



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA
E AS PROPRIEDADES FINAIS DE REVESTIMENTOS
CERÂMICOS DO TIPO GRÊS PORCELANATO**

ANA PAULA MARGARIDO MENEGAZZO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. José Octavio Armani Paschoal**

**São Paulo
2001**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo da correlação entre a microestrutura e as
propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo
grês porcelanato**

Ana Paula Margarido Menegazzo



**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em Ciências
na área de Tecnologia Nuclear/Materiais**

Orientador: Dr. José Octavio Armani Paschoal

São Paulo

2001

*Ao grande amor da minha vida **Bruno**,
por toda sua paciência apoio, dedicação e
carinho em mais esta etapa de nossas
vidas.*

*Aos meus pais, **Narciso e Isaura**, que
sempre me incentivaram e motivaram a
lutar pelos meus ideais.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo, José Octavio Amani Paschoal, que sempre esteve presente nos momentos bons e difíceis dessa longa caminhada. Não é sempre que temos o privilégio de trabalhar com uma pessoa justa, sensata, honesta e muito profissional como Paschoal. Muito obrigada por sua confiança e apoio constantes.

Ao apoio da minha fiel escudeira: a aluna Ariane Mainetti de Andrade, que sem dúvida nenhuma, contribuiu de corpo e alma no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Ao aluno Fabio Luis Nobre Lemos pelo apoio, tanto na montagem do laboratório, como no desenvolvimento do estudo da resistência ao manchamento dos porcelanatos.

Ao Professor Douglas Gouvêa do Depto de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica, que forneceu toda a infra-estrutura laboratorial para o desenvolvimento da tese, e participou em todas as etapas do trabalho. Valeu, Douglas!

Ao MSc. Paulo e ao técnico do Depto de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica, por todo o auxílio prestado durante o caminhar das pesquisas.

À minha grande amiga Maria Teresa Pérez Acevedo, por todas as horas de angústia e felicidades, por toda ajuda no trabalho e pelo carinho com que sempre me recebeu e me tratou.

Aos meus amigos do Centro Cerâmico do Brasil, bem como a própria instituição CCB: Clara, Anerson, Rita, Douglas, Luiza, Sérgio, Oscar, Lucena, Luciana, Alemão, Edmilson, Demetrius, Claudia, Marcelinho e Quinteiro, que conviveram comigo em praticamente todas as etapas do trabalho e sempre me deram uma tremenda força.

Aos amigos do IPEN: Dolores, Valter Ussui, Walter Kenji, Joana, Cristiane, Chieco, Renata, Sonia Mello, ao casal Bressiani, Martinelli, Filipe, Sueli e Cidinha por todo o apoio no decorrer do trabalho.

Ao René, Cebola e Cebolinha do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IPEN pela realização dos ensaios de microscopias.

Ao pessoal da Pós Graduação: Fernando, Ana e Vera pela atenção especial.

Ao Professor Eleno de Paula Rodrigues da Escola Senai Mario Amato pela grande orientação no que se refere aos estudos dos granitos.

Ao Professor Antonio Carlos Artur da UNESP de Rio Claro pela execução dos ensaios de petrografia e desgaste Amsler e pelas enriquecedoras discussões sobre os granitos.

Aos colegas do Senai Mario Amato: Aluisio, Collado, Leia, Mônica, Cristina, Fátima, Teresinha, Venâncio, Reinaldo, Bringel, Gilmar e Jorge pelo incentivo ao desenvolvimento da tese.

Ao Professor Anselmo O. Boschi do DEMa/UFSCar e ao seu aluno Flavio Arantes pelo apoio no fechamento do estudo de resistência ao manchamento dos porcelanatos, bem como pelo acompanhamento da pesquisa.

Ao Professor Orestes Alarcon da UFSC pela execução dos ensaios esclerométricos.

À Sra Maria Heloísa do Depto de Geologia do IPT pelas informações e auxílio na área de granitos.

Aos laboratórios: Senai Mario Amato (Adriano e Paula), ao CCDM (Luciene e Rogério), CTC (Michael e Janaína) e LABCCB (Marcelinho e companhia) por todos os serviços prestados.

Em especial à Alcoa Alumínio S.A., em nome dos Srs. Júlio C. Carvalho e Ricardo Nóbrega, pelo grande auxílio no desenvolvimento experimental da tese.

À Sra Clarice Heck pelas informações sobre o produto grês porcelanato.

Às empresas Cecrisa (Srs. Moacir Orsato, Antonio Sergio e Luis Alexandre), Elizabeth (Srs Mauro Palma e Tommaso Cerbasi), Portobello (Sr. Roberto Carlos Franco) e Eliane por todas as informações transmitidas no decorrer da tese.

Aos meus ex-orientadores e grandes amigos José A. eiras e Victor C. Pandolfelli que são os co-responsáveis pela minha formação acadêmica e sempre me estimularam a crescer cada vez mais.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que possibilitou a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

À FAPESP por todo o apoio financeiro destinado ao desenvolvimento desta tese.

A todas as pessoas que de alguma forma me incentivaram e colaboraram com o trabalho.

E finalmente ao meu marido e companheiro Bruno, que sem dúvida, foi a pessoa que mais contribuiu para que este trabalho pudesse ser realizado com êxito.

ESTUDO DA CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES FINAIS DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS DO TIPO GRÊS PORCELANATO

Ana Paula Margarido Menegazzo

RESUMO

A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos ocupa uma posição de destaque no cenário nacional e internacional, sendo a quarta maior produtora e exportadora mundial. Dentre os diversos tipos de revestimentos cerâmicos produzidos internacionalmente, o grês porcelanato tem se destacado devido às suas ótimas características técnicas (resistência mecânica, química, ao gelo e à abrasão) e ao aspecto muito semelhante às pedras naturais.

Apesar da tendência de crescimento de produção e consumo desse produto a nível mundial, no Brasil a produção de porcelanato ainda é incipiente (cerca de 4 milhões de m² no ano de 2000) comparada com a Itália (268,5 milhões de m² no ano de 2000), país líder de produção e de qualidade. Este quadro é decorrente da falta de conhecimentos científicos e tecnológicos e à escassez de informação, tanto na literatura nacional como internacional, sobre as matérias-primas, processo de produção e propriedades apresentadas por tal produto.

O objetivo principal desta tese de doutorado foi realizar um estudo amplo das propriedades físicas, químicas e mecânicas do grês porcelanato, nacional e importado, correlacionando-as com a microestrutura e fases formadas, visando propor melhorias aos produtos nacionais de modo a torná-lo compatível aos produtos europeus que lideram o ranking de qualidade no mercado internacional. Além disso, também foram estudadas as propriedades físicas, químicas e mecânicas de granitos, os quais são os principais revestimentos concorrentes dos porcelanatos.

Os resultados destacaram a superioridade dos porcelanatos em relação aos granitos no que se refere principalmente à resistência mecânica. Com relação ao manchamento ambos os produtos apresentaram problemas. No que se refere a resistência ao risco, o granito mascara melhor a presença dos riscos devido a sua microestrutura heterogênea com presença de macrocristais de diversos tamanhos e microfissuras. A resistência à abrasão dos porcelanatos foi semelhante a dos granitos com elevado teor de quartzo, superando as rochas com baixo teor de quartzo. A maior vantagem das rochas, sem dúvida nenhuma, é a beleza estética, muito difícil de ser copiada integralmente em um produto sintético.

STUDY OF THE CORRELATION BETWEEN MICROSTRUCTURE AND FINAL PROPERTIES OF PORCELAIN STONEWARE TILES

Ana Paula Margarido Menegazzo

ABSTRACT

The Brazilian ceramic tiles industry has an outstanding position at local and international market, where it is the fourth bigger producer. Among the several types of ceramic tiles that has been produced, the porcelain stoneware tile has a remarkable position due to its great technical properties (mechanical, chemical, ice and abrasion resistance) and external appearance, that is very similar to the natural stones.

Despite the worldwide growing at production and consumption of this product, porcelain stoneware tile's production at Brazil is still very low (about 4 million of m² per year) if compared to the worldwide production and quality leader - Italy (268,5 million of m² per year). This situation happens due to the lack of scientific and technological knowledge and low quantity of information at local and international literature about raw materials and production processes and properties of such product.

The main objective of this thesis was evaluate physical, chemical and mechanical properties of local and imported (Italian and Spanish) porcelain stoneware tiles, correlating these properties with microstructure and generated phases, proponing some improvements at local products in order to achieve worldwide standards. Besides that, it was study physical, chemical and mechanical properties of granites that are the real main porcelain stoneware tile's competitor.

The results showed higher properties of porcelain stoneware tile compared to granites mainly on mechanical properties. Regarding inking both products showed problems. About risk resistance, the granites mask better the presence of risks due to the heterogeneous microstructure with presence of crystals of different sizes and micro cracks. The abrasion resistance of porcelain stoneware was equal to the granites with high quartz amount, overcoming the rocks with low quartz amount. The great advantage of rocks is the esthetical beauty, that is much difficulty to be copied in a synthetical product.

SUMÁRIO

	página
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1 O produto grês porcelanato.....	15
2.2 História e origem dos porcelanatos.....	17
2.3 Processo de Fabricação do grês porcelanato.....	18
2.3.1 Matérias-primas.....	19
2.3.2 Formulação dos porcelanatos.....	24
2.3.3 Moagem.....	28
2.3.4 Atomização.....	32
2.3.5 Prensagem.....	32
2.3.6 Processos de decoração do grês porcelanato.....	33
2.3.7 Queima.....	37
2.3.8 Desenvolvimento da microestrutura.....	39
2.3.9 Polimento.....	51
2.3.10 Tipologias do grês porcelanato.....	61
2.4 Utilização de matérias-primas alternativas na produção do grês porcelanato.....	64
2.4.1 Viabilidade do uso de compostos de borato como fundente em Porcelanatos.....	64
2.4.2 Viabilidade do uso de fritas como fundente em porcelanatos.....	65
2.4.3 Viabilidade do uso de vitrocerâmica como fundente em porcelanatos.....	75
2.5 Introdução às rochas ornamentais.....	76
2.5.1 Minerais que constituem as rochas.....	79
2.6 Princípio teórico das técnicas científicas utilizadas na caracterização dos porcelanatos.....	89
2.6.1 Difração de raios-X.....	89
2.6.2 Análise química por fluorescência.....	92
2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	92
2.6.3.1 Técnicas de microanálise.....	95
2.6.4 Propriedades mecânicas dos materiais.....	97
2.6.4.1 Teorias de Inglis, Griffith e Irwin.....	101
3. OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO.....	108
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	109

	página
4.1 Seleção das amostras a serem avaliadas.....	109
4.2 Avaliação da composição química e das fases presentes.....	122
4.3 Avaliação da dureza segundo a escala Mohs.....	123
4.4 Determinação da resistência ao manchamento.....	124
4.5 Porosimetria de mercúrio.....	129
4.6 Picnometria de Hélio.....	129
4.7 Obtenção da porosidade total e fechada.....	129
4.8 Avaliação da superfície das peças manchadas.....	130
4.9 Absorção de água.....	130
4.10 Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull.....	131
4.11 Resistência à abrasão superficial para peças esmaltadas.....	134
4.12 Resistência à abrasão profunda.....	138
4.13 Resistência à abrasão utilizando-se o método Amsler	140
4.14 Avaliação do coeficiente de atrito dinâmico	140
4.15 Avaliação da resistência ao ataque químico	142
4.16 Determinação da retitude lateral, da ortogonalidade, da curvatura, do empeno e das dimensões.....	146
4.17 Determinação do coeficiente de dilatação térmica linear	150
4.18 Análise microestrutural	150
4.19 Estudo da sinterização dos porcelanatos nacionais	151
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	153
5.1 Avaliação da composição química e fases presentes	153
5.2 Avaliação da dureza segundo a escala Mohs	157
5.3 Avaliação da resistência às manchas	159
5.4 Avaliação da absorção de água.....	197
5.5 Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull.....	198
5.6 Avaliação do coeficiente de atrito dinâmico.....	205
5.7 Avaliação da resistência à abrasão dos produtos.....	206
5.8 Avaliação da resistência ao ataque químico.....	210
5.9 Determinação da retitude lateral, da ortogonalidade, da curvatura, do empeno e das dimensões.....	212
5.10 Avaliação do coeficiente de expansão térmica linear	215
5.11 Avaliação microestrutural dos porcelanatos	224

	página
5.12 Estudo da evolução microestrutural durante a queima em diferentes temperaturas do produto NPBRAN.....	217
5.13 Beleza / Estética.....	234
6. CONCLUSÕES.....	241
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	245
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	246
ANEXOS.....	252

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1: Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo as características de absorção de água e resistência à ruptura ⁸	05
Tabela 1.2: Produção italiana de revestimentos cerâmicos em função da tipologia de produtos ⁹	08
Tabela 1.3: Produção espanhola de revestimentos cerâmicos em função da tipologia de produtos ³	08
Tabela 1.4: Características de produção e perspectiva de mercado da empresa Eliane ¹¹	11
Tabela 1.5: Características de produção e perspectiva de mercado da empresa Cecrisa ¹¹	12
Tabela 1.6: Características de produção e perspectiva de mercado da empresa Portobello ¹¹	13
Tabela 2.1: Especificações para o grês porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006 ¹⁵	16
Tabela 2.2: Características químicas das matérias-primas utilizadas na produção do grês porcelanato ²¹	22
Tabela 2.3: Procedimentos utilizados para caracterização dos feldspatos ²³	23
Tabela 2.4: Óxidos metálicos calcinados.....	26
Tabela 2.5: Composição química das matérias-primas utilizadas no estudo de SANCHES e colaboradores ³³	40
Tabela 2.6: Composições estudadas por SANCHES e colaboradores ³³	40
Tabela 2.7: Formulação das composições C1 a C4 e respectivas proporções de mulita ³³	47
Tabela 2.8: Parâmetros de mecanização utilizados durante o polimento em escala laboratorial ³⁸	55
Tabela 2.9: Valores de rugosidade média (R_a) e rugosidade máxima (R_M) das peças em estudo ³⁹	57
Tabela 2.10: Composições preparadas (% em peso) ⁴²	65
Tabela 2.11: Propriedades das peças na temperatura máxima de queima ⁴²	67
Tabela 2.12: Fases cristalinas na temperatura de máxima densificação ⁴²	71
Tabela 2.13: Composições estudadas (% em peso) ⁴⁴	74
Tabela 2.14: Os sistemas vitrocerâmicos ⁴⁵	75

	Página
Tabela 2.15: Oferta mundial de rochas ornamentais e de revestimento – 1998 ⁴⁸	77
Tabela 2.16: Alguns parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas dos Materiais cerâmicos ⁵⁷	97
Tabela 2.17: Módulos de ruptura e de elasticidade de alguns materiais cerâmicos ⁵⁷	99
Tabela 4.1: Porcelanatos selecionados para a realização deste estudo, conjun- tamente com suas codificações, tipologias e dimensões.....	109
Tabela 4.2: Granitos selecionados para a realização deste estudo, conjun- tamente com suas codificações e dimensões.....	110
Tabela 4.3: Escala Mohs dos minerais.....	123
Tabela 4.4: Dimensões dos apoios e da barra ⁵⁹	132
Tabela 4.5: Estágios de abrasão ⁵⁹	137
Tabela 4.6: Classificação do coeficiente de atrito dinâmico ⁵⁹	142
Tabela 4.7: Tempo previsto de ataque ⁵⁹	143
Tabela 5.1: Análise química dos porcelanatos em estudo.....	153
Tabela 5.2: Fases cristalinas presentes nos porcelanatos em estudo.....	154
Tabela 5.3: Síntese dos dados petrográficos dos granitos em estudo.....	156
Tabela 5.4: Dureza dos porcelanatos e granitos segundo a escala Mohs.	158
Tabela 5.5: Classe de limpabilidade dos porcelanatos em função dos agentes manchantes.....	160
Tabela 5.6: Limpabilidade dos porcelanatos frente aos agentes manchantes não contidos na norma NBR 13818.....	162
Tabela 5.7: Classe de limpabilidade, utilizando-se os agentes de limpeza da norma NBR 13818, dos porcelanatos frente à ação de diversos agentes manchantes.....	162
Tabela 5.8: Porosidade total, aberta e fechada dos porcelanatos em estudo.....	163
Tabela 5.9: Classe de limpabilidade dos granitos em função dos agentes manchantes...	189
Tabela 5.10: Valores de absorção de água, com os respectivos desvios padrões, dos porcelanatos e granitos em estudo.....	197

Tabela 5.11: Valores de carga de ruptura (CR), carga de ruptura individual mínima (CR_{min}), módulo de resistência à flexão (MRF), módulo de resistência à flexão individual mínimo (MRF_{min}) e módulo de Weibull (m) dos porcelanatos em estudo.....	198
Tabela 5.12: Valores de carga de ruptura (CR), carga de ruptura individual mínima (CR_{min}), módulo de resistência à flexão (MRF), módulo de resistência à flexão individual mínimo (MRF_{min}) e módulo de Weibull (m) dos granitos em estudo.....	203
Tabela 5.13: Características dos granitos em estudo.....	204
Tabela 5.14: Valores de coeficiente de atrito dos porcelanatos e granitos em superfície seca e superfície molhada.....	205
Tabela 5.15: Valores médios de tamanho da cavidade (C_{CAV}) e volume de material removido (V) durante o ensaio de abrasão profunda das amostras de porcelanato e granito em estudo..	207
Tabela 5.16: Resultados de desgaste por abrasão utilizando-se o método Amsler.....	208
Tabela 5.17: Avaliação superficial do desgaste superficial (PEI) dos porcelanatos em estudo.....	209
Tabela 5.18: Evolução da perda de brilho em função do número de rotações aplicadas no ensaio de abrasão superficial PEI dos porcelanatos em estudo.....	209
Tabela 5.19: Resultados dos ensaios de resistência ao ataque químico dos porcelanatos em estudo.....	210
Tabela 5.20: Resultados dos ensaios de resistência ao ataque químico dos granitos em estudo.....	212

Tabela 5.21: Valores do comprimento médio da amostra (R) em mm, o desvio máximo do comprimento (r) em relação à média (R) – (DR) em %, espessura média da amostra ($e_{média}$) em mm, desvio máximo da espessura em relação à $e_{média}$ em %, retitude lateral máxima em relação ao comprimento médio (Ret/R) em %, ortogonalidade máxima em relação ao comprimento médio (O/R) em %, curvatura central máxima em relação à diagonal do comprimento médio (CC/DR) em %, curvatura lateral máxima em relação ao comprimento médio (CL/R) em % e empeno máximo em relação à diagonal média (E/DR) em % dos porcelanatos.....213

Tabela 5.22: Características dimensionais das placas cerâmicas para revestimento do tipo grês porcelanato (com superfície superior a 410 cm²), conforme NBR 13818.....214

Tabela 5.23: Valores do comprimento médio da amostra (R) em mm, o desvio máximo do comprimento (r) em relação à média (R) – (DR) em %, espessura média da amostra ($e_{média}$) em mm, desvio máximo da espessura em relação à $e_{média}$ em %, retitude lateral máxima em relação ao comprimento médio (Ret/R) em %, ortogonalidade máxima em relação ao comprimento médio (O/R) em %, curvatura central máxima em relação à diagonal do comprimento médio (CC/DR) em %, curvatura lateral máxima em relação ao comprimento médio (CL/R) em % e empeno máximo em relação à diagonal média (E/DR) em % dos porcelanatos.....214

Tabela 5.24: Valores de densidade aparente dos porcelanatos e granitos.....215

Tabela 5.25: Coeficientes de dilatação térmica linear dos porcelanatos e granitos (faixa de temperatura de 25 a 325°C).....216

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1: Principais produtores mundiais de revestimentos no ano de 2000 ³	01
Figura 1.2: Principais países exportadores de placas cerâmicas no ano de 1999. ²	02
Figura 1.3: Principais países importadores de placas cerâmicas em 1999. ²	02
Figura 1.4: Produção brasileira de revestimentos cerâmicos ²	03
Figura 1.5: Volume de exportação brasileira de pisos e azulejos ²	04
Figura 1.6: Destino das exportações brasileiras de revestimentos cerâmicos ²	04
Figura 1.7: Consumo per capita de revestimentos cerâmicos ⁶	05
Figura 1.8: Evolução da produção italiana de porcelanato e de produtos obtidos por monoqueima ¹⁰	09
Figura 1.9: Crescimento da produção italiana de porcelanatos não esmaltados e esmaltados ¹⁰	09
Figura 1.10: Evolução da produção espanhola de revestimentos cerâmicos ¹⁰	10
Figura 1.11: Evolução da produção brasileira de grês porcelanato ¹⁰	11
Figura 2.1: Representação esquemática do processo de fabricação do grês porcelanato ¹⁶	19
Figura 2.2: Composições típicas de grês porcelanato: (a) ciclo tradicional (temperatura de 1200-1250°C ciclo de 30-50h), (b) ciclo rápido (temperatura de 1200-1230°C e ciclo de 60-70 min) ¹⁶	25
Figura 2.3: Espectro de difração de raios-X da composição padrão a verde (I refere-se a ilita, K a caulinita, Q ao quartzo e FNa ao feldspato sódico) ³³	41
Figura 2.4: Espectro de difração de raios-X da composição padrão queimada (M refere-se a mulita, Q ao quartzo e FNa al feldspato sódico) ³³	42
Figura 2.5: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão sinterizada a 1190°C ³³	43
Figura 2.6: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão sinterizada a 1190°C atacada quimicamente com ácido fluorídrico ³³	43

	Página
Figura 2.7: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão sinterizada a 1210°C atacada quimicamente com ácido fluorídrico ³³	43
Figura 2.8: Conteúdo de quartzo das composições queimadas versus conteúdo de quartzo da mistura calcinada ³³	44
Figura 2.9: Conteúdo de mulita (determinado por difração de raios-X) versus conteúdo de caulim. A linha pontilhada representa a quantidade teórica de mulita que poderia se formada a partir do caulim presente na composição ³³	45
Figura 2.10: Variação das coordenadas cromáticas L* e b* em função da proporção das fases cristalinas nas composições queimadas ³³	46
Figura 2.11: Correlação entre resistência mecânica (σ_R) e porcentagem de caulim nas composições C1 a C4 ³³	47
Figura 2.12: Correlação entre tenacidade (K_{IC}) e tamanho do defeito crítico (a_c) em função da porcentagem de caulim presente nas composições C1 a C4 ³³	48
Figura 2.13: Micrografia eletrônica de varredura da composição C1 ³³	49
Figura 2.14: Micrografia eletrônica de varredura da composição C4 ³³	49
Figura 2.15: Área de retenção de mancha em produtos queimados a 1180°C (1000 μ m), 1200°C (1000 μ m) e 1210°C (1000 μ m) ²⁷	50
Figura 2.16: Área de poros na amostra e área nas quais a mancha permanece após a limpeza (1000 μ m) ²⁷	51
Figura 2.17: Processo inicial de polimento dos porcelanatos através da retificação da superfície utilizando rebolos diamantados ¹⁶	52
Figura 2.18: Polimento em equipamento com sistema rotativo contendo de 6 a 8 rebolos abrasivos à base de SiC ¹⁶	53
Figura 2.19: Equipamentos para retifica dos lados das peças, visando a eliminação de rebarbas e o ajuste da ortogonalidade dos produtos ¹⁶	53

	Página
Figura 2.20: Superfície dos produtos 2 e 3 após as fases de retífica em laboratório com discos abrasivos diamantados de (a) 60 μ m, (b) 22 μ m e (c) 14 μ m ³⁸	56
Figura 2.21: Modelo esquemático da evolução do comprimento médio das fissuras superficiais, em cm, em função do tempo de retífica/polimento ³⁹	58
Figura 2.22: Dureza Vickers em função da carga aplicada para (a) produto A, (b) produto B, (c) produto C, (d) produto D e (e) produto E ³⁹	60
Figura 2.23: Micrografia eletrônica de varredura do produto E: (a) superfície pós queima, (b) superfície polida industrialmente e (c) superfície polida em laboratório ³⁹	61
Figura 2.24: Micrografia eletrônica de varredura do produto D: (a) superfície polida industrialmente e (b) (b) superfície polida em laboratório ³⁹	61
Figura 2.25: Micrografia eletrônica de varredura do produto A: (a) superfície pósqueima, (b) superfície polida (b) industrialmente e (c) superfície polida em laboratório ³⁹	61
Figura 2.26: Porcelanato tipo tinta única.....	62
Figura 2.27: Porcelanato tipo granito ou “sal e pimenta”.....	62
Figura 2.28: Porcelanato tipo variegado ou matizado.....	62
Figura 2.29: Porcelanato tipo mármore.....	63
Figura 2.30: Porcelanato tipo macrogranito.....	63
Figura 2.31: Diagramas de compactação ⁴²	66
Figura 2.32: Evolução da densidade aparente e da absorção de água em função da temperatura de queima ⁴²	67
Figura 2.33: Microestrutura da composição STD a 1212 $^{\circ}$ C ⁴²	68
Figura 2.34: Microestrutura da composição M-103 a 1206 $^{\circ}$ C ⁴²	68
Figura 2.35: Microestrutura da composição M-104 a 1160 $^{\circ}$ C ⁴²	68
Figura 2.36: Microestrutura da composição M-105 a 1120 $^{\circ}$ C ⁴²	69
Figura 2.37: Distribuição do tamanho de poros das composições ⁴²	69

	Página
Figura 2.38: Evolução da microestrutura da composição STD em função da temperatura de queima ⁴²	70
Figura 2.39: Evolução da microestrutura da composição M-105 em função da temperatura de queima ⁴²	72
Figura 2.40: Evolução do conteúdo de mulita em função da temperatura de queima ⁴²	73
Figura 2.41: Evolução da densidade aparente em função da temperatura de queima para as composições ⁴⁴	74
Figura 2.42: Tubo de emissão de raios-X ⁵⁴	90
Figura 2.43: Curvas de tensão versus deformação para um material frágil e um dúctil ⁵⁷	98
Figura 2.44: Relação entre força e separação ⁵⁷	99
Figura 2.45: Tensões numa trinca elíptica ⁵⁷	102
Figura 2.46: Representação esquemática dos critérios de Irwin e Griffith. Tensão de ruptura em função do raio de curvatura na extremidade da falha crítica ⁵⁷	103
Figura 2.47: Diagrama de Weibull ⁵⁷	106
Figura 4.1: Classificação dos resultados do teste de resistência ao manchamento. (S= mancha removida, N= mancha não removida) ⁵⁹	128
Figura 4.2: Ilustração do tanque termostático utilizado na fervura dos produtos em estudo.....	131
Figura 4.3: Ilustração do crômetro utilizado para medida da carga de ruptura dos produtos em estudo.....	132
Figura 4.4: Esquema de um abrasímetro PEI ⁵⁹	134
Figura 4.5: Recipiente do abrasímetro PEI ⁵⁹	135
Figura 4.6: Caixa padrão de observação ⁵⁹	135
Figura 4.7: Posição padrão do observador ⁵⁹	137
Figura 4.8: Abrasímetro CAP para medir abrasão profunda de produtos não esmaltados.....	138
Figura 4.9: Medida do comprimento da cavidade após o ensaio de abrasão profunda ⁵⁹	139

Figura 4.10: Ilustração do deslizador “Slipperiness Meter” utilizado para medição do coeficiente de atrito dinâmico dos produtos em estudo..	141
Figura 4.11: Dataplucômetro utilizado para avaliação das características dimensionais dos porcelanatos e granitos.	146
Figura 4.12: Medida da ortogonalidade dos lados ⁵⁹	147
Figura 4.13: Medida do desvio percentual do empeno ⁵⁹	148
Figura 4.14: Medida do desvio percentual da curvatura central ⁵⁹	148
Figura 4.15: Medida do desvio percentual da curvatura lateral ⁵⁹	149
Figura 4.16: Medida do desvio percentual da retitude dos lados ⁵⁹	149
Figura 4.17: Ilustração do forno Lindberg utilizado nas queimas das amostras.	152
Figura 5.1: Aspecto da superfície das amostras NPGRAF após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.....	164
Figura 5.2: Aspecto da superfície das amostras NNGRAF após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.....	164
Figura 5.3: Aspecto da superfície das amostras NPBRAN após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	165
Figura 5.4: Aspecto da superfície das amostras IPPAR após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	166
Figura 5.5: Aspecto da superfície das amostras IPBAR após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	167
Figura 5.6: Aspecto da superfície das amostras INBAR após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	168
Figura 5.7: Aspecto da superfície das amostras EPTEN após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	168
Figura 5.8: Aspecto da superfície das amostras EPNEV após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	169
Figura 5.9: Aspecto da superfície das amostras ENTRAT após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	170
Figura 5.10: Aspecto da superfície dos porcelanatos após o ensaio de manchas com tinta de caneta em diferentes etapas de limpeza.....	170
Figura 5.11: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra NNGRAF.....	171

	Página
Figura 5.12: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra NPBRAN.....	171
Figura 5.13: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra IPPAR.	171
Figura 5.14: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra IPBAR.....	172
Figura 5.15: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra INBAR.....	172
Figura 5.16: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra ENTRAT.....	172
Figura 5.17: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra EPTEN.....	173
Figura 5.18: Curva de distribuição de tamanho de poros para a amostra EPNEV.....	173
Figura 5.19: Análise de imagens da amostra EPNEV manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.	176
Figura 5.20: Análise de imagens da amostra EPNEV manchada com óxido de cromo e lavada em água quente.	176
Figura 5.21: Análise de imagens da amostra INBAR padrão (sem manchamento).....	176
Figura 5.22: Análise de imagens da amostra IPBAR manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.	177
Figura 5.23: Análise de imagens da amostra IPPAR manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.	177
Figura 5.24: Análise de imagens da amostra NPBRAN manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.	177
Figura 5.25: Análise de imagens da seção transversal da amostra NPBRAN.....	178
Figura 5.26: Comparação entre as superfícies polidas dos porcelanatos “tinta única”.....	178
Figura 5.27: Comparação entre as superfícies polidas dos porcelanatos “sal e pimenta”..	179
Figura 5.28: Micrografias eletrônicas de varredura da região central da superfície dos porcelanatos polidos (aumento de 200X).	180
Figura 5.29: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície próxima a região lateral dos porcelanatos polidos (aumento de 200X).	181
Figura 5.30: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal dos porcelanatos “tinta única” polidos (aumento de 250X).	182
Figura 5.31: Micrografia eletrônica de varredura da amostra NPPER onde mostra (a) um poro preenchido por material da matriz e (b) a seção transversal com um aumento maior.	183

	Página
Figura 5.32: Micrografia eletrônica de varredura de (a) poro grande da amostra EPNEV e (b) poro grande da amostra IPPAR.	184
Figura 5.33: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra NPBRAN em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próxima ao tardez da peça (aumento de 100X).	185
Figura 5.34: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra NPPER em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próxima ao tardez da peça (aumento de 100X).	186
Figura 5.35: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra IPPAR em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próxima ao tardez da peça (aumento de 100X).	187
Figura 5.36: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra EPNEV em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próxima ao tardez da peça (aumento de 50X).	188
Figura 5.37: Análise de imagem da superfície do granito GCAP manchada com óxido de cromo.	190
Figura 5.38: Análise de imagem da superfície do granito GCINZ manchada com óxido de cromo.	190
Figura 5.39: Análise de imagem da superfície do granito GBRAN manchada com óxido de cromo.	191
Figura 5.40: Análise de imagem da superfície do granito GCAFE manchada com óxido de cromo.	191
Figura 5.41: Análise de imagem da superfície do granito GPRET manchada com óxido de cromo.	191
Figura 5.42: Aspecto da superfície das amostras GCAP após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	192

	Página
Figura 5.43: Aspecto da superfície das amostras GCINZ após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	193
Figura 5.44: Aspecto da superfície das amostras GBRAN após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	194
Figura 5.45: Aspecto da superfície das amostras GCAFE após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	195
Figura 5.46: Aspecto da superfície das amostras GPRET após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.	196
Figura 5.47: Correlação entre a porosidade total e o módulo de ruptura das amostras de grês porcelanato.	199
Figura 5.48: Micrografias da superfície (região próxima ao centro da peça e região próxima a lateral da peça) e da seção transversal dos porcelanatos naturais.	199
Figura 5.49: Micrografias da superfície (região próxima ao centro da peça e região próxima a lateral da peça) e da seção transversal dos porcelanatos polidos.	200
Figura 5.50: Micrografias da superfície (região próxima ao centro da peça e região próxima a lateral da peça) e da seção transversal do porcelanato NPPER.	201
Figura 5.51: Diagrama de Weibull dos porcelanatos em estudo.	202
Figura 5.52: Micrografias da seção transversal da amostra NPBIAN.	202
Figura 5.53: Diagrama de Weibull dos granitos em estudo.	203
Figura 5.54: Amostras de granitos em estudo.	205
Figura 5.55: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região lateral do porcelanato NPBRAN: (a) aumento de 2400 vezes, (b) aumento de 300 vezes.	217
Figura 5.56: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.55(b).....	217
Figura 5.57: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.55 (b).....	218
Figura 5.58: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.55(b).....	218

	Página
Figura 5.59: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região central do porcelanato NPBRAN: (a) aumento de 600 vezes e (b) aumento de 2400 vezes.....	219
Figura 5.60: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região central do porcelanato NPBRAN: (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 2400 vezes – região com poro de grande tamanho.....	219
Figura 5.61: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.60(a).	220
Figura 5.62: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.60(a).	220
Figura 5.63: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.60 (a).	220
Figura 5.64: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região central do porcelanato EPNEV: (a) aumento de 200 vezes – feixe de elétrons secundários e (b) aumento de 2400 vezes.	221
Figura 5.65: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.64(b).	221
Figura 5.66: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.64(b).	221
Figura 5.67: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.64(b).	222
Figura 5.68: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região lateral do porcelanato IPPAR: (a) aumento de 200 vezes e (b) aumento de 2400 vezes.	222
Figura 5.69: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.68(b).	223
Figura 5.70: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.68(b).	223

Figura 5.71: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.68 (b).	223
Figura 5.72: Micrografias eletrônicas de varredura de várias regiões da amostra NPPER.	224
Figura 5.73: Resultados da microanálise por EDS das regiões apresentadas na figura 5.72(c).	225
Figura 5.74: Resultados da microanálise por EDS das regiões apresentadas na figura 5.72(d).	225
Figura 5.75: Micrografias da superfície da amostra NPBIAN que mostra a presença de “poros prenchidos”	226
Figura 5.76: Micrografias da seção transversal da amostra NNBIAN.	226
Figura 5.77: Curva de análise térmica diferencial/termogravimétrica da massa do porcelanato NPBRAN.	227
Figura 5.78: Curva de dilatação térmica linear do porcelanato NPBRAN a verde.	228
Figura 5.79: Retração linear das amostras do porcelanato NPBRAN em função da temperatura de queima.	229
Figura 5.80: Evolução das porosidades total, aberta e fechada em função da temperatura de queima do porcelanato NPBRAN.	230
Figura 5.81: Evolução da microestrutura do porcelanato NPBRAN de 800 a 1100°C. (aumentos de 2500X e 5000X)	231
Figura 5.82: Evolução da microestrutruza do porcelanato NPBRAN em função da temperatura de queima de 1200 a 1220°C. (aumento de 500X utilizando-se feixe de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE))	232
Figura 5.83: Evolução da microestrutruza do porcelanato NPBRAN em função da temperatura de queima de 1230 a 1250°C. (aumento de 500X utilizando-se feixe de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE))	233

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de revestimentos cerâmicos, cuja produção mundial, seguindo uma tendência crescente, já ultrapassou cerca de 3,0 bilhões de metros quadrados por ano, vem sofrendo uma significativa evolução tecnológica, o que tem permitido uma expansão cada vez maior no emprego desses materiais em vários tipos de edificações¹.

A produção mundial de revestimentos cerâmicos apresenta uma concentração acentuada em cinco países: Itália, China, Espanha, Brasil e Turquia, os quais respondem por cerca de 60% desta produção² (figura 1.1). As figuras 1.2 e 1.3 apresentam os principais países exportadores e importadores mundiais de revestimento cerâmico (piso e azulejo).

No ano de 2000, o parque fabril nacional registrou um aumento na capacidade instalada de 9,1%, atingindo 536,7 milhões de m², dos quais foram produzidos 452,7 milhões de m², volume superior em 5,6 % sobre o ano anterior (figura 1.4).

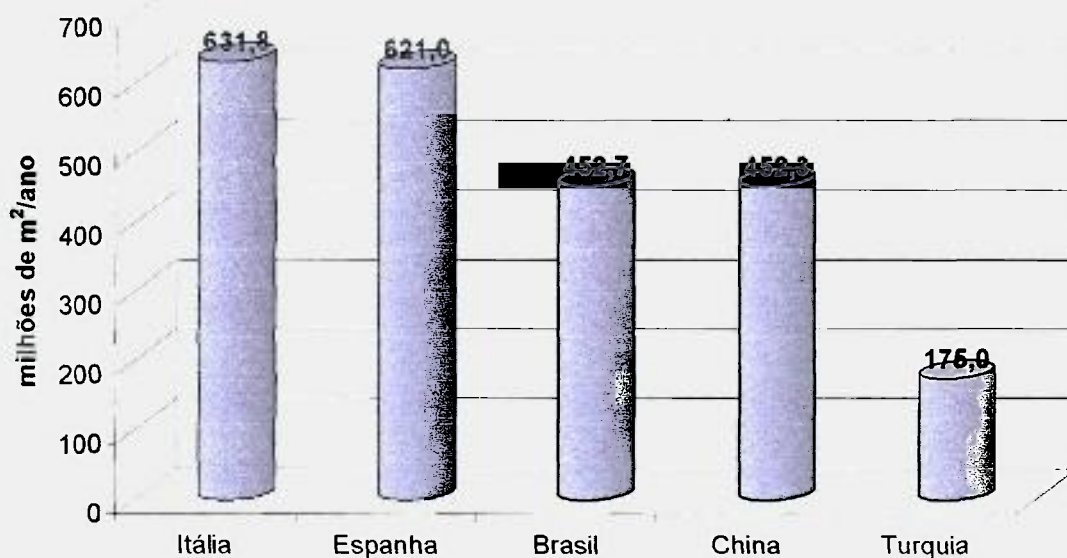


Figura 1.1: Principais produtores mundiais de revestimentos no ano de 2000³.

Conforme mostram as figuras 1.1 e 1.2, o Brasil desponta como o 3º maior produtor e 4º exportador mundial, apesar do produto brasileiro possuir um valor médio (faturamento dividido pela produção) correspondente a 63% do produto espanhol, uma vez que esses países têm quase o mesmo nível de produção. Se for comparado ao produto italiano, este percentual de preço diminui para 52%⁴.

