem um coeficiente de dilatação térmico de $4-5 \text{ MK}^{-1}$ inferior àquele médio da matriz de grés porcelanato que é de $7-8 \text{ MK}^{-1}$. Esta situação resulta, durante a fase de resfriamento do piso, numa compressão na borda da partícula de mulita e isso pode aumentar significativamente a resistência a propagação da fratura (CARTY, 1998, LEONELLI, 2001)

Quanto mais fase vítrea estiver presente, a princípio, mais macio seria o material e mais fácil de se polir e, portanto, menor tendência a surgimento de defeitos ou provavelmente presença de defeitos de formas e dimensões (geralmente menores e mais esféricos) que favorecem a uma menor tendência ao manchamento ou a uma maior facilidade de limpeza.

A correlação entre abrasão e o conteúdo de quartzo, não obstante sua dureza 7 Mohs, é provavelmente devido a falta de um efeito tenacificante como aquele descrito anteriormente para o caso da mulita. O quartzo tem um coeficiente de dilatação térmico da ordem de 22 mK^{-1} , muito superior ao da matriz. Assim, o resfriamento resultará em tensões trativas nas bordas dos grãos de sílica e isso poderia talvez facilitar a retirada de material.

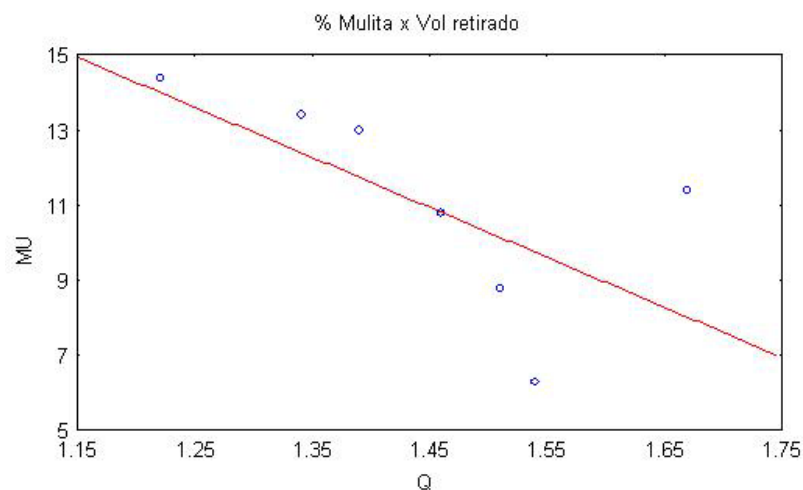


Figura 5. 78 - Correlação entre o volume removido por abrasão e o conteúdo de mulita e de silicato de zircônio.

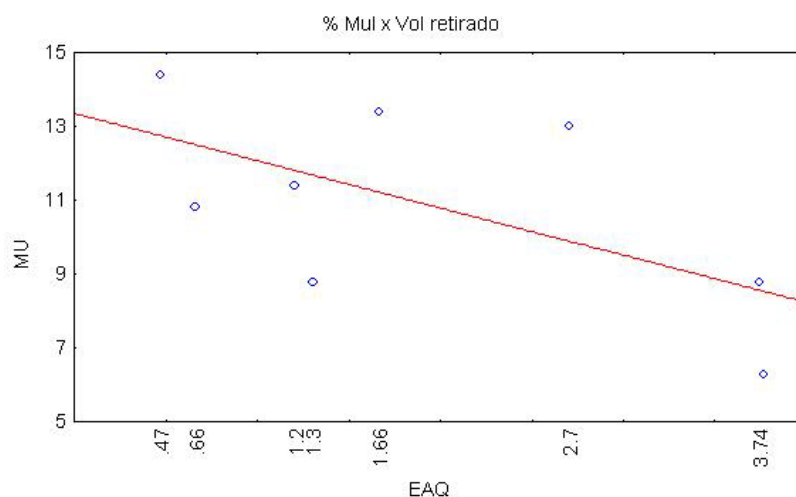


Figura 5. 79 - Relação binária entre o percentual de mulita (M U) e o manchamento (EAQ).