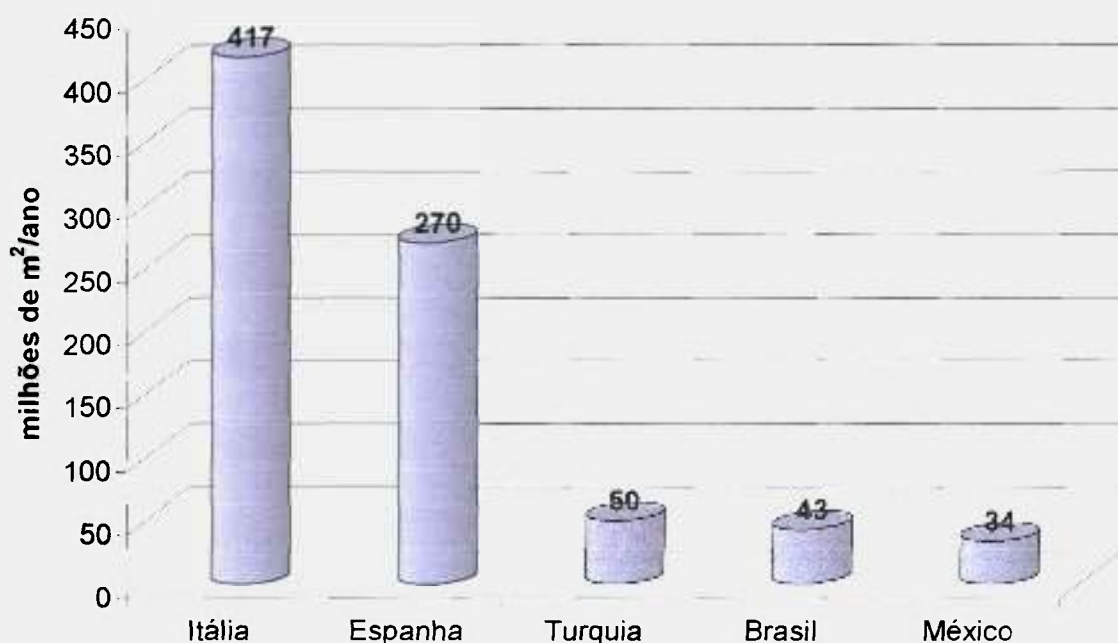


Figura 1.2: Principais países exportadores de placas cerâmicas no ano de 1999.²

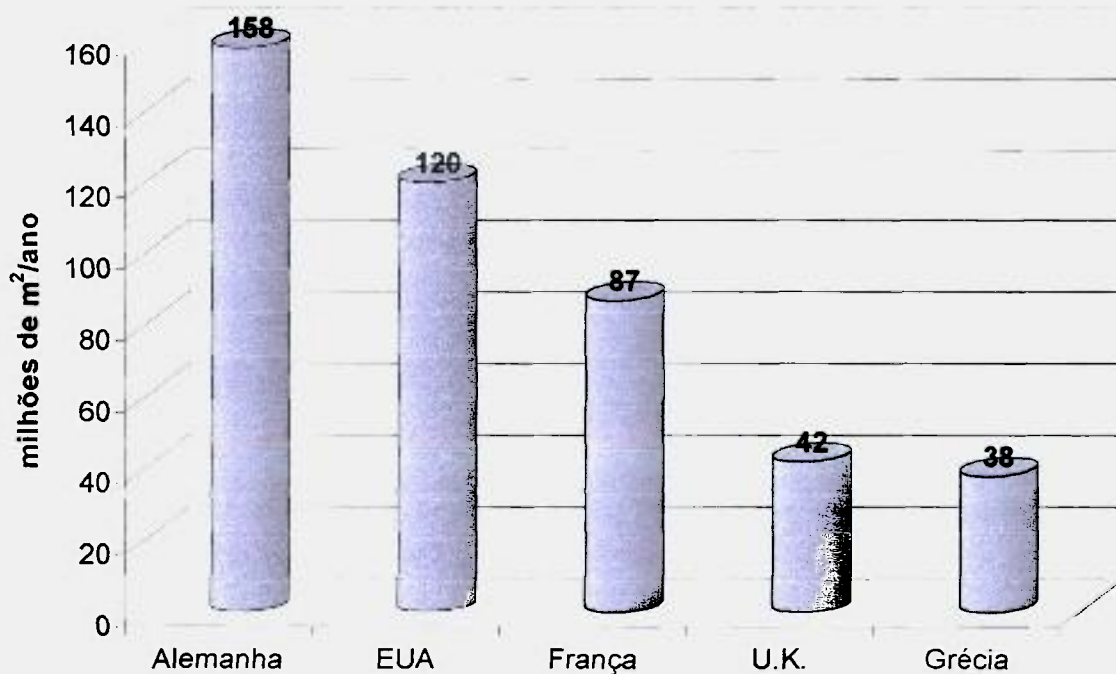


Figura 1.3: Principais países importadores de placas cerâmicas em 1999.²

O volume de exportação brasileiro é baixo, ou seja, o Brasil exporta pouco mais de 10% de sua produção, enquanto a Itália e Espanha exportam 64 e 49%, respectivamente.

A figura 1.5 apresenta o volume de exportação brasileira de pisos e azulejos cerâmicos e a figura 1.6 mostra o destino destas exportações. A América do Norte importou 46,5% do volume total de exportação brasileira e, cerca de 7,5% de produtos nacionais foi destinado à Europa. Quase metade dos produtos nacionais exportados foi destinada a mercados altamente exigentes em relação à qualidade dos produtos. Foram exportados 47,5 milhões de m² durante o ano de 2000, o que resultou em US\$ 182 milhões para a balança comercial nacional².

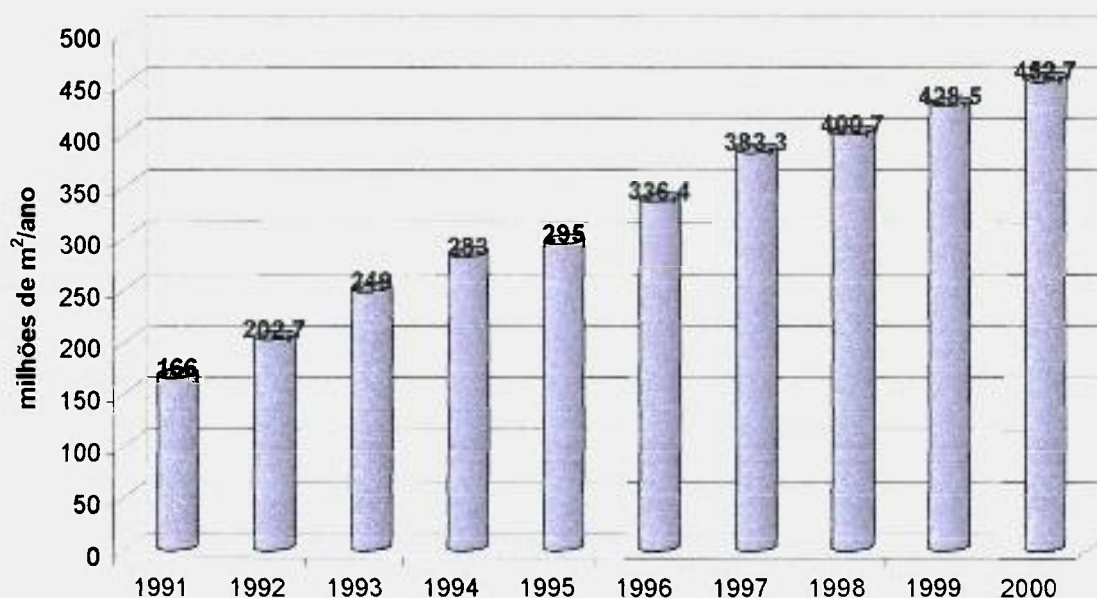


Figura 1.4: Produção brasileira de revestimentos cerâmicos².

No Brasil existem quatro principais pólos produtores de revestimentos cerâmicos, são eles⁵:

- Região de Criciúma – Santa Catarina (33%)
 - Região da grande São Paulo – Capital incluindo Diadema, São Caetano do Sul, Suzano e Jundiaí
 - Região de Mogi Guaçu – São Paulo
 - Região de Santa Gertrudes/Cordeirópolis – São Paulo
- } (59%)

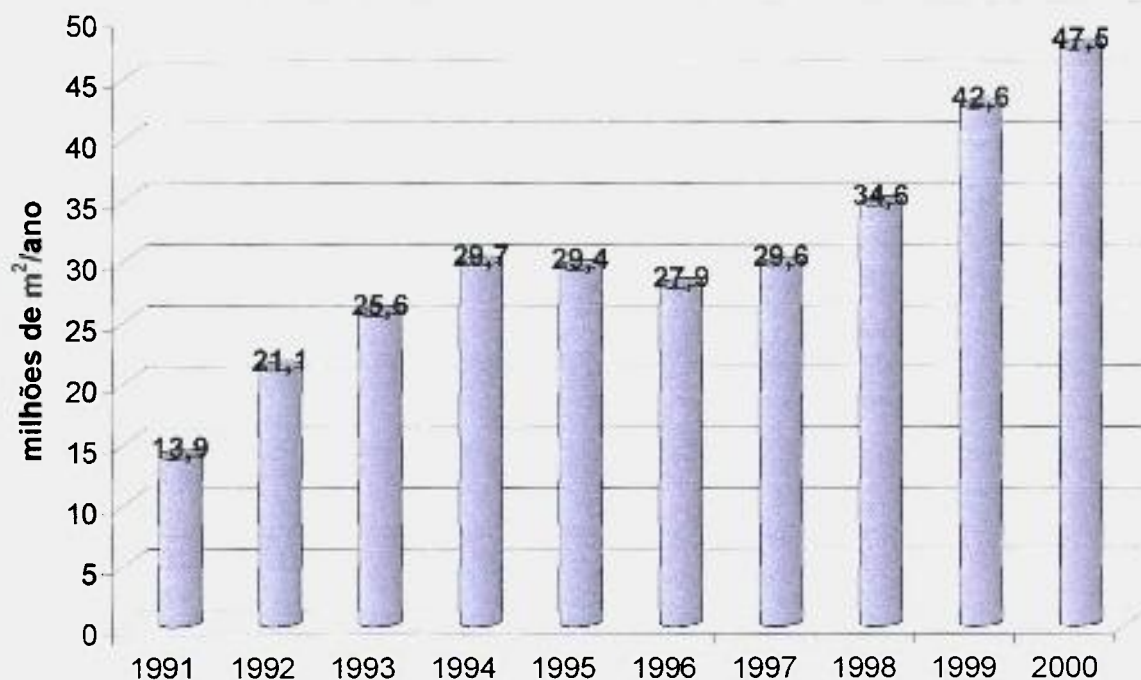


Figura 1.5: Volume de exportação brasileira de pisos e azulejos².

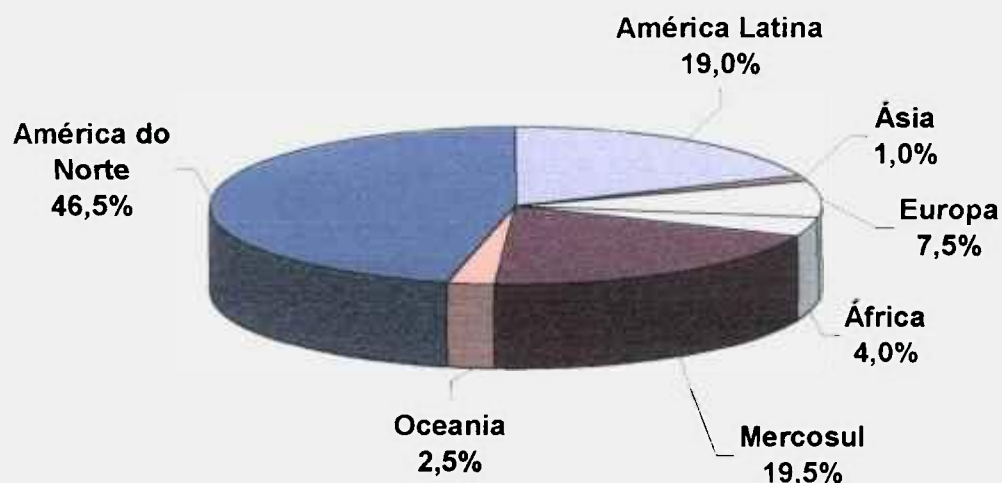


Figura 1.6: Destino das exportações brasileiras de revestimentos cerâmicos².

Apesar do Brasil ser um dos maiores produtores e consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos, seu consumo per capita é relativamente baixo (cerca de 2,2 m²/hab/ano como verificado na figura 1.7) quando comparado por exemplo à Espanha (5,5 m²/hab/ano) e Itália (3,1 m²/hab/ano). Isto demonstra que existe no Brasil um potencial ainda maior para produção e consumo destes revestimentos cerâmicos⁴.

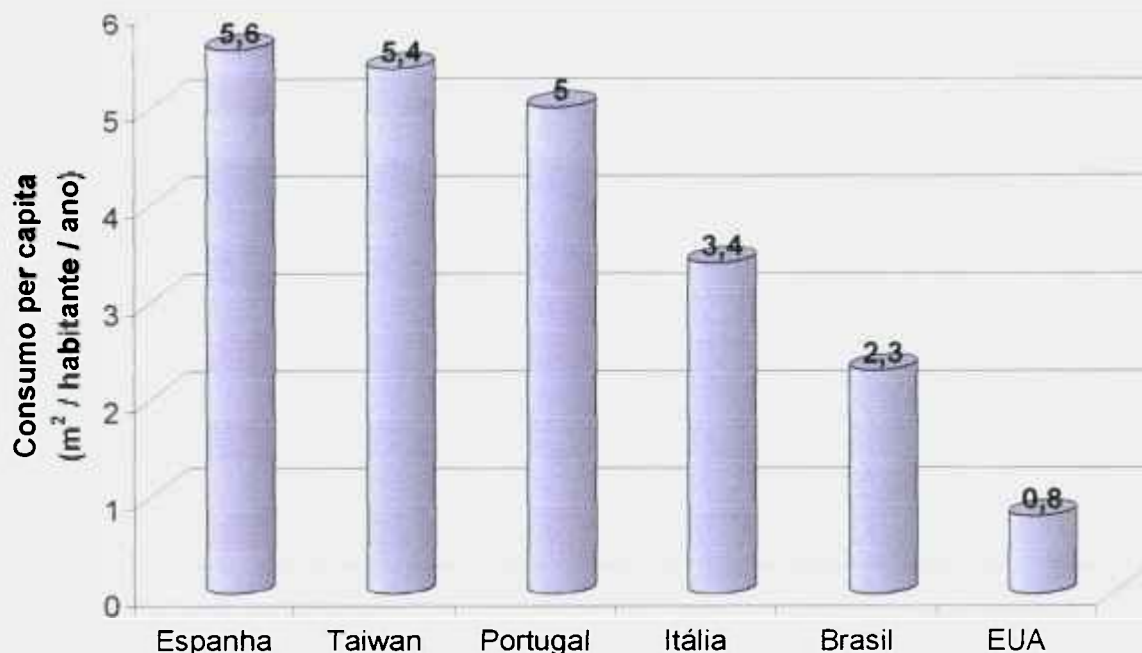


Figura 1.7: Consumo per capita de revestimentos cerâmicos⁶.

Os revestimentos cerâmicos podem ser classificados conforme⁷:

- sua superfície: esmaltados e não esmaltados
- seu processo de conformação: extrudados e prensados
- tipo de tratamento térmico: biqueima e monoqueima
- características de absorção, onde recebe uma denominação de uso comercial tal como porcelanato, grês, semi-grês, semi-poroso e poroso (conforme tabela 1.1)

Tabela 1.1: Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo as características de absorção de água e resistência à ruptura⁸.

Produto	ISO 13006	Absorção de água (%)	Módulo de resistência (N/mm ²)	Carga de ruptura (N)
Porcelanato	Bla	0 a 0,5	≥ 35	≥ 1300
Grês	Bib	0,5 a 3	≥ 30	≥ 1100
Semi-grês	BIIa	3 a 6	≥ 32	≥ 1000
Semi-poroso	BIIb	6 a 10	≥ 18	≥ 800
Poroso	BIII	>10	≥ 15	≥ 600

Os produtos que competem com os revestimentos cerâmicos no mercado são principalmente: revestimentos com argamassa e pintura, revestimento com laminados melamínicos, revestimentos têxteis, revestimentos de madeira, revestimentos de rochas ornamentais, laminados de madeira e concreto aparente. A preferência do consumidor muitas vezes está relacionada ao custo.

Como os revestimentos cerâmicos são de fácil limpeza e apresentam alta durabilidade da superfície, estes geralmente possuem uma maior vida útil, o que representa uma grande vantagem quando comparado aos demais tipos de revestimentos concorrentes. Uma outra característica dos revestimentos cerâmicos que resulta em mais uma vantagem em relação aos seus concorrentes é a possibilidade de se produzir peças com maior tamanho, o que favorece a rapidez de colocação e obtenção de um melhor efeito estético.

Após o desenvolvimento da queima rápida (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 grês porcelanato, produto este que se difere dos demais tipos de revestimentos cerâmicos devido ao seu processo de produção altamente tecnológico, o qual envolve uma queima em ciclos rápidos a temperaturas entre 1200 a 1250°C. Devido ao alto nível de qualidade de suas matérias-primas, elevado grau de moagem, alto teor de fundentes e alta força de compactação, o processo de fabricação resulta em produtos com baixa porosidade (inferior a 0,5%) e elevada performance técnica (resistência mecânica, química e ao gelo).

A tipologia grês porcelanato abrange produtos não esmaltados (comumente denominados de porcelanato técnico), bem como produtos esmaltados. O porcelanato não esmaltado geralmente apresenta uma absorção de água inferior a 0,1%, já os produtos esmaltados podem apresentar valores de absorção inferiores a 0,5%.

A produção de grês porcelanato mundial tem aumentado progressivamente nos últimos dois anos. O crescimento da produção mundial do porcelanato, e conseqüentemente, das vendas, é atribuído à grande receptividade pelo mercado, não só italiano e europeu, mas também mundial. A capacidade produtiva mundial de grês porcelanato é estimada atualmente em aproximadamente 400 milhões de m²/ano.

Os principais países produtores de grês porcelanato com o número aproximado de empresas são⁴:

- Itália (superior a 30 empresas);
- China (superior a 30 empresas);
- Taiwan (superior a 20 empresas);
- França e Alemanha (superior a 7 empresas);
- Malásia (superior a 5 empresas);
- Tailândia, Indonésia, Espanha, Brasil e Índia (superior a 4 empresas);
- Polônia, República Tcheca e Eslovênia, Turquia, Coréia do Sul, Japão, Filipinas, Sirilanca, Argentina, USA, Venezuela e Marrocos (inferior a 4 empresas).

Atualmente o volume de produção de porcelanatos na Itália, que foi o país pioneiro na fabricação desta tipologia de produto, já ultrapassou 50% da produção total de revestimentos cerâmicos deste país. Acompanhando esta tendência, a Espanha e o Brasil também estão investindo nesta tipologia através do aumento de sua capacidade instalada de produção e desenvolvimento de tecnologia produtiva.

Analisando-se a produção italiana de revestimentos cerâmicos em função da tipologia de produtos (tabela 1.2) verifica-se que o grês porcelanato apresentou um crescimento notável (figura 1.8), principalmente, quando comparado aos produtos convencionais obtidos por monoqueima. Deve-se ressaltar também que o porcelanato esmaltado tem apresentado uma taxa de crescimento elevada quando comparada ao produto não esmaltado (figura 1.9).

Quando se analisa a produção espanhola de revestimentos cerâmicos em função da tipologia de produtos (tabela 1.3), observa-se que a produção de grês porcelanato também vem crescendo gradativamente (figura 1.10), não com a mesma intensidade da Itália. No ano de 2000, a produção de porcelanatos na Espanha atingiu 5,5% da produção total de revestimentos cerâmicos, muito baixa quando comparada à Itália (42%).

Tabela 1.2: Produção italiana de revestimentos cerâmicos em função da tipologia de produtos⁹.

Descrição	Produção (milhões de m ²)								
	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Monoqueima	260,9	283,5	320,4	351,9	341,3	328,2	299,3	282,5	259,7
Biqueima	91,7	86,9	92,4	93,8	87,6	85,5	83,3	76,1	72,9
Porcelanato Não esmaltado	-	-	-	-	-	102,6	120,8	127,8	143,3
Porcelanato Esmaltado	-	-	-	-	-	24,7	56,1	90,7	125,2
Total de Porcelanato	46,9	55,6	64,4	82,7	95,1	127,3	176,8	218,5	268,5
Outros produtos	35,1	32,7	33,0	33,8	30,4	31,2	29,5	29,2	30,7
Produção Total	434,6	458,7	510,2	562,2	554,4	572,2	588,9	606,3	631,8

Tabela 1.3: Produção espanhola de revestimentos cerâmicos em função da tipologia de produtos³.

Descrição	Produção (milhões de m ²)					
	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Produtos extrudados	20,0	19,7	18,4	36,7	27,6	27,4
Porcelanato	13,8	14,1	16,5	24,0	29,8	34,4
Revestimento para parede	196,6	199,7	224,1	264,5	258,4	237,5
Revestimento para piso (esmaltado)	169,6	189,9	226,0	238,8	286,2	321,7
Produção Total	400,0	423,4	485,0	564,0	602,0	621,0

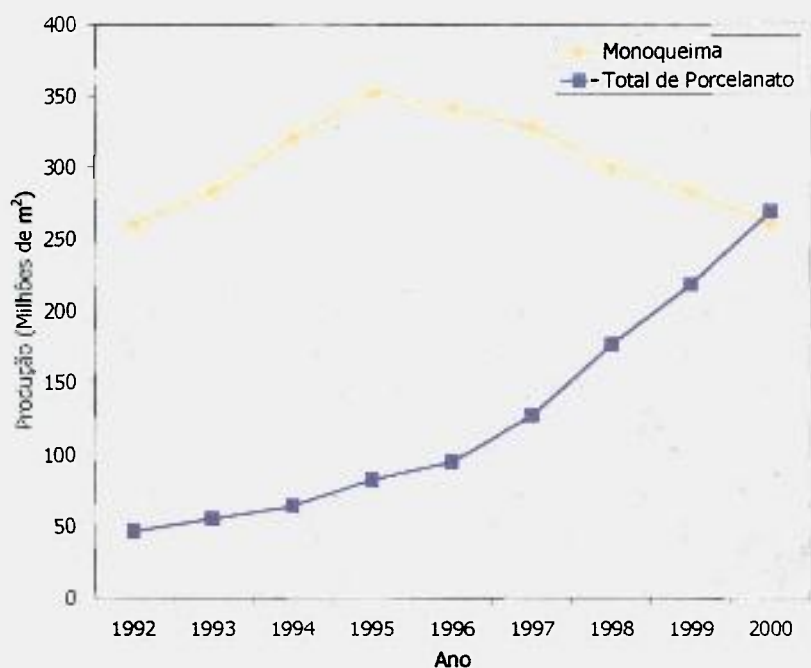


Figura 1.8: Evolução da produção italiana de porcelanato e de produtos obtidos por monoqueima¹⁰.

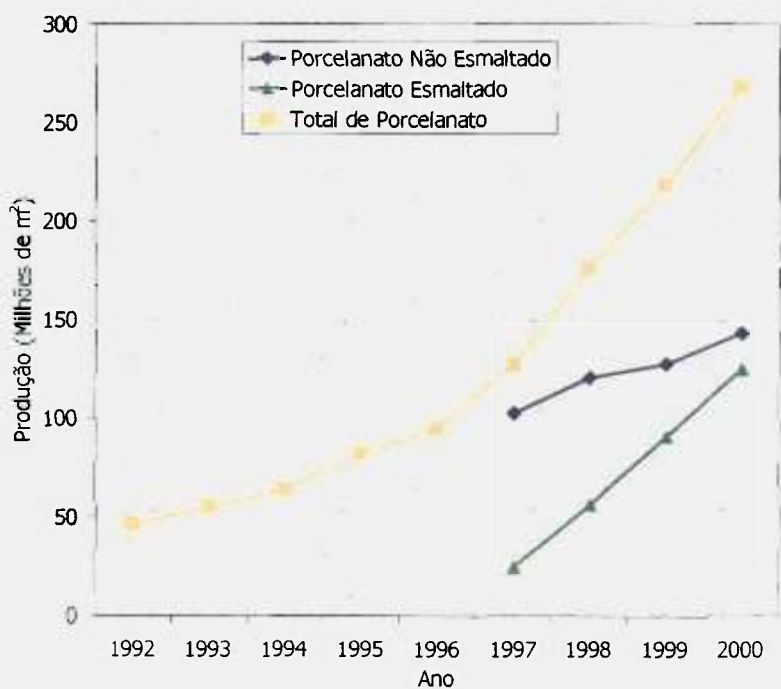


Figura 1.9: Crescimento da produção italiana de porcelanatos não esmaltados e esmaltados¹⁰.

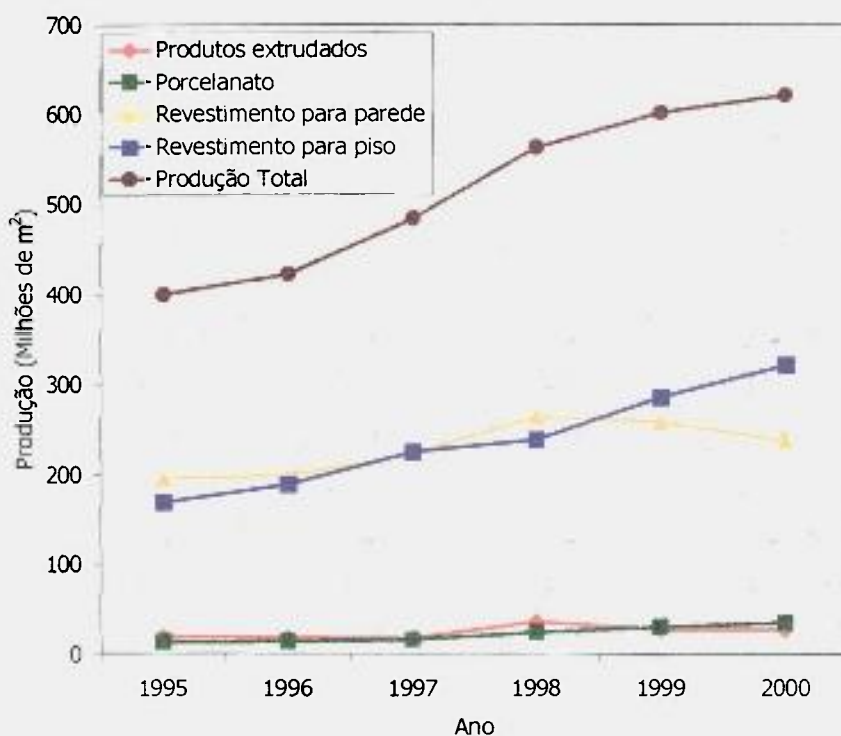


Figura 1.10: Evolução da produção espanhola de revestimentos cerâmicos¹⁰

Quando se avalia a produção brasileira de porcelanato nos últimos quatro anos (figura 1.11), também se verifica um crescimento gradual. No ano de 2000, a produção brasileira de grês porcelanato foi estimada em 4 milhões de m^2 , representando cerca de 0,9% da produção total de revestimentos cerâmicos¹⁰.

Atualmente as empresas fabricantes de grês porcelanato no Brasil são: Cecrisa (MG), Eliane (SC), Elizabeth (PB) e Portobello (SC). A capacidade instalada no Brasil para produção de grês porcelanato é de 1,29 milhões de $m^2/mês$, sendo 410 mil $m^2/mês$ de porcelanatos esmaltados e 880 mil $m^2/mês$ de porcelanatos não esmaltados. A produção nacional de grês porcelanato (setembro de 2001) foi de 765 mil $m^2/mês$, sendo 170 mil $m^2/mês$ de produtos esmaltados e 595 mil $m^2/mês$ de produtos não esmaltados¹⁰. Muitas outras empresas brasileiras de revestimentos cerâmicos estão se preparando para produção de grês porcelanato.

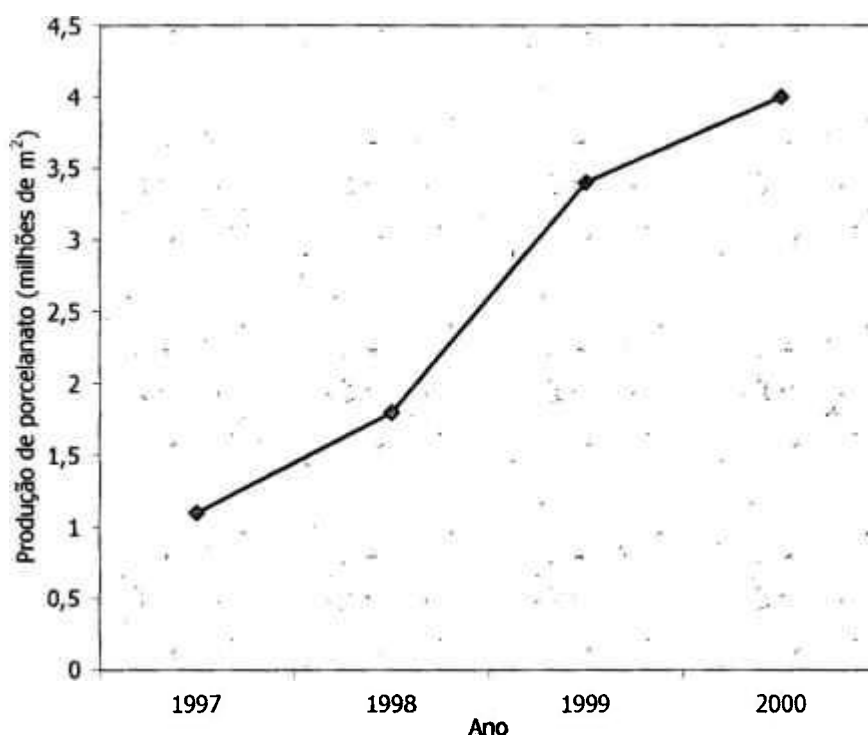


Figura 1.11: Evolução da produção brasileira de grês porcelanato¹⁰.

No Brasil, a indústria de Revestimentos Cerâmicos **Eliane (SC)** foi a pioneira em 1996 na fabricação de grês porcelanato não esmaltado, com um design arrojado, com uma capacidade de produção de 90 mil m²/mês. No ano de 1998, esta empresa investiu em modernos equipamentos, infraestrutura, treinamento e pessoal e conseguiu aumentar sua produção para cerca de 150 mil m²/mês¹¹. A produção durante o ano de 1999 atingiu aproximadamente 240 mil m²/mês. Atualmente, a sua produção continua na faixa de 240 mil m²/mês. A tabela 1.4 apresenta algumas características de produção e perspectivas de mercado da **Eliane**.

Tabela 1.4: Características de produção e perspectiva de mercado da empresa **Eliane**¹¹.

Empresa: ELIANE	
Produção atual	Cerca de 240 mil m ² /mês
Tipos de porcelanatos produzidos	Natural (35% da produção) e polido (65% da produção)
Técnicas de decoração empregadas	Mistura de pós, duplo carregamento e serigrafia (sais solúveis de íons cromóforos)
Decoração	Desenvolvida no Brasil com a assistência dos fornecedores (coloríficos)
Matérias-primas	Todas nacionais, excetuando-se os corantes
Perspectiva de mercado	Crescimento

Além da Eliane, a Cecrisa (MG) iniciou a produção de grês porcelanato esmaltado em 1998, e em 1999 produziu cerca de 50 mil m²/mês. Em junho de 2001, a Cecrisa iniciou a produção de porcelanato técnico, natural e polido. Atualmente sua produção média está na faixa de 170 mil m²/mês, sendo 70 mil m² referentes a produtos esmaltados e 100 mil m² referentes a produtos não esmaltados¹¹. Atualmente é a única empresa a produzir porcelanatos no formato 60X120 cm na tipologia “massa plena” com a utilização de carros “Roll Feed”¹⁰. A tabela 1.5 apresenta algumas características de produção e perspectivas de mercado da **Cecrisa**.

Tabela 1.5: Características de produção e perspectiva de mercado da empresa **Cecrisa**¹¹.

Empresa: CECRISA	
Produção atual	Cerca de 170 mil m ² /mês
Tipos de porcelanatos produzidos	Esmaltado (40% da produção) Não esmaltado (60% da produção)
Técnicas de decoração empregadas	Decoração por rolos e serigrafia para os produtos esmaltados Misturas de pós, duplo carregamento, serigrafia e “Roll Feed”
Decoração	Desenvolvida no Brasil com a assistência dos fornecedores (coloríficos)
Matérias-primas	Todas nacionais, excetuando-se os corantes e pigmentos
Perspectiva de mercado	- Crescimento

Em outubro de 2000, a Portobello iniciou a produção de grês porcelanato não esmaltado. Atualmente sua produção é de 250 mil m²/mês, sendo 150 mil m²/mês de porcelanato técnico e 100mil m²/mês de produtos esmaltados¹¹. A tabela 1.6 apresenta algumas características de produção e perspectivas de mercado da **Portobello**.

Tabela 1.6: Características de produção e perspectiva de mercado da empresa Portobello¹¹

Empresa: PORTOBELLO	
Produção atual	Cerca de 250 mil m ² /mês
Tipos de porcelanatos produzidos	60% da produção refere-se a porcelanato técnico 40% da produção refere-se a porcelanato esmaltado
Técnicas de decoração empregadas	Duplo carregamento, mistura de pós e "Roll Feed"
Decoração	Desenvolvida no Brasil com a assistência dos fornecedores (colorifícios)
Matérias-primas	Todas nacionais, excetuando-se os corantes e pigmentos
Perspectiva de mercado	- Crescimento

Além dos três produtores de grês porcelanato nacionais citados, cabe ressaltar que desde setembro de 2000, a **INCEPA (PR)** iniciou a comercialização de 10 a 15 mil m²/mês de porcelanatos polidos e naturais importados da Espanha (Roca). Outros produtos importados disponíveis no mercado brasileiro são: Pamesa (Espanha), Ital Graniti (Itália), Atlas Concorde (Itália) e Zanon (Argentina)¹¹.

No início de 2001, a **Cerâmica Elizabeth (PB)** iniciou a produção de grês porcelanato e sua produção atual é de 105 mil m²/mês de produtos naturais e polidos. As técnicas de decoração empregadas são mistura de pós ("sal e pimenta") e duplo carregamento¹⁰.

No mercado de revestimentos cerâmicos, os principais concorrentes do grês porcelanato são as pedras naturais (mármore e granito). No ano de 2000 a produção mundial de mármore e granito foi de 55 milhões de toneladas/ano, sendo que 70% desta produção é destinada a placas para revestimento (60% para pisos, 16% para fachadas, 14% para paredes internas e 10% para acabamentos), 15% para peças funerária, 10% para obras estruturais e 5 % para outros ramos. O consumo estimado mundial é de 600 milhões de m²/ano¹².

O Brasil é caracterizado como grande produtor de rochas graníticas (cerca de 60%) e subordinadamente mármore (cerca de 20%) e ardósias. São cerca de 500 variedades comerciais provenientes de aproximadamente 1.300 frentes de lavra.

No ano de 2000, a produção brasileira de mármore e granito foi estimada em 3.92 milhões de toneladas, sendo que 75% desta produção refere-se aos granitos e 25% aos mármore¹³.

Apesar do aumento sensível da produção de grês porcelanato no Brasil, ainda há uma carência de conhecimentos científicos e tecnológicos e uma escassez de informações, tanto na literatura nacional como internacional, sobre o processo de produção, tais como a correlação entre as matérias-primas existentes, processo de fabricação e propriedades finais do produto.

A pouca literatura existente tem sido originada nos países líderes de produção de grês porcelanato (Itália e Espanha) e se restringe a estudos envolvendo produtos e condições de fabricação característicos de tais países. No Brasil, não se tem conhecimento de nenhuma literatura, por parte da comunidade científica, visando um estudo amplo de tal produto, desde matérias-primas potenciais para a fabricação, adequação da tecnologia de produção à realidade nacional, correlação das características químicas das matérias-primas nacionais com a microestrutura e propriedades químicas, físicas e mecânicas. Enfim, é praticamente inexistente a contribuição brasileira científica e tecnológica ao desenvolvimento do porcelanato nacional, objetivando alavancar a competitividade mundial da indústria brasileira.

Sendo assim, o objetivo desta tese de doutorado foi realizar um estudo amplo das propriedades físicas, químicas e mecânicas do grês porcelanato correlacionando-as com a microestrutura e fases formadas, possibilitando o desenvolvimento de produtos nacionais com características técnicas compatíveis aos produtos europeus, considerados pelo mercado mundial como líderes de qualidade. Além disso, também foram estudadas as propriedades físicas, químicas e mecânicas de granitos, os quais são os principais revestimentos concorrentes dos porcelanatos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. O Produto Grês Porcelanato

O nome grês porcelanato derivou das seguintes terminologias:

“Grês”, que nada mais é que um material cerâmico com estrutura compacta, característica de uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea,

“Porcelanato”, terminologia esta que se refere às características técnicas do produto, as quais se assemelham às da porcelana.

O desenvolvimento do grês porcelanato possibilitou a extensão do uso de materiais cerâmicos para locais de domínio de pedras naturais, os quais possuem uma resistência à abrasão mais elevada do que os produtos cerâmicos esmaltados.

Dentre as principais características apresentadas por este produto, pode se destacar: alta resistência à abrasão, baixo valor de absorção de água, alta resistência mecânica, alta resistência ao ataque químico (ácidos e álcalis), alta dureza, resistência ao gelo, uniformidade de cores, facilidade de manutenção e amplas possibilidades de decorações.

A tabela 2.1 apresenta as especificações para o grês porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006.

Quando os produtos do tipo grês porcelanato começaram a ser fabricados na Itália, estes se constituíam em placas cerâmicas não esmaltadas, naturais ou polidas. Porém, em função de uma solicitação de mercado, o qual passou a exigir “designs” cada vez mais diferenciados e sofisticados, os fabricantes passaram a produzir o grês porcelanato esmaltado, cujo mercado tem se expandido amplamente na Itália. Porém, existe uma dúvida com relação à terminologia de grês porcelanato referente a questão do produto ser ou não esmaltado. De acordo com a Norma ISO 13006, o grês porcelanato é classificado como revestimento cerâmico para piso e parede produzido por prensagem a seco com valor de absorção de água inferior a 0,5% (medido de acordo com o procedimento de ensaio descrito na Norma ISO 10545). Conforme esta descrição, o porcelanato é classificado como grupo de absorção Bla. Além disso, a Norma salienta que, dentre suas características técnicas, o porcelanato possui alta resistência mecânica e alta resistência

ao gelo. Sendo assim, a terminologia de grês porcelanato engloba produtos não esmaltados e esmaltados¹⁴.

Tabela 2.1: Especificações para o grês porcelanato segundo a Norma Internacional ISO 13006¹⁵.

Características Técnicas	Especificações da Norma ISO 13006	
	Esmaltado	Não esmaltado
Largura e comprimento (%)	±0,5	±0,5
Espessura (%)	±5,0	±5,0
Retitude de lados (%)	±0,5	±0,5
Ortogonalidade (%)	±0,6	±0,6
Planaridade (%)	±0,5	±0,5
Curvatura central	±0,5	±0,5
Curvatura lateral	±0,5	±0,5
Empeno	±0,5	±0,5
Absorção de água (%)	≤0,5	≤0,5
Resistência à flexão (N/mm ²)	≥35	≥35
Carga de ruptura (N) para e ≥ 7,5 mm	≥1300	≥1300
Carga de ruptura (N) para e < 7,5 mm	≥700	≥700
Resistência à abrasão profunda (mm ³)	-	Máx 175
Resistência à abrasão superficial (PEI)	A declarar	-
Resistência ao gelo	Exigida	Exigida
Expansão por umidade	Por acordo	Por acordo
Dilatação térmica	Por acordo	Por acordo
Resistência ao choque térmico	Por acordo	Por acordo
Coefficiente de atrito	A declarar	A declarar
Resistência ao gretamento	Não gretar	-
Dureza Mohs	Por acordo	Por acordo
Resistência ao impacto	Por acordo	Por acordo
Resistência química	Máx. Classe GB	Máx. Classe UB
Resistência ao manchamento	≥ Classe 3	A declarar

Onde e é a espessura

A principal diferença que deve ser salientada é de que o porcelanato técnico, devido as suas ótimas propriedades mecânicas e não possuir a camada de esmalte, é geralmente recomendado para utilização em ambientes de alto tráfego, como indústrias, comércios, etc. Já no caso dos produtos esmaltados, a principal preocupação é com as características estéticas, pois com a queima em temperaturas mais elevadas, é possível explorar uma vasta gama de opções cromáticas. Portanto, o produto esmaltado é mais recomendado para usos em ambientes residenciais¹⁶.

2.2 História da origem dos porcelanatos¹⁶

O grês porcelanato foi concebido na região de Sassuolo (Itália) no final da década de 1970, graças ao pioneirismo de algumas empresas (Casalgrande, Padana, Nordica, Mirage, Flaviker, Graniti Fiandre) que perceberam o potencial comercial do referido produto, enquanto as demais indústrias trabalhavam para adaptar suas plantas para processar, via monoqueima, massas de coloração vermelha.

Nesta época as empresas da região de Sassuolo estavam experimentando um período de transformações oriundas do processo de implantação dos fornos a rolos para ciclos rápidos de queima. Neste período foram concebidos os primeiros produtos de massa vermelha com qualidade técnica comparável aos porcelanatos. As características técnicas destes produtos eram: absorção de água inferior a 3%, resistência à flexão superior a 35MPa e alta resistência ao gelo. Para os consumidores finais, o termo “monoqueima” significava alta qualidade e vida útil longa dos produtos.

Com a enorme popularidade dos revestimentos cerâmicos obtidos via monoqueima e os indicativos cada vez maiores da necessidade de aumento da produção, as empresas tiveram que tomar uma ação radical. A forma mais viável de aumentar a produtividade era aumentar a velocidade do ciclo de queima, o qual passou de 60 minutos para 35 minutos.

Porém, para se reduzir o ciclo de queima era necessário trabalhar com massas de coloração mais clara, as quais se adaptavam melhor à queima rápida.

Mas com o aumento cada vez maior da produção e menor disponibilidade das matérias-primas de coloração branca, e visando reduzir o custo de produção, as indústrias passaram novamente a utilizar matérias-primas cada vez menos branca e menos pura. Este fato fez com que os produtos apresentassem uma queda em sua qualidade. Em alguns casos, as empresas não conseguiam garantir nem o valor de absorção de água abaixo de 3%.

Diante deste quadro foi necessário criar um produto que não se enquadrasse na terminologia de monoqueima, que era frequentemente questionada pelos varejistas e consumidores quanto à qualidade dos produtos.

Então para eliminar esta imagem negativa dos produtos via monoqueima que se instalou na Itália, as empresas de Sassuolo desenvolveram o produto “grês porcelanato”, produto com alta resistência mecânica e ao impacto e com garantia definitiva de resistência ao congelamento. Iniciava assim, uma grande revolução tecnológica na Itália que, obviamente, influenciaria o resto do mundo.

2.3. Processo de Fabricação do Grês Porcelanato

A figura 2.1 apresenta uma representação esquemática do processo de fabricação do grês porcelanato.

O processo de produção altamente tecnológico permitiu a prensagem dos produtos a pressões mais elevadas, técnicas inovadoras de decorações e queima rápida, mesmo para peças de grande dimensão.

As principais alterações do processo de produção do porcelanato, comparadas ao processo monoqueima convencional, foram:

- coloração da barbotina;
- dosagem e mistura de pós coloridos (para obtenção da tipologia granito);
- produção de grânulos e sua mistura com pós de diferentes densidades (para obtenção da tipologia macrogranito);
- distribuição dos pós coloridos durante a prensagem (para obtenção da tipologia variegado);
- formulação, aplicação e secagem de soluções cromóforas para decoração dos produtos;
- utilização de pressões maiores na compactação dos pós,
- utilização de temperaturas de queimas mais elevadas;
- inclusão da etapa de retífica e polimento dos produtos.

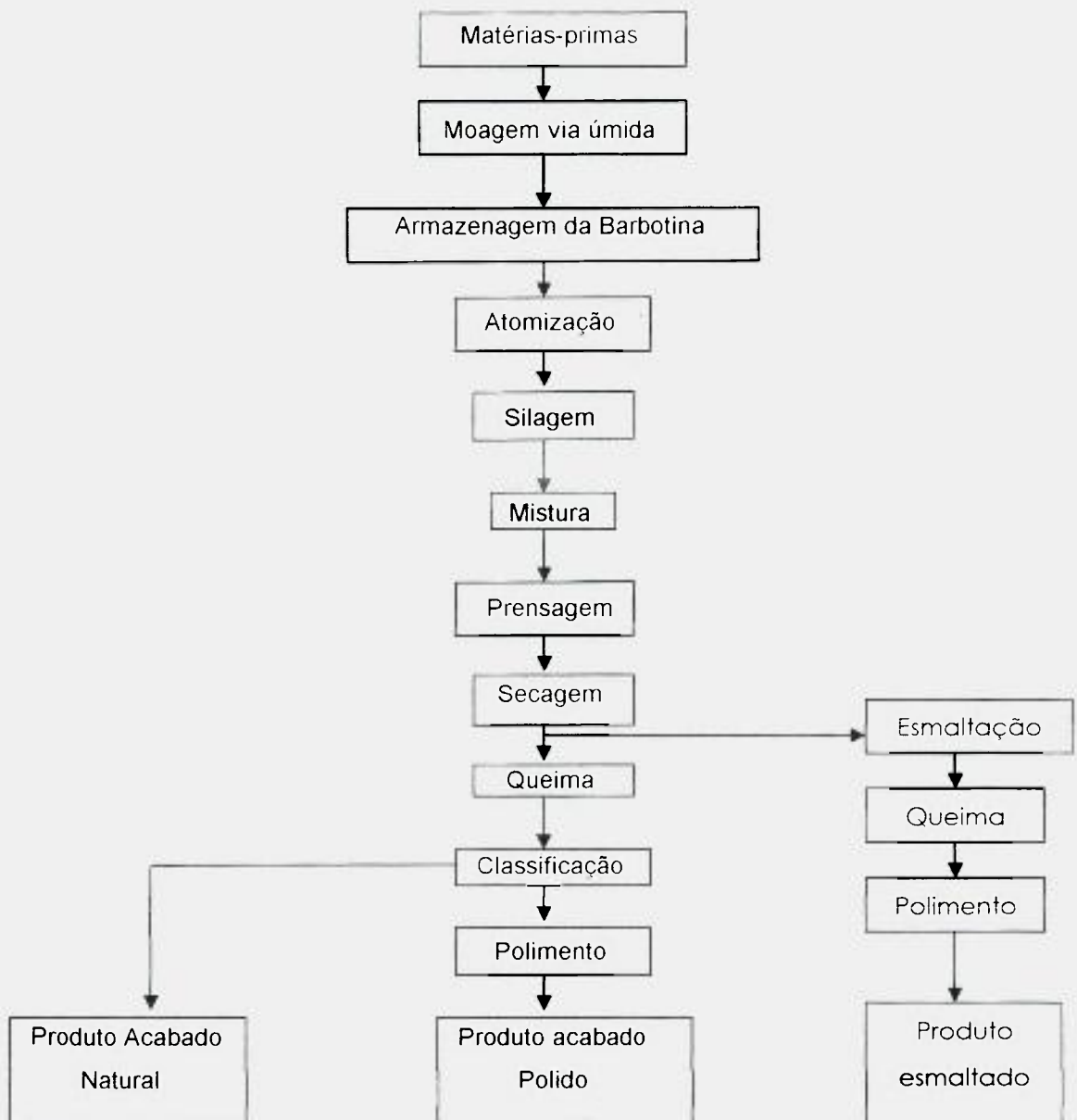


Figura 2.1: Representação esquemática do processo de fabricação do grês porcelanato ¹⁶.

2.3.1 Matérias-Primas

O grande desafio em se produzir o grês porcelanato inicia-se na seleção das matérias-primas. É fundamental ter um controle de qualidade destas matérias-primas para se manter a homogeneidade do lote e atender as especificações a fim de se evitar variações na fundência da composição¹⁷.

Na Itália, o custo da matéria-prima por m² para produção do grês porcelanato não esmaltado supera o custo envolvido com a mão de obra de produção¹⁸.

Uma das principais características do grês porcelanato é a sua baixa porosidade, que está relacionada em parte com as matérias-primas utilizadas. Em geral, as matérias-primas utilizadas são materiais argilosos e materiais com propriedades fluxantes. Os componentes tradicionais de uma composição de grês porcelanato são:

- Argilas,
- Feldspatos,
- Caulim,
- Areia de quartzo ou feldspática,
- Modificadores de fundência como o talco, dolomita, calcita, etc.

Argilas

Os materiais argilosos incluem argilas ilíticas, caulínicas ou montmorilonitas com características de plasticidade dependentes da natureza mineralógica e da distribuição do tamanho de partículas. A argila é a matéria-prima com granulometria mais fina dentre aquelas que compõem a massa de porcelanato, sendo a responsável pela plasticidade final da mesma. Quanto maior for o percentual de argila, maior será a resistência mecânica e a densidade a seco da peça conformada. Os percentuais de utilização oscilam entre 35 e 40% em peso, dependendo da pureza e de outras características da argila.

A tabela 2.2 apresenta as características químicas das matérias-primas utilizadas no processo de fabricação do grês porcelanato. A importância de cada elemento presente nas argilas está descrita a seguir¹⁹:

- **SiO₂**: provém de duas fontes mineralógicas totalmente diferentes: do mineral argiloso e do quartzo livre. Quanto menor for o percentual de sílica, menor será a quantidade de quartzo livre na argila e, portanto, maior será sua plasticidade.
- **Al₂O₃**: quanto maior o teor de alumina na argila, maior quantidade de caulinita presente e, portanto, menor será a plasticidade.
- **TiO₂, Fe₂O₃**: ambos os compostos são considerados impurezas colorantes, já que podem gerar tonalidades mais escuras como marrons e amarelas. Deve-se procurar manter os percentuais destes elementos os mais baixos possíveis. Percentuais admissíveis para argila são: inferior a 1,5% para TiO₂ e inferior a 1% para Fe₂O₃.

- **MgO, CaO:** normalmente originam-se de carbonatos ou de argilas dolomíticas. Estes elementos atuam como modificadores do poder de fundência, porém prejudicam a tonalidade final do produto devido à tendência de formar estruturas de espinélio. Deve-se manter o teor destes óxidos inferior a 2%.
- **Na₂O, K₂O:** ambos os componentes atuam como fundentes e são desejáveis porque permitem reduzir o teor de feldspato na composição.
- **Perda ao fogo (P.F.):** é decorrente da presença de água estrutural e da desidroxilação do mineral argiloso, além da matéria orgânica. Esta última pode gerar problemas de coração negro na massa durante a etapa de queima.

As principais funções das argilas nas composições dos porcelanatos são:

- conferir coloração clara após queima;
- conferir característica de plasticidade à massa;
- proporcionar propriedades reológicas adequadas;
- conferir características fundentes e uma boa densidade após queima;
- proporcionar resistência mecânica durante a queima do produto.

Com a tendência de fabricação de peças de grande tamanho, que requer a utilização de altos valores de pressão na etapa de prensagem (acima de 500 Kg/cm²), está ocorrendo uma diminuição do uso de argilas plásticas a favor de argilas menos plásticas, sem comprometer a resistência mecânica do produto prensado.

Caulim

O nome caulim deriva de "Kau ling", que é uma cidade chinesa onde são extraídos caulins de ótima qualidade. A fórmula química da caulinita é: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. O caulim é utilizado para aumentar a plasticidade e a intensidade da coloração branca da massa²⁰. O tamanho normal do cristal primário do caulim é muito maior que o da argila e muito menor que o dos feldspatos ou areias, o que pode gerar compactação diferente, devido a um melhor empacotamento de partículas. Percentuais superiores a 10% de caulim geram problemas durante a etapa de prensagem, diminuindo a densidade e resistência mecânica a seco da peça. Como caulim de alta pureza é extremamente caro, normalmente se utiliza caulins de menor qualidade. Se o teor de Fe_2O_3 e TiO_2 do caulim for inferior ao das argilas, maior será a sua refratariedade¹⁹.

Na Itália é utilizada a mistura de duas famílias de caulins: Ball Clay (que possui menor valor de caulim e presença maior de materiais micáceos e quartzo) e China Clay (que possui altos valores de caulinita – 80 a 90% - e pequenas quantidade de materiais micáceos).

As argilas caulínicas são adicionadas em proporções de 10 a 15% à massa dos porcelanatos para conferir brancura ao produto final. Como a caulinita é rica em alumina, durante a queima, pode fazer parte da reação de vitrificação formando vidros silico-aluminosos, ou formar mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) com formato de agulhas, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica.

Tabela 2.2: Características químicas das matérias-primas utilizadas na produção do grês porcelanato²¹.

Matérias-primas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Caulim	48/50	35/38	0,1/0,3	0,2/0,4	0,2/0,4	0,2/0,3	0,3/0,7	0,3/0,6	12/13
Argila Plástica	62/66	23/27	0,2/0,5	0,3/0,5	0,5/0,8	0,3/0,6	1,3/1,6	0,5/0,8	6/7
Feldspato	69/71	18/20	0,2/0,4	0,2/0,4	0,1/0,3	0/0,5	1/1,5	6/7	0,5
Quartzo	97/98	0,5/1	-	0,2/0,4	0,1/0,2	0,1/0,2	-	0,1/0,3	0,2
Talco	51/52	8/9	0,2/0,4	0,5/0,7	0,2/0,4	29/31	0,1/0,3	-	7/8

Feldspatos

Dentre os materiais fluxantes pode-se destacar: feldspatos, feldspatóides, pegmatitos e quartzo. A principal característica de todos os componentes é ter baixo teor de óxidos colorantes tais como Fe₂O₃ e TiO₂, os quais podem interferir na coloração final do corpo cerâmico.

Os feldspatos alcalinos (principalmente os sódicos e os sódicos-potássicos) são as matérias-primas que permitem diminuir a temperatura de queima do grês porcelanato. Normalmente esta matéria-prima é a mais cara de todas as que integram a composição da massa e é utilizada em percentuais que oscilam entre 35 e 50%. A demanda por feldspatos com cor de queima branca, decorrente de um baixo conteúdo de elementos cromóforos, está aumentando²².

A função dos elementos presentes nos feldspatos é¹⁹:

- Na_2O , K_2O : são fundentes ou geradores de fase vítrea de baixa viscosidade e são necessários em percentuais tão altos quanto possível. O Na_2O é um fundente mais energético que o K_2O e, portanto, sua presença é mais desejável.
- Fe_2O_3 , TiO_2 : a presença destes elementos poderá causar um escurecimento da tonalidade da massa.

O teor de álcalis presente influencia o caráter fundente do feldspato. O valor teórico de K_2O e Na_2O presentes nos feldspatos potássico e sódico, respectivamente, é 16,9% e 11,8%. Quanto mais se aproxima do nível teórico de álcalis, mais caro é o feldspato.

O processo de fusão do feldspato ocorre entre 1150 e 1175°C, gerando uma fase vítrea.

Dois características importantes que se deve levar em consideração na hora de selecionar estes materiais são a fundência e as impurezas que aparecem em sua composição química²³. A tabela 2.3 apresenta alguns dos procedimentos regularmente utilizados para caracterização destas propriedades dos feldspatos.

Tabela 2.3: Procedimentos utilizados para caracterização dos feldspatos²³.

	Parâmetro Medido	Técnica utilizada
Fundência	Variações dimensionais	- Microscópio de calefação - Cone ou cilindro de fusão
	Conteúdo de óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O)	- Análise química
Impurezas	Cor após queima	- Avaliação visual ou colorimetria sobre cone ou cilindro de fusão
	Óxidos colorantes (Fe_2O_3 , TiO_2)	- Análise química

Areia de quartzo ou feldspática

A areia e a areia feldspática são as matérias-primas mais baratas da composição de grês porcelanato. Seu percentual dependerá da qualidade das argilas e dos feldspatos empregados na formulação da massa. A areia feldspática é considerada como uma fonte geradora de fase vítrea de baixo custo e, portanto, a decisão de utilização de uma ou outra dependerá de um estudo de custos considerando-se o consumo e percentual de feldspato.

A função do quartzo é balancear a relação SiO_2 e Al_2O_3 para favorecer a formação de mulita durante a queima. Também é um importante regulador da contração e deformação durante a queima.

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

Já existem na literatura alguns estudos para avaliar novos materiais fundentes de baixo custo que poderiam substituir parcialmente o teor de feldspato presente na composição dos porcelanatos.

2.3.2 Formulação dos porcelanatos

A figura 2.2 apresenta formulações típicas de grês porcelanato em duas situações de processamento: processo de ciclo tradicional (temperaturas de 1200-1250°C e ciclo de 30-50h) e ciclo rápido (temperatura de 1200-1230°C e ciclo de 60-70 minutos). A composição do ciclo tradicional gera um produto contendo maior quantidade de mulita e a composição de ciclo rápido gera um produto com maior grau de vitrificação.

A composição química de grês porcelanato indicada na figura 2.2 (b) é a mais utilizada industrialmente. Na produção de peças decoradas com sais solúveis é necessário utilizar bases muito brancas para realçar a intensidade e tonalidade cromática. Neste sentido, além das matérias-primas mencionadas, pode-se fazer adições de matérias-primas tais como: silicato de zircônio, alumina e óxido de zinco para incrementar o grau de brancura da massa base. Tais matérias-primas, que apresentam características de refratariedade, são geralmente introduzidas na formulação como substitutos parciais do quartzo²⁴.

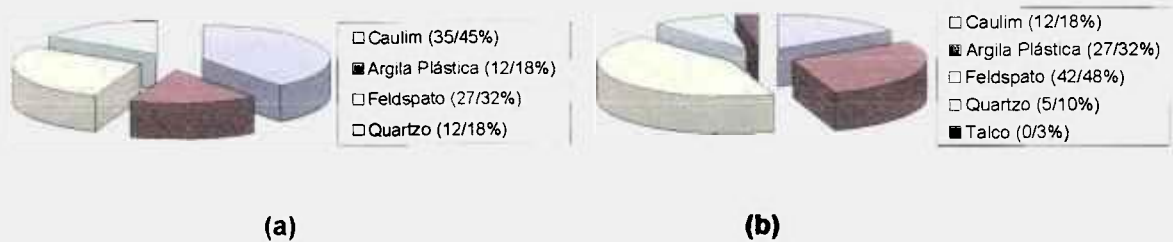


Figura 2.2: Composições típicas de grês porcelanato: (a) ciclo tradicional (temperatura de 1200-1250°C ciclo de 30-50h), (b) ciclo rápido (temperatura de 1200-1230°C e ciclo de 60-70 min)¹⁶.

Com o aparecimento dos porcelanatos, surgiu um grande interesse para o desenvolvimento de pigmentos inorgânicos com boas propriedades colorantes. Existem dois tipos de agentes colorantes: naturais e sintéticos.

Pigmentos naturais

Na indústria cerâmica existem várias substâncias naturais que são utilizadas como agentes colorantes. Exemplo destes pigmentos naturais são: cromita, silicato de zircônio e alumina.

A cromita (Cr_2FeO_4) é um material natural que pode ser introduzido em proporções de até 2% para proporcionar tonalidades cinza escuro. A cromita também pode ser usada em conjunto com o cobalto para obtenção de tonalidade preta. A mistura de 95% 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, o que inviabiliza o seu uso casado com a cromita.

O silicato de zircônio, representado pela fórmula química ZrSiO_4 , é geralmente utilizado para aumentar o grau de brancura da massa.

Pigmentos sintéticos

Os pigmentos sintéticos foram desenvolvidos para substituir os pigmentos naturais, visando ampliar o range de coloração e aumentar a qualidade do produto final.

Os produtos sintéticos mais utilizados são¹⁶:

- óxidos metálicos;
- óxidos metálicos calcinados ;
- sais metálicos.

O uso de óxidos metálicos não calcinados em porcelanatos não é comum, uma vez que estes produtos apresentam baixo potencial de coloração e reagem de forma instável a altas temperaturas. Os óxidos metálicos comumente utilizados na decoração são:

- o Fe_2O_3 , que fornece tonalidade marrom-vermelha, porém pode gerar porosidade na massa devido a liberação de gases durante a queima;
- o CoO , que fornece tonalidade azul, porém o custo é muito elevado e é muito instável quimicamente;
- e o Cr_2O_3 , que fornece tonalidade verde-amarelo, a qual também é obtida com os pigmentos calcinados.

A tabela 2.4 apresenta as composições de óxidos metálicos calcinados e as respectivas cores obtidas.

Tabela 2.4: Óxidos metálicos calcinados.

Cores	Composição
Gelo	$\text{ZrO}_2 / \text{ZrO}_2$ - Praseodímio
Ocre	Cromo – Antimônio – Titânio com estrutura do rutilo – $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$
Marrom	Cromo – Tungstênio – Titânio com estrutura do rutilo – $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$
Rosa	Alumina – Manganês – $(\text{Al}, \text{Mn})_2\text{O}_3$
Negro	Espinélio de Ferro-Cromo – $(\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4)$
Verde	Solução sólida de Cromo-Alumina
Azul	Espinélio Cobalto – Alumínio – $(\text{CoAl}_2\text{O}_3)$
Azul	Espinélio Cobalto – Zinco – Alumina – $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_3$
Turquesa	ZrO_2 - Vanádio

DONDI e colaboradores²⁵ realizaram uma pesquisa para avaliar a relação entre a composição química e as propriedades microestruturais e mecânicas de cerca de 26 produtos italianos de grês porcelanato não esmaltados. Através dos resultados desta pesquisa, concluiu-se que os produtos de grês porcelanato italianos 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 Na_2O , 1,7 a 2,8% de K_2O , 0,5 a 5% de MgO , 1,2 a 1,8% de CaO , 0,7 a 1,3% de Fe_2O_3 e 0,4 a 0,9% de TiO_2 . Os produtos também apresentam cerca de 0 a 2% de ZrO_2 .

A variação da composição química encontrada por DONDI e colaboradores²⁵, demonstrou que os fabricantes adotam diferentes formulações dependendo da tecnologia do processo produtivo. Através da avaliação dos 26 produtos, foi possível classificar os produtos em três grupos:

- Produtos com alto conteúdo de sílica (> 71% em peso) e óxidos alcalinos (> 5% em peso), com a relação $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ de 0,29 a 0,31 e teores de MgO em torno de 0,5 a 1% em peso.
- 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ (> 0,31% em peso).

A maioria dos produtos apresentou valores intermediários de sílica, com as respectivas fases presentes: 55 a 65% em peso de fase amorfa, 20 a 25% em peso de quartzo e de 12 a 16% em peso de mulita. Pequenas quantidades de zircônia e alumina foram encontradas.

Os produtos com baixo teor de sílica e ricos em óxido de magnésio apresentaram composição de fases contendo maior quantidade de fase amorfa e menor teor de quartzo, o oposto foi verificado para os produtos com alto teor de sílica.

A quantidade de mulita foi similar para os diferentes grupos de produtos, e a quantidade verificada foi inferior à quantidade que poderia potencialmente ser formada levando-se em consideração as quantidades de alumina e sílica presentes. Foi verificado uma correlação positiva entre a resistência mecânica e as quantidades de alumina e mulita presentes nos produtos.

A densidade dos produtos pesquisados variou na faixa de 2,3 a 2,4 g/cm^3 , e não demonstrou relação com a composição química dos diferentes grupos. Também foi diagnosticada uma porosidade total de cerca de 7 a 12% em volume.

2.3.3 Moagem

A moagem é uma etapa crítica, pois é onde se controla a granulometria da massa, que vai influenciar as condições de compactação e características do produto pós-queima.

As funções da moagem são:

- fragmentar o material;
- misturar e homogeneizar as matérias primas constituintes da massa;
- regular o teor de umidade dos pós;
- proporcionar conformação adequada dos pós durante a etapa de prensagem.

A preparação da massa na produção do porcelanato exige cuidado especial devido a influência desta fase do processo nas características do produto final²⁶:

- **Características Técnicas:** a absorção de água, facilidade de limpeza e resistência à abrasão, entre outras características, são frutos de uma escolha correta das matérias-primas e do bom resultado de sua transformação;
- **Características estéticas:** são determinadas através da escolha correta das cores na pigmentação da barbotina, preparação dos pós e sucessivos tratamentos destes (regranulação);
- **Características geométricas:** pelo seu elevado grau de vitrificação, o grês porcelanato requer grande reatividade dos grânulos produzidos na atomização durante a queima e um controle dos parâmetros tecnológicos para manter, dentro dos limites de tolerância, as variações dimensionais causadas pelo tratamento térmico a alta temperatura.

A moagem dos porcelanatos é mais enérgica e envolve maior custo comparada a outros tipos de cerâmicas para revestimento, pois deve proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente, elevada gresificação e valor de absorção de água praticamente nulo. Uma moagem não eficiente poderá comprometer a reatividade da massa durante a queima, podendo ocasionar arrancamento de partículas durante a etapa de polimento, além do afloramento de poros fechados à superfície. Além disso, a resistência mecânica após queima está relacionada com o tamanho dos microporos gerados no interior da peça, que depende, entre outros fatores, do tamanho de partículas da massa e da quantidade e viscosidade de fase vítrea presente.

Caso a moagem da barbotina seja excessiva pode haver o comprometimento da etapa de prensagem, resultando em peças com baixa densidade aparente e resistência mecânica a seco, além da excessiva retração linear das placas durante a queima.

A etapa de moagem na indústria cerâmica pode ser conduzida através de dois processos²⁶:

Moagem a seco:

- sem granulação das partículas moídas;
- com granulação.

Moagem a úmido:

- descontínua (velocidade constante ou variável);
- contínua.

As vantagens da moagem a úmido contínua são diversas²⁶:

- aumento de área superficial das partículas e, conseqüentemente, reatividade durante a queima;
- eliminação de substâncias contaminantes indesejáveis é mais fácil de ser executada em suspensões;
- maior constância das características da barbotina, devido aos processos automatizados de carregamento de matérias-primas nos moinhos contínuos;
- maior eficácia dos meios de moagem graças a otimização da distribuição dos tamanhos dos meios durante a passagem pelas várias câmaras do moinho;
- tempos de moagem mais reduzidos devido a maior eficiência da moagem. No caso das massas de grês porcelanato, que contêm uma fração razoável de materiais duros e resistentes à fragmentação, o tempo médio de permanência da barbotina no moinho contínuo é de 2 a 4 horas (dependendo do material do meio de moagem: sílex ou alumina). Caso seja utilizado um moinho descontínuo este tempo será superior a 12 horas, podendo chegar até 26 horas quando se utiliza meios de moagem de sílex;
- melhores características reológicas das barbotinas que facilitam a peneiração, uma vez que pode ser peneirada diretamente na descarga do moinho, sem interromper o estado de agitação. Além disso, a temperatura de descarga da barbotina é, em

média, superior em 20 a 30°C, quando comparado aos moinhos descontínuos, o que contribui para manter a viscosidade dentro dos limites tolerados e assegurar boa fluidez da suspensão.

Os pós produzidos por via seca apresentam geralmente problemas na etapa de prensagem, visto que²⁶:

- a morfologia irregular dos grãos (em parte corrigida por eventual processo de aglomeração por granulação das partículas) dificulta o carregamento no molde, reduzindo a produtividade da prensa;
- a excessiva porcentagem de finos presentes nos pós moídos a seco (não granulados) impede a saída de ar por entre os grãos na fase de desgaseificação durante a prensagem.

O moinho contínuo em moagem a úmido é constituído por uma estrutura cilíndrica em chapa de aço com bocas para a inspeção, manutenção e alimentação dos meios de moagem e com fundos dotados de bocas para alimentação e descarga contínua do material.

O interior do moinho é revestido com borracha especial anti-desgaste e está dividido em duas ou três câmaras por meio de septos com aberturas para regulação do fluxo axial da barbotina e do tempo de permanência desta nas várias zonas. A subdivisão em câmaras permite operar com adequação das dimensões e do material dos meios de moagem para as diferentes fases da moagem²⁶:

- corpos pesados de várias dimensões para a fase de mistura do material heterogêneo na proximidade da alimentação;
- corpos pesados de várias dimensões para a fase de fragmentação do material grosseiro mais duro, sendo que nesta fase não são exigidos corpos esféricos de elevada densidade;
- corpos esféricos ou arredondados (para melhorar o rolamento dos meios de moagem e aumentar a moagem através de ações de atrito e impacto) de pequenas dimensões (para garantir um número elevado de pontos de contato entre os corpos) e elevada densidade durante a fase de refinamento da massa cerâmica.

Na produção de grês porcelanato emprega-se moinhos com três câmaras, onde na terceira câmara utiliza-se meios de moagem esféricos de reduzida dimensão e de alumina sinterizada (densidade de $3,5 \text{ g/cm}^3$). Nas duas primeiras câmaras utilizam-se meios de moagem de menor densidade (aproximadamente $2,6 \text{ g/cm}^3$) constituídos por seixos de sílex mais ou menos arredondados de várias dimensões (de 30 a 100 mm).

A fluidificação da barbotina pode ser feita por meio de aditivos sólidos, tais como os tripolifosfatos de sódio, introduzidos em porcentagens de 0,3 a 0,4 em relação à massa seca, ou então, por meio de misturas líquidas, geralmente à base de substâncias orgânicas e silicatos de sódio, introduzidos em porcentagens levemente superiores (0,4 a 0,5 %). As misturas líquidas têm ação mais rápida graças à facilidade com que se dispersam no meio aquoso.

O conteúdo de água das barbotinas varia geralmente de 31 a 34 %, dependendo:

- do defloculante empregado, quanto maior o conteúdo de argila na massa, maior é a quantidade de água necessária para dissolver o material;
- quanto maior for a plasticidade dos componentes argilosos da massa (por exemplo, argilas montmoriloníticas), maior será a viscosidade, que deverá ser controlada aumentando-se o teor de água ou de defloculante;
- utilização de água reciclada que sofreu tratamentos físico e químico de clarificação e floculação e, por conseqüência, se enriqueceu de substâncias iônicas flocculantes, pode comprometer a ação do defloculante e conduzir a um aumento do conteúdo de água necessária;
- a utilização de maior quantidade de defloculante permite reduzir o conteúdo de água e, por conseqüência, o consumo de energia térmica para a atomização, porém aumenta sensivelmente o custo da massa;
- a obtenção de um grau elevado de moagem provoca a dissipação de energia mecânica sob a forma de calor, tanto que a barbotina sai do moinho a alta temperatura, o que favorece a manutenção de uma viscosidade baixa.

A densidade de barbotina varia entre $1,69$ a $1,75 \text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente. Uma boa fluidez permite um peneiramento cuidadoso em malhas finas (abertura de malha de 130 a $160 \mu\text{m}$) indispensável para assegurar a qualidade da massa e evitar defeitos indesejáveis (tais como macroporos, etc) que se tornam visíveis após queima.

O controle granulométrico é realizado através da avaliação dos resíduos em peneiras e os referenciais geralmente adotados são²⁶:

- de 0,5 a 2% em peneira de malha #325.

Análises realizadas com granulômetros de difração a laser mostraram que o diâmetro médio dos grânulos é de 17 a 20 μm .

2.3.4 Atomização

O formato, umidade, dureza e tamanho dos grânulos obtidos através do processo de atomização podem afetar a fluidez do pó e, conseqüentemente, o preenchimento do molde na prensa, que por sua vez pode alterar a densidade e resistência mecânica a verde das peças, gerar problemas dimensionais e trincas durante a queima. As técnicas de decoração que envolvem duplo carregamento ou adição de pós colorantes (produtos "sal e pimenta", por exemplo) são diretamente afetadas pela distribuição do tamanho de partículas dos grânulos.

2.3.5 Prensagem

Na etapa de prensagem busca-se, além da conformação, reduzir a porosidade interna da peça²⁷. A pressão específica de compactação varia de 400 a 500 Kg/cm^2 . Não deve haver gradiente de densidade aparente no material para evitar deformações e desvios da ortogonalidade²⁸.

Outro aspecto importante é obter uma boa distribuição de todos os pós pigmentados para evitar diferenças de tonalidade na classificação. Esta homogeneização da distribuição pode ser otimizada modificando-se a velocidade de carregamento do carro de carga. É recomendável não prensar a uma velocidade superior a 10 golpes por minuto. Os tempos de deslocamento do punção e/ou do prato de extração também devem ser estudados.¹⁹

2.3.6 Processos de decoração do grês porcelanato

As técnicas utilizadas para decoração dos porcelanatos são variadas, dependendo do tipo de produto, ou seja, esmaltado ou não.

Para produtos não esmaltados, existem basicamente três técnicas de decoração:

- (a) mistura de pós coloridos;
- (b) sistema de duplo carregamento de pós coloridos;
- (c) aplicação de soluções de sais solúveis de íons cromóforos.

A mistura de pós coloridos foi a primeira técnica de decoração empregada pelos produtores de porcelanatos. Os pós coloridos são obtidos através da atomização de barbotinas coloridas. As barbotinas coloridas são geradas através da adição de óxidos metálicos ou pigmentos diretamente nos moinhos durante a moagem ou nos tanques de estocagem. Os efeitos estéticos que podem ser obtidos através desta técnica de decoração são limitados ao chamado “sal e pimenta”. Em casos mais sofisticados, pode-se incluir grãos grossos na matriz fina do pó. Em ambos os casos, o efeito estético pode ser verificado na massa inteira da peça.

Para se obter uma série ampla de combinações cromáticas, os fabricantes têm recorrido a utilização de granulados com pigmentos variados. As tecnologias de granulação a úmido aderiram ao mercado devido à oportunidade de ajuste e flexibilidade na gestão do processo. Para maior qualidade na decoração, estes grânulos pigmentados devem apresentar algumas características, tais como²⁹:

- Compactabilidade na prensa

Para evitar problemas de laminação e gradientes de densidade no material prensado, que constituem nas causas mais freqüentes de microfissurações e trincas transgranulares, é necessário que os grânulos sejam suficientemente plásticos e relativamente friáveis, pois uma compactação excessiva do grânulo gera gradientes de retração durante a queima.

A densidade do grânulo deve ser próxima àquela do pó atomizado e inferior a 1,25 g/cm³, para não induzir segregação de material na etapa de carregamento da prensa, o que poderia gerar efeitos estéticos indesejáveis com concentração inadequada de grãos escuros em determinadas regiões da peça.

- **Umidade**

A prensagem de misturas contendo grânulos e pós atomizados deve ocorrer em condições controladas de umidade para evitar gradientes de densidade no material.

O teor de umidade máximo dos grânulos na mistura para prensagem depende de vários fatores. Valores de umidade superiores a 9-10% geram problemas de laminação, aderência aos estampos, secagem heterogênea, trincas e fissuras de pré-aquecimento ou de resfriamento.

- **Morfologia e dimensão dos grânulos**

Para obtenção de um efeito estético semelhante às rochas ornamentais, é necessário que os grânulos não apresentem seção circular regular. A variação dimensional atualmente utilizada é de 2 a 8 mm.

Um outro processo que tem sido largamente utilizado na decoração de produtos do tipo grês porcelanato envolve a técnica de duplo carregamento, que permite “designs” que imitam pedras naturais com grande perfeição. Neste caso a mistura dos pós pigmentados é feita diretamente durante o carregamento dos moldes nas prensas. Os pós coloridos são distribuídos no molde através de um sistema de carregamento traçado conforme o efeito estético desejado.

A técnica de duplo carregamento é sem dúvida mais flexível, racional e inovadora comparada às demais técnicas existentes, pois permite diversas possibilidades de decorações:

- Curvas de tamanho de grão podem ser ajustadas, utilizando uma faixa larga de tamanho (0 –10 mm ou mais);
- Possibilidade de coloração ao mesmo tempo, utilizando-se diferentes agentes colorantes visando obtenção de aglomerados policromáticos.

A técnica de duplo carregamento envolve a deposição de uma primeira camada, com cerca de 75% da espessura do produto, com tamanho de grão controlado, a qual consiste na estrutura da placa cerâmica. A seguir, é aplicada uma segunda camada com espessura que pode ser ajustada devido a presença de tamanhos de grão maiores.

O duplo carregamento pode ser feito em qualquer tipo de prensa. É necessário deixar claro que o termo “duplo carregamento” não envolve apenas duas camadas, mas sim dois carregamentos no mínimo.

Esta técnica de decoração permite efeitos estéticos variados: efeitos matizados, efeitos semelhantes às pedras naturais – macrogranito, formação de veios reproduzindo os efeitos cromáticos dos mármore e “designs” com formação geométrica na superfície da placa.

Outra técnica muito utilizada para decoração do grês porcelanato não esmaltado é a aplicação de soluções complexas de sais de íons cromóforos. Estas soluções podem apresentar diferentes origens químicas, dependendo do metal a ser complexado. Os metais podem ser complexados para tartaratos, oxalatos, complexos gluconados com EDTA; e como estas soluções não possuem sulfatos, nitratos e compostos halogênicos, durante a queima não liberam gases corrosivos.

Estes sais podem ser misturados com o intuito de obter diferentes tonalidades e podem ser diluídos em água em quantidades desejáveis. A aplicação pode ser feita através de processo de aerógrafo ou por processo serigráfico convencional.

Defeitos de decoração podem surgir em função do não controle da penetração do líquido no substrato. Após a queima, as placas devem apresentar uma superfície planar para facilitar a etapa de polimento.

Neste tipo de decoração, cuidados especiais devem ser tomados com relação à quantidade de material removido durante o polimento. Geralmente, a solução de sais de íons cromóforos penetra cerca de 0,6 a 1 mm de espessura. Sendo assim, para uma decoração adequada, durante o polimento deve ser removido no máximo 0,3 a 0,4 mm da espessura.

A coloração da superfície da peça ocorre através dos seguintes mecanismos: após a aplicação da solução, os sais penetram na camada superficial devido à capilaridade existente, a seguir a água evapora e os sais metálicos reagem com outras substâncias da massa durante a queima, desenvolvendo as cores desejadas.

A penetração das soluções de sais de íons cromóforos é influenciada pelos seguintes fatores:

- Composição da massa

A absorção é facilitada quando a porcentagem de argilas da massa não ultrapassa 35-40%. Quantidades superiores de argila tornam as peças muito densas, diminuindo a capilaridade da massa.

- Prensagem

Uma pressão de compactação em torno de 350 a 380 Kg/cm² permite uma boa capilaridade. Pressões maiores poderão minimizar a penetração da solução de sais de íons cromóforos.

- Temperatura e Umidade da peça

A temperatura da peça ideal para aplicação da solução é cerca de 40-50°C. É possível decorar peças à temperatura ambiente, mas para obter tonalidades uniformes, é necessário manter as mesmas condições de temperatura.

Estas soluções poderiam ser aplicadas em placas pré-queimadas, o que facilitaria a penetração. Porém, as vantagens obtidas não justificam o custo envolvido em uma pré-queima.