As variáveis que mais influenciam na resistência à abrasão no modelo de Modelo de Hutchings são a dureza e a tenacidade à fratura. Estes dois últimos são por sua vez influenciados pela porosidade e pela composição de fase. Isso nos levou a tentar desenvolver um modelo empírico para a previsão da resistência à abrasão baseado nestas últimas variáveis.

Para este propósito, foi feita a análise de regressão múltipla passo a passo (stepwise) impondo o volume removido por abrasão como variável dependente e os componentes mineralógicos, a porosidade e a dureza como variáveis independentes. O modelo simples de previsão que foi obtido apresenta uma variância de 95% ($R^2 = 0,959$) que consente uma

previsão, com boa significância estatística (fator de confiabilidade “p-level” < 0,0001), do volume removido por abrasão Q (Tabela 5. 29).

Tabela 5. 29 - Resultados da regressão múltipla passo a passo (stepwise) para a variável dependente Q(quantidade de material removido por abrasão por unidade de escoamento). β = coeficiente de correlação padronizado. $R^2 = 0,959$, $R=0,997$ e p level <0,0001.

	BETA	err. Std	p-level
Mulita	-0,924	0,028	0,019
Porosidade aberta	0,302	0,023	0,048
Quartzo	-0,219	0,024	0,069
Dureza Vickers	-0,246	0,040	0,104
Porosidade fechada	-0,104	0,030	0,176

Os resultados da regressão múltipla colocam em evidência a positiva influência na resistência à abrasão das fases mineralógicas duras, porque há uma correlação negativa entre o volume removido por abrasão e a quantidade de mulita e quartzo. Entre estas últimas, o maior efeito de ”tenacificação”, de acordo com os valores dos coeficientes padronizados β , é obtido da mulita ($\beta = -0,92$). Contrariamente ao que foi levantada pela análise estatística fatorial, a regressão múltipla selecionou o quartzo como variável significativa e de correlação negativa. De difícil interpretação física é a contribuição da porosidade aberta que com valores pequenos (<0,3%) não poderiam influenciar de modo significativo a abrasão.!

A regressão linear múltipla realizada da mesma forma mas tendo o manchamento como variável dependente, mostrou também que há uma dependência das fases mineralógicas presentes bem como da porosidade fechada. No entanto, a significância estatística obtida foi um tanto limitado pois os valores de “p-level” bem altos indicam uma forte dependência da população de dados (Tabela 5.30).

Tabela 5. 30 - Resultados da regressão múltipla stepwise para a variável dependente EAQ (manchamento). β = coeficiente de correlação padronizado. $R^2 = 0.986$, $R=0.974$ e p level <0.26.

	BETA	err. Std	p-level
Mulita	-2,087	0,422	0,127
Zircão	-1,324	0,283	0,134
Fase vítrea	0,587	0,375	0,362
Porosidade fechada	-1,059	0,519	0,290
Porosidade total	0,667	0,566	0,448

Percebe-se que a composição de fases possui notável influência sobre o manchamento. Sobressai-se o efeito da quantidade de mulita e, em menor escala, da quantidade de silicato de zircônio, ambos aumentando a resistência ao manchamento. A fase vítrea possui efeito oposto. Mais difícil de entender é o papel da porosidade: a porosidade fechada tem sinal positivo enquanto a porosidade aberta tem sinal negativo, isso mesmo com todos os valores muito semelhantes em todas as amostras.

6 CONCLUSÕES

1) O estudo fenomenológico do problema da resistência ao manchamento nos pisos de grés porcelanato polido permitiu notar comportamentos diferentes tanto na formação das manchas como na operação de limpeza. Em linhas gerais, três comportamentos distintos, puderam ser identificados:

- amostras que são limpas após a lavagem com água quente;
- amostras que são limpas após a lavagem com sabão neutro;
- amostras que ainda continuam manchadas após limpeza com sabão abrasivo

2) Foi estabelecido um novo método para quantificar, de modo preciso, não subjetivo, a resistência a manchas, partindo do procedimento descrito pela norma (ISO10545-14) mas, ao contrário do método visual preconizado por essa norma, foi medida a intensidade da mancha por meio de espectrofotometria do visível. Este método revelou-se essencial para desenvolver uma abordagem quantitativa do problema do manchamento da superfície polida do grés porcelanato.