- Tempo de espera antes da queima

O controle de absorção é uma das características responsáveis pela obtenção de tonalidades uniformes. A intensidade da coloração depende da quantidade de solução aplicada e da capacidade de penetração dos sais na massa.

Quanto maior a espessura de penetração, mais clara será a tonalidade. Entretanto, a intensidade da cor e a profundidade de penetração não são proporcionais à quantidade de solução aplicada, mas, principalmente, do tempo de contato entre a solução e a superfície da peça.

No caso dos porcelanatos esmaltados, a decoração consiste na aplicação de uma camada de vidrado sobre a superfície da placa cerâmica. Este processo é muito semelhante à produção de revestimentos cerâmicos esmaltados via monoqueima. As vantagens em se aplicar uma camada de vidrado na superfície do porcelanato são:

- Permitir a coloração intensa do produto, reduzindo a quantidade de pigmento envolvido e, conseqüentemente, o custo do produto;
- Possibilitar a obtenção de colorações das mais diversas;
- Obter produtos com a face totalmente vitrificada;
- Possibilitar a criação de decorações variadas.

Do ponto de vista tecnológico, comparando-se com um processo de monoqueima tradicional, dois aspectos devem ser levados em consideração durante a fabricação de porcelanatos esmaltados¹⁴:

- (a) a temperatura de queima é superior,
- (b) e o grau de compactação também é elevado, o que gera impermeabilidade do corpo cerâmico frente ao vidrado.

O primeiro aspecto está relacionado com a composição do esmalte. Em geral são utilizados vidrados pobres em fritas (sem chumbo) e com natureza semelhante à massa. Os vidrados deverão apresentar alta resistência à abrasão, baixa porosidade e alta resistência às manchas.

O segundo aspecto influencia a penetração do vidrado no corpo cerâmico. Isto implica em maiores tempos de secagem do esmalte e linhas de esmaltação mais extensas.

2.3.7 Queima

É na etapa de queima^{30,31} que o processo de densificação via fase líquida ocorre reduzindo ao máximo a porosidade das peças. O controle da quantidade e viscosidade da fase líquida é fundamental para se manter as condições de contração linear e porosidade.

O ciclo de queima pode variar de 45 minutos para peças de pequeno tamanho, até 90 minutos para peças de grande formato (60X60 cm, 60X80cm) e grande espessura (12 a

20 mm). A temperatura de queima também pode variar de 1190°C a 1250°C, dependendo das características da composição, grau de moagem da barbotina e grau de compactação das peças. Quando a massa contém agentes colorantes negros, que favorecem a fundência, a queima pode ser feita em temperaturas inferiores a 1190°C. Já composições de produtos super brancos, que contém elementos refratários (silicato de zircônio e alumina), a temperatura de queima geralmente é mais alta (1230 a 1250°C).

O ciclo de queima prevê uma permanência do produto na temperatura máxima durante cerca de 5 a 7 minutos.

O alto grau de sinterização e de gresificação possibilita obter produtos com densidades aparentes após queima entre 2,36 e 2,46 g/cm³.

O processo de densificação do porcelanato ocorre através de sinterização via fase líquida devido a grande quantidade de fundentes presentes na composição. A sinterização via fase líquida envolve um sistema onde a fase sólida apresenta solubilidade limitada no líquido durante a queima. Durante o processo ocorre a solubilização e reprecipitação de sólidos proporcionando aumento do tamanho de grão e da densificação³².

Para que a densificação ocorra rapidamente é necessário que haja³²:

- apreciável quantidade de fase líquida;
- apreciável solubilidade do sólido no líquido em questão;
- molhamento do sólido pelo líquido.

A força motriz para a densificação é proveniente da pressão de capilaridade da fase líquida presente entre as finas partículas sólidas. Cada espaço interparticular atua como um capilar, onde uma pressão de capilaridade é desenvolvida³².

Para tamanhos de partículas submicrométricas, capilares com diâmetros de 0,1 a 1µm podem desenvolver pressões de 175 a 1750 psi para líquidos de silicatos e de 975 a 9750 psi para líquidos metálicos³².

A pressão de capilaridade resulta em densificação por diferentes processos, os quais ocorrem simultaneamente³²:

1. Primeiramente, na formação da fase líquida, há um rearranjo das partículas gerando um empacotamento mais efetivo. Este processo pode conduzir a uma completa densificação se o volume do líquido presente for suficiente para preencher completamente os interstícios.
2. Nos pontos de contato, onde há concentração de tensão entre as partículas, pode ocorrer deformação plástica e fluência, o que pode permitir um novo rearranjo das partículas.
3. Durante o processo de sinterização há a dissolução de pequenas partículas e o crescimento de partículas maiores por transferência de material via fase líquida. Devido à existência de uma pressão capilar constante, rearranjos de partículas adicionais poderão ocorrer resultando em crescimento do grão ou mudança do formato do grão.
4. Quando ocorre a transferência de material da área de contato sólido/líquido há uma aproximação entre os centros das partículas, resultando em contração das peças.
5. Finalmente há um completo molhamento, recristalização e crescimento de grãos suficientes para originar um esqueleto sólido.

2.3.8 Desenvolvimento da microestrutura

SANCHES e colaboradores³³ realizaram um estudo para determinar como a natureza e a proporção de cada matéria-prima da formulação afeta as fases presentes, o grau de brancura e as propriedades mecânicas do grês porcelanato. Segundo este estudo, durante a sinterização de massas de grês porcelanato, há a produção de quantidade abundante de fase líquida, a qual penetra nos poros e progressivamente os elimina por forças de pressão de capilaridade. Parte do quartzo se dissolve na fase líquida e uma nova fase cristalina mulita é originada. A microestrutura final é formada de mulita e partículas de quartzo, não dissolvidas, imersas em uma matriz vítrea.

A magnitude das transformações físico-químicas pode variar consideravelmente dependendo das características das matérias-primas e da proporção argila/feldspato, ocasionando mudanças significativas nas propriedades do produto final.

As fases cristalinas presentes nos porcelanatos são as mesmas presentes em certas porcelanas, porém como os porcelanatos são queimados em ciclos rápidos, a quantidade de mulita não pode ser quantificada utilizando diagramas de fase, já que a condição de queima não reflete um equilíbrio termodinâmico.

No estudo de SANCHES e colaboradores³³ foi avaliada a influência das seguintes matérias-primas: caulim de alta plasticidade, quartzo, feldspato potássico e feldspato sódico. Foram preparadas 15 misturas variando-se as diferentes matérias-primas com base em uma composição padrão. Na avaliação da influência de cada matéria-prima individualmente, quando a proporção de uma matéria-prima era modificada, a relação entre os outros três constituintes foi mantida constante e igual à composição padrão. As amostras foram queimadas em ciclo de 60 minutos, permanecendo durante 6 minutos na temperatura máxima de 1180 a 1290°C, dependendo da quantidade de feldspato presente.

A tabela 2.5 apresenta a composição química das matérias-primas utilizadas no estudo de SANCHES e colaboradores³³ e a tabela 2.6 apresenta as formulações estudadas.

Tabela 2.5: Composição química das matérias-primas utilizadas no estudo de SANCHES e colaboradores³³.

Óxidos	Componentes (% em peso)			
	Caulim	Quartzo	Feldspato sódico	Feldspato potássico
SiO ₂	47	99	72	66
Al ₂ O ₃	38	0,70	17	18
Fe ₂ O ₃	0,39	0,04	0,05	0,04
TiO ₂	0,03	-	0,08	0,04
CaO	0,10	0,05	0,02	0,03
MgO	0,22	0,05	0,10	0,02
Na ₂ O	0,81	-	9,5	0,08
K ₂ O	0,15	-	0,30	14,7
PF	13,0	0,21	0,20	0,09

Tabela 2.6: Composições estudadas por SANCHES e colaboradores³³.

Matéria-prima	Composição padrão	Variações estudadas
Caulim	40	20-65
Quartzo	10	0-35
Feldspato potássico	-	0-70
Feldspato sódico	50	0-70

O espectro de difração de raios-X da composição padrão (figura 2.3) demonstrou a presença de ilita, caulinita, quartzo e feldspato sódico. O espectro de difração da composição padrão queimada (figura 2.4) mostrou a presença das seguintes fases cristalinas: mulita, quartzo e pequena quantidade de feldspato sódico.

Comparando-se o pico de quartzo da composição a verde com o da composição queimada, observa-se que foi muito mais acentuado, sugerindo uma dissolução parcial do quartzo durante a queima. Observando-se a microestrutura eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão (figura 2.5), queimada a 1190°C, verifica-se que a amostra contém pequenos poros isolados. A textura lisa é devido à fase vítrea presente.

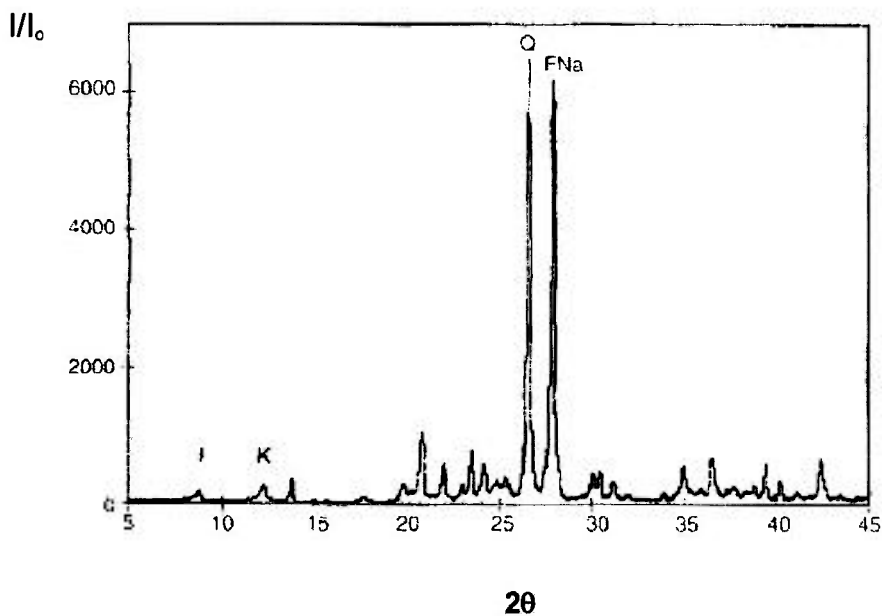


Figura 2.3: Espectro de difração de raios-X da composição padrão a verde (I refere-se a ilita, K a caulinita, Q ao quartzo e FNa ao feldspato sódico)³³.

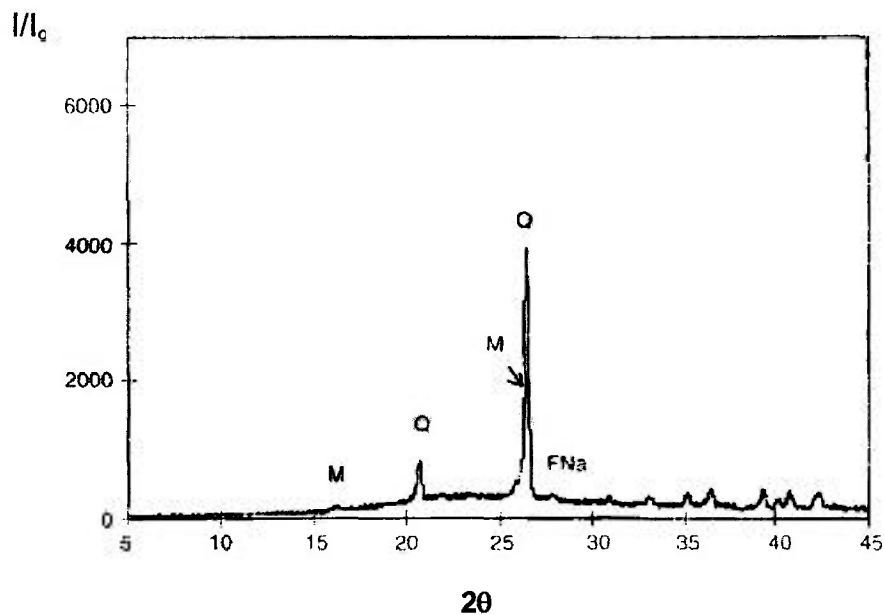


Figura 2.4: Espectro de difração de raios-X da composição padrão queimada (M refere-se a mulita, Q ao quartzo e FNa al feldspato sódico)³³.

Analisando-se a microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão atacada quimicamente com ácido fluorídrico (figura 2.6), observa-se a presença de cristais de mulita primária nas proximidades de partículas de quartzo, confirmando a dissolução parcial das partículas. Em todas as composições estudadas por SANCHES e colaboradores³³ não foram encontrados cristais de mulita secundária. Este fato pode estar relacionado com a alta viscosidade do líquido na temperatura máxima, o que pode ter dificultado a dissolução dos pequenos cristais e favorecido o crescimento de cristais maiores. Para confirmar esta hipótese, SANCHES e colaboradores³ sinterizaram a composição padrão em uma temperatura mais elevada (1210°C), e encontraram a mesma proporção de mulita (17% em peso) do que a encontrada na amostra queimada a 1190°C , porém as microestruturas foram totalmente diferentes (figura 2.7). A mulita presente na composição sinterizada a 1190°C tem um formato de pequenos cristais granulares, já a composição sinterizada a 1210°C , além dos cristais granulares, também apresentou mulita no formato de agulhas. Este fato confirmou que, quando a viscosidade da fase líquida é suficientemente baixa, parte dos cristais de mulita se dissolve e recristaliza no formato de agulhas.

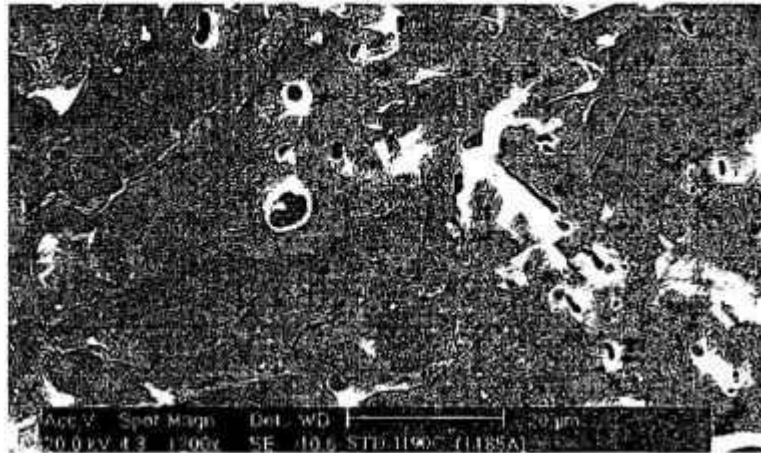


Figura 2.5: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão sinterizada a 1190°C³³.

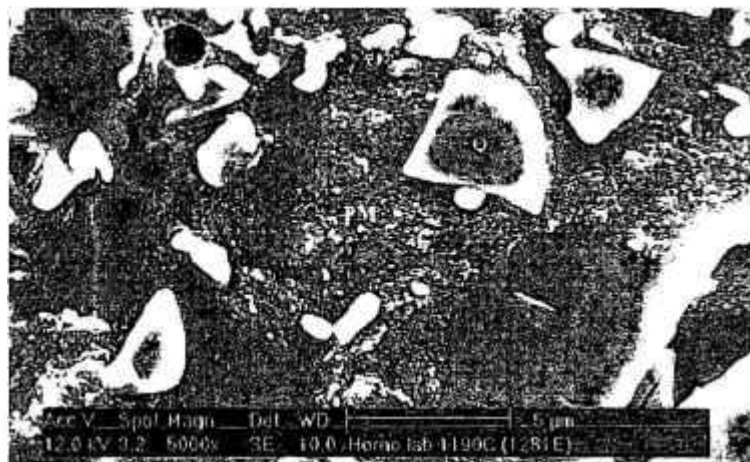


Figura 2.6: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão sinterizada a 1190°C atacada quimicamente com ácido fluorídrico³³.



Figura 2.7: Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura da composição padrão sinterizada a 1210°C atacada quimicamente com ácido fluorídrico³³.

Para avaliar o efeito do quartzo na proporção das fases cristalinas do produto final, SANCHES e colaboradores³³ prepararam uma mistura de quartzo com um material inerte e calcinaram a mesma a 800°C. A figura 2.8 apresenta a relação entre o conteúdo de quartzo nas composições queimadas versus o conteúdo de quartzo na mistura calcinada.

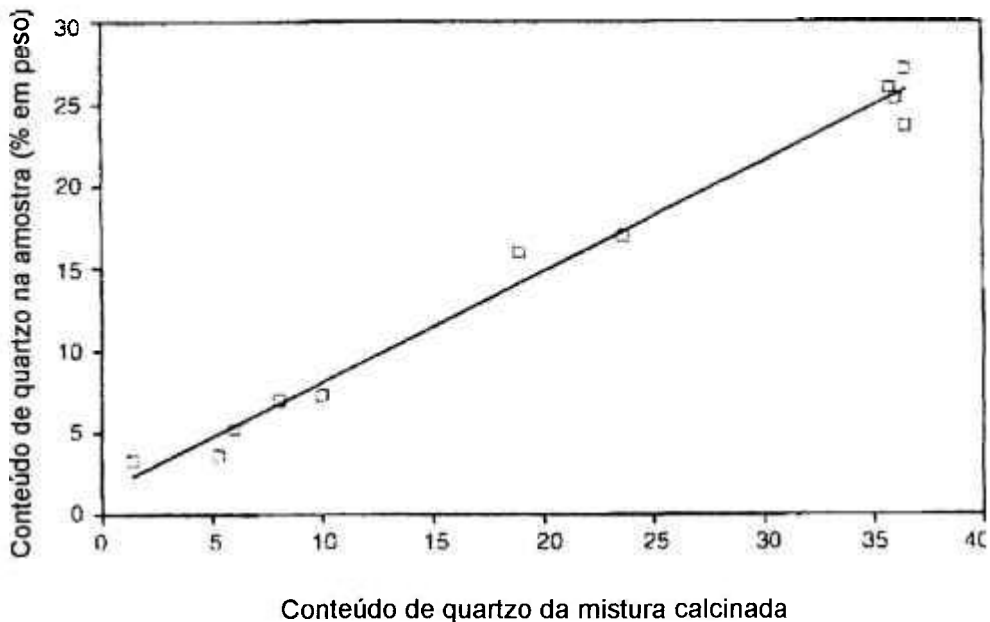


Figura 2.8: Conteúdo de quartzo das composições queimadas versus conteúdo de quartzo da mistura calcinada³³.

Analisando-se a figura 2.8, verifica-se que a tendência dos pontos se aproximou a uma linha reta, indicando que a taxa de dissolução do quartzo na temperatura de máxima densificação não depende da composição inicial. A temperatura máxima de densificação foi diferente para cada composição, dependendo da natureza da composição e do feldspato envolvido. A taxa de dissolução do quartzo depende da viscosidade da fase líquida, sendo assim, a menor viscosidade proporcionada pelo feldspato sódico foi compensada pela temperatura mais alta utilizada na queima das composições com feldspato potássico. A dissolução do quartzo na fase vítrea não excedeu 25% da quantidade inicial de quartzo em todas as composições, provavelmente porque o tempo de permanência na temperatura máxima foi muito curto.

A mulita resultante é proveniente do caulim contido na composição a verde. A quantidade máxima de mulita que poderia ser formada foi calculada para cada composição a partir da análise química do caulim, assumindo-se que todo o caulim se transformaria em mulita e cristobalita. Comparando-se os dados teóricos com os dados experimentais (figura

2.9), a proporção de mulita originada alcançou cerca de 60-70% da quantidade que poderia ser formada a partir do caulim. Este resultado difere muito daqueles encontrados para composições similares de porcelana queimada em ciclos mais lentos (1200-1400°C/3-12horas).

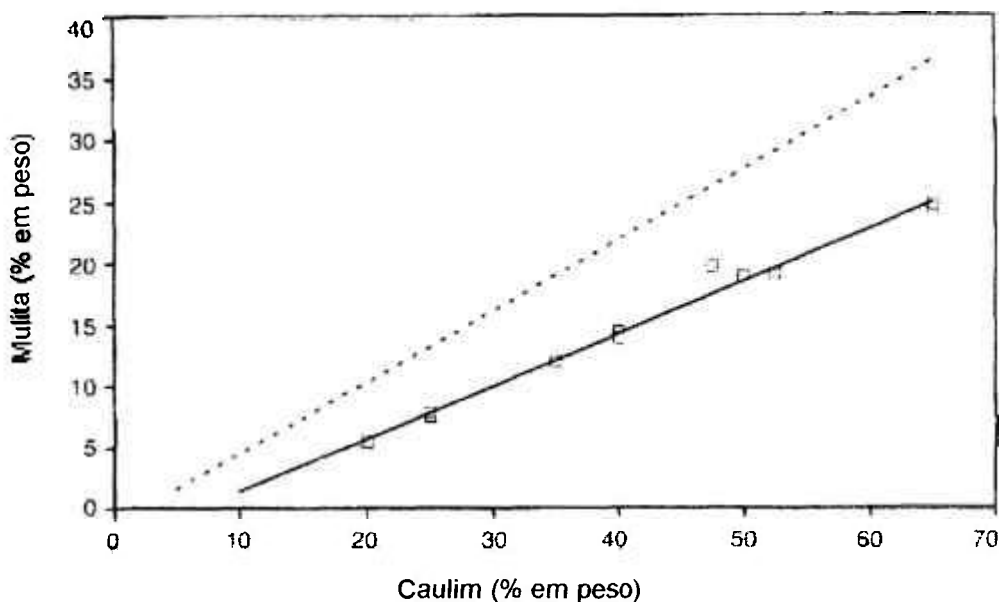


Figura 2.9: Conteúdo de mulita (determinado por difração de raios-X) versus conteúdo de caulim. A linha pontilhada representa a quantidade teórica de mulita que poderia se formada a partir do caulim presente na composição³³.

A natureza do feldspato usado (sódico ou potássico) não afetou significativamente as fases cristalinas (quartzo e mulita) formadas durante a queima, devido provavelmente ao fato da temperatura máxima de queima ter sido ajustada para cada tipo de feldspato.

Com relação à influência das fases formadas no grau de brancura das composições, foram estudadas as coordenadas L^* , que define a componente de cor branca, e B^* , que define a componente de cor amarela. A figura 2.10 apresenta a relação entre estas coordenadas em função do conteúdo de fases cristalinas formadas (mulita e quartzo). Observa-se uma correlação linear entre o valor de ambas as coordenadas e o conteúdo de fases presentes. Estes resultados salientaram o efeito de opacificação das fases cristalinas na matriz vítrea.

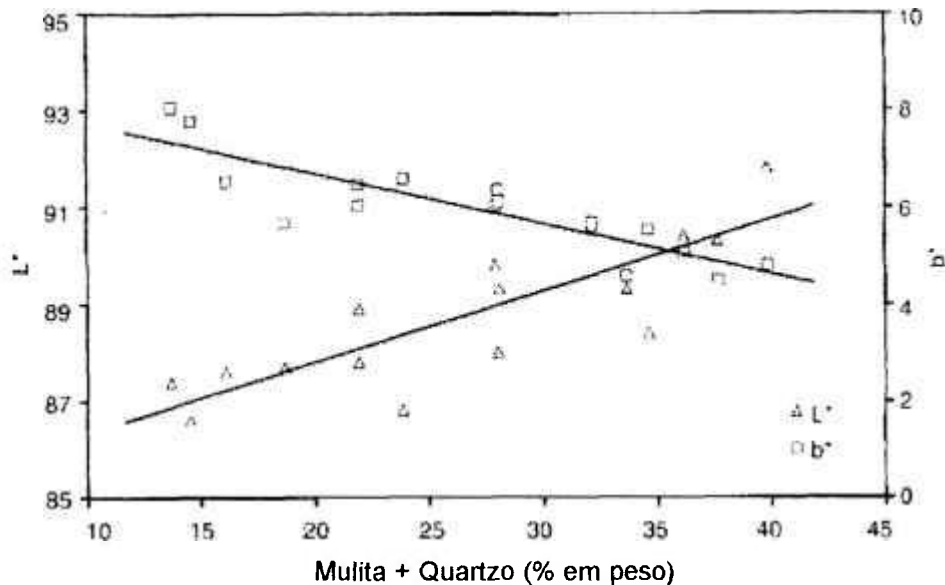


Figura 2.10: Variação das coordenadas cromáticas L^* e b^* em função da proporção das fases cristalinas nas composições queimadas³³.

Embora a diferença no índice de refração entre mulita (1,67), quartzo (1,54) e a fase vítrea (1,62) seja pequena, a presença de cristais de ambos os compostos na fase vítrea se constitui no principal mecanismo de opacificação.

A opacificação favorece o aumento da brancura da peça, isto é, L^* aumenta e b^* diminui, devido à ausência (com a presença de cristais de mulita) ou baixo conteúdo (com a presença de cristais de quartzo) de elementos cromóforos, por exemplo, ferro e titânio. A mulita tem um efeito opacificador maior que o quartzo devido ao fato de possuir tamanho de partículas bem menor.

Além do mecanismo de opacificação, outro mecanismo também pode contribuir para o aumento da brancura da massa de grês porcelanato. A estrutura cristalina da mulita pode acomodar íons de Fe^{3+} na forma de solução sólida, produzindo um grau de brancura ainda maior. De acordo com SANCHES e colaboradores³³, a incorporação de ferro na fase vítrea é a principal causa da perda de brancura em porcelanas. Além disso, similarmente aos vidrados, a presença de poros na matriz vítrea contribui para a opacificação, aumentando o efeito de brancura da massa.

Para avaliar o efeito da composição da massa nas propriedades mecânicas (resistência mecânica e tenacidade à fratura) dos porcelanatos, SANCHES e

colaboradores³³ estudaram quatro composições C1 a C4, cujas formulações estão apresentadas na tabela 2.7.

A figura 2.11 apresenta a correlação entre resistência mecânica e porcentagem de caulim das composições em estudo. A figura 2.12 apresenta a correlação entre tenacidade a fratura e o tamanho do defeito crítico em função do conteúdo de caulim.

Tabela 2.7: Formulação das composições C1 a C4 e respectivas proporções de mulita³³.

Composições	Matérias-primas				
	Caulim	Quartzo	Feldspato potássico	Feldspato sódico	% de mulita
C1	20	13,4	33,3	33,3	5,5
C2	35	10,8	27,1	27,1	12,1
C3	50	8,4	20,8	20,8	19,0
C4	65	5,0	15,0	15,0	24,9

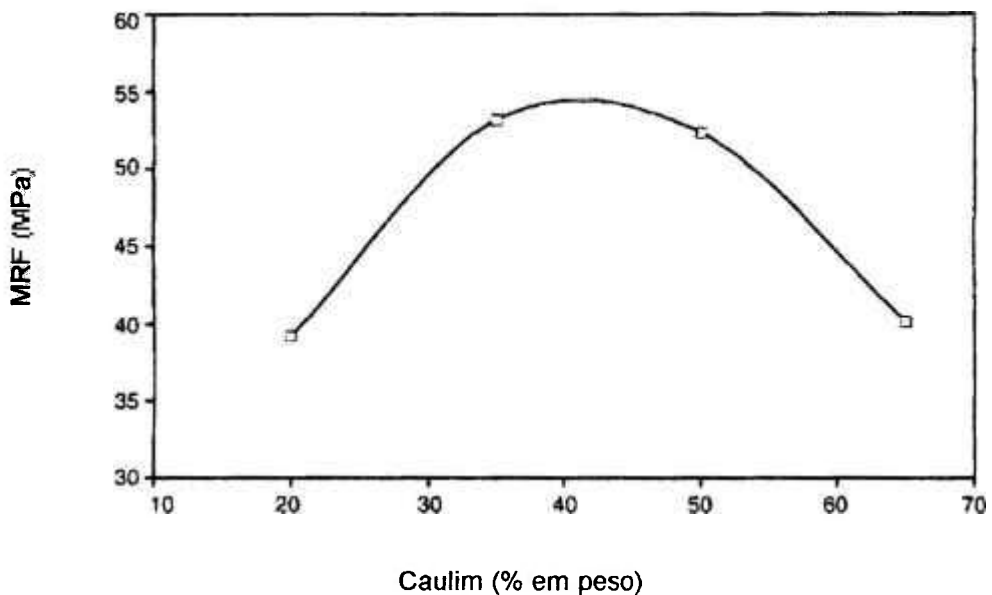


Figura 2.11: Correlação entre resistência mecânica (σ_R) e porcentagem de caulim nas composições C1 a C4³³.

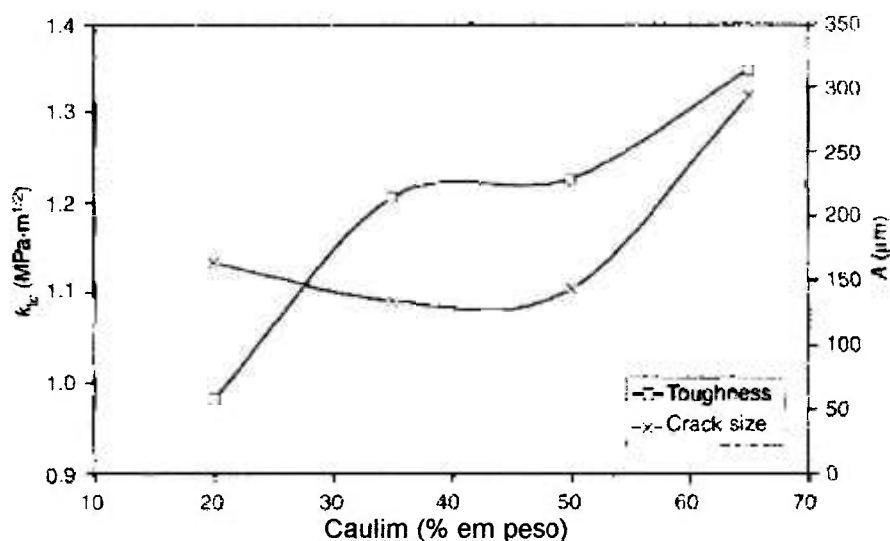


Figura 2.12: Correlação entre tenacidade (K_{IC}) e tamanho do defeito crítico (a_c) em função da porcentagem de caulim presente nas composições C1 a C4³³.

Analisando-se a figura 2.11, observa-se que a composição contendo aproximadamente 40% de caulim apresentou o maior valor de resistência mecânica. O comportamento da curva se deve a dois efeitos opostos. No lado esquerdo da curva, a resistência mecânica tem uma tendência de crescimento devido ao aumento da tenacidade proveniente do aumento de caulim na composição. Até aproximadamente 50% de caulim (figura 2.12), observa-se que o tamanho do defeito crítico é praticamente constante. A partir de 45% de caulim, a resistência mecânica diminuiu.

As figuras 2.13 e 2.14 apresentam a microestrutura das composições C1 e C4, respectivamente.

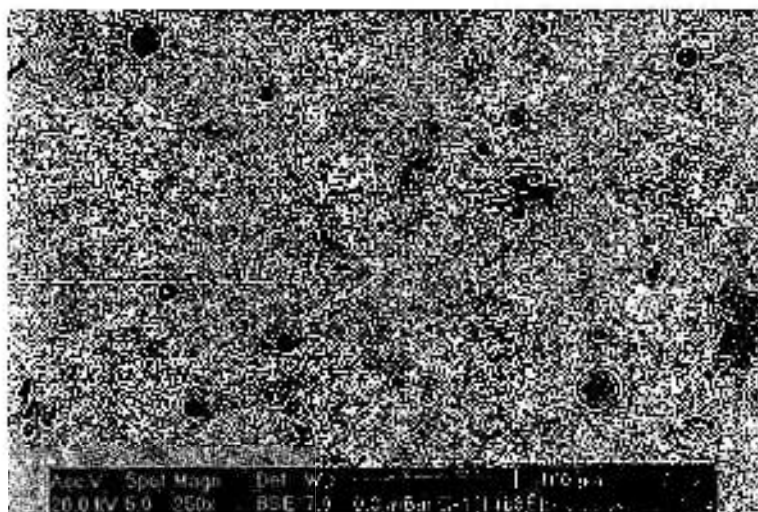


Figura 2.13: Micrografia eletrônica de varredura da composição C1³³.

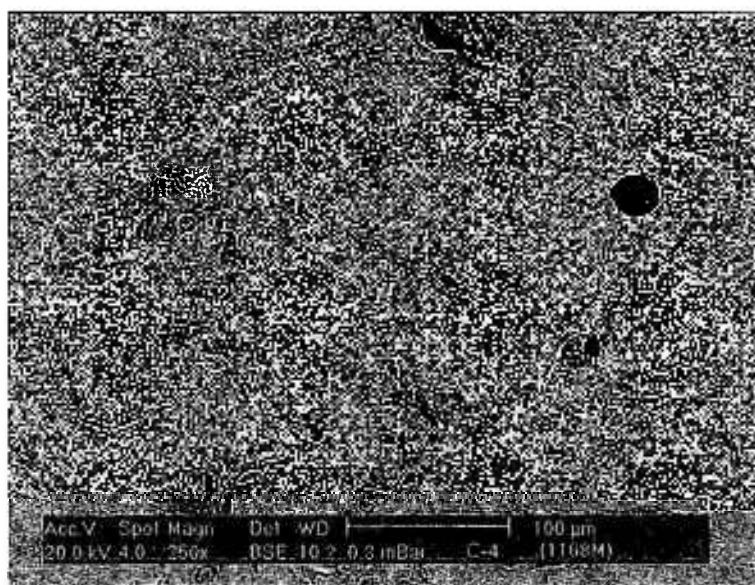


Figura 2.14: Micrografia eletrônica de varredura da composição C4³³.

Observando-se as figuras 2.13 e 2.14, verifica-se que, conforme se aumentou o teor de mulita, aumentou-se também as áreas com poros pequenos irregulares. Estes poros permaneceram na peça provavelmente devido ao fato da viscosidade da fase líquida nestas regiões serem altas. De acordo com a literatura³³, os cristais de mulita reforçam a matriz vítrea da região vizinha devido a sua maior dureza, maior tenacidade e resistência mecânica.

Entretanto, nas composições em estudo, o aumento do conteúdo de mulita proporcionou um aumento da quantidade de poros. Este efeito foi particularmente significativo na composição C4. A presença de muitos poros fechados favorece o coalescimento das trincas durante a aplicação de tensão, gerando o decréscimo da resistência mecânica, mesmo que o conteúdo de mulita tenha favorecido o aumento da tenacidade.

BELTRÁN e colaboradores²⁷ realizaram um estudo para avaliar a influência da temperatura e tempo de queima na resistência às manchas de porcelanatos polidos. Neste estudo foi verificado que a fase vítrea, presente em grande quantidade, deve apresentar uma viscosidade que permita a eliminação dos poros durante a queima sem afetar a estabilidade dimensional da peça. Além disso, a diminuição da porosidade; que ocorre com o aumento da temperatura de queima até a temperatura de 1210°C; acarreta uma diminuição da penetração de agente manchante. A figura 2.15 mostra em campo escuro a diminuição da porosidade da peça que, conseqüentemente, gerou uma diminuição da retenção do agente manchante. Este fenômeno está associado a uma diminuição da quantidade de poros de pequeno tamanho (menores que 5µm), de pequena profundidade e de suas interconexões, facilitando assim a ação do agente de limpeza.

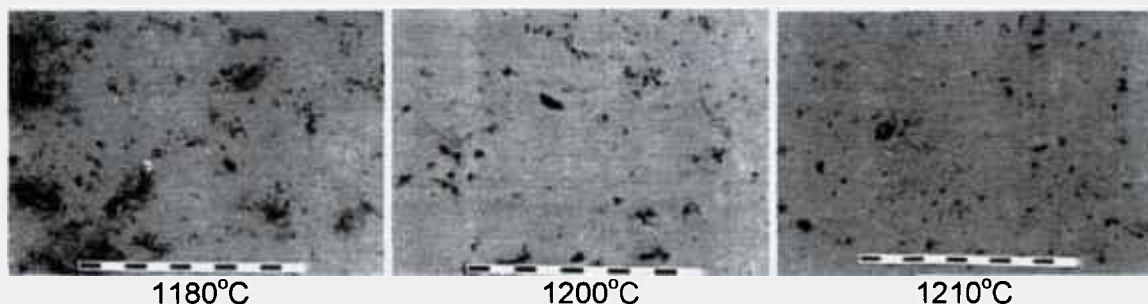


Figura 2.15: Área de retenção de mancha em produtos queimados a 1180°C (1000µm), 1200°C (1000µm) e 1210°C (1000µm)²⁷.

A temperaturas mais altas (superiores a 1220°C) a superfície começa a deteriorar-se, formando poros de grande tamanho (figura 2.16), que retêm a sujeira e os agentes manchantes. Isso ocorre devido a grande profundidade dos poros, o que dificulta a penetração do agente de limpeza.

Segundo ARANTES, F. J. S. et al³⁴, as principais variáveis responsáveis pela presença e características da porosidade fechada no produto final são:

- distribuição de tamanho dos grânulos;

- densidade aparente do compacto (antes da queima);
- máxima temperatura de queima.

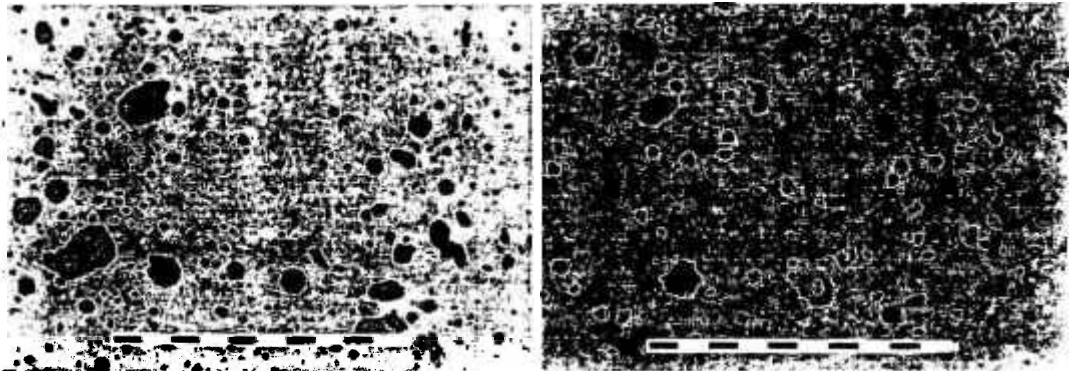


Figura 2.16: Área de poros na amostra e área nas quais a mancha permanece após a limpeza ($1000\mu\text{m}$)²⁷.

2.3.9 Polimento

Após queima, o grês porcelanato passa por uma etapa inovadora na produção de revestimentos cerâmicos: o polimento. É durante o polimento que o material adquire o brilho que é uma característica estética almejada pelos consumidores.

No polimento, alguns poros fechados que se encontram distribuídos no interior da peça são abertos para a superfície, podendo levar a uma diminuição de resistência às manchas, o que é indesejável, pois com o uso isso poderia significar a deterioração da superfície²⁵. O controle da microestrutura do produto, principalmente no que se refere ao tamanho, formato e ligação dos poros é fundamental para maximizar as características finais do produto²⁵.

O processo de polimento inicia-se com a retífica da superfície do produto, utilizando-se rebolos diamantados conforme figura 2.17. O objetivo em se realizar esta retífica é corrigir as imperfeições de planaridade das peças, além de uniformizar a espessura final do produto.

O próximo passo é o polimento propriamente dito em equipamento com um sistema rotativo, de elevada velocidade, contendo 6 a 8 rebolos abrasivos à base de SiC, conforme

figura 2.18. Uma velocidade teórica para o avanço das peças cerâmicas na linha de polimento é de 8 metros/minuto.

Após o polimento, é feita a retificação dos lados do produto visando a eliminação de rebarbas e ajuste da ortogonalidade das peças, conforme figura 2.19.

Se durante a queima ocorrerem desvios de planaridade e ortogonalidade, a etapa de polimento poderá ser comprometida, visto que diferenças de tonalidade poderão surgir entre os vértices/bordas e o centro das peças, dependendo do tipo de curvatura (côncava ou convexa).

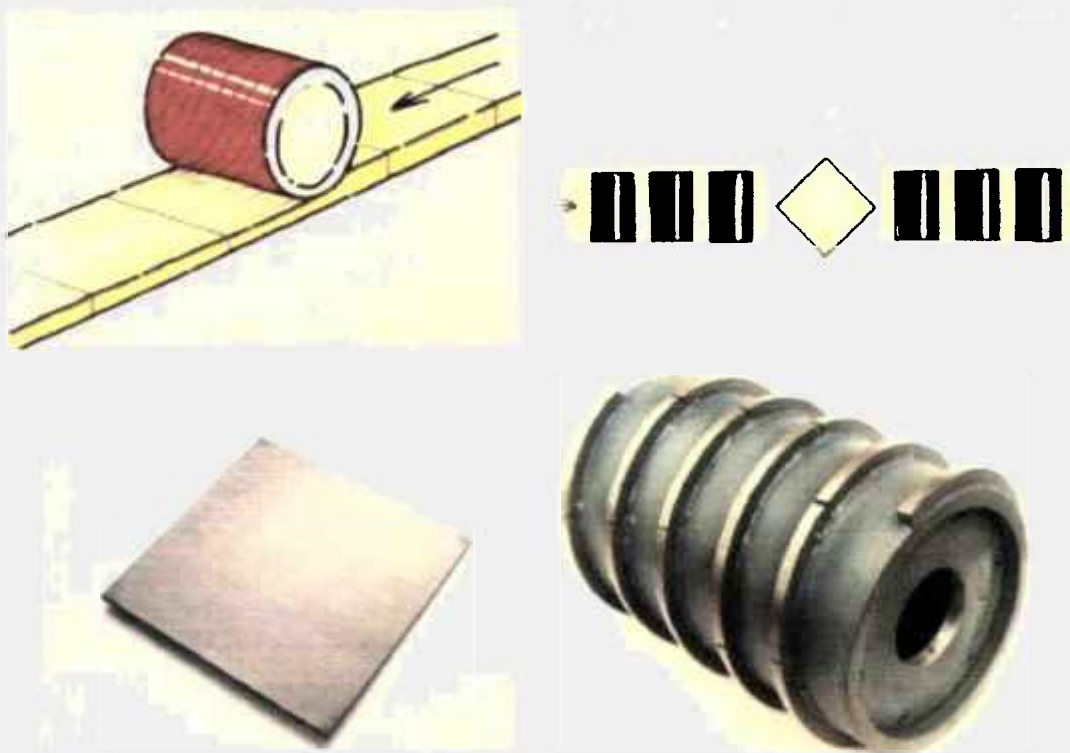


Figura 2.17: Processo inicial de polimento dos porcelanatos através da retificação da superfície utilizando rebolos diamantados¹⁶.

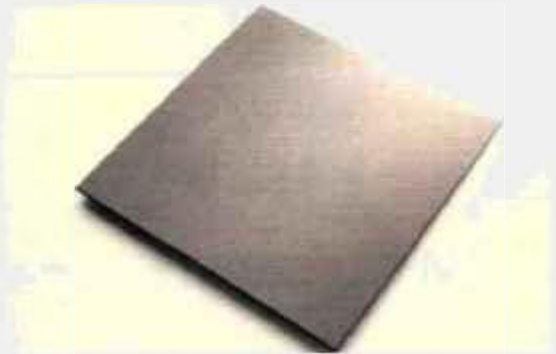


Figura 2.18: Polimento em equipamento com sistema rotativo contendo de 6 a 8 rebolos abrasivos à base de SiC¹⁶.



Figura 2.19: Equipamentos para retífica dos lados das peças, visando a eliminação de rebarbas e o ajuste da ortogonalidade dos produtos¹⁶.

Como já comentado anteriormente, o porcelanato polido apresenta uma superfície lisa e com uma baixa tendência ao acúmulo de sujeiras, mas devido ao florescimento de porosidade à superfície, durante a etapa de polimento, o produto pode incorporar partículas

penetrantes capazes de manchar a sua superfície. Sendo assim, as empresas fabricantes de porcelanatos já estão realizando tratamentos superficiais para amenizar este manchamento denominados de “proteção anti-manchas”. Esta proteção anti-manchas consiste na aplicação de um produto que funciona como um “tapa poros”, impedindo a penetração dos agentes manchantes. Também já existem no mercado produtos apropriados de limpeza (detergentes específicos) para a remoção de depósitos superficiais de agentes manchantes de alta penetração³⁶. Porém, em ambos os casos, a ação é paliativa e é essencial a realização de um estudo para averiguar a questão do manchamento do grês porcelanato polido.

No caso do grês porcelanato natural não se tem microporosidades superficiais, mas como a superfície é mais rugosa há uma maior dificuldade na limpabilidade.

O processo de retificação e polimento dos materiais cerâmicos envolve custos consideráveis, além de resultar em condições que favorecem o aparecimento de microtrincas na superfície, que podem comprometer a durabilidade do produto durante o uso³⁷.

TUCCI e colaboradores³⁸ elaboraram um estudo para avaliar os parâmetros da etapa de retífica/polimento da superfície do produto e correlacioná-la com os aspectos microestruturais dos porcelanatos. Neste estudo foram selecionados três produtos comerciais de porcelanatos: queimados sem polimento e com polimento industrial denominados de 1, 2 e 3.

As peças não polidas foram submetidas a um processo de retífica/polimento em equipamento laboratorial em seis fases, conforme tabela 2.8. Após todas as etapas de polimento, a microestrutura das amostras foi avaliada, juntamente com o grau de rugosidade superficial. Também foi avaliada a dureza, através de um penetrômetro Vickers, em todas as amostras.

A figura 2.20 mostra a evolução da superfície dos produtos 2 e 3 durante as fases de retificação em laboratório com discos abrasivos diamantados de 60, 22 e 14 μm . Depois da primeira fase de retificação (60 μm), os danos superficiais são claramente visíveis através da figura 2.20 (a):

- a retífica produz danos em forma de riscos e fissuras;

- a eliminação da camada superficial permite a abertura da porosidade fechada.

Tabela 2.8: Parâmetros de mecanização utilizados durante o polimento em escala laboratorial³⁸.

Fase	Partículas abrasivas (μm)	Tempo de mecanização (min.)	Pressão aplicada (MPa)
I	60	0,5	103
II	22	1	124
III	14	3	138
IV	10	60	159
V	5	60	193
VI	2	60	193

Dando continuidade ao processo de retífica, observa-se uma redução considerável do número e tamanho dos riscos superficiais, porém aflora a porosidade na superfície polida.

ESPOSITO e colaboradores³⁹ também realizaram um estudo da influência do processamento, microestrutura e características do material nas propriedades superficiais do grês porcelanato. Neste estudo foram utilizadas peças de porcelanato comerciais, denominadas de A ("sal e pimenta"), B ("monocolor"), C ("marmorizado"), D ("macrogranito") e E ("monocolor"). As legendas utilizadas foram: AF (pós queima), IP (polimento industrial) e LP (polimento em laboratório). Foram avaliadas a dureza Vickers e a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura da superfície das peças.

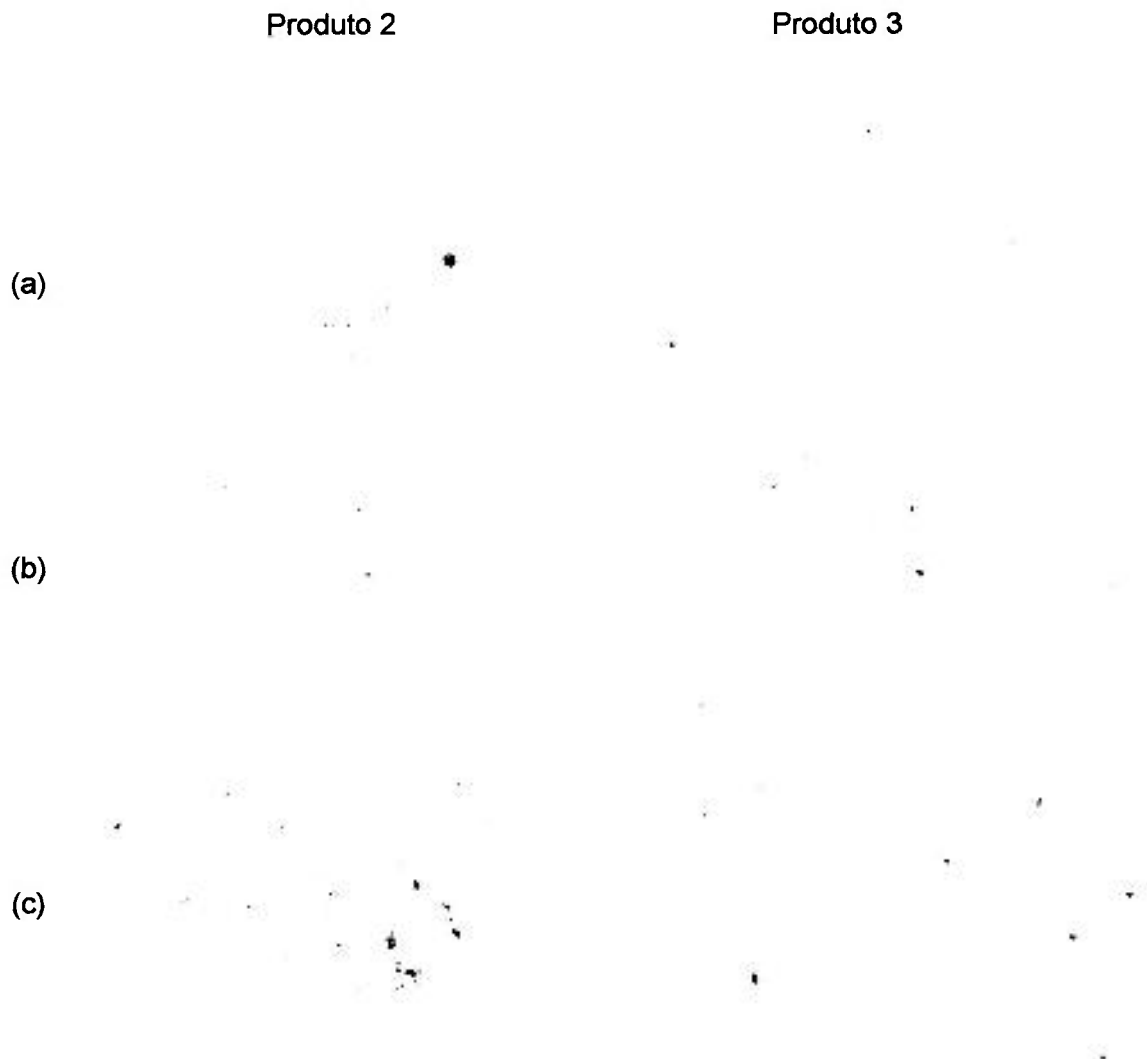


Figura 2.20: Superfície dos produtos 2 e 3 após as fases de retífica em laboratório com discos abrasivos diamantados de (a) $60\mu\text{m}$, (b) $22\mu\text{m}$ e (c) $14\mu\text{m}$ ³⁸.

O polimento em laboratório incluiu dois estágios diferentes³⁹:

- um estágio de retífica, utilizando-se discos abrasivos diamantados na seqüência de 200, 400 e 600 mesh durante 2, 4 e 6 minutos, respectivamente;
- um estágio de polimento final, utilizando-se discos abrasivos diamantados na seqüência de 10, 5 e 2 μm , durante uma hora em cada granulometria.

Além da dureza Vickers, também foi determinada a rugosidade média (R_a) e máxima (R_M) da superfície das amostras.

Os resultados encontrados por ESPOSITO e colaboradores³⁹ demonstraram que ambos os processos de polimento, tanto em laboratório como na indústria, foram capazes de reduzir consideravelmente R_a e R_M , conforme mostra a tabela 2.9. Porém, os dados não mostram uma tendência clara quanto à diminuição da rugosidade.

Na condição AF (pós queima), os valores de R_M são significativamente altos devido à superfície irregular das peças. O valor de R_M após polimento depende muito do processo e maquinário envolvido, mas principalmente da microestrutura do material. O porcelanato é caracterizado por uma distribuição heterogênea de fissuras.

Devido ao rápido ciclo de queima industrial, as peças geralmente apresentam uma heterogeneidade microestrutural. Além disso, a remoção da camada superficial densa, revela a porosidade fechada, a qual é bem maior do que a porosidade presente na superfície do produto não polido. Devido ao fato da geometria, morfologia, orientação e distribuição destas porosidades não serem conhecidas, é difícil prever os efeitos do processo de retífica nos valores de rugosidade superficial.

Tabela 2.9: Valores de rugosidade média (R_a) e rugosidade máxima (R_M) das peças em estudo³⁹.

Condição da superfície	A		B		C		D		E	
	R_a	R_M	R_a	R_M	R_a	R_M	R_a	R_M	R_a	R_M
AF	1,84	15,91	14,30	104,4	1,06	8,52	1,46	13,12	2,30	24,20
IP	0,23	6,85	-	-	0,10	5,15	0,15	4,00	0,31	7,11
LP	0,26	8,71	0,17	7,26	0,02	6,66	0,20	9,18	0,15	5,80

A evolução das condições superficiais durante o processo de retífica pode ser representada através do comprimento médio das fissuras (em cm) em função do tempo de retífica (t), conforme mostra a figura 2.21.

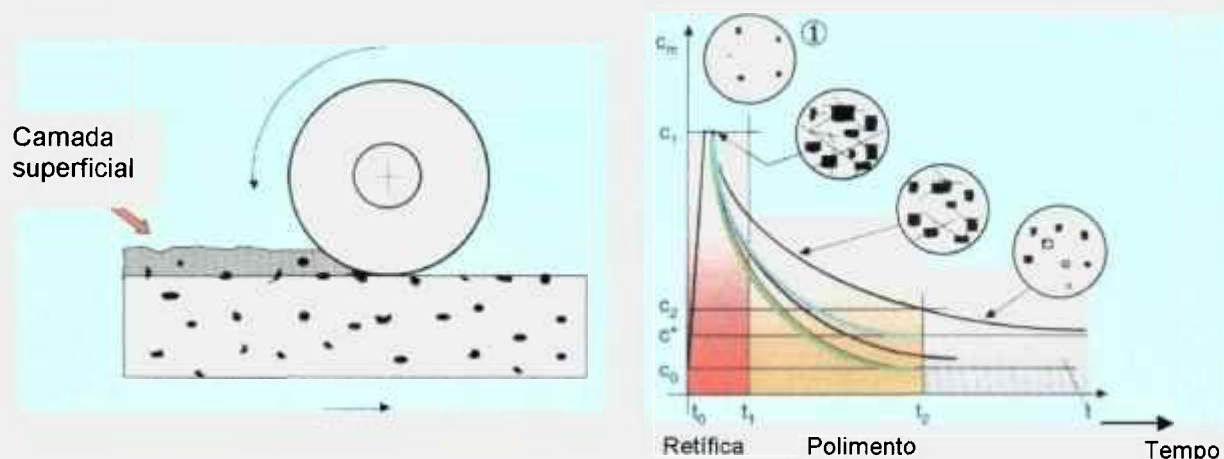


Figura 2.21: Modelo esquemático da evolução do comprimento médio das fissuras superficiais, em cm, em função do tempo de retífica/polimento³⁹.

O fato dos porcelanatos apresentarem uma microestrutura muito densa, as fissuras superficiais geralmente são pequenas. Assumindo-se um comprimento médio C_0 , é natural que o comprimento das fissuras (C^*) presentes nas peças de porcelanato seja maior que este C_0 . O gráfico da figura 2.21 pode ser dividido em três estágios:

- No primeiro estágio (intervalo t_0-t_1), a remoção da camada superficial mais compacta, através do processo de retífica, gera uma variação instantânea em ambos: quantidade e tamanho das fissuras superficiais. Isto ocorre devido a três fatores: florescimento da porosidade fechada, aparecimento de riscos devido ao processo de retífica e coalescimento de microfissuras. O tamanho médio das fissuras superficiais (C_1) é bem maior que C^* .
- A partir de t_1 , inicia-se o estágio de polimento, onde são utilizadas partículas abrasivas cada vez mais finas. A espessura da camada removida é bem menor, e o tempo de operação do processo é maior. Neste estágio, tanto os parâmetros das máquinas de polimento, como as características dos materiais (distribuição e morfologia da microestrutura) e as fissuras já presentes tornam-se fatores fundamentais para o sucesso do polimento. No intervalo t_1-t_2 , as condições superficiais melhoram progressivamente. Riscos e fissuras são parcialmente reduzidos ou eliminados ($C_2 \ll C_1$)
- A extensão do tempo de polimento acima de t_2 não é justificada, pois não há melhoria no acabamento superficial.

O comportamento de dureza Vickers em função da carga de indentação P , confirma esta tendência (figura 2.22). O polimento industrial acarreta um decréscimo no valor de dureza que pode ser atribuído a:

- a microestrutura da camada superficial ser diferente do corpo do material;
- os microdefeitos subsuperficiais originados durante o processo de retífica permanecerem após a etapa de polimento.

Além desses fatores, deve-se sempre ressaltar novamente a questão da abertura de porosidade fechada que ocorre durante o polimento.

Quando o polimento é realizado em laboratório, onde é adotado um procedimento mais cuidadoso, as microfissuras originadas nas etapas anteriores de retífica puderam ser eliminadas gradualmente, conforme verificado nas observações da superfície das amostras em microscópio eletrônico de varredura (figuras 2.23, 2.24 e 2.25).

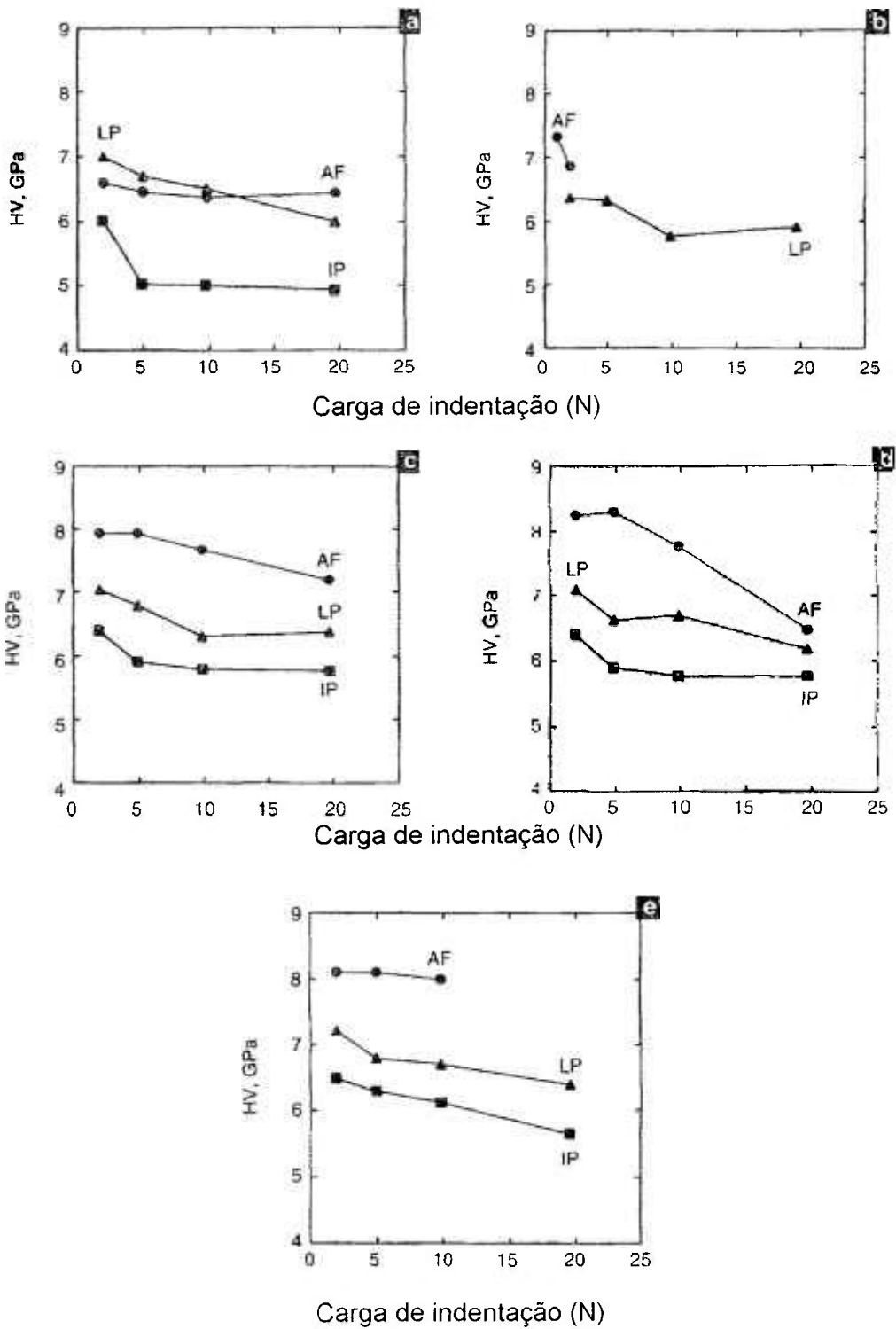


Figura 2.22: Dureza Vickers em função da carga aplicada para (a) produto A, (b) produto B, (c) produto C, (d) produto D e (e) produto E³⁹.

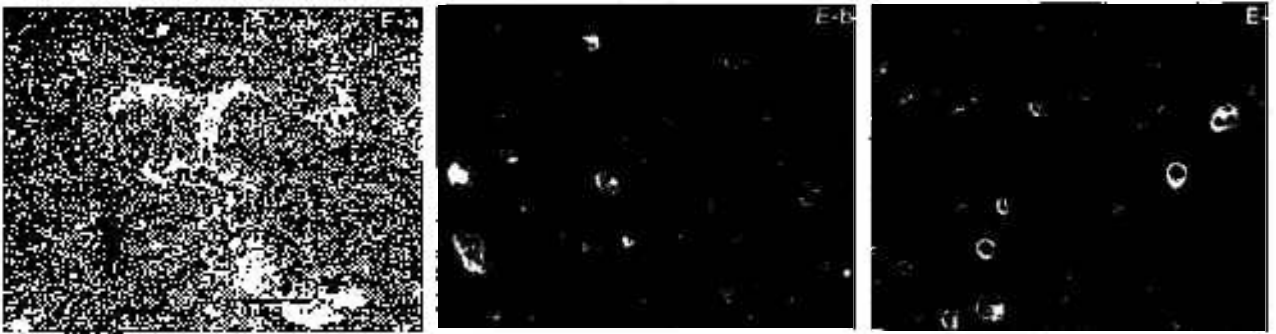


Figura 2.23: Micrografia eletrônica de varredura do produto E: (a) superfície pós queima, (b) superfície polida industrialmente e (c) superfície polida em laboratório³⁹.



Figura 2.24: Micrografia eletrônica de varredura do produto D: (a) superfície polida industrialmente e (b) superfície polida em laboratório³⁹.

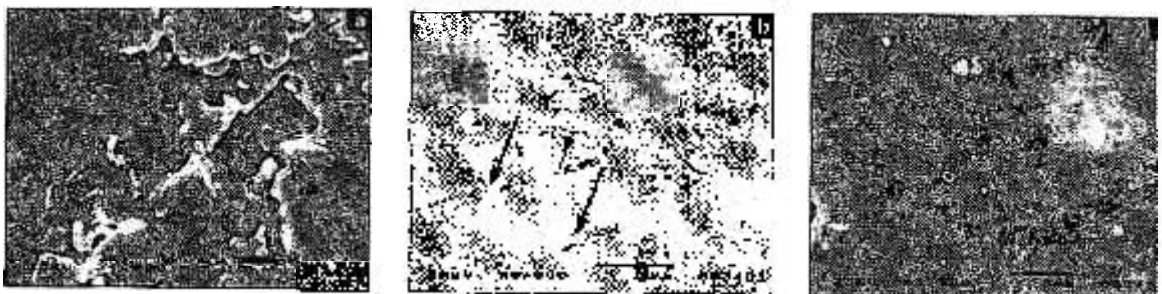


Figura 2.25: Micrografia eletrônica de varredura do produto A: (a) superfície pós queima, (b) superfície polida industrialmente e (c) superfície polida em laboratório³⁹.

2.3.10 Tipologias do grês porcelanato

As tipologias de grês porcelanato mais comuns estão descritas a seguir.

Tinta única: são produtos mais simples (figura 2.26), onde predominam colorações pastéis. Estes produtos são obtidos a partir de pós atomizados com colorações uniformes.



Figura 2.26: Porcelanato tipo tinta única.

Granitos: são também denominados de “sal e pimenta” (figura 2.27). Estes produtos são obtidos através da mistura de pós atomizados com diferentes cores.



Figura 2.27: Porcelanato tipo granito ou “sal e pimenta”.

Variegados e Matizados: são obtidos através da mistura de pós coloridos, que através de oportunos carregamentos nas prensas, são distribuídos com casualidade, originando nuances superficiais (figura 2.28).



Figura 2.28: Porcelanato tipo variegado ou matizado.

Mármore: são os produtos obtidos através de duplo carregamento, onde o primeiro carregamento é feito com coloração uniforme da base, e o segundo carregamento é feito com pós micronizados (figura 2.29).



Figura 2.29: Porcelanato tipo mármore.

Macrogranitos: são obtidos através da mistura de pós atomizados com grânulos de grandes dimensões (1 a 8 mm) coloridos (figura 2.30).



Figura 2.30: Porcelanato tipo macrogranito.

Os produtos de grês porcelanato disponíveis no mercado podem apresentar diversos formatos: desde dimensões pequenas (15 x 20 cm, 20 x 20 cm), dimensões médias (30 x 30 cm, 33 x 33 cm) até grandes dimensões (120 x 120 cm)³⁶.

2.4 Utilização de matérias-primas alternativas na produção do grês porcelanato

2.4.1 Viabilidade do uso de compostos de borato como fundente em porcelanatos

VICKERY e colaboradores⁴⁰ realizaram estudos visando a utilização de boratos no grês porcelanato obtido via seca. Os boratos têm sido utilizados em esmaltes cerâmicos há séculos, e são bem conhecidos pela sua capacidade de formação de vidro e pela sua influência nas propriedades dos vidrados. Porém, existe uma série de dificuldades técnicas para introduzir os boratos nas suspensões de argila, pois estes causam floculação, diminuindo a fluidez da barbotina (solubilização de íons alcalinos terrosos Ca^{2+} e Mg^{2+} de caráter floculante). Daí a opção em estudar a adição destes materiais em porcelanatos processados via seca. Segundo VICKERY e colaboradores⁴⁰ desde que se faça uma escolha cuidadosa do tipo de borato e o ajuste necessário da quantidade a ser adicionada, é possível utilizar os boratos de cálcio e magnésio como substitutos parciais dos feldspatos.

MORENO e colaboradores⁴¹ também estudaram a viabilidade da utilização de compostos de boro como fundente auxiliar nas composições de grês porcelanato. O óxido de boro (B_2O_3) tem uma característica de ser um fundente de baixa temperatura; portanto, favorece a redução da temperatura de fusão, formação e vitrificação e, ao contrário dos fundentes à base de sódio e potássio, permite a obtenção de vidros com grande resistência química, baixa expansão térmica e baixa condutividade elétrica. A utilização de boro em composições de porcelanato pode ajustar o ciclo de queima, através da diminuição da temperatura máxima e tempo de queima. Porém, como já salientado anteriormente, a introdução de boratos de cálcio e magnésio hidratados na composição dos porcelanatos requer um aumento da quantidade de defloculante necessário para manter invariável a viscosidade da barbotina.

Nesse trabalho, MORENO e colaboradores⁴¹ concluíram que a utilização de ácido bórico em teores inferiores a 0,9% (equivalente a 0,5% de B_2O_3) não influencia negativamente o comportamento reológico das suspensões de porcelanato. Além disso, através de resultados dos ensaios de gresificação e de ensaios de resistência as manchas e colorimetria, concluíram que a presença de pequenas quantidades de B_2O_3 proporciona um aumento da velocidade de gresificação, podendo gerar uma redução da temperatura máxima e do tempo de queima.

2.4.2 Viabilidade do uso de fritas como fundente em porcelanatos

MORENO e colaboradores^{42,43} realizaram estudo para avaliar a viabilidade de utilizar fritas como matéria-prima fundente nas composições de grês porcelanato. Uma composição de porcelanato padrão (STD) produzido industrialmente foi utilizada como referência no estudo. A frita utilizada tem como característica proporcionar vidrados transparentes após queima, e em sua composição química estavam presentes os óxidos: SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO e Al_2O_3 .

A tabela 2.10 apresenta as composições e a quantidade de frita adicionada no referido estudo. Observa-se que a diferença entre as composições se baseia na incorporação progressiva de frita até alcançar o teor de 12%. Na composição M-103 foi feita a substituição das matérias-primas de maior custo (feldspato e argila) por areia, matéria-prima de menor custo, visando compensar o aumento de custo decorrente da introdução das fritas. As demais composições (M-104 e M-105) apresentaram incorporação de quantidade adicional de fritas em substituição à areia feldspática.

A curva de queima das composições em um forno elétrico de laboratório foi:

- velocidade de aquecimento até 500°C: 95°C/min;
- entre 500 e a temperatura máxima: 25°C/min;
- tempo de permanência na temperatura máxima: 6 minutos;
- resfriamento: convecção forçada (50°C/min).

A duração total do ciclo de queima foi de 60 minutos.

Tabela 2.10: Composições preparadas (% em peso)⁴².

	STD	M-103	M-104	M-105
Argila	45	40	40	40
Feldspato sódico	45	21	21	21
Areia feldspática	10	35	31	27
Frita	0	4	8	12

A figura 2.31 apresenta a evolução da densidade aparente a seco das amostras em função da pressão aplicada. Esta figura mostra que, à medida que se aumenta o teor de fritas, ocorre a diminuição da densidade aparente das peças, fazendo com que seja necessário aumentar a pressão de prensagem para obter a compacidade ideal de trabalho. Este comportamento está associado à distribuição do tamanho de partículas da frita, que apresenta um diâmetro médio intermediário ($10\mu\text{m}$) e distribuição estreita, conduzindo a uma diminuição do empacotamento do sistema.

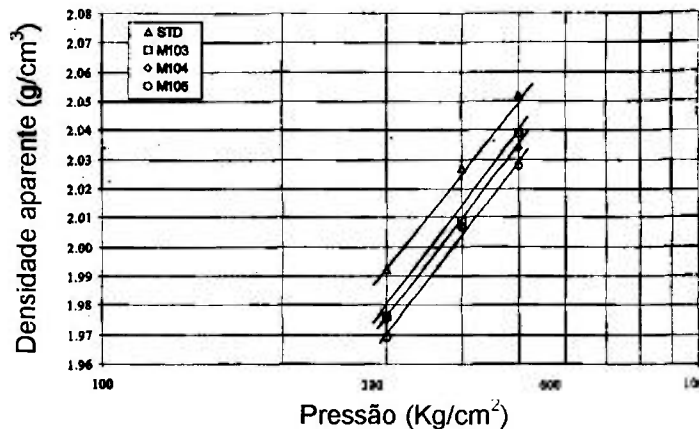


Figura 2.31: Diagramas de compactação⁴².

A figura 2.32 apresenta a evolução da densidade aparente e da absorção de água em função da temperatura de queima. Verifica-se que as composições STD e M-103 apresentam fundência similar, uma vez que as curvas de absorção de água em função da temperatura são praticamente coincidentes. Isto indica que a adição de 4% de frita compensa a diminuição do feldspato sódico e o aumento da areia feldspática. As demais composições demonstraram o efeito fundente da frita, deslocando a curva para temperaturas mais baixas, indicando a possibilidade de obtenção de porcelanatos em temperaturas inferiores.

A Tabela 2.11 apresenta as propriedades das peças na temperatura máxima de queima. Os resultados demonstram que a introdução de fritas gera um aumento do volume de porosidade fechada das peças, que por sua vez gera uma diminuição da contração linear.

Tabela 2.11: Propriedades das peças na temperatura máxima de queima⁴².

	STD	M-103	M-104	M-105
T_{max} (°C)	1212	1206	1160	1125
D_{ap} (g/cm ³)	2,401	2,297	2,274	2,182
Contração linear (%)	6,9	5,8	5,6	4,4
Aa (%)	0,0	0,0	0,0	0,0
Porosidade fechada (%)	5,8	9,9	10,8	14,4
$IP \times 10^5$ (cm ⁻¹)	4,4	4,6	6,3	7,5

Onde IP é o índice de piroplasticidade

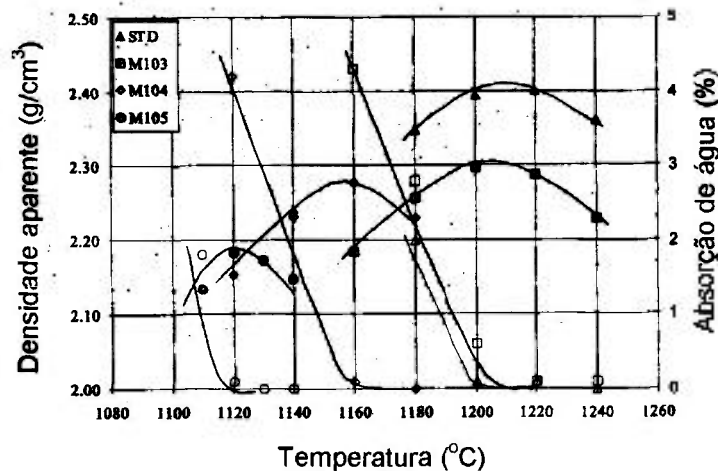


Figura 2.32: Evolução da densidade aparente e da absorção de água em função da temperatura de queima⁴².

Com relação ao índice de piroplasticidade, a magnitude desta deformação depende das forças que atuam sobre a peça (no caso a força de gravidade) e a viscosidade aparente, que por sua vez depende da relação fase líquida/fase cristalina presente nas peças.

Nas composições em estudo, as primeiras fases líquidas viscosas começam a ser geradas em torno de 900 –1000°C. Com o aumento da temperatura de queima, a viscosidade da fase líquida diminui, o que favorece a dissolução progressiva do resto dos minerais presentes na peça. Este fenômeno faz com que o índice de piroplasticidade aumente exponencialmente com a elevação da temperatura. O aumento do teor de fritas eleva a tendência de ocorrer a deformação por piroplasticidade.

As figuras 2.33 a 2.36 apresentam as micrografias das composições à temperatura máxima de queima. A introdução de fritas conduz a uma microestrutura com maior volume de poros, os quais possuem maior tamanho.

A figura 2.37 apresenta a distribuição dos tamanhos de poros presentes nas várias composições. À medida que se aumenta o teor de fritas, a estrutura porosa se modifica:

- o diâmetro de poro mais freqüente se desloca para tamanhos maiores;
- diminui a porcentagem de poros pequenos (inferiores a $10\mu\text{m}$);
- aumenta a porcentagem de poros de elevado tamanho (entre 20 e $100\mu\text{m}$).

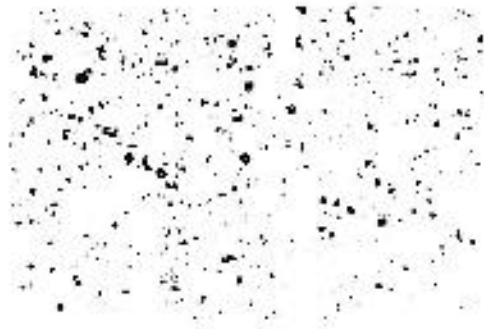


Figura 2.33: Microestrutura da composição STD a 1212°C ⁴².

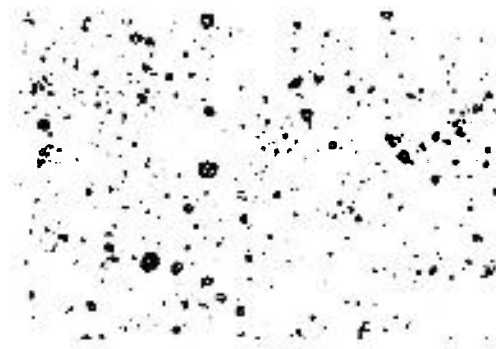


Figura 2.34: Microestrutura da composição M-103 a 1206°C ⁴².

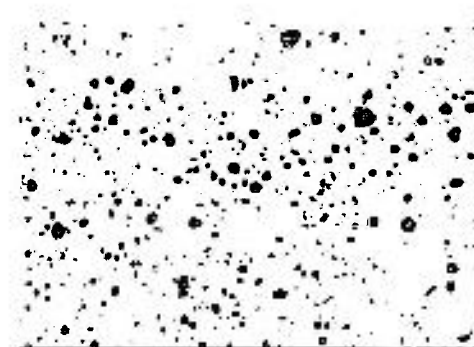


Figura 2.35: Microestrutura da composição M-104 a 1160°C ⁴².

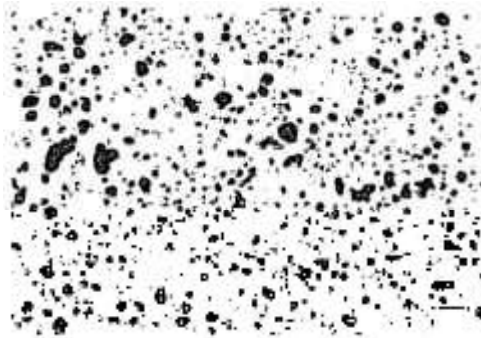


Figura 2.36: Microestrutura da composição M-105 a 1120°C⁴².

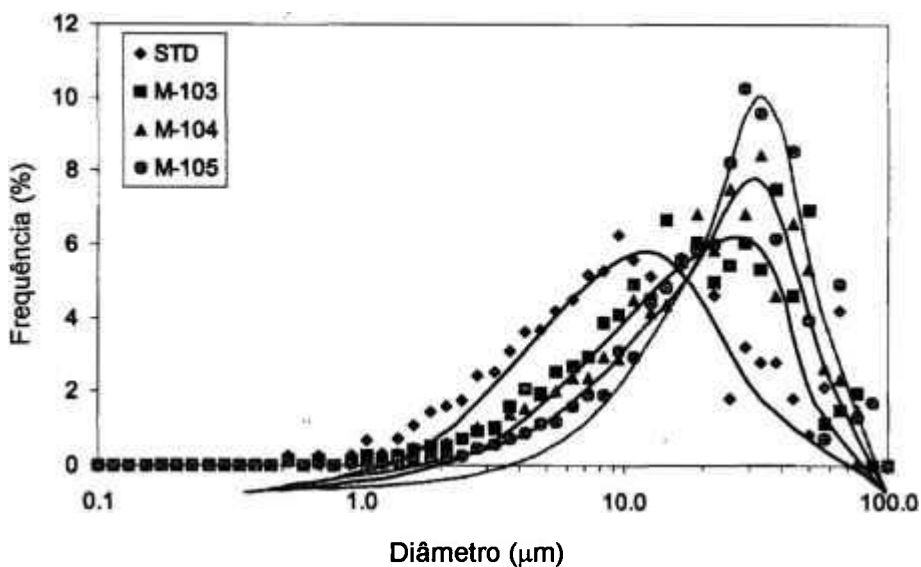


Figura 2.37: Distribuição do tamanho de poros das composições⁴².