3) Uma análise aprofundada da microestrutura superficial dos pisos de grés porcelanato evidenciou nos produtos industriais uma vasta gama de características superficiais que são relevantes para a questão do manchamento;

- elementos microestruturais devidos ao processo de polimento (trincas, arranhões, etc.);
- elementos microestruturais creditados ao processamento cerâmico (poros de formas e dimensões diversas).

4) Combinando várias técnicas de análise (rugosimetria, MEV, análise de imagens, porosimetria a mercúrio, picnometria a He, DRX) foi obtida uma ampla série de parâmetros que definem, de maneira quantitativa, as características da superfície polida. Outros parâmetros mecânicos e tribológicos (dureza, resistência à abrasão) foram medidos com o intuito de compreender:

- o comportamento do grés durante o polimento e
- a tendência da resistência a manchas.

5) Uma análise estatística multivariada permitiu evidenciar as variáveis que mais influenciam na intensidade da mancha (ΔE^*); tratam-se de parâmetros físicos de composição de fase, forma e dimensão dos poros.

- 6) Parâmetros físicos como densidade aparente, rugosidade média e porosidade total são as variáveis mais invocadas na literatura para explicar o manchamento; porém na análise estatística realizada neste trabalho, não apresentaram uma boa correlação com o fenômeno;
- 7) A dimensão dos poros, ou seja a macroporosidade (MAP) é a variável que melhor está correlacionada com o manchamento; isso foi evidenciado tanto na correlação binária da estatística mais apurada quanto pela análise fatorial dos componentes principais e regressão múltipla. Os poros bem pequenos ($<1\mu\text{m}$) contribuem de forma menos significativa para o manchamento, enquanto aqueles maiores são responsáveis pela maior intensidade de mancha. Poros de grande tamanho, porém, são mais fáceis de limpar.
- 8) A forma dos poros, representada pela razão de aspecto (AR), também colabora para o fenômeno do manchamento, pois quanto mais esféricos os poros, mais fáceis de serem penetrados pela sujeira. Porém o parâmetro esfericidade fornece indicação contrária, não deixando claro qual a importância da forma dos poros. Porém, observamos que a morfologia interna dos poros parece ser importante, isso porque as amostras que se mancham mais e que também são mais difíceis de limpar são aquelas com morfologia irregular na superfície interna dos poros.
- 9) As fases mulita e quartzo são aquelas aparentemente mais significativas ao fenômeno de manchamento:
- quanto maior a quantidade de mulita presente maior é a resistência a manchas; a hipótese que imaginamos para explicar esse efeito é que, sendo muito dura, a mulita presente resultaria em superfícies polidas com menor quantidade de defeitos capazes de reter manchas.
 - quanto maior a quantidade de quartzo menor é a resistência a manchas; isso poderia se dar devido ao fato de que o quartzo favorece a formação de elementos microestruturais adversos tais como descontinuidades nos contornos de grãos e trincas;
- 10) Não se revela uma contribuição clara da fase vítrea, embora seja o componente mais abundante e que provavelmente interfere em muitos parâmetros microestruturais (ex.: forma de poros).
- 11) Uma tentativa de modelagem do problema com regressão linear múltipla passo a passo, apresentou como parâmetros mais relevantes, expressos pelo valores da matriz de correlação binária, mulita (MUL, $f = -0,533$), densidade aparente (DA, $f = -0,469$), razão de aspecto (AR, $f = -0,439$) e macroporosidade (MAP, $f = 0,542$). Estes resultados consentem indicar aos fabricantes de grés porcelanato que devem intervir tanto na composição da massa como nas condições do processo.

- na formulação da massa de grés porcelanato, não exceder na quantidade de quartzo e favorecer a formação de mulita, aumenta a resistência a manchas.

- no processamento cerâmico, deve-se manter sob controle as etapas que influenciam a porosidade total e a macroporosidade:

12) A granulometria mais fina favorece o processo de sinterização. Pós mais finos (e, por conseguinte, com menor distribuição de tamanhos de partícula) produzem pisos com densidade a verde menor o que será importante para aumentar a densificação do corpo sinterizado (maior contração durante a queima).

13) A densidade mais alta depois da sinterização adquire-se com um controle do ciclo tempo-temperatura: ciclos rápidos a temperaturas mais altas são favoráveis a formação de porosidade total mais baixa. A quantidade de macroporos depende do ciclo de queima, mas em particular da fase final da densificação. Ciclos longos são desfavoráveis pois propiciam alargamento dos poros grandes e fechamento dos poros pequenos (coarsening).

14) O comportamento dos pisos no processo de polimento é governado pelas características físico-mecânicas do grés porcelanato, sobretudo dureza Vickers (HV), tenacidade à fratura (K_{Ic}) e densidade aparente (DA). Estes parâmetros são, por sua vez, influenciados pela composição de fase, microestrutura e ainda pela da distribuição do tamanho de poros. Verifica-se que pisos submetidos a igual processo de polimento apresentam resultados diversos com relação à manchas.

15) Simulando a abrasão superficial sofrida pelos pisos durante o processo industrial de polimento, verificou-se em laboratório que existe uma boa correlação linear entre o manchamento (ΔE^*) após abrasão superficial (PEI) com 150 giros e o manchamento após PEI com 12000 giros com exceção de duas amostras P9 e P10. Algumas amostras (P7, P2 e P5) se sujam mais após PEI a 150 giros. Outras amostras (P1, P4 e P8) não demonstram variação de atitude após a abrasão superficial a 150 giros. P9, P10 e P12 se sujam muito menos após a abrasão assim como P6.

16) Este estudo consentiu um passo avante na compreensão do fenômeno do manchamento, sobretudo com um esforço de quantificar muitos parâmetros em jogo e de analisar uma aproximação estatística. Evidenciou-se um quadro do problema sem precedentes das características superficiais do grés porcelanato, que revelou uma grande quantidade insuspeitáveis de propriedades e comportamentos. Algumas das conclusões retiradas deste estudo são confirmadas pela literatura mais recente (importância de macroporos, dupla origem de defeitos que hospedam as manchas: do processo cerâmico e do polimento), enquanto

outros lançam uma nova luz sobre a questão (importância da composição de fase, importância da microestrutura interna dos poros, ambivalência de alguns parâmetros como dimensões e forma dos poros). Acima de tudo, emergiu a complexidade do fenômeno que é muito além do que se evidenciou até hoje.

Linhas futuras de pesquisa: este estudo foi a fundo principalmente na relação entre a microestrutura e resistência a manchas, porém somente forneceu algumas indicações de quanto o processo influencia na microestrutura. Esta é a principal linha de desenvolvimento futuro de pesquisa como controlar a microestrutura que por sua vez, influencia na mancha, agindo nas formulações das massas e nas condições do processo cerâmico e polimento. Esta tese elucidou muitos pontos interessantes, porém ainda tem muito a se pesquisado!

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBARO, J.L.A., 2000 “A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde.”, *Cerâmica industrial*, v. 5, n. 5, pp. 23-28.
- ALBARO, J.L.A., 2001 “A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem.”, *Cerâmica industrial*, v. 6, n. 3, pp. 27-33.
- ANÔNIMO, 2001 “A indústria Cerâmica para Revestimentos” *Informe Setorial BNDES*, n. 17, Setembro.
- ARANTES F. J. S., 2000, *Resistência à manchas em peças de grês porcelanato*. Tese MSc, Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).
- ARANTES F.J. S., GALESI D. F., QUINTEIRO E., et al, 2001 “Manchamento de Grês Porcelanato”, *Cerâmica Industrial*, v.6, n.3, Maio/junho.
- ARANTES, F.J.S, GALESI, D.F., QUINTEIRO, E., et al, 2001, “Manchamento de grês porcelanato”, *Cerâmica industrial*, V.6, n.3, mai/jun, pp 18-25.
- BARANOV, V.V, VAINBERG, S.N., VLASOV, A.S., et al., 1985, “Effect of Biological Treatment of the Ceramic Mass on the Drying and Firing of Facing Tiles”, *Glass and Ceramics*, v.42, n.(5-6), pp.239-241, May-Jun.
- BARBA, A., BELTRAN, V., FELIU, C., et al, 1997, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, 1º ed., Instituto de tecnologia cerámica, Castellon. Espanha.
- BELTRAN, V., FERRER, C., BAGAN, V., et al. “Influenza delle Caratteristiche della Polvere per Pressatura e della Temperatura di Cottura sulla Microstruttura Porosa e la Resistenza alle Macchie di Piastrelle in Grès Porcellanato”, *Ceramica Acta* v. 8, n. 4-5, pp. 37-51.
- BERALDO, J. L, 1987, *Moagem de Minérios em Moinhos Tubulares*, 1º ed., Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, SP., pp. 36-40.
- BIFFI, G., 1999, *Porcelain Stoneware*. 1º ed. Faenza, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A.
- BITTENCOURT, E. L. e BENINCÁ, E., 2002 “Aspectos Superficiais do Grês Polido” *Cerâmica Industrial*, v.7, n. 4, julho/agosto.
- BORBA C.D.G., NETO J.B.R., OLIVEIRA A.P. N., et al, 1996 “Estudo de Matérias Primas Fundentes” *Cerâmica Industrial*, v. 01, n. 01, mar/abr, pp.