A figura 2.38 apresenta a evolução da microestrutura da composição STD nas temperaturas de queima 1150, 1175, 1200 e 1225°C. Analisando-se a figura 2.38(a) observa-se que a amostra apresenta um grande número de poros, os quais formam uma rede de capilares interconectados. A grande variação de tamanho dos poros, sua forma irregular e a presença de partículas com cantos vivos são indicativos da primeira etapa do processo de sinterização via fase líquida do porcelanato. À medida que se aumenta a temperatura (1175°C), a viscosidade da fase vítrea diminui e inicia-se a eliminação de poros de tamanho progressivamente maior. Como consequência, os poros de menor tamanho são reduzidos, e os poros de maior tamanho se isolam e começam a adquirir formato arredondado. Na temperatura de trabalho (1200°C), a microestrutura apresenta um aspecto muito densificado com alguns poros arredondados isolados. Se continuar

aumentando a temperatura (1225°C), a pressão dos gases oclusos nos poros é superior a tensão superficial da fase líquida, o que faz com que os poros aumentem de tamanho e adquiram forma esférica, produzindo o inchamento da peça.

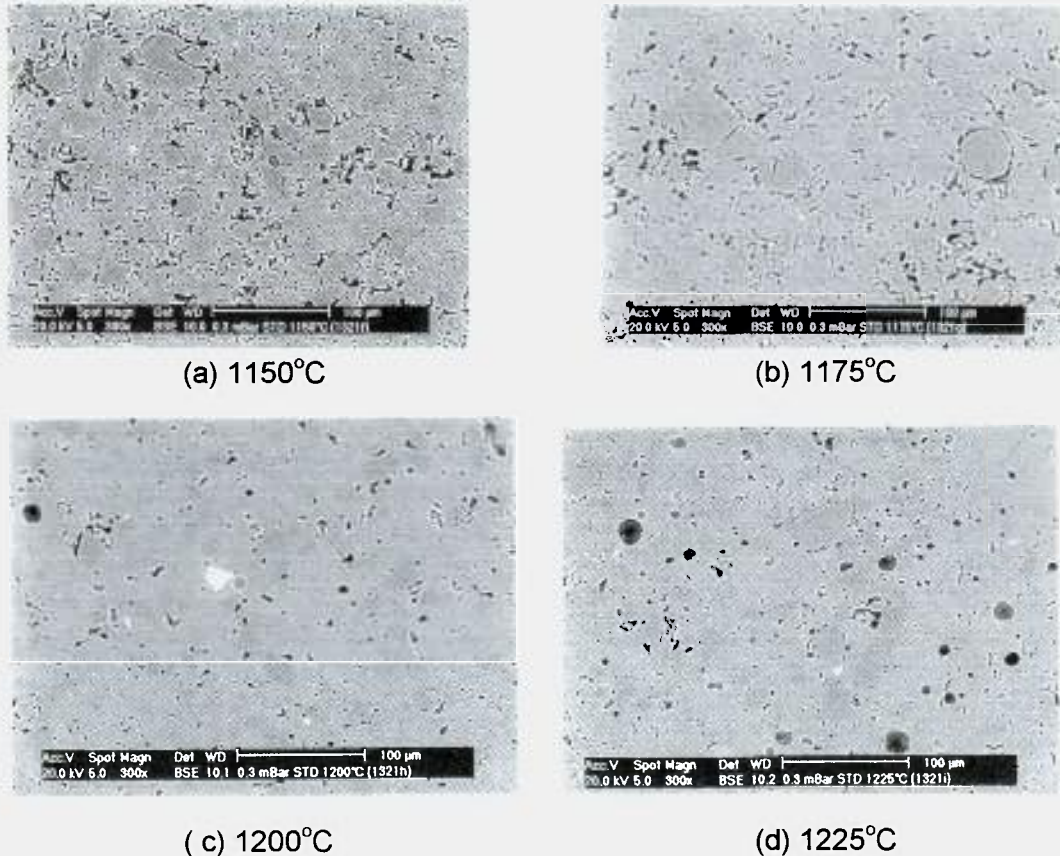


Figura 2.38: Evolução da microestrutura da composição STD em função da temperatura de queima⁴².

A figura 2.39 apresenta a evolução da microestrutura da composição M-105 em função da temperatura de queima (700 , 850 , 1000 , 1075 , 1100 e 1125°C). A temperaturas baixas (700°C) verifica-se que todas as partículas, inclusive as de fritas, estão individualizadas e apresentam cantos vivos, o que demonstra que o processo de sinterização ainda não havia iniciado. Os poros presentes na peça são interparticulares, muito interconectados e de tamanho extremamente pequeno. Também se detecta a presença de alguns poros esféricos no interior das partículas de frita.

A 850°C , a frita começa a fundir, cementando as partículas que a rodeiam. Como consequência, nas regiões onde existem partículas de frita verifica-se agrupamentos de partículas soldadas, aonde se desenvolvem os primeiros poros esféricos. Estes poros se

originam, tanto do crescimento dos poros presentes no interior das fritas como da oclusão de bolhas de ar no interior das zonas entre partículas soldadas.

A 1000°C, as partículas estão totalmente soldadas. Há a eliminação de poros de menor tamanho, e o coalescimento de poros de grande tamanho originando poros de formato irregular. A esta temperatura existem dois tipos de poros:

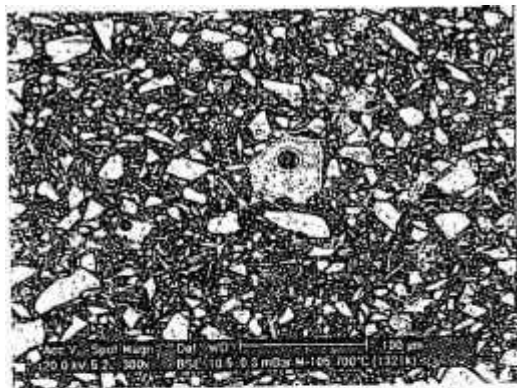
- poros pequenos, irregulares e interconectados, em zonas onde predominam as partículas da composição do grês porcelanato;
- poros grandes com bordas arredondadas nas proximidades das partículas de frita.

Aumentando-se ainda mais a temperatura (1075 e 1100°C), os poros pequenos interconectados são eliminados progressivamente. Na temperatura de máxima densificação (1125°C), a microestrutura da peça apresenta, em comparação com a composição STD, uma maior porosidade, formada unicamente por poros grandes, isolados e esféricos.

A tabela 2.12 apresenta as fases cristalinas das composições após queima. Nas composições STD e M-103 detecta-se a presença de quartzo residual e mulita. Nas demais composições verifica-se também a presença de albita residual. Este fato é decorrente das baixas temperaturas de queima destas composições, que não proporcionaram a fusão completa da albita.

Tabela 2.12: Fases cristalinas na temperatura de máxima densificação⁴².

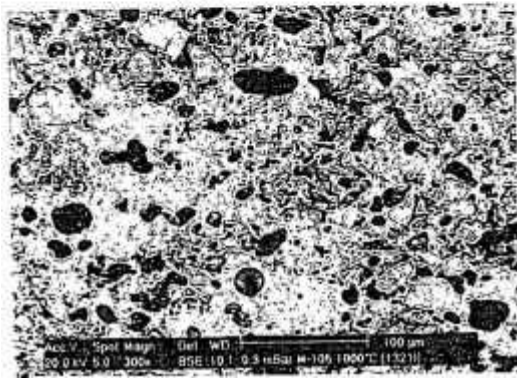
	STD	M-103	M-104	M-105
Quartzo	17,9	24,9	24,0	21,6
Albita	0,0	1,5	1,5	3,2
Mulita	6,6	3,1	3,1	1,5



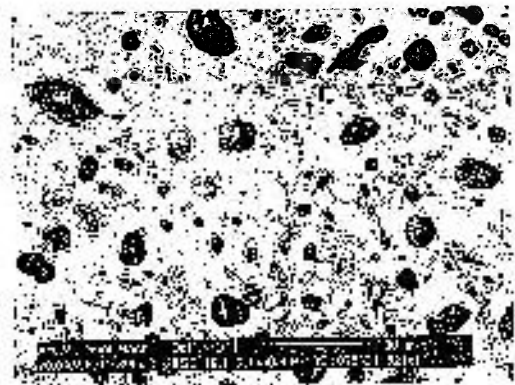
(a) 700°C



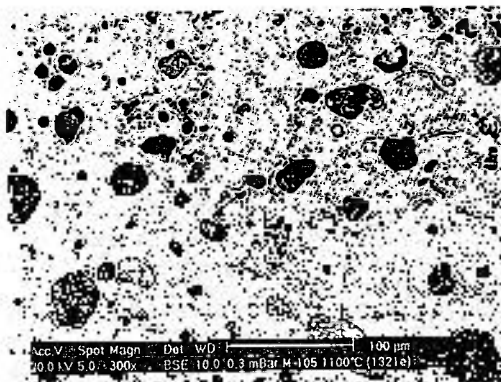
(b) 850°C



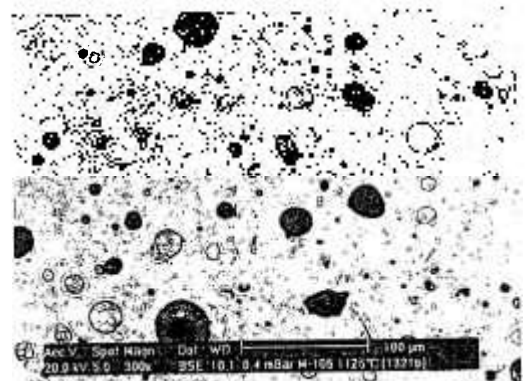
(c) 1000°C



(d) 1075°C



(e) 1100°C



(f) 1125°C

Figura 2.39: Evolução da microestrutura da composição M-105 em função da temperatura de queima⁴².

A figura 2.40 apresenta o conteúdo de mulita em função da temperatura de queima das composições. Observa-se que para a composição STD, o teor de mulita alcança um

valor máximo à temperatura de 1190°C. A partir desta temperatura se detecta uma ligeira diminuição do teor de mulita devido à dissolução desta fase cristalina em função da abundante fase líquida existente na peça.

A introdução de frita não modifica o comportamento apresentado, mas produz um deslocamento da curva para temperaturas mais baixas, o que indica que a redissolução da mulita formada ocorre em temperaturas inferiores. Além disso, o teor de mulita máximo diminui com o aumento da quantidade de frita. Ambos os efeitos são devidos à presença de maior proporção de fase vítrea de baixa viscosidade a temperaturas relativamente baixas. Este fato favorece, em parte, a dissolução de sílica e alumina provenientes da decomposição de minerais argilosos, diminuindo a quantidade de mulita a ser formada. Por outro lado, a presença de fase líquida também favorece a redissolução da mulita formada em baixas temperaturas.

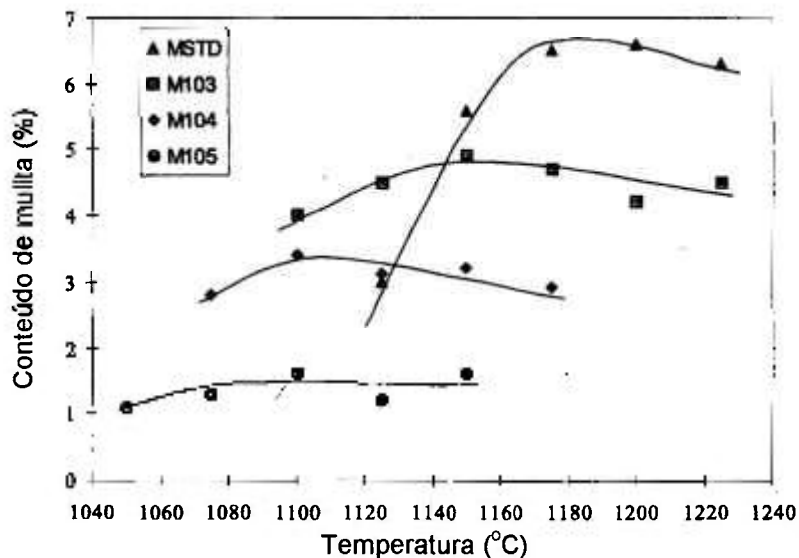


Figura 2.40: Evolução do conteúdo de mulita em função da temperatura de queima⁴².

2.4.3 Viabilidade do uso de espodumênio como fundente em porcelanatos

O espodumênio é um aluminossilicato de lítio de fórmula $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ que apresenta uma estrutura de piroxênio e temperatura de fusão de 1420°C. A sua densidade é de 3,2 g/cm³ e a sua dureza, segundo escala Mohs, oscila entre 6,5 e 7. O espodumênio por si só é uma matéria-prima refratária. Porém, quando utilizado com outros componentes pode reagir formando compostos eutéticos de baixo ponto de fusão.

SÁNCHEZ e colaboradores⁴⁴ estudaram a viabilidade do uso de espodumênio como fundente auxiliar nas composições de porcelanato. Este estudo foi realizado empregando-se uma composição de grês porcelanato padrão e uma amostra de espodumênio referenciada como "Universal Grade Spodumene" que continha cerca de 6% de Li_2O . As composições estudadas estão apresentadas na tabela 2.13, onde o feldspato sódico foi substituído pelo espodumênio em até 8%.

A figura 2.41 apresenta a evolução da densidade aparente em função da temperatura de queima das composições, onde verifica-se que a introdução de espodumênio modificou a temperatura de queima do porcelanato, aumentando a velocidade de gresificação. Este efeito se traduz na diminuição da temperatura de queima do produto em 5°C para cada 2% de espodumênio introduzido.

Tabela 2.13: Composições estudadas (% em peso)⁴⁴.

	SPO	SP2	SP4	SP4
Argila	40	40	40	40
Feldspato sódico	45	43	41	37
Areia feldspática	15	15	15	15
Universal Grade Spodumene	0	2	4	8

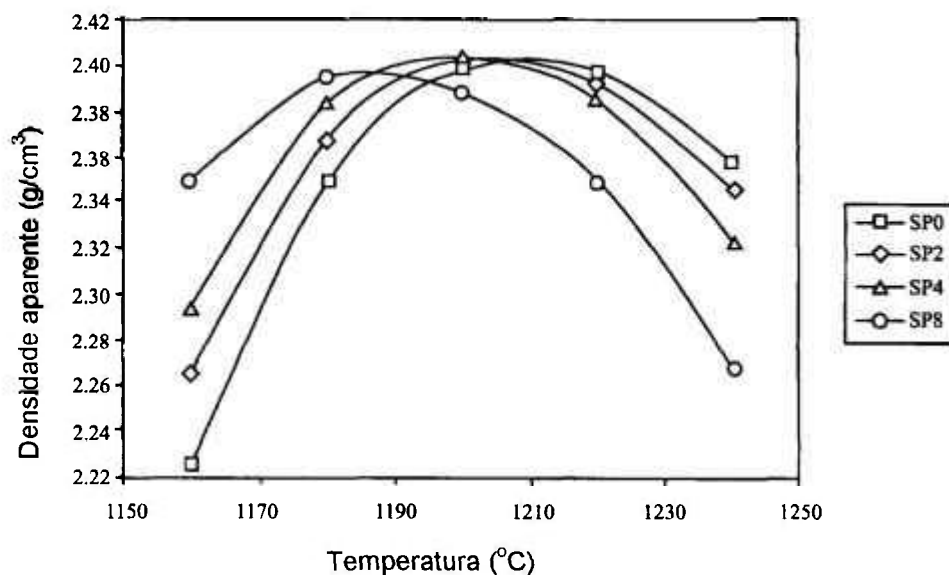


Figura 2.41: Evolução da densidade aparente em função da temperatura de queima para as composições⁴⁴

2.4.4 Viabilidade do uso de vitrocerâmica como fundente em porcelanatos⁴⁵

Um dos desenvolvimentos tecnológicos mais importantes dos últimos anos foi a produção de fritas denominadas vitrocerâmicas, que podem ser definidas como sólidos policristalinos que contêm fase vítrea residual preparados a partir da fusão do vidro e sucessivo tratamento de desvitrificação controlada (resfriamento brusco).

O uso de fritas vitrocerâmicas como auxiliar na fundência do porcelanato despertou o interesse dos fabricantes do referido produto principalmente pelo elevado grau de brancura e resistência às manchas que estes materiais proporcionam. Além disso, as fases cristalinas formadas durante o processo de cristalização apresentam estabilidade térmica e química.

A tabela 2.14 mostra os sistemas a partir dos quais têm sido desenvolvidos os vitrocerâmicos para o grês porcelanato ou para esmaltes de grês juntamente com as principais fases inorgânicas de recristalização.

Tabela 2.14: Os sistemas vitrocerâmicos⁴⁵.

Sistema	Composição	Fases inorgânicas de recristalização
ZCS	ZrO ₂ -CaO-SiO ₂	Cálcio-silicozirconato - Ca ₂ ZrSi ₄ O ₁₂
BAS	BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Celsiana BaAl ₂ Si ₂ O ₈
MAS	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Cordierita-Indialita - Mg ₂ Al ₂ Si(SiAl ₂ O ₁₈)
CMAS	CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Anortita - diópsido - Ca ₂ Al ₂ Si ₂ O ₈ CaMgSi ₂ O ₆
CAS	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Anortita - Ca-Al ₂ -Si ₂ O ₈

2.5 Introdução às rochas ornamentais

Os granitos e mármore têm sido, há séculos, utilizados como materiais de construção. Geralmente são utilizados como elementos de alvenaria ou como revestimentos, sendo que esta última aplicação vem crescendo de modo intenso nas últimas décadas¹². No mercado brasileiro existe uma variedade muito grande de rochas ornamentais possível de ser utilizada como revestimento⁴⁶.

A comercialização de materiais brutos e produtos acabados/semi-acabados movimentam US\$ 30 bilhões/ano no mercado internacional de rochas ornamentais e de revestimento. A produção mundial de mármore e granitos evoluiu de 1,5 milhões de t/ano, na década de 20, para um patamar atual de 55 milhões de t/ano⁴⁷.

Cerca de 70% da produção mundial é atualmente transformada em placas para revestimentos, 15% em peças para arte funerária, 10% para obras estruturais e 5% para outros campos de aplicação. Referente aos revestimentos, cerca de 60% são destinados a pisos, 16% a fachadas externas, 14% a paredes interiores e 10% a trabalhos especiais de acabamento⁴⁷.

Com relação ao consumo mundial de placas, os números apresentados na última edição da Feira de Verona-Itália (setembro de 1999) indicaram um consumo de 560 milhões de m² em 1998 e previsão de 600 milhões de m² para o ano 2000⁴⁷.

Os mármore representam atualmente cerca de 55% da produção mundial, seguido pelos granitos (40%) e as ardósias (5%). A participação dos granitos elevou-se de um patamar de 15% no princípio da década de 50, para 22% na de 70, 38% em meados de 80, até os 40% atuais.

A oferta mundial de rochas ornamentais e de revestimento no ano de 1998 está apresentada na tabela 2.15.

Assim como no caso das placas cerâmicas para revestimento, a Itália é a maior produtora, maior importadora, maior consumidora e exportadora de produtos acabados, com faturamento superior a US\$ 2 bilhões /ano.

No ano de 1998, o Brasil apresentou participação na produção mundial de 4,6%. Esse desempenho posicionou o Brasil como o quinto maior exportador mundial de rochas em volume físico, atrás da Itália, China, Índia e Espanha. Quanto às exportações de granitos brutos, o Brasil colocou-se em terceiro lugar, atrás da Índia e China.

No ano de 1999, a produção nacional de mármore e granitos foi de 2,46 milhões de t/ano. Dessa produção, os granitos equivalem a 80% e os mármore a 20%.

Tabela 2.15: Oferta mundial de rochas ornamentais e de revestimento – 1998⁴⁸.

Países	Produção		Exportação					
			Rochas Carbonatadas em Bruto		Rochas Silicatadas em Bruto		Rochas Processadas	
			X10 ³ t	%	X10 ³ t	%	X10 ³ t	%
Brasil	2182 ⁽¹⁾	4,6	6	0,3	788 ⁽²⁾	12,3	113 ⁽³⁾	1,8
Itália	7500 ⁽⁴⁾	15,8	636	33,5	217	3,4	2415	38,4
China	6100	12,9	37	1,9	930	14,5	1309	20,8
Espanha	4100 ⁽⁴⁾	8,6	316	16,6	378	5,9	381	6,1
Índia	2500	5,3	62	3,3	1363	21,2	347	5,5
Portugal	2100	4,4	96	5,1	299	4,7	212	3,4
Grécia	2100	4,4	82	4,3	1	0,0	185	2,9
França	1650	3,5	41	2,2	53	0,8	107	1,7
Turquia	1600	3,4	28	1,5	232	3,6	234	1,2
EUA	1450	3,1	114	6,0	161	2,5	77	3,7
Irã	1200	2,5	-	-	-	-	-	-
Coréia do Sul	1100	2,3	-	-	61	1,0	32	0,5
África do Sul	900	1,9	-	-	737	11,5	10	0,2
Rússia	800	1,7	-	-	-	-	-	-
Alemanha	600	1,3	20	1,1	-	-	47	0,7
Finlândia	500	1,1	-	-	275	4,3	5	0,1
Canadá	450	0,9	-	-	126	2,0	18	0,3
Taiwan	400	0,8	-	-	-	-	119	1,9
Noruega	350	0,7	-	-	252	3,9	15	0,2
Filipinas	350	0,7	30	1,6	-	-	-	-
Outros	9092	20,0	431,4	22,7	544	8,5	654,8	10,4
Tótal	47400	100	1899	100	6417	100	6281	100

(1) Apenas blocos de mármore e granitos. (2) Também inclui granitos, arenito, basalto. (3) Inclui ardósia e outras pedras. (4) Cerca de 15% foi produção de "outras pedras" (-) Dado nulo.

As rochas ornamentais são aquelas passíveis de polimento como granitos, gnaisse, migmatitos, sienitos, gabros, todas designadas comercialmente de granitos, e os mármore, os quais englobam todas as rochas carbonáticas, metamórficas ou não⁴⁹.

O Estado de São Paulo constitui-se no maior centro produtor e consumidor de rochas ornamentais do País. Responde por cerca de 70% do consumo nacional de mármore e granitos beneficiados⁴⁹.

Os granitos são rochas magmáticas de granulação média a grossa, constituída por quartzo e feldspatos alcalinos e, acessoriamente, por biotita, muscovita, anfibólios e raramente piroxênios⁵⁰. A coloração clara, acinzentada, rosada, avermelhada, esverdeada ou amarelada é determinada pela cor do feldspato⁵¹.

No Brasil, a Serra da Mantiqueira, a Serra do Mar e as serras que separam o território nacional das Guianas são formadas por estas rochas magmáticas denominadas de granitos⁵².

Comercialmente, de um modo geral, as rochas ornamentais são divididas em dois grandes grupos: "mármore" e "granito". Desta forma, granitos, gnaisses, migmatitos, sienitos são todos designados comercialmente de "granito", e tanto travertinos quanto calcários, mármore propriamente ditos, etc, sendo metamórficos ou não, são designados de "mármore".

O setor das rochas ornamentais é condicionado pela lei da oferta e procura, mas sofre forte influência dos modismos, que por sua vez são influenciados pela cor e pela textura⁵³.

O padrão de textura divide os materiais rochosos em dois grupos: os homogêneos e os movimentados. Os granitos movimentados correspondem aos gnaisses e migmáticos que apresentam algum tipo de estrutura ou textura definidas pela concentração ou orientação preferencial de seus constituintes minerais e os granitos homogêneos correspondem às rochas que não apresentam padrão de desenho.

Os granitos homogêneos possuem largo emprego em diversos tipos de acabamentos (desde revestimento interno, externo, tampo de mesa, pias, etc), e possuem preço relativamente mais baixo.

Já as rochas movimentadas estão há pouco tempo no mercado nacional e são preferidas no mercado europeu. Estas rochas são muito valorizadas por sua beleza e

singularidade. A dificuldade de reprodução de seus desenhos em cerâmicas as tornam mais cobiçadas e, portanto, de custo mais elevado.

O potencial de produção de granitos no Brasil é muito grande, e a aplicação destas rochas ornamentais em revestimentos de parede e piso tem aumentado exponencialmente. O principal concorrente do grês porcelanato no mercado de revestimentos são os granitos.

2.5.1 Minerais que constituem as rochas

A composição mineral essencial das rochas depende de sua natureza ígnea, sedimentar ou metamórfica⁵¹.

As rochas ígneas resultaram da solidificação de material fundido denominado magma. As sedimentares foram formadas pela acumulação de detritos derivados de alteração de outras rochas. A ação do calor e da pressão pode causar modificações profundas nas rochas pré-existentes, transformando-as em rochas metamórficas⁵¹.

A composição de um determinado mineral, dentro de um conjunto de minerais ou de minerais e líquido, depende da composição global do conjunto, bem como de fatores, tais como a temperatura e a pressão, atuando sobre o sistema. Além disso, cada mineral possui limites de estabilidade determinados pelos mesmos fatores.

Os minerais que podem constituir as rochas são⁵⁰:

Actinolita:

Mineral verde, granular ou fibroso, contendo cálcio, magnésio e ferro, pertencente ao grupo dos anfibólios. Comum em rochas metamórficas e ígneas alteradas.

Albita:

Silicato de sódio e alumínio, do grupo dos plagioclásios, podendo ser incolor ou leitoso, esverdeado, amarelado ou vermelho carne, geralmente com forma tabular. Ocorre em rochas ígneas e metamórficas.

Andesina:

Silicato de sódio e alumínio, do grupo dos plagioclásios, podendo ser brancos ou acinzentados, geralmente com forma tabular.

Anfibólios:

São grupos de aluminossilicatos com fórmula geral $A_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{12}(OH,F,Cl)_2$, onde A=Na,K; Y= Mg,Fe,Ti, Mn e Z=Si, Al. São minerais comuns em rochas ígneas e metamórficas, podendo estar presente como mineral essencial. Dentre eles pode-se citar: hornblenda, antofilita, cummingtonita, tremolita, actinolita, riebeckita, glaucofânio e arfvedsonita.

Apatita:

Fosfato de cálcio com flúor, com cores variáveis e sob a forma de cristais prismáticos longos ou tabulares. Ocorre em diversos tipos de rochas, sendo relativamente comum como acessórios em rochas ígneas (granitos, sienitos e outros) e metamórficas.

Argilominerais:

São os minerais constituintes característicos das argilas (<0,002 mm), geralmente cristalinos. Quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio, etc.

Augita:

É a variedade mais comum de piroxênio, composta por silicatos de cálcio, sódio, ferro, magnésio e alumínio. Ocorre como cristais prismáticos em cores verde escuro ou preto. Pode ser constituinte essencial de rochas ígneas (basaltos) ou, mais freqüentemente, mineral acessório de rochas ígneas (sienitos) e metamórficas (gnaisses).

Biotita:

Silicato de potássio, magnésio, ferro e alumínio, pertencente ao grupo das micas. Apresenta forma placóide, geralmente preta, podendo ser marrom escuro ou verde escuro. Ocorre como mineral essencial ou acessório em rochas metamórficas e como acessório em rochas ígneas e sedimentares.

Calcita:

Carbonato de cálcio, geralmente de cor branca, podendo apresentar tonalidades avermelhadas, alaranjadas, esverdeadas e outras. É o mineral principal dos mármore, calcários e travertinos.

Cancrinita:

Variedade de feldspatóide, constituída por sódio e cálcio, geralmente se apresenta como massas translúcidas a transparentes de cores variadas, em rochas ígneas.

Caulinita:

Silicato de alumínio pertencente ao grupo dos argilominerais. Apresentam-se como placas diminutas, em massas semelhantes à argila, com cor branca e cinzenta ou amarela. Normalmente é originada pela alteração de feldspatos, especialmente os potássicos.

Clorita:

Grupo de minerais lamelares, flexíveis, inelásticos e de clivagem micácea, compostos essencialmente por magnésio, ferro e alumínio, geralmente formados por alteração de piroxênios, anfibólios e biotita.

Crisotila:

Silicato de magnésio fibroso, branco, cinza ou esverdeado do grupo das serpentinas. Ocorre em rochas metamórficas.

Diopsídio:

Variedade de piroxênio com cálcio e magnésio podendo conter ferro, com forma prismática, maciça, lamelar ou granular, e cor variando de branco a verde. Comum em rochas metamórficas como mármore e alguns tipos ígneos.

Dolomita:

Carbonato de cálcio e magnésio, geralmente incolor ou branco, sendo o constituinte essencial de dolomitos e podendo estar presentes em algumas variedades de mármore.

Egirina:

Variedade de piroxênio com sódio e ferro, ocorrendo como cristais prismáticos pretos.

Feldspatos:

Constituem uma família de minerais comuns nas rochas ígneas e podem ser classificados como membros do sistema ternário $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Pode-se considerar dois subgrupos: o dos feldspatos potássicos, que compreende os termos da série entre $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (ortoclásio, microclínio, anortocásio, sanidina) e dos plagioclásios que formam uma série mineral isomorfa de composição química variável, entre os extremos representados pelo silicato de alumínio e sódio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - albita) e pelo silicato de alumínio e cálcio ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - anortita). Esta série isomorfa cristaliza nos sistema triclinico e é formada pelas seguintes espécies minerais: albita, aligoclásio, andesina, labradorita, bitownita e anortita. A coloração dos plagioclásios é extremamente variada.

Feldspatóide:

Grupo de minerais aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, semelhante aos feldspatos, porém deficientes em sílica (SiO_2). Representam minerais raros, formadores de rochas, e dentre eles pode-se citar: leucita, nefelina, cancrinita, sodalita, hauyna e melillita.

Fluorita:

Fluoreto de cálcio de cor variável, com forma cúbica, maciça ou de granulação grossa ou fina. Ocorre com relativa frequência como mineral acessório em granitos e sienitos.

Hornblenda:

Este termo refere-se a um grupo de anfibólios com proporções variáveis de cálcio, sódio, magnésio, ferro e alumínio. Geralmente ocorrem com tonalidades do verde-escuro ao negro, com aspecto fibroso ou granular. É um mineral amplamente distribuído, sendo o constituinte principal do anfibolito. Ocorre também em outras rochas metamórficas (gnaisses, por exemplo) e em rochas graníticas.

Ilmenita:

Óxido de ferro e titânio, de cor preta, usualmente maciço e compacto ou ainda sob a forma de grãos em arenitos. É acessório relativamente comum em rochas ígneas.

Magnetita:

Óxido de ferro de cor preta, comum na forma granular. Acessório em dioritos e granitos, rochas metamórficas e também em arenitos.

Mica:

Grupo de minerais constituído por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e, algumas vezes, lítio, titânio, cromo, manganês e flúor de fórmula geral $(K, Na, Ca) (Mg, Fe, Li, Al)_{2-3}(Al, Si)_4O_{10}(OH, F)_2$. O grupo das micas se divide em dois, o das micas potássicas ou micas brancas (muscovita, sericita) e o das micas ferromagnesianas ou micas negras (série biotita – flogopita). São minerais de hábitos placóides, abundantes em muitas rochas ígneas e metamórficas.

Microclínio:

Variedade de feldspato potássico, com formas tabulares, coloração branca a amarelo pálido ou vermelha. Pode-se dizer que é o feldspato mais comum, ocorrendo em granitos, gnaisses e arenitos.

Muscovita:

Mineral do grupo das micas, rico em potássio e alumínio, transparente e incolor, disposto em folhas muito finas. Comum em rochas ígneas (principalmente granitos), metamórficas (gnaisses e xistos) e sedimentares (arenitos).

Nefelina:

É o feldspatóide mais comum, sendo composto por sódio e potássio, e caracterizado por seu brilho graxo. Ocorre tipicamente em sienitos.

Oligoclásio:

Silicato de sódio, cálcio e alumínio do grupo dos plagioclásios, podendo ser incolor, branco, cinzento, amarelado ou mais raramente vermelho carne, geralmente com forma tabular. Ocorre em rochas ígneas e metamórficas.

Olivina:

É um grupo de silicatos ferromagnesianos que constituem uma série completa de solução sólida entre forsterita - $Mg_2(SiO_4)$ e faialita – $Fe_2(SiO_4)$. Ocorre em rochas escuras e densas. Seu brilho é vítreo. Cristaliza no sistema ortorrômbico.

Ortoclásio:

Variedade de feldspato potássico, incolor, branco, amarelo, vermelho carne ou cinzento, com forma tabular. Ocorre em granitos, sienitos, gnaisses e algumas rochas sedimentares.

Pirita:

Sulfeto de ferro, de cor amarela como o latão, com forma cúbica; muito comum como mineral acessório de alguns granitos, gnaisses ou arenitos. Sua presença em rochas de revestimento é prejudicial, por ser um mineral facilmente oxidável e sob essa condição pode promover manchamentos.

Piroxênios:

São minerais silicáticos ricos em Fe, Mg e Ca, cuja fórmula geral é XYZ_2O_6 , onde X=Ca, Na; Y=Mg, Fe, Al, Cr, Ti e Z=Si, Al. Em função do sistema de cristalização são enquadrados nos subgrupos dos clinopiroxênios (destacando-se diopsídio, augita, hedenbergita, pigeonita, acmita) e dos ortopiroxênios (representados pela solução sólida enstatita-ferrossilita).

Quartzo:

É um mineral comum na maioria das rochas ígneas de coloração clara. É um mineral composto por óxido de silício (SiO_2), caracterizado por sua dureza relativamente elevada e brilho semelhante ao do vidro comum. Cristaliza no sistema hexagonal e é o último mineral a cristalizar preenchendo os vazios entre os outros minerais.

Sericita:

Mineral silicático do grupo das micas, rico em potássio e alumínio, constituindo uma variedade microcristalina da muscovita, ligeiramente mais hidratada. Aparece em grande número de rochas metamórficas e magmáticas, muitas vezes como resultado da alteração de feldspatos.

Serpentina:

Grupo de minerais usualmente formados a partir da alteração de silicatos de magnésio, especialmente olivina, piroxênio e anfibólio. As variedades mais comuns são antigorita e crisotila, sendo encontradas disseminadas nas rochas ígneas e metamórficas ou constituindo quase toda a massa da rocha.

Sodalita:

Variedade de feldspatóide, contendo sódio, alumínio e cloro, freqüente como mineral acessório em sienitos. Ocorre em forma cúbica, normalmente maciço podendo ser azul, violeta azulado, esverdeado, amarelo, rosa, cinza ou branco.

Talco:

Silicato hidratado de magnésio, maciço, laminar ou compacto, com cores variando do verde claro ao cinza escuro ou branco. É um mineral de dureza baixíssima, originado pela alteração de olivinas, piroxênios e anfibólios, muito comum em rochas metamórficas e em algumas rochas ígneas alteradas.

Titanita:

Silicato de cálcio e titânio, apresentando formas losangulares e com tonalidades amareladas e marrons ou incolor, as vezes, verde ou cinza. Ocorre como mineral acessório em rochas ígneas e metamórficas. Também conhecido como esfênio.

Zircão:

Silicato de zircônio, que ocorre como cristais prismáticos em matizes castanho, cinzento, verde, vermelho ou incolor. É um mineral acessório que ocorre em todos os tipos de rochas ígneas (notadamente em granitos e sienitos) e em alguns arenitos.

2.5.2 Texturas das rochas

O termo textura refere-se à organização íntima de uma rocha indicando, em escala microscópica, a forma, o tamanho, a distribuição e as múltiplas relações entre os minerais constituintes⁵¹.

Quando duas rochas possuem composição mineralógica semelhante, a textura permite, muitas vezes, estabelecer distinções entre elas. Um exemplo típico é o caso do granito (rocha ígnea) e arcósio (rocha sedimentar). Ambos possuem composição mineralógica praticamente similar (quartzo e feldspato), mas a textura e estrutura são completamente diferentes. No arcósio, os grãos apresentam-se mais ou menos desgastados, sendo ligados entre si por um cimento. A granulação do granito mostra intercrescimento de cristais originados (sob temperatura e pressão elevadas) do resfriamento lento do magma⁵¹.

A textura depende fundamentalmente do tamanho relativo dos grãos minerais componentes e das suas relações mútuas. Algumas rochas apresentam granulação relativamente homogênea, enquanto que outras possuem cristais grandes espalhados em uma massa constituídas por pequenos cristais⁵¹.

Nas rochas ígneas, a textura origina-se durante o processo de resfriamento e solidificação do magma. A maior ou menor velocidade desses processos influencia os aspectos de textura mais característicos da rocha, isto é, a cristalinidade e o tipo de sua granulação⁵¹.

Com relação à cristalinidade, as rochas podem ser classificadas em⁵¹:

- halocristalinas: quando constituídas inteiramente por cristais;
- holohialinas: quando formadas completamente de vidro;
- hialocristalinas: quando constituídas de ambos, cristais e vidro.

Se os cristais são visíveis a olho nu, a rocha é dita fanerocristalina. Em caso contrário, é denominada afanítica, podendo então ser ou microcristalina ou criptocristalina.

Uma rocha possui textura microcristalina quando os cristais somente são visíveis através de microscópio. Quando são extremamente pequenos para serem caracterizados por microscópio petrográfico comum, a rocha é dita criptocristalina.

Nas rochas fanerocristalinas, a granulação pode apresentar-se⁵³:

- fina: diâmetro médio predominante dos cristais inferior a 1,0 mm;
- média-fina: diâmetro médio predominante entre 1 e 3 mm;
- média: diâmetro médio entre 3 e 7 mm;
- média-grossa: diâmetro médio entre 7 e 10 mm.

A forma dos cristais é referida de acordo com o desenvolvimento das faces cristalinas. Quando o cristal se apresenta rodeado por todas as faces é chamado de euhedral. No caso da ausência de qualquer face é chamado de anhedral. Nos estágios intermediários emprega-se o termo subhedral⁵¹.

A forma dos cristais pode também ser referida de acordo com o seu desenvolvimento em uma ou mais direções: a) prismática, b) tabular, c) equidimensional e d) irregular.

O termo panidiomorfo refere-se à textura na qual os cristais euhedrais predominam, enquanto que o alotriomorfo indica uma textura formada, em sua maioria, por cristais anhedrais. A textura hipidiomórfica, também denominada granítica, caracteriza-se pela presença predominante dos cristais subhedrais, sendo típica das rochas plutônicas (granito e sienito, entre outras)⁵¹.

Quanto ao tamanho relativo dos cristais constituintes da rocha ígnea, a textura pode ser⁵³:

- equigranular: onde os grãos minerais tem o mesmo tamanho ou pode variar dentro de uma faixa estreita;
- inequigranular: onde os grãos minerais apresentam diferenças de tamanho de até 1:10, sem que os grãos maiores se sobressaiam em relação aos menores;
- porfiróide/porfíritica: quando se tem megacristais no mínimo cinco vezes maiores que a dimensão média dos grãos da matriz e que nitidamente sobressaem em relação a granulação média da matriz.

Os contatos entre os minerais, verificados através de microscópio, podem ser classificados e divididos em três tipos básicos, a saber: contato plano, côncavo-convexo e serrilhado. Cada tipo é quantificado de acordo com a porcentagem presente nas diferentes espécies minerais.

O grau de alteração dos minerais, tais como plagioclásios (saussuritização, sericitização, epidotização e transformação para carbonatos), feldspatos potássicos (sericitização, argilominerais) e minerais máficos (cloritização, epidotização e transformações para óxidos e hidróxidos), pode ser classificado em⁵³:

- grau de alteração intenso: > 60% de minerais secundários;
- grau de alteração moderado: 30 a 60% de minerais secundários;
- grau de alteração incipiente: < 30% de minerais secundários;
- ausente: 0% de minerais secundários.

O microfissuramento mineral pode ser medido em função do número de microfissuras por área equivalente a média de contagem das microfissuras existentes nas lâminas petrográficas. As microfissuras podem ser analisadas em termos de: vazias ou

preenchidas, neste caso, tipo de preenchimento; inter ou intragranulares; comunicabilidade entre si e existência de orientação preferencial⁵³.

O estado microfissural pode ser classificado em⁵³:

- alto: $>0,6$ fissuras / mm^2 ;
- moderado: 0,4 a 0,6 fissuras / mm^2 ;
- baixo: $<0,4$ fissuras / mm^2 .

No Brasil, os principais ensaios realizados para a caracterização tecnológica de rochas ornamentais objetivam determinar algumas propriedades que os materiais devem possuir para sua aplicação, principalmente concernentes às seguintes propriedades⁵³:

- petrografia;
- índices físicos – NBR 12766/1992 (massa específica aparente, porosidade e absorção de água);
- resistência ao desgaste Amsler – NBR 12042/1992;
- resistência a compressão uniaxial – NBR 12767/1992;
- módulo de deformabilidade estática;
- resistência à flexão (3 pontos – NBR 12763/1992 e 4 pontos ASTM-C880/1989);
- coeficiente de dilatação térmica linear;
- resistência ao impacto – NBR 12764/1992;
- alterabilidade.

2.6 Princípio teórico das técnicas científicas utilizadas na caracterização dos porcelanatos

2.6.1 Difração de raios-X

Existem dois fenômenos de naturezas bem distintas que são responsáveis pela emissão de onda eletromagnética⁵⁴:

- um efeito chamado de “espalhamento” do elétron, que se resume no encurvamento da trajetória de um elétron incidente sobre um núcleo atômico provocando a emissão de onda eletromagnética;
- o outro efeito, que é o salto para outros níveis de um dado elétron, pode provocar ou a absorção ou a emissão de onda eletromagnética.

Na técnica de difração de raios-X, aproveita-se estes fenômenos quando a emissão de onda eletromagnética de comprimento de onda for da ordem de $2,0 \text{ \AA}$, ou seja, cuja faixa de espectro das ondas eletromagnéticas é denominada de raios-X (de $0,01$ à 100 \AA).

A figura 2.42 apresenta esquematicamente um tubo de emissão de raios-X. Os elétrons emitidos termoionicamente de um filamento são acelerados por uma forte diferença de potencial elétrico em direção a um alvo metálico. Estes elétrons ao atingirem o alvo vão interagir com os átomos deste, de uma das maneiras descritas anteriormente. Assim, pela janela do tubo é possível observar a emissão de raios-X provocada simultaneamente pelos dois fenômenos. Quando o fenômeno se refere ao espalhamento de elétrons tem-se o “Espectro Contínuo”, quando se refere ao salto eletrônico tem-se o “Espectro Característico”.

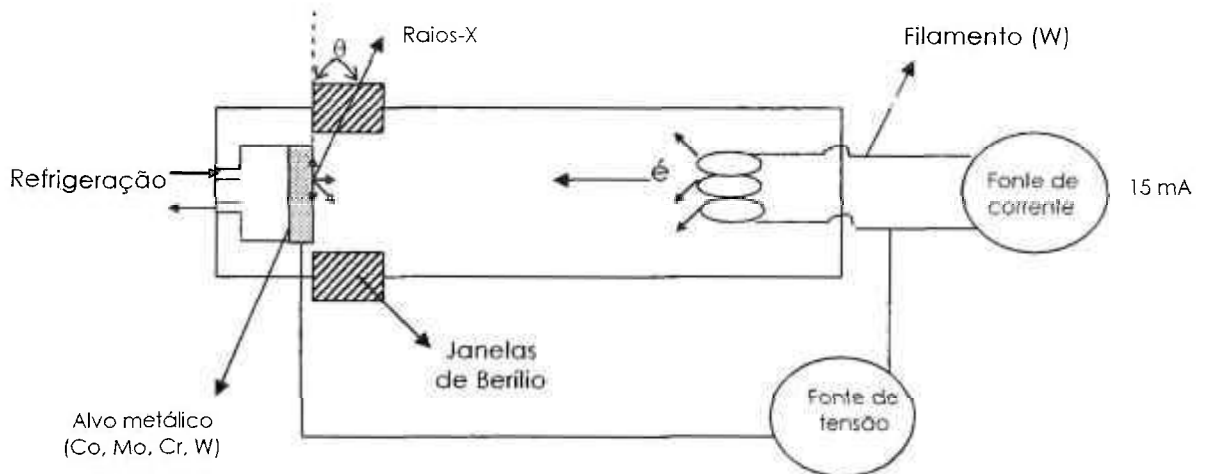


Figura 2.42: Tubo de emissão de raios-X⁵⁴.

Os elétrons acelerados que vêm de encontro ao alvo metálico, podem se chocar com o átomo constituinte do alvo, arrancando um elétron de qualquer uma das camadas K, L, M, N. Com isto tal camada torna-se incompleta, podendo assim receber um elétron de uma camada superior a esta. Porém um elétron de uma camada qualquer que salte para esta camada incompleta o fará às custas da emissão de um fóton de raios-X. Esta radiação emitida recebe o nome de fluorescência. Sendo assim, como a radiação fluorescente é consequência do salto de elétrons dos átomos constituintes do alvo, esta radiação terá comprimentos de onda intimamente dependentes do número atômico destes constituintes⁵⁴.

Lei de Bragg⁵⁴

Os materiais são constituídos por átomos, que por sua vez compõem-se de núcleo carregado positivamente e elétrons negativamente.

Uma onda eletromagnética compõe-se de campo elétrico e campo magnético. Portanto, qualquer carga pode perceber uma onda eletromagnética através de interação com esse campo elétrico.

No caso, como o raio-X tem comprimento de onda relativamente pequeno, ou seja, alta frequência, somente os elétrons percebem tal excitação. O núcleo é pesado demais para responder a tão alta frequência.

Assim, cada elétron do material receberá sobre si o feixe incidente de raios-X, vibrará correspondentemente e re-emitirá raio-X na mesma frequência recebida, só que agora cada átomo será uma fonte de emissão esférica.

Quando se incide um feixe de raios-X sobre um material cristalino, ou seja, que apresenta uma distribuição ordenada e periódica de átomos no espaço e que tenha uma distância interatômica da ordem do comprimento de onda desse raio-X, ocorrerá o fenômeno de difração de raios-X.

Supondo-se uma família de planos cujos índices de Miller seja h,k,l de um material cristalino. Nestes planos existem átomos, e a distância interplanar desta família de planos seja representada por d . Se para um feixe de raios-X de comprimento de onda λ incidente, fazendo com esta família de planos um ângulo θ , for verificada a Lei de Bragg, ou seja⁵⁴:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

onde $n = 1,2,3,\dots$, então pode-se observar um feixe de raios-X difratado, fazendo também um ângulo θ com tal família de planos.

A Lei de Bragg é uma condição geométrica que o arranjo experimental deve satisfazer em primeiro lugar para que se tenha a difração do raio-X incidente. Esta lei leva em consideração a interferência entre ondas emitidas por cada plano da família descrita pela expressão $n\lambda$, ou seja, um número inteiro de comprimentos de onda. Este n recebe o nome de ordem de reflexão, sendo que para cada λ , d e θ fixos, a máximo valor de n é tal que⁵⁴:

$$n \frac{\lambda}{2d} \leq 1 \quad (2)$$

pois $(-1) \leq \text{sen } \theta \leq (1)$.

Neste trabalho a técnica de difração de raios-X foi utilizada para determinação das fases cristalinas presentes nos porcelanatos em estudo.

2.6.2 Análise química por fluorescência⁵⁴

O fenômeno de fluorescência já foi descrito no item 2.6.1. A fluorescência tem características próprias de cada elemento e, portanto, é possível identificar elementos químicos através de seu espectro de emissão fluorescente.

A análise química por fluorescência pode ser qualitativa e/ou quantitativa.

A análise qualitativa resume-se na obtenção do espectrograma da amostra, identificação da posição angular de cada linha, e comparação com tabelas padronizadas, identificando, assim, os elementos químicos que compõem a amostra.

A análise química quantitativa envolve a seqüência análoga à análise qualitativa. Depois de identificados os elementos existentes na amostra, pode-se medir as quantidades relativas de cada elemento (em geral em porcentagem) através de comparação com amostras padrões de composição química conhecida. Para isto, leva-se em conta a intensidade das linhas, a qual está intimamente ligada com a quantidade daquele elemento químico presente na amostra.

Neste trabalho, a análise química quantitativa por fluorescência de raios-X foi utilizada para determinar a composição química dos porcelanatos em estudo.

2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura^{55,56}

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade de campo, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional. Informações topológicas podem ser obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV, e informações sobre número atômico ou orientação podem ser obtidas utilizando-se elétrons de alta energia. Além disso, se o equipamento possuir

equipamento acoplado para micro-análise, é possível obter informações químicas em áreas da ordem de microns.

O MEV consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico e de sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado em um ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, os quais são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar.

A interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons e raios-X com uma faixa de distribuição de energia e, em alguns casos, com emissão de radiação catodoluminescente que possui menor energia que raios-X.

Os elétrons gerados pela interação do feixe primário com a amostra podem ser divididos em três tipos: retroespalhados, secundários e Auger.

Os elétrons secundários são os mais importantes para a formação da imagem no MEV. São elétrons de baixa energia e são formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido à interação com elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo, de alta energia, passando próximo à superfície. Elétrons deste tipo são utilizados para obtenção de imagens de alta resolução no MEV.

Os elétrons retroespalhados podem ser emitidos devido a espalhamento elástico, a espalhamento de plasmons (oscilações coletivas e quantizadas dos elétrons de banda de condução) ou transições interbandas, e a espalhamento inelástico. Estes três tipos são referidos como tipos 1, 2 e 3, respectivamente.

A imagem observada em um MEV resulta da variação de contraste que ocorre quando o feixe se move ponto a ponto sobre a superfície da amostra. Os tipos de contraste observados devido à emissão de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados podem

ser divididos nos seguintes tipos: topográfico, de número atômico, de orientação, de domínio magnético, de voltagem e de corrente induzida.

Contraste topográfico pode ser obtido de superfícies contendo relevo, utilizando-se tanto elétrons retroespalhados como elétrons secundários, uma vez que a geração desses tipos de elétrons é fortemente dependente do ângulo de coleta dos elétrons emitidos. Variações localizadas do ângulo de inclinação da superfície causam variações na intensidade dos elétrons coletados. Além disso, a geometria da superfície pode impedir alguns elétrons de atingir o coletor, sendo esse efeito mais acentuado para elétrons retroespalhados cujas trajetórias são pouco afetadas por um potencial de 200V no detector.

Contraste de número atômico ocorre porque a quantidade de emissão correspondente a elétrons de alta energia aumenta linear e rapidamente com o número atômico até $Z=45$ e depois mais lentamente para os elementos mais pesados. Deste modo, é possível utilizar imagens de elétrons retroespalhados para detectar diferenças de composição caso essas diferenças resultem em diferentes números atômicos. O contraste de número atômico permite, sob condições ideais, distinguir elementos de números atômicos adjacentes até $Z=20$.

Quando se faz a análise microestrutural de um material cerâmico através da microscopia eletrônica de varredura, geralmente são observadas algumas características básicas que serão descritas a seguir.

(a) tamanho de grão/distribuição dos tamanhos/morfologia/porosidade

O grão pode ser definido como sendo um cristal individual interno ao material. Geralmente um grão apresenta contorno irregular que é consequência de sua justaposição a outros grãos. Como os materiais cerâmicos podem apresentar microestruturas variando desde submicrométricas até grosseiramente macroscópicas, pode haver variações nos tamanhos dos grãos no interior de qualquer material. Também, o tamanho do grão pode variar em decorrência de tratamentos térmicos. Sendo assim, o tamanho dos grãos, a distribuição dos tamanhos, a morfologia, a orientação e a porosidade interna são facilmente obtidos através da microscopia eletrônica de varredura⁵⁶.

(b) Mecanismo de crescimento de grão/diagnóstico de defeitos/distribuição de fases

Através do MEV também se pode obter qual o mecanismo de crescimento de grão dentro de um material cerâmico. Pode-se identificar o tipo de processamento adotado para a fabricação do material, bem como diagnosticar os defeitos críticos presentes, tais como poros, trincas, grãos de tamanhos anormais, impurezas, etc, que interferem nas propriedades mecânicas dos produtos cerâmicos.

A forma do grão pode também ser usada para identificar a seqüência de cristalização do material. Também é possível analisar a distribuição das fases presentes, e até mesmo determinar a quantidade de uma certa fase numa microestrutura, além da verificação da presença de fase vítrea.

Estudos de mecanismos de corrosão e de mecanismos de tenacificação também podem ser realizados através da microscopia eletrônica de varredura.

2.6.3.1 Técnicas de Microanálise⁵⁶

A microanálise eletrônica é baseada na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e dos seus comprimentos de onda e permitem identificar o elemento que está emitindo a radiação. O espectro de raios-X também contém um contínuo de fótons, que forma um ruído de fundo nos picos característicos, limitando a sensibilidade do método, que está na faixa de ppm para a maioria dos elementos. Resoluções na faixa de alguns microns são obtidas limitando-se a energia do feixe primário de elétrons a no máximo 200kV. Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio; porém, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Portanto, elementos importantes tais como C, O e N são frequentemente determinados por estequiometria.

A grande vantagem da utilização de microsonda eletrônica em comparação à análise química convencional é a possibilidade de análise localizada de pequenas regiões, sem necessidade de separação física das fases de interesse.

(a) *Espectrometria por dispersão de energia (EDS) e por dispersão de comprimento de onda (WDS)*

São dois os tipos de espectrometria por raios-X geralmente utilizadas para a micronálise: por dispersão de energia e por dispersão por comprimento de onda, já tradicionalmente referidas como EDS e WDS, respectivamente.

O espectrômetro EDS trabalha com o princípio de que a energia de um fóton E está relacionada com a frequência da onda eletromagnética ν , pela relação $E=h\nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley⁵⁶ pode ser formulada em termos de:

$$\sqrt{\frac{E}{h}} = Z - C \quad (3)$$

e portanto a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado, onde C é uma constante.

Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector do EDS quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo.

Em espectrômetros por WDS a separação de raios-X de vários níveis de energia é obtida utilizando-se a natureza de onda dos fótons, através do fenômeno de difração. A lei de Bragg fornece a relação entre o comprimento de onda de raios-X, λ , e o ângulo crítico, θ , na qual ocorre interferência construtiva, ou seja:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4)$$

onde n é um número inteiro e d é o espaçamento interplanar da família de planos difratados.

As técnicas de microanálise EDS e WDS podem ser consideradas basicamente complementares. O EDS possibilita a observação do espectro inteiro de raios-X de modo simultâneo, o que permite a análise qualitativa rápida dos constituintes principais, enquanto

que o WDS deve ser mecanicamente varrido na faixa de comprimento de onda, sendo necessária a troca de vários cristais para cobrir a mesma faixa de energia como o EDS, o que é uma operação bastante demorada. Para a análise de elementos leves, tanto o WDS como o EDS tem condições de detectar raios-X de elementos de número atômico até 5 (Boro). Entretanto, a resolução superior do WDS torna-o mais adequado para trabalhos nesta região da tabela periódica porque os elementos mais pesados ($Z > 20$) produzem raios-X das famílias L ou M que freqüentemente interferem com as linhas K dos elementos leves. Após a realização da análise qualitativa de uma amostra com o EDS, geralmente é necessário utilizar o WDS para determinar se alguns dos picos de constituintes menores ou em traços, de interesse, estão escondidos nas vizinhanças dos picos dos constituintes principais.

2.6.4 Propriedades Mecânicas dos Materiais⁵⁷

Embora o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos seja, em diversos aspectos, superior ao de outros materiais, algumas características são negativas. Uma dessas características é sua fratura frágil. Estes materiais normalmente apresentam deformação plástica ^{BAIXA} apreciável e sua resistência ao impacto é reduzida, isto é, eles apresentam baixa tenacidade. Além disso, é comum encontrar grandes variações de resistência à fratura entre corpos de prova ou peças do mesmo lote. Os materiais cerâmicos sofrem o fenômeno conhecido como fadiga estática, que leva à diminuição de sua resistência à fratura com o tempo sob aplicação de carga, porém os materiais cerâmicos geralmente apresentam alta resistência à abrasão, a inércia química e resistência a altas temperaturas. A tabela 2.16 - apresenta alguns parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos.

Tabela 2.16: Alguns parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos⁵⁷.

Parâmetros do material	Meio ambiente
Composição	Temperatura
Estrutura cristalina	Atmosfera
Microestrutura	Taxa de deformação
Defeitos/Falhas	Fadiga estática ou cíclica
Condições superficiais	Estado de tensão, isto é uniaxial ou multiaxial
Tensões internas	
Tamanho e geometria da amostra	

A maioria dos materiais cerâmicos sofre ruptura de maneira frágil, com pouca ou sem deformação plástica. Materiais não cristalinos, tais como a fase vítrea, componente da maioria das cerâmicas, são frágeis abaixo da temperatura de amolecimento e a aparência da superfície de fratura é chamada de concoidal. À temperatura ambiente, a fratura frágil tende a ocorrer por clivagem sobre planos cristalográficos particulares, isto é, fratura intergranular. Em altas temperaturas, as cerâmicas tendem a se fraturar de forma intergranular simultaneamente.

A figura 2.43 ilustra os comportamentos dúctil e frágil. A área sob a curva de tensão versus deformação fornece uma medida da tenacidade do material. Até um determinado limite de proporcionalidade, a deformação, ε , é diretamente proporcional à tensão aplicada σ (Lei de Hooke).

$$\sigma = E \varepsilon \quad (5)$$

onde E é o módulo de elasticidade longitudinal ou módulo de Young.

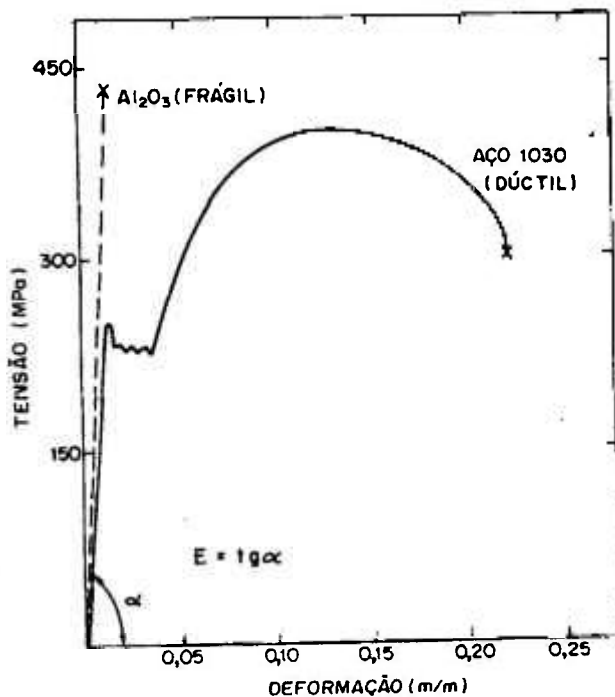


Figura 2.43 – Curvas de tensão versus deformação para um material frágil e um dúctil⁵⁷.

A tabela 2.17 caracteriza valores típicos para o módulo de elasticidade E e o módulo de ruptura σ_f de materiais cerâmicos.

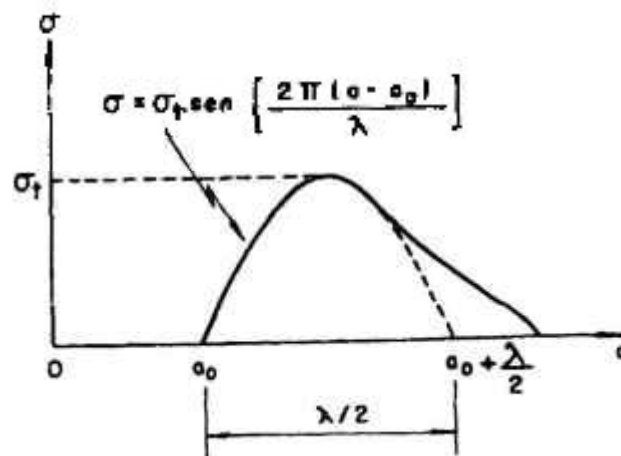
Tabela 2.17: Módulos de ruptura e de elasticidade de alguns materiais cerâmicos⁵⁷

Material	Porosidade (%)	σ_f (MPa)	E(Gpa)
SiC	5	500	470
Al ₂ O ₃	5	350	370
ZrO ₂ -cub	5	80	150
BN - HP	5	400	80
Pyrex	0	60	60
Esteatita	0	130	60
Tijolo magnesita	-	30	20
Tijolo Fire-clay	-	5	10

A resistência teórica, σ_t , de um corpo, é a tensão necessária para separá-lo em duas partes.

Considerando um corpo de área transversal unitária, a força de coesão entre dois planos varia com a distância interatômica, conforme mostra a figura 2.44; parte desta curva pode ser aproximada pela relação:

$$\sigma = \sigma_t \sin \left[\frac{2\pi(a - a_0)}{\lambda} \right] \quad (6)$$

Figura 2.44: Relação entre força e separação⁵⁷.

Desprezando as energias térmica e acústica dissipadas, o trabalho por unidade de área para separar os dois planos atômicos é:

$$\int_{a_0}^{a_c + \lambda/2} \sigma_t \sin \left[\frac{2\pi(a - a_0)}{\lambda} \right] da = \frac{\lambda \sigma_t}{\pi} \quad (7)$$

Este trabalho é igual à energia superficial 2γ das duas novas superfícies, portanto:

$$\sigma_t = 2\pi\gamma/\lambda \quad (8)$$

Na parte inicial da curva a Lei de Hooke pode ser expressa por:

$$\sigma = E \frac{a - a_0}{a_0} \quad (9)$$

E, portanto:

$$\frac{d\sigma}{da} = \frac{E}{a_0} \quad (10)$$

Por outro lado, para pequenos valores de $a - a_0$ obtém-se da equação:

$$\frac{d\sigma}{da} = \frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} \cos \left[\frac{2\pi(a - a_0)}{\lambda} \right] \approx \frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} \quad (11)$$

Igualando este resultado com o obtido na equação (10):

$$\frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} = \frac{E}{a_0} \quad (12)$$

e substituindo na equação (8), obtém-se:

$$\sigma_t = \frac{(E\gamma)^{1/2}}{a_0} \quad (13)$$

Para valores típicos de E , γ e a_0 a resistência teórica é $5 < \sigma_t < 10$ GPa.

Alternativamente, assumindo que λ é da ordem de grandeza de a_0 na equação (12):

$$\frac{E}{10} < \sigma_t < \frac{E}{5}$$

resistências dessa ordem foram obtidas em fibras virgens de sílica vítrea e monocristais de safira com superfícies polidas a fogo. Para a maioria dos produtos comerciais, são típicas resistências mecânicas na faixa de $E/100$ a $E/1000$.

2.6.4.1 Teorias de Inglis, Griffith e Irwin

Para explicar essa marcante discrepância entre a resistência teórica e a resistência mecânica real dos materiais frágeis, sugeriu-se que falhas internas ou superficiais atuam como amplificadores de tensão e que a separação das superfícies ocorrem seqüencialmente ao invés de simultaneamente.

A magnitude das tensões concentradas em microtrincas (ou defeitos) pôde ser estimada através do trabalho de Inglis⁵⁷. Um furo de forma elíptica numa placa fina submetida à tração uniaxial é mostrado na figura 2.45. A tensão máxima σ_{\max} é a tensão de tração no ponto A, com direção paralela à tensão aplicada σ , e é dada por:

$$\sigma_{\max} = \sigma \left[1 + 2 \left(\frac{C}{Q} \right)^{1/2} \right] = \sigma \left[1 + 2 \frac{c}{b} \right] \quad (14)$$

onde c e b são os semi-eixos da elipse (figura 2.3) e $Q = \frac{b^2}{C}$ é o raio de curvatura na extremidade A. Quando a elipse é muito estreita, pode ser considerado como boa aproximação de uma trinca e, nesse caso, se $Q \ll c$ a equação (14) fica:

$$\sigma_{\max} \approx 2\sigma \left(\frac{C}{Q} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Para uma trinca de dimensões finitas, tais como, por exemplo $C = 10b$, a tensão máxima pode ser avaliada como: $\sigma_{\max} = 21\sigma$.

Griffith⁵⁷ sugeriu que uma trinca se propaga quando o decréscimo na energia elástica excede o aumento de energia superficial associado à formação de novas superfícies. Para falhas elípticas de eixo maior $2c$ numa placa fina (figura 2.45), esta condição pode ser expressa por:

$$\frac{d}{dc} \left(\frac{n C^2 \sigma^2}{E} \right) - \frac{d}{dc} (4\gamma c) \quad (16)$$

ou

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (17)$$

A equação (17) apresenta o critério de Griffith para a determinação da tensão necessária para propagar uma trinca. Outro critério pode ser postulado considerando que a ruptura ocorre quando σ_{\max} da equação (15) for igual à tensão teórica da equação (13), portanto:

$$\left(\frac{E\gamma}{a_c} \right)^{1/2} = 2\sigma \left(\frac{C}{Q} \right)^{1/2} \quad (18)$$

ou

$$\sigma_f = \left(\frac{E\gamma Q}{4a_c C} \right)^{1/2} \quad (19)$$

chamado critério de Irwin.

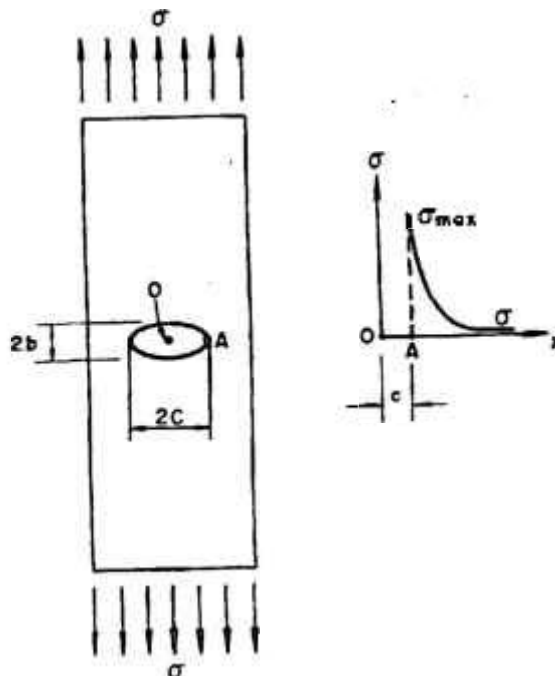


Figura 2.45: Tensões numa trinca elíptica⁵⁷.

A Figura 2.46 delimita as regiões de validade das equações de Griffith (17) e de Irwin (19). O critério de Griffith só pode ser aplicado à falhas muito estreitas, de curvatura máxima na extremidade da falha igual a 2,6 vezes à distância interatômica a_0 .

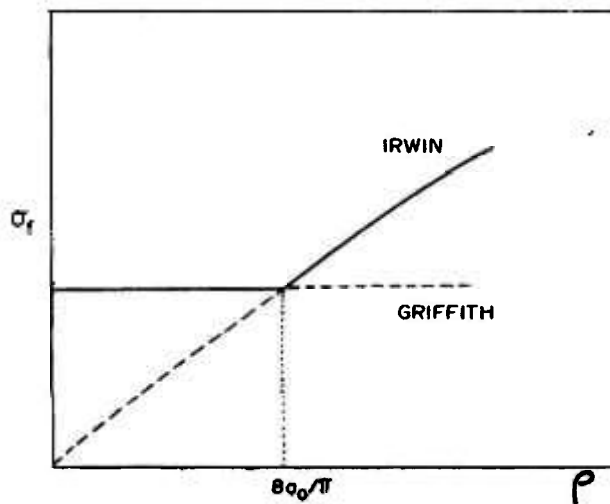


Figura 2.46: Representação esquemática dos critérios de Irwin e Griffith. Tensão de ruptura em função do raio de curvatura na extremidade da falha crítica⁵⁷.

2.6.4.2 Estatística de Weibull

Conforme mencionado anteriormente, os materiais cerâmicos são frágeis e podem exibir grandes variações de resistência à ruptura, especialmente se as dimensões das amostras forem pequenas.

Quando esses materiais são empregados em situações de solitação mecânica, o projetista deve assegurar que a probabilidade de ruptura seja aceitavelmente baixa. Tipicamente, baseado em dados de laboratório obtidos com um número limitado de corpos de prova, carregados sob flexão, o projetista deve calcular a probabilidade de fratura para componentes estruturais de diferentes tamanhos e geometrias submetidos a situações de carregamento complexas. A ferramenta para efetivar essa meta é a estatística de fratura.

A primeira contribuição importante ao assunto foi feita por Weibull⁵⁷ que explorou a analogia entre uma estrutura frágil tracionada e uma corrente que se rompe quando a resistência do seu elo mais fraco é excedida. A fratura de uma fibra ou o crescimento de uma trinca isolada num corpo elástico, quando carregada em direção normal ao seu plano,

são similares à ruptura de uma corrente. Em outras situações, por exemplo, em compressão pura, uma trinca pode crescer em uma direção que resulta em um breque ("crack arrest"). Neste caso, a ruptura é devido ao dano progressivo e a teoria do elo mais fraco não se aplica.

Idealmente, a estatística de fratura deveria ser baseada em três elementos: estatística de valores extremos, mecânica de fratura e microestrutura. A teoria de Weibull é baseada somente no primeiro elemento.

Assumindo que um corpo tracionado pode se romper devido a um entre vários mecanismos independentes, cada um envolvendo uma probabilidade que o mecanismo i -ésimo não provoque fratura é $(P_s)_i = (\Delta P_f)_i$. A probabilidade total de sobrevivência é:

$$PS = \prod_i (P_s)_i = \prod_i (1 - (\Delta P_f)_i) \quad (20)$$

$$P_s \cong \prod_i \exp(-(\Delta P_f)_i) = \exp\left(-\sum_i (\Delta P_f)_i\right) \quad (21)$$

A soma que aparece na igualdade final é o risco de ruptura. A probabilidade de fratura do i -ésimo elemento de volume ΔV_i sob tração simples é:

$$(\Delta P_f)_i = n(\sigma) \Delta V_i \quad (22)$$

onde $n(\sigma)$ é o número de falhas por unidade de volume com uma resistência menor que σ . Se $n(\sigma)$ for menor que um, $n(\sigma)$ pode ser entendido como a probabilidade que tal falha ocorra num volume unitário. Então, a probabilidade de fratura é:

$$P = 1 - P_s = 1 - \exp\left(-\int_V n(a) dV\right) \quad (23)$$

Weibull⁵⁷ propôs a seguinte expressão para $n(\sigma)$:

$$n(\sigma) = \begin{cases} \left(\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_0 - \sigma_m}\right)^m & \text{se } \sigma > \sigma_m \\ 0 & \text{se } \sigma < \sigma_m \end{cases} \quad (24)$$

$$n(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{se } \sigma < \sigma_m \end{cases} \quad (25)$$

onde σ_m é a tensão abaixo da qual não se constata ruptura, m é uma medida da forma da curva (parâmetro de Weibull) e σ_0 uma constante de adaptação escalar.

Keis⁵⁷ propôs outra expressão para eliminar o paradoxo de Weibull, que admite a existência de peças que somente se rompem a uma tensão infinita:

$$P_f = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_m}{\sigma_s - \sigma} \right)^m \right] \quad (26)$$

Se considerarmos $\sigma_m = 0$ e $\sigma_s = \infty$, as equações são reduzidas a:

$$P_f = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (27)$$

Esta equação é mais difundida à simplicidade em se traçar $\ln \ln (1 - P_f)^{-1}$ versus $\ln \sigma$, podendo-se estimar por mínimos quadrados os parâmetros m e σ_0 , pois:

$$\ln \ln (1 - P_f)^{-1} = \ln V - m \ln \sigma_0 + m \ln \sigma \quad (28)$$

A figura 2.47 apresenta um comportamento esperado de ensaio de corpos de prova a tração. Na primeira região, tem-se um comportamento assintótico em relação a σ_m . Na segunda, há um comportamento linear (daí a aplicação da equação (28), onde m representa a declividade da reta) e na terceira região surge novamente um comportamento assintótico, agora em relação a σ_s .

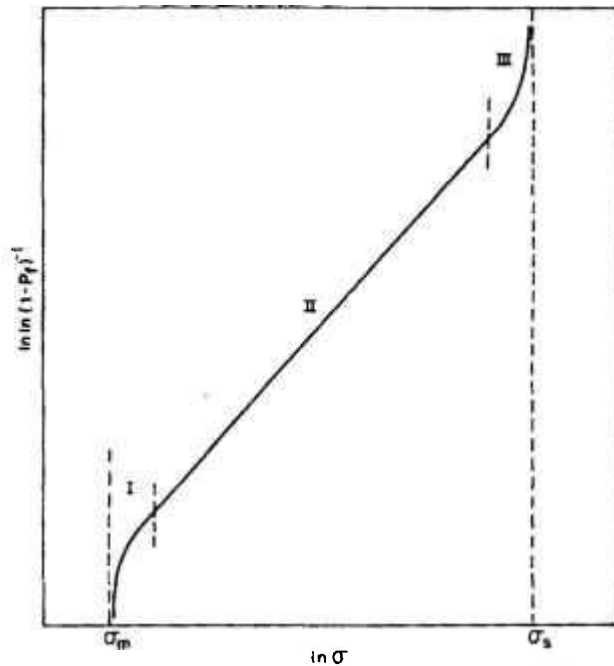


Figura 2.47: Diagrama de Weibull⁵⁷.

A conclusão é que a forma da curva da figura 2.47 depende da qualidade do material ensaiado. Se o mesmo for de alta qualidade em relação a defeitos internos ou superficiais, as tensões de ruptura se localizarão na parte direita, havendo possibilidades de estimar σ_s . Por outro lado, materiais cerâmicos ou vidros processados e manuseados sem cuidados especiais, provavelmente apresentarão tensões de ruptura do lado esquerdo do diagrama, favorecendo a estimativa de σ_m .

A função $P_f(\sigma)$ é convencionalmente determinada conduzindo-se N testes e numerando os valores observados de tensões de ruptura ($\sigma_1, \dots, \sigma_N$) em ordem crescente. É então usualmente assumido que

$$P_f(\sigma_i) = \frac{i}{N+1} \quad (29)$$

um tratamento estatístico mais sofisticado indica que, para o tamanho amostral comumente utilizado ($N = 30$), é melhor a seguinte função da distribuição de posições:

$$P_f(\sigma_i) = \frac{i-0,5}{N} \quad (30)$$

Além do método de mínimos quadrados, outros métodos estatísticos têm sido aplicados na determinação dos parâmetros m e σ_0 . Os mais conhecidos são: o método de máxima verossimilhança, o método de momentos e quadrados mínimos não lineares.

O efeito do tamanho da amostra na resistência é devido à variação do tamanho do defeito crítico quando as dimensões da amostra são aumentadas, isto é, quando o número de defeitos testados em um ensaio individual de resistência é aumentado.

Conforme demonstrado na equação (27), a dimensão da amostra entra na equação de Weibull. Para uma probabilidade de fratura constante, por exemplo, 0.5, a relação entre tamanho e tensão média de ruptura na tração simples é:

$$\sigma_1 / \sigma_2 = \left(L_2 / L_1 \right)^{1/m} \quad (31)$$

onde L_1 e L_2 representam comprimento ou área ou volume.

Os valores observados de parâmetros de Weibull, m , para uma vasta gama de materiais cerâmicos, incluindo vidros, dependem fortemente do processamento, inclusões e do grau de acabamento superficial.

Tipicamente, $3 < m < 15$, significa que um material com $m=15$ apresenta espalhamento de valores de resistência muito menor que um material com $m=3$.

Valores surpreendentemente altos, $26 < m < 34$, já foram obtidos para amostras de alumina sinterizada. Antes dos ensaios mecânicos as amostras tiveram suas faces desbastadas com um disco diamantado #320 numa direção paralela à direção de tração, e as arestas arredondadas com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$. Amostras de outra alumina e nitreto de silício, prensadas a quentes e submetidas ao mesmo desbaste mecânico apresentaram valores de m entre 6 e 17. Detalhes sobre o processamento da alumina de alto m não foram fornecidos.

Dortmans e Reymer⁵⁸ estudaram o comportamento mecânico de revestimentos cerâmicos e obtiveram valores de módulo de Weibull de 20 a 25 para revestimentos de piso e 15 a 20 para revestimentos de parede.

3. OBJETIVOS DA TESE DE DOUTORADO

Os objetivos da tese foram:

- ✓ Estudar a correlação entre as propriedades químicas, físicas, mecânicas e microestruturais de produtos (grês porcelanato) nacionais e importados, onde foram utilizados, como referência, os porcelanatos espanhóis e italianos, líderes de qualidade, visando conhecer as diferenças técnicas existentes entre tais materiais, e assim obter informações necessárias para desenvolver novos produtos que sejam competitivos no mercado;
- ✓ Avaliar as propriedades químicas, físicas e mecânicas de vários tipos de granitos, que são revestimentos que concorrem diretamente com o grês porcelanato, visando identificar as diferenças técnicas entre o material cerâmico e as pedras naturais, e avaliar as vantagens e desvantagens técnicas de cada um, além de diagnosticar quais características técnicas podem ser melhoradas nos porcelanatos, visando aumentar a sua competitividade frente às pedras naturais;
- ✓ Avaliar a evolução da microestrutura em função da temperatura, visando identificar a origem dos poros fechados, bem como identificar as melhores condições de queima.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Seleção das amostras a serem avaliadas

As amostras de porcelanatos selecionadas para a realização deste estudo, conjuntamente com suas codificações e características técnicas estão apresentadas na tabela 4.1. A compra foi efetuada na rede de Lojas Madeirense na Grande São Paulo.

A escolha dos tipos de granitos a serem estudados foi feita utilizando-se um critério que possibilitasse uma amostragem representativa dos granitos como: composição química, cor, tamanho de cristais, grau de microfissuramento, facilidade de se encontrar no mercado e custo acessível. Foi consultado um Professor da UNESP de Rio Claro e Escola SENAI Mario Amato (Dr. Eleno de Paula Rodrigues), especialista em mármore e granitos, o qual indicou os granitos apresentados na tabela 4.2. A compra foi efetuada na Marmoraria YKK do Brasil na Grande São Paulo.