- CAMPAGNARO, A. E PERINI, S., 2001 “Sporcabilità e pulibilità del Gres Porcellanato”, *Tile Italia*, n°5.
- CANPAGNARO, A., 1996, “Canpagnaro A "El Tratamiento del Gres Porcelánico y Algunos Ejemplos de Manchas de Pavimentos Cerâmicos”, *Ceramica informacion*, v.217, pp 63-67.
- CAO, X.Q., VASSEN, R., SCHWARTZ, S., et al , 2000 “Spray Drying of Ceramics for Plasma Spray Coating”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, pp. 2433-2439.
- CARTY, W. M. and SENAPATI, U. , 1998 “Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior”, . *J.Am.Ceram Soc.*, v. 81, n°10, pp 3-20.
- CARVALHO, E.A, 1997 “Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel”, 1° ed, n.41, cap. 2, Cetem/CNPq.
- DONDI, M., BIASINI V., GUARINI G., et al., 2000 “Effetto di Silicati Magnesiferi sul Comportamento Tecnologico di Impasti per Piastrelle di Gres Porcellanato”, *Ceramica informazione*, n. 399, pp. 624-633.
- DONDI, M., ERCOLANI, G., MELANDRI, C., et al, 1999 “ The Chemical Composition of Porcelain Stoneware Tiles and Its Influence on Microstructural and Mechanical Properties” , *Interceram* v. 48, n. 2, pp. 75-83.
- DONDI, M., RAIMNDO, M., ZANELLI, C., et al.,2003, “ Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles”. In: Na International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering, Pennsylvania, Set. 2003.
- DUTRA, R., PEREIRA, F. R., OLIVEIRA, A. P. N., 2002 “ Feldspar and Quartz – Granities and Granodiorites” In: *Qualicer* , pp Espanha.
- ESPOSITO, L. and TUCCI, A., 2000 “Porcelain Stoneware Tiles Surfaces” , *Am. Ceram. Soc. Bull*, v.79, n. 5, pp 59-63.
- ESPOSITO, L., TUCCI, A., RASTELLI, E., et al, 2002 “ Stain Resistance of Porcelain Stoneware Tile”, *Ceramic Bulletin*, outubro.
- EVANS, A.G.,1979 “Abrasive Wear in Ceramics”, An Assessment. *In The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing II*, ed. Hockey B.J and Rice R.W, National Bureau of Standards Spec. Publ. 562, US Gov. Printing Office (1979), pp. 1-14.
- GERMAN, R.M., 1996, *Sintering Theory and Practice*. 1° ed. New York, John Wiley & Sons, INC.
- GISLIMBERTI, A. e MASCHIO, R., 2000 “ Gres Porcellanato: Correlazione tra le proprietà chimico-fisiche delle materie prime e proprietà tecnologiche del prodotto finito qualli sporcabilità e resistenza meccanica”, *Ceramica Acta*, v. 12, n. 1, pp 32-38.