Tabela 4.1: Porcelanatos selecionados para a realização deste estudo, conjuntamente com suas codificações, tipologias e dimensões.

Origem	Tipo	Codificação	Tipologia	Dimensão Nominal (cm)	Espessura (mm)
Nacional	Porcelanato Polido Bianco	NPBRAN	Tinta única	30 x 30	> 7,5
	Porcelanato Polido Grafite	NPGRAF	"Sal e pimenta"	30 x 30	> 7,5
	Porcelanato Natural Grafite	NNGRAF	"Sal e pimenta"	30 x 30	> 7,5
	Porcelanato Polido Pérola	NPPER	Tinta única	30 X 30	> 7,5
	Porcelanato Polido Bianco	NPBIAN	"Sal e pimenta"	30 X 30	> 7,5
	Porcelanato Natural Bianco	NNBIAN	"Sal e pimenta"	30 X 30	> 7,5
	Porcelanato Esmaltado Tempio	NETEMP	Esmaltado	30 X 30	> 7,5
	Porcelanato Esmaltado Iluminato	NEILLU	Esmaltado	30 X 30	> 7,5
Italiano	Porcelanato Polido Pario	IPPAR	Tinta única	30 x 30	>7,5
	Porcelanato Polido Bardiglio	IPBAR	"Sal e pimenta"	30 x 30	>7,5
	Porcelanato Natural Bardiglio	INBAR	"Sal e pimenta"	30 x 30	>7,5
Espanhol	Porcelanato Polido Branco	EPBRAN	Tinta única	40 x 40*	>7,5
	Porcelanato Polido Tenerife	EPTEN	"Sal e pimenta"	40 x 40*	>7,5
	Porcelanato Natural Tenerife Trat	ENTRAT	"Sal e pimenta"	40 x 40*	>7,5

* Não foram encontrados no comércio produtos espanhóis de dimensão nominal 30 x 30 cm, por isso optou-se em utilizar placas cerâmicas com dimensões de 40x 40 cm.

Tabela 4.2: Granitos selecionados para a realização deste estudo, conjuntamente com suas codificações e dimensões.

Tipo	Codificação	Dimensão (cm)	Espessura (cm)
Granito Branco Cotton Polido	GBRAN	30 x 30	1,0
Granito Cinza Andorinha Polido	GCINZ	30 x 30	1,0
Granito Capão Bonito Polido	GCAP	30 x 30	1,0
Granito Café Labrador Polido	GCAFÉ	30 x 30	1,0
Granito Preto São Gabriel	GPRET	30 x 30	1,0

Como um dos objetivos deste trabalho envolveu a comparação técnica entre os porcelanatos nacionais e importados, e entre os porcelanatos e granitos, é muito importante levar em consideração as informações contidas nas embalagens dos produtos, já que estas podem se constituir em um diferencial na hora da compra e do assentamento dos diversos produtos.

Os granitos são embalados em caixas de isopor sem nenhuma identificação seja com relação à dimensão, seja com relação às suas principais características técnicas ou a forma de assentamento. Os dados referentes às dimensões foram obtidos através da nota-fiscal do produto.

As caixas dos porcelanatos nacionais continham diversas informações essenciais para a orientação na especificação do produto, e garantia do bom desempenho dos produtos durante a aplicação e o uso dos mesmos, além de possuir o selo de qualidade do INMETRO/CCB. Os produtos italianos utilizados nos estudos são importados e foram embalados no Brasil por um fabricante renomado de placas cerâmicas, o qual disponibilizou informações importantes, mas não tão completas quanto às informações contidas nas embalagens dos produtos nacionais. As embalagens dos produtos espanhóis continham poucas informações, o que poderá comprometer tanto a especificação adequada do produto quanto à aplicação do mesmo. A seguir são descritas as informações contidas nas embalagens de todos os produtos adquiridos.

- **Informações contidas nas embalagens dos produtos nacionais**

Fabricante 1:

NPGRAF

Referência: GRAF PO 30

Classe: A

Tonalidade: 0239

Código do tamanho: 7

Tamanho Nominal: 29,5 x 29,5 cm

Tamanho de fabricação: 294,0 x 294,0 mm

Espessura: 8,0 mm

Área de cobertura: 1,3 m²

Grupo de Absorção: Bla

Coefficiente de atrito: classe I

UGL (Não esmaltado / unglazed)

NNGRAF

Referência: GRAFITE NA 30

Classe: A

Tonalidade: 1027

Código do tamanho: 7

Tamanho Nominal: 29,5 x 29,5 cm

Tamanho de fabricação: 294,0 x 294,0 mm

Espessura: 8,6 mm

Área de cobertura: 1,3 m²

Grupo de Absorção: Bla

Coefficiente de atrito: Classe II

UGL (Não esmaltado / unglazed)

Controle: 28M9A227M3B

NPBRAN

Referência: BIANCO PO 30

Classe: A

Tonalidade: 600

Código do tamanho: 7

Tamanho Nominal: 29,5 x 29,5 cm

Tamanho de fabricação: 294,0 x 294,0 mm

Espessura: 8,0 mm

Área de cobertura: 1,3 m²

Grupo de Absorção: Bla

Coefficiente de atrito: Classe I

UGL (Não esmaltado / unglazed)

Controle: 28I9B326I3A

Todas as embalagens continham orientações com relação à qualidade, forma de assentamento e manutenção dos produtos. As orientações contidas nas caixas dos produtos do fabricante 1 estão descritas a seguir.

Observe os critérios utilizados para a classificação da Qualidade:

Classe A: produtos com, no mínimo 95% de peças isentas de defeitos visíveis, quando observadas na distância de 1,0 m (conforme anexo A, NBR 13817)

Classe B: todas as peças apresentam defeitos visíveis de pequena intensidade. Mantendo-se as mesmos critérios utilizados para a classe A, em relação à tonalidade e as características geométricas e dimensionais. É admissível mistura de até 5% de produto de classe inferior.

Classe C: todas as peças apresentam defeitos visíveis de média intensidade. Pode haver diferença de tonalidade, tamanho, descaracterização e apresentar desvios de planaridade acima da tolerância máxima estabelecida por norma para a Classe "A".

Aplicação recomendada:

O revestimento Grês Porcelanato, por não possuir superfície vidrada, requer uma avaliação diferente em relação ao desgaste superficial dos demais revestimentos, motivo pelo qual não segue a classificação "PEI" de grupo de abrasão. A resistência ao desgaste é avaliada através do método de Abrasão profunda, isto é, a quantidade de material removida da superfície por desgaste. Em decorrência a esta característica técnica, o Grês Porcelanato é indicado para ambientes de alto-tráfego como escolas, shopping-centers, supermercados, hospitais e outros.

Orientações para assentamento:

- 1. Certifique-se que a quantidade do material adquirido é suficiente. Recomenda-se 10% a mais para quebras e recortes.**
- 2. Faça o contrapiso de concreto sobre uma camada de 15 a 20 cm de brita (pedrisco) e então impermeabilize o contrapiso. Com isso evita-se problemas decorrentes da umidade tais como eflorescência.**
- 3. Só inicie o assentamento após ter curado o contrapiso. Siga as recomendações para assentamento de pisos da norma NBR 13753.**

4. **O revestimento Grês Porcelanato não precisa ser previamente molhado, pois sua absorção de água é praticamente nula. Pelo mesmo motivo, requer a utilização de argamassa ACII de maior poder adesivo, indicada para pisos internos, externos e paredes internas. Para ambientes tipo sauna, piscinas e similares, usar argamassa AC III.**
5. **Em caso de assentamento em fachadas, consultar a assistência técnica desta empresa para orientações, através do DISQUE EMPRESA (0800).**
6. **A argamassa deve ser aplicada com desempenadeira dentada, seguindo as recomendações do fabricante da argamassa.**
7. **Nos revestimentos Grês Porcelanato recomenda-se juntas mínimas de 2 mm.**
8. **Para obter recortes perfeitos use cortadores manuais.**
9. **Evite caminhar sobre o piso recém colocado. Cuide para que não fique oco por baixo.**
10. **O rejuntamento só deverá ser feito 48 horas após o assentamento do piso. Recomenda-se o uso de rejuntas especiais para o Grês Porcelanato de cor similar ao produto escolhido. Recomendamos o uso de rejunte a base de epóxi ao invés de cimento. O rejunte a base de epóxi apresenta baixíssima absorção de água e está de acordo com os padrões de qualidade e estética do Grês Porcelanato. Para aplicação e limpeza do rejunte siga as recomendações do fabricante de argamassa de rejunte.**
11. **O Grês Porcelanato, como qualquer revestimento, terá seu aspecto estético garantido se houver uma limpeza diária, com água e detergente a base de cloro ou amoníaco e, saponáceo para sujeira de difícil remoção. NUNCA USAR ÁCIDOS PARA LIMPEZA DO GRÊS PORCELANATO.**
12. **O Grês Porcelanato polido já vem impermeabilizado com uma camada protetora que permite uma maior garantia quanto a eventuais ataques de substâncias que ocasionem manchas, na sua fase de assentamento.**
13. **Não aceitaremos reclamações de produto já assentado cujos eventuais defeitos sejam visíveis antes de sua colocação.**

Manutenção Periódica

Para uma manutenção periódica, são recomendados produtos específicos, de acordo com o tipo de mancha que venha a se manifestar na superfície do produto.

Tipo de Mancha	Produto para Limpeza
<i>Graxas e óleos</i>	<i>Água quente e detergente alcalino</i>
<i>Tintas</i>	<i>Removedor de tintas</i>
<i>Ferrugem</i>	<i>Água sanitária e saponáceo</i>
<i>Cerveja ou vinho</i>	<i>Detergente alcalino contendo abrasivo ou água sanitária</i>
<i>Café</i>	<i>Água sanitária ou saponáceo</i>
<i>Tinta de caneta</i>	<i>Solvente orgânico (acetona, benzina)</i>
<i>Borracha de pneus</i>	<i>Solvente orgânico (aguarrás) ou saponáceo</i>

Obs.: Informações adicionais podem ser obtidas em nossos catálogos, no Serviço de Atendimento ao Consumidor pelo fone (0800) ou pela internet.

COEFICIENTE DE ATRITO DINÂMICO

Classe	Coef. úmido	Indicação Recomendada
<i>I</i>	<i>< 0,40</i>	<i>Desaconselhável para áreas externas</i>
<i>II</i>	<i>0,40 à 0,74</i>	<i>Recomendada para áreas externas com superfície plana</i>
<i>III</i>	<i>>= 0,75</i>	<i>Anti-derrapante para áreas externas com superfície em aclave ou declive</i>

Fabricante 2:**NPPER**

Referência: PEROLA POL

Tonalidade: 8499

Qualidade: A

Tamanho: 5

Data: 24/07/2001

Dimensão de fabricação: 296,0 x 296,0 x 8,0cm

Quantidade de peças: 14

Área de cobertura: 1,23m²

Grupo de absorção: Bla UGL

Dimensão nominal: 30 x 30 cm

Peso líquido: 23,4 Kg

Peso bruto: 23,70 Kg

Endereço da empresa

NPBIAN

Referência: BIANCO GALA POL

Tonalidade: 8500

Qualidade: A

Tamanho: 5

Data: 09/07/2001

Dimensão de fabricação: 296,0 x 296,0 x 8,0cm

Quantidade de peças: 14

Área de cobertura: 1,23m²

Grupo de absorção: Bla UGL

Dimensão nominal: 30 x 30 cm

Peso líquido: 23,4 Kg

Peso bruto: 23,70 Kg

Endereço da empresa

NNBIAN

Referência: BIANCO GALA NAT

Tonalidade: 8498

Qualidade: A

Tamanho: 5

Data: 26/07/2001

Dimensão de fabricação: 296,0 x 296,0 x 8,5cm

Quantidade de peças: 14

Área de cobertura: 1,23m²

Grupo de absorção: Bla UGL

Dimensão nominal: 30 x 30 cm

Peso líquido: 24,9 Kg

Peso bruto: 25,20 Kg

As informações/orientações contidas nas embalagens dos porcelanatos não esmaltados do fabricante 2 estão descritas a seguir.

Orientações: *O revestimento Porcelanato, por não possuir superfície esmaltada, os ensaios são diferentes em relação ao desgaste superficial dos demais revestimentos, motivo pelo qual não recebe a classificação "PEI" de Resistência de Abrasão. A resistência ao desgaste é avaliada através do método de Abrasão Profunda, isto é, a quantidade de material removida da superfície por desgaste. Para utilizar corretamente o produto, consulte o manual de especificação e manual de assentamento/ manutenção.*

Orientações para assentamento:

- 1. Confira se todas as informações de identificação nas caixas são iguais e certifique-se que a quantidade do material adquirido é suficiente. Recomenda-se 10% a mais para quebra e cortes.**
- 2. Sempre retire o material de 3 ou 4 caixas, misture as peças e confira se o assentamento vai ficar harmonioso. O Porcelanato traduz os efeitos e textura das pedras naturais, portanto, possui muitos efeitos na tonalidade.**
- 3. Faça o contrapiso de concreto sobre uma camada de 12 a 15 cm de brita (pedrisco) e então impermeabilize o contrapiso. Com isso evitam-se problemas decorrentes da umidade, tais como a eflorescência.**
- 4. Só inicie o assentamento após ter curado o contrapiso. Siga as recomendações para assentamento de pisos da norma NBR 13753.**
- 5. O revestimento Porcelanato não precisa ser previamente molhado, pois sua absorção de água é praticamente nula. Para assentamento de revestimento com baixa absorção de água usar argamassa ACIII.**
- 6. Em caso de assentamento em fachadas, consultar nossa assistência técnica para orientações, através do 0800- SACC.**
- 7. Nos revestimentos Porcelanato recomenda-se juntas mínimas de 2mm.**
- 8. Evite caminhar sobre o piso recém colocado. Inspeção para que no mínimo 80% do tardo da peça fique coberto por argamassa.**
- 9. O rejuntamento só deverá ser feito 72 horas após o assentamento do piso. Recomenda-se o uso de rejuntas especiais para o Porcelanato de cor similar ao produto escolhido. O rejunte utilizado deve ser à base de epóxi, pois este apresenta baixíssima absorção de água e está de acordo com os padrões de**

qualidade e estética do Porcelanato. Para aplicação e limpeza do rejunte siga as recomendações do fabricante da argamassa de rejunte.

- 10. O porcelanato, como qualquer revestimento, terá seu aspecto estético garantido se houver uma limpeza diária, com água e detergente neutro e saponáceo para sujeira de difícil remoção. Sempre secar o produto após a limpeza. NUNCA USAR ÁCIDOS PARA LIMPEZA DO PORCELANATO.**
- 11. O Porcelanato polido já vem impermeabilizado com uma camada protetora que permite uma maior garantia quanto eventuais ataques de substâncias que ocasionem manchas na sua fase de assentamento.**
- 12. Os Porcelanatos polidos (alto brilho) possuem resistência ao risco superior às pedras naturais, portanto, quando aplicados em ambientes de alto tráfego ou expostos a materiais abrasivos com dureza Mohs maior que 05, podem riscar. Produtos com alta tecnologia e exuberância em beleza estética, devem receber um tratamento diferenciado quando utilizados ou expostos a condições mais severas de uso. Neste caso a correta especificação é fundamental.**
- 13. Produtos cerâmicos não tem garantia contra risco, em especial os produtos com brilho. Portanto alertamos cuidados especiais durante o assentamento e utilização.**
- 14. Mantenha a obra sempre limpa, livre de materiais abrasivos e proteja o revestimento para concluir as demais etapas da obra. Estes procedimentos são essenciais para evitar riscos e aumentar a vida útil do produto.**

Tipo de mancha	Produto para limpeza
Graxas e óleos	Água quente e detergente alcalino
Tintas	Removedor de tintas
Ferrugem	Água sanitária e saponáceo
Cerveja ou vinho	Detergente alcalino contendo abrasivo ou água sanitária
Café	Água sanitária ou saponáceo
Tinta de caneta	Solvente orgânico (acetona, benzina)

Observe os critérios utilizados para classificação da qualidade:

- **Classe “A”:** *Produtos com no mínimo 95% de peças isentas de defeitos visíveis, quando observados na distância de 1,0 m (conforme anexo “A”, NBR 13817, ISO 13006).*
- **Classe “C”:** *Todas as peças apresentam defeitos visíveis de média intensidade. Pode haver diferença de tonalidade, tamanho, descaracterização e apresentar desvios dimensionais acima da tolerância máxima estabelecida por norma para classe “A”.*

Obs: *Informações adicionais podem ser obtidas em nossos catálogos, manual de assentamento/ manutenção ou no Serviço de Atendimento ao Consumidor “SACC” pelo fone 0800 ou pela internet, através do site.*

Não aceitamos reclamações de defeitos visuais depois do material aplicado.

NETEMP

Referência: Tempio BE

Cód. Produto: 20011

Tonalidade: 8008

Qualidade: A

Coeficiente de atrito: 0,75

PEI 4

Data: 06/03/2000

Grupo de absorção: Bla GL

Dimensão nominal: 33,3 x 33,3 cm

Dimensão de fabricação: 333,3 x 333,3 x 9 mm

Quantidade de peças: 10=1,108 m²

Peso líquido: 22,6 Kg

Peso bruto: 22,8 Kg

NEILLU

Referência: Illuminato OC

Cód. Produto: 20021

Tonalidade: 8010

Coef.atrito: 0,30

Qualidade:A

PEI 4

Data: 03/03/2000

Grupo de absorção: Bla GL

Dimensão nominal: 33,3 x 33,3 cm

Dimensão de fabricação: 333,3 x 333,3 x 9 mm

Quantidade de peças: 10=1,108 m²

Peso líquido: 22,6 Kg

Peso bruto: 22,8 Kg

As informações/orientações contidas nas embalagens dos porcelanatos esmaltados do fabricante 2 são:

Atenção:

- 1. Antes de iniciar a aplicação, confira se todas as caixas têm a mesma identificação de qualidade e tonalidade**
- 2. O porcelanato não deve ser molhado previamente ao assentamento, pois trata-se de material com características específicas**
- 3. Para o assentamento recomenda-se o uso de argamassas colantes, com efetiva adição de resinas orgânicas (argamassa colante tipo III – Projeto 18.406.04.001 da ABNT). Para certificar-se do seu emprego no porcelanato, contate com o fabricante da argamassa.**
- 4. O assentamento deverá ser com argamassa em cordões (desempenadeira 8x8x8 cm) aplicado no porcelanato e na base, certificando-se do preenchimento total.**
- 5. A compressão dos cordões de argamassa sob as peças deve ser total. Pressione-os energicamente, e se necessário, com um martelo de borracha, distribua as batidas uniformemente por toda a superfície, proporcionando o máximo de contato com a argamassa e conseqüentemente melhor aderência.**
- 6. Após o assentamento, promover limpeza do porcelanato e da região entre peças, removendo resíduos da argamassa colante.**
- 7. Recomenda-se o uso de rejunte industrializado com efetiva adição de resina orgânica especial para porcelanato;**
- 8. O porcelanato permite utilizar juntas mínimas de 2mm**

9. *Aconselha-se iniciar o rejuntamento somente 72 horas após a execução do assentamento.*
10. *Recomenda-se limpar o porcelanato imediatamente após aplicação do rejunte.*
11. *Para melhoria do desempenho visual e técnico do rejuntamento, poderá ser utilizado rejunte a base de epóxi semi-rígido.*
12. *Para a limpeza, recomendamos o uso de detergente neutro.*
13. *Utilizar juntas estruturais conforme NBR 13753, NBR 13754/ABNT.*
14. *Para assentamento em fachadas, usos específicos, ou mesmo para obter informações técnicas adicionais, consulte o SAC, pelo telefone 0800.*

Resistência à Abrasão:

PEI 0 – Não recomendado para uso em pisos.

PEI 1 – Pouco tráfego: banheiros e dormitórios exclusivamente residenciais, sem portas para o exterior

PEI 2 – Tráfego médio: interiores residenciais com exceção das cozinhas, salas e áreas de serviço.

PEI 3 – Tráfego médio/alto: salas, cozinhas, áreas corredores de acesso, terraços e varandas.

PEI 4 - Tráfego alto: cozinhas industriais, salões comerciais, show rooms, entradas, hotéis, garagens e depósitos

PEI 5 – Altíssimo tráfego: áreas públicas, salões de aeroportos e shoppings, padarias, lanchonetes e “fast foods”.

- **Informações contidas nas embalagens dos produtos italianos**

IPPAR

Ref.: PARIO

Classe: 1

Tonalidade: 740A

Código do tamanho: 7

Tamanho Nominal: 30 x 30 cm

Área de cobertura: 1,17 m²

Controle: 021199A

Código: 80453

IPBAR

Ref.: BARDIGLIO

Classe: 1

Tonalidade: 343A

Código do tamanho: 7

Tamanho Nominal: 30 x 30 cm

Área de cobertura: 1,17 m²

Controle: 231198C

Código: 88365

Nas embalagens não há nenhuma recomendação quanto aos possíveis locais de uso para o referido produto, e nem com relação ao assentamento do mesmo. O Grês Porcelanato, por apresentar uma porosidade muito baixa, necessita de argamassas especiais para uma adequada adesão durante o assentamento, o que não foi relatado nas caixas. Outra questão importante refere-se ao fato do fabricante não mencionar a existência de qualquer película protetora na superfície do produto, ou seja, se o produto não apresentar esta camada protetora, provavelmente durante o rejuntamento poderá ocorrer impregnação do rejunte nos microporos abertos após o polimento. O ideal seria indicar, caso não haja esta película, a aplicação de cera incolor na superfície do produto antes do rejuntamento. Quanto ao assentamento, também não consta na caixa a dimensão mínima das juntas de assentamento e nem a forma de limpeza mais eficiente do produto. Não há referência ao coeficiente de atrito do produto, informação esta primordial para auxiliar o consumidor na hora da compra.

- Informações contidas nas embalagens dos produtos espanhóis

EPBRAN

Modelo: BRANCO NEVE

Tamanho Nominal: 40 x 40 cm

Área de cobertura: 1,3 m²

EPTEN

Modelo: TENERIFE

Tamanho Nominal: 40 x 40 cm

Área de cobertura: 1,3 m²

Controle: 07 04 99

ENTRAT

Modelo: TENERIFE TRAT. RET.

Tamanho Nominal: 40 x 40 cm

Área de cobertura: 1,3 m²

Controle: 23 03 99

Os produtos espanhóis apresentaram embalagens com informações muito pobres sobre o produto, e absolutamente nada sobre especificação e assentamento. A compra deste tipo de produto fica totalmente comprometida, pois segundo o Código de Defesa do Consumidor, o fabricante é obrigado a declarar as características mínimas estabelecidas por norma para que o produto desempenhe as suas funções durante o uso.

Após esta comparação das informações contidas nas embalagens dos diferentes produtos, foi iniciada a execução da parte experimental da pesquisa.

4.2 Avaliação da composição química e das fases presentes

A análise química dos vários tipos de porcelanatos em estudo foi realizada utilizando-se a técnica de fluorescência de raios-X em um equipamento da PHILIPS PW2400.

Para avaliar as fases presentes nas placas de porcelanatos foram realizados ensaios de difração de raios-X das amostras em pó, utilizando-se o equipamento Difractometro Bruker modelo D5000 operando com alvo de Cobre a 40kV e 40mA.

As análises petrográficas dos granitos fundamentaram-se na caracterização mineralógica qualitativa e quantitativa e dos aspectos texturais e estruturais gerais, atentando-se para as relações de contatos entre os cristais, grau de alteração dos minerais e o estado de microfissuramento. A avaliação petrográfica foi realizada na UNESP – Rio Claro – Departamento de Petrologia. Para as rochas de grãos finos a médios a quantificação mineralógica foi determinada através da contagem dos minerais em lâminas delgadas, utilizando-se aparelho contador automático digital marca Swift, acoplado a um microscópio binocular. Para as rochas de granulação mais grosseira, a quantificação

microscópica foi complementada pela contagem dos minerais através de seções macroscópicas coloridas por ataque com ácido fluorídrico, seguido por tratamento com cobaltonitrito de sódio, permitindo distinguir macroscopicamente entre feldspato potássico, quartzo e plagioclásio.

4.3 Avaliação da dureza segundo a escala Mohs (NBR 13 818⁵⁹ – Anexo V)

A avaliação da dureza segundo a escala Mohs, tanto dos porcelanatos como dos granitos, foi realizada conforme procedimento descrito na Norma NBR 13818 – Anexo V, riscando com a mão certos minerais de dureza conhecida sobre a superfície dos produtos.

A tabela 4.3 apresenta a classificação de dureza segundo escala MOHS para os diversos minerais.

Tabela 4.3: Escala Mohs dos minerais.

Minerais	Dureza MOHS	Minerais	Dureza MOHS
Talco	1	Feldspato	6
Gesso	2	Quartzo	7
Calcita	3	Topázio	8
Fluorita	4	Coríndon	9
Apatita	5	Diamante	10

Foram utilizadas cinco peças de cada tipo de produto (porcelanato e granito) como corpos-de-prova. Os corpos-de-prova foram colocados sobre um suporte rígido, com a superfície sem muratura para cima. Riscou-se a superfície das peças com um canto vivo obtido pela quebra do mineral, aplicando-se um esforço uniforme. Este procedimento foi repetido quatro vezes para cada mineral de teste e peça ensaiada. Verificou-se a presença ou não de riscos na superfície, a olho nu.

Para cada tipo de produto, anotou-se o mineral com a mais alta dureza Mohs, que gerou um risco na superfície, e o valor da dureza é o equivalente à do mineral logo abaixo da escala da tabela 4.3. No caso de revestimento com dureza variável, anotou-se a menor dureza Mohs .

4.4 Determinação da resistência ao manchamento (NBR 13 818⁵⁹ – Anexo G)

A resistência ao manchamento é avaliada através da verificação da facilidade de limpeza após a aplicação de agentes manchantes sobre a superfície das placas cerâmicas, conforme ensaio descrito na Norma NBR 13818 – Anexo G.

Foram utilizados cinco corpos-de-prova (pedaços de porcelanatos e granitos) para cada solução manchante, com superfície limpa e seca.

Os agentes manchantes utilizados foram:

- óxido de cromo verde em óleo leve;
- óxido de ferro vermelho em óleo leve;
- agentes com ação oxidante, ou seja, iodo em solução alcoólica (13g/l);
- agentes com formação de película, ou seja, óleo de oliva.

Os agentes de limpeza utilizados foram:

- água quente;
- produto de limpeza fraco, industrializado, não abrasivo, com pH entre 6,5 e 7,5 (detergente da marca "Limpol");
- produto de limpeza fraco, industrializado, abrasivo, com pH entre 9 e 10 (pasta saponácea da marca "Compasso");

O reagente de ataque utilizado foi uma solução de ácido clorídrico, preparada a partir do ácido clorídrico concentrado $\{d = (1,19 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3\}$ 3% (v/v) partes em volume.

Foram aplicadas quatro gotas de cada agente manchante sobre a superfície dos corpos-de-prova. Colocou-se um vidro de relógio convexo, de $(30 \pm 0,1)$ mm de diâmetro, sobre a área, onde foram aplicados os produtos, mantendo-se por 24 horas. Após as 24 horas, iniciou-se o processo de remoção das manchas, através dos seguintes processos de limpeza:

- processo de lavagem das placas com água quente por 5 minutos e secagem da superfície com um pano úmido;

4. Procedimento Experimental

- processo de limpeza manual com o "produto de limpeza fraco" (detergente da marca "Limpol") usando uma esponja macia ou um pedaço de pano; processo de lavagem da superfície com água corrente e depois secagem com um pano úmido;
- processo de limpeza da superfície com um "produto de limpeza forte" (pasta saponácea) utilizando a escova rotativa, durante 2 minutos; em seguida limpeza da superfície com água corrente e secagem com um pano úmido;
- processo de imersão, por 24 horas, do corpo-de-prova no reagente indicado, limpando vigorosamente a superfície com água corrente e, a seguir, secando com um pano úmido.

Após cada processo de limpeza, os corpos-de-prova foram secos numa estufa a $(110 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ por 2 horas ou em microondas por 2 minutos, e então submetidos ao exame visual.

A superfície foi examinada a olho nu, a uma distância de (30 ± 5) cm, sob iluminação normal de aproximadamente (300 ± 30) lux.

No caso de manchas provocadas por agentes manchantes de ação penetrante, somente foram consideradas como manchas quando o pigmento foi visível. Quando não houve efeito visível, isto é, se a mancha foi removida, registrou-se a classe de resistência às manchas seguindo o processo sistemático conforme figura 4.1. Quando as manchas não foram removidas, passou-se para o processo de limpeza seguinte na mesma seqüência.

Após o processo sistemático, os revestimentos cerâmicos foram ordenados em classes de limpabilidade de 1 a 5 (ver figura 4.1) segundo a escala abaixo:

- a) classe 1 - Impossibilidade de remover a mancha;
- b) classes 2, 3 e 4 - Possibilidade de remoção de manchas, conforme o agente aplicado e o produto de limpeza utilizado;
- c) classe 5 - Corresponde a maior facilidade de remoção da mancha.

Para enriquecer ainda mais este estudo de manchamento, foram testados agentes manchantes não contidos na norma NBR 13818, mas que representam as solicitações de uso cotidiano dos produtos.

A resistência ao manchamento por outras substâncias foi avaliada de forma similar ao ensaio da norma NBR 13818 – anexo G, com algumas modificações. As modificações visaram facilitar a execução do teste e ampliar a abrangência dos agentes manchantes e de limpeza.

Foram utilizados três corpos de prova para cada um dos agentes manchantes. Os agentes manchantes selecionados foram: café, mostarda, “catchup”, molho inglês, óleo de carro, graxa, tinta de caneta e vinagre.

A escolha destes agentes foi feita levando-se em consideração as condições reais de uso destes produtos no dia a dia. Para a limpeza das peças foram selecionados alguns produtos de limpeza industrializados de uso doméstico:

- água quente;
- detergente da marca “Limpol” (Linear alquil benzeno sulfonato de sódio);
- “Veja Multiuso” e “Ajax” (Tensoativos aniônicos);
- “Veja Limpeza pesada” (Dodecil benzeno sulfonato de sódio linear);
- “Brilhante” (Óxido de amina, ácido láurico, hipoclorito de sódio, hidróxido de sódio);
- “Água Sanitária” (Hipoclorito de sódio);
- “CIF” (Dodecil benzeno sulfonato de sódio e abrasivo);
- Sabão em pó “OMO” (Alquil benzeno sulfonato de sódio, alquil dimetil hidroxietil cloreto de amônio).

Sobre as superfícies das peças foram aplicadas quatro gotas de cada agente manchante, colocando-se sobre o agente um vidro de relógio convexo e mantido nesta condição durante 24 horas. Foi então iniciado o processo de limpeza, com os agentes citados acima, na seguinte seqüência:

- processo de lavagem das placas com água quente por 5 minutos e secagem da superfície com um pano úmido;
- processo de limpeza manual com o “produto de limpeza fraco” (detergente Limpol, Veja Multiuso, Ajax, Brilhante, Veja Limpeza pesada) usando uma

esponja macia ou um pedaço de pano; processo de lavagem da superfície com água corrente e depois secagem com um pano úmido;

- processo de imersão, por 2 minutos, do corpo-de-prova em água sanitária, limpando vigorosamente a superfície com água corrente e, a seguir, secando com um pano úmido.
- processo de limpeza da superfície com um "produto de limpeza forte" (CIF e Sabão em pó OMO) utilizando uma escova, durante 1 minuto; em seguida limpeza da superfície com água corrente e secagem com um pano úmido;

Após cada processo de limpeza os corpos de prova foram secados em estufa, a temperatura de $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$, por 2 horas e então submetidos à análise visual.

Neste caso, a classificação da limpabilidade dos agentes manchantes utilizados foi feita simplesmente caracterizando a mancha como removível ou não-removível, devido à impossibilidade de classificação quanto ao poder de limpeza conforme Norma NBR 13818.

Para efeito de comparação, também foram realizados ensaios de manchamento utilizando-se os agentes de limpeza da Norma NBR 13818 anexo G.

Para avaliar o comportamento individual de cada agente de limpeza, foi realizado o ensaio de manchamento com os diversos agentes manchantes não contidos na norma NBR 13818 nas amostras de coloração mais clara e, portanto, mais difíceis de serem limpas: NPBRAN, IPPAR e EPNEV, e feita a limpeza com cada produto comercial de limpeza separadamente.

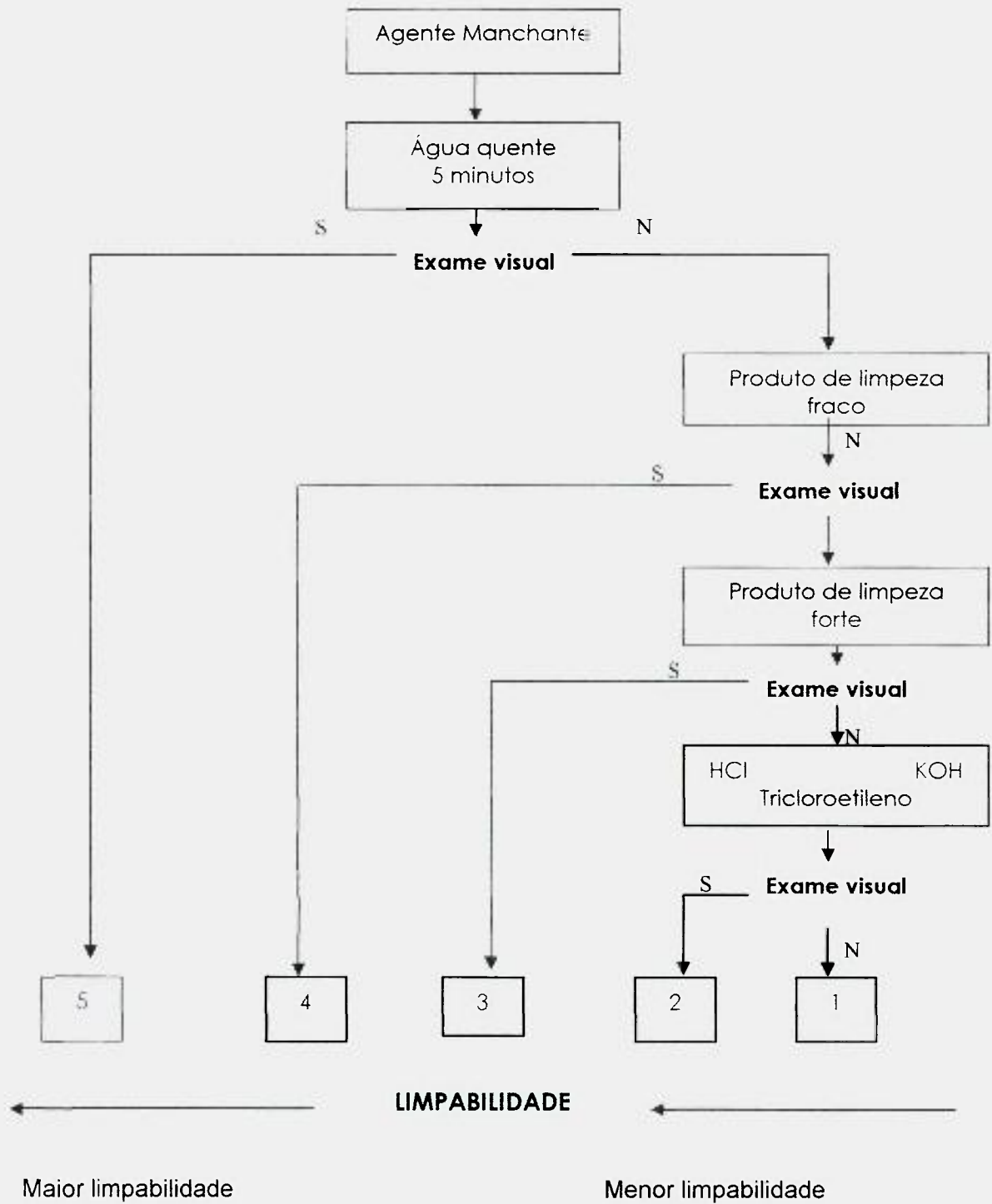


Figura 4.1: Classificação dos resultados do teste de resistência ao manchamento. (S= mancha removida, N= mancha não removida)⁵⁹.

4.5 Porosimetria de Mercúrio

Para avaliar a distribuição dos tamanhos de poros dos vários tipos de porcelanatos em estudo foram realizados ensaios de porosimetria de mercúrio em um porosímetro da marca MICROMERITICS tipo POROSIZER 9320.

4.6 Picnometria de Hélio

Visando avaliar o grau de porosidade fechada presente nos porcelanatos, foi necessário obter o valor da densidade real dos diversos produtos, utilizando-se a técnica de Picnometria de Hélio em um picnômetro Ultrapycnometer 1000 – Quantachrome.

4.7 Obtenção da porosidade total e fechada

Para a avaliação da porosidade aberta das placas de porcelanato foi utilizado o método de Arquimedes, através das medidas do peso da peça seca, peso da peça úmida e peso da peça imersa em água. As medidas de peso foram feitas todas em uma balança analítica com precisão de milésimos de gramas. Para a medida de peso imerso em água as amostras foram fervidas em água por 2 horas, para que os poros abertos fossem preenchidos com água.

Após a pesagem das peças imersas foi feita a pesagem das peças úmidas, tomando-se o cuidado de se retirar o excesso de água da superfície das peças, secando-se a superfície com um pano úmido.

A fração da porosidade aberta (f_{PA}), total (f_{PT}) e fechada (f_{PF}); foi calculada a partir das equações:

$$\frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} = f_{PA} \quad (32)$$

$$f_{PT} = \frac{\rho_t - \rho_{ap}}{\rho_t}; \quad \rho_{ap} = \frac{P_S}{P_U - P_I}$$

$$f_{PT} = f_{PA} + f_{PF} \quad (33)$$

onde :

PU=peso úmido

PS=peso seco

PI=peso imerso

ρ_r =densidade real medida por picnometria

ρ_{ap} = densidade aparente

4.8 Avaliação da superfície das peças manchadas

A avaliação da superfície das peças manchadas foi feita em um Estereomicroscópio MZ12 da marca Leica acoplado a um software analisador de imagens (Leica Qwin). Na análise foi utilizada a iluminação lateral.

4.9 Absorção de água (NBR 13 818⁵⁹ – Anexo B)

Para a execução do ensaio de absorção de água dos produtos em estudo foram utilizadas as seguintes aparelhagens:

- a) estufa capaz de operar a $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- b) tanque termostático para fervura da água;
- c) uma balança com precisão de 0,01% da massa do corpo-de-prova;
- e) dessecador.

Foram utilizadas cinco placas inteiras de cada produto para a avaliação da absorção de água. As amostras foram secas em estufa a $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ até atingirem massa constante e resfriadas em um dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente.

As amostras foram colocadas em um tanque termostático (figura 4.2) de maneira que o nível da água estivesse 5 cm acima das placas. Este nível de água foi mantido durante todo o ensaio. As amostras foram mantidas em água fervente durante 2 horas.

Após a fervura durante 2 horas, as amostras foram resfriadas, e com o auxílio de um pano úmido, foram levemente enxugadas.

As amostras foram pesadas e a absorção de água calculada conforme