- GRUPPO SACMI IMOLA, 2001, *Tecnologia Ceramica Applicata*, vol 1, Editora La Mandragora s.r.l.
- HECK, C., 1996, “Grés Porcelanato”, *Ceramica Industrial*, v.1, n 4-5, pp 21-24.
- HUTCHINGS, I.M., 1992, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*, ed.Edward Arnold, London.
- JONES, J.T., BERARD, M.F., 1993 “Materials Used in Ceramic Processing”, *Ceramics: Industrial Processing and Testing*, 2º ed., chapter 2, Iowa, USA, Iowa State University Press/AMES.
- LAWN, B.R., EVANS A.G., MARSHALL, D.B., 1980 “Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics. The Median/Radial Crack System”, *Journal American Ceramic Society*, v.63, n. (9/10), pp. 574-583.
- LAWN, B.R., SWAIN, M.V., 1975, *Journal Materials Science*, v.10, pp.113-122.
- LEONELLI, C., BONDIOLI, F., VERONESI, P., et al., 2001, “Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach.” *Journal European Ceramic Society*, v. 21, n.6, pp. 785-793.
- LOMBARDI, G. E DONDI, M, 1997 “Analisi Termiche in Mineralogia”, *Corso di formazione AIPEA*, pp 49-56, Rimini, Itália.
- LUZ A.B, SAMPAIO J.A., MONTE M.B., et al, 2002, *Tratamento de Minérios*, 3º ed., MCT.
- MALMUSI, L., TUCCI, A, PALMONARI, C., et al., 2001, “Ceramic Floor and Wall Tile: the Working Surface, *Ceramica Acta*, v.13, n.(4-5), pp.16-27.
- MAZZANTI, R., 2002 “In-line anti-staining treatment os porcelain tile” *Ceramic World Review*, nº 47.
- MENEGAZZO A.P.M., 2001, *Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimento cerâmico do tipo grés porcelanato*. Tese de D.Sc, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), SP, São Paulo.
- MENEGAZZO, A.P.M, LEMOS, F.L.N., PASCHOAL, J.O.A, et al, 2000 “ Grés Porcelanato. Parte I: Uma abordagem mercadológica” *Cerâmica Industrial*, V.5, n.5, setembro/outubro, pp.
- MOTTA, J.F.M., ZANARDO, A., CABRAL, M.J., 2001, “As matérias primas cerâmicas. Parte 1: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos”, *Cerâmica industrial*, v.6, n.2, mar/abr, pp 28-39.
- OLIVEIRA, A.P.N., 2001, “Grés porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Técnicos”, *Cerâmica Industrial*, v.3, n.3, mai/jun, pp 34-41.

- ORTS, M.J., SÁNCHEZ, E., GARCIA-TEN, J., et al. “ Comportamiento del Gres Porcelánico Durante la Operacion de Pulido”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, v.40, n. 6, pp 445-53.
- POTTER, M., 1998 “ Feldspar and Nepheline Syenite”
- PUGH, R.J.,1994 “Dispersion and Stability of Ceramic Powders in Liquids”, In: Pugh, R.J., Bergström, L. (eds), *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, 1º ed., chapter 4, Stockholm, Sweden, Marcel Dekker, INC.
- RADO, P., 1988, *An Introduction to the Technology of Pottery*. 2 ed. Great Britain, Pergamon Press.
- RIBEIRO, M. J. P. M e ABRANTES, J. C. C., 2001, “ Moagem em Moinhos de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização” , *Cerâmica Industrial*, v.6, n.2, março/abril, pp. 7-12.
- RINCÓN, J., MA. e ROMERO, M., 2001 “ A atual expansão da produção de grés porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços.” *Cerâmica Industrial*, V.6, n.4, julho/agosto.
- SANCHÉZ, E., 2002 “ Polishing Porcelain Tile, part 1: wear mechanism”, *Ceramic Bulletin*, setembro.
- SÁNCHEZ, E., 2003 “Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte 1”, *Cerâmica Industrial*, V.8, n.2, março/abril, pp .
- SANTOS, P.S, 1989, *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Vol 1, 2º ed, Editora Edgard Blücher Ltda.
- SILVA, A.G.P.D., JÚNIOR, C.A., 1998 “A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização”, *Cerâmica* v. 44, pp. 225-232.
- TUCCI A., ESPOSITO L., MALMUSI L., et al, 2002 “ Wear Resistance and Stain Resistance of Porcelain Stoneware”. *Key Engineering Materials*, v(s) 206-213, pp.1759-1762.
- VAIBERG, S.N., VLASOV, A.S., SKRIPNIK, V.P, 1980, “Treating clays with silicate bacteria”, *Glass and Ceramics*, v.37, n.(7-8), pp.387-389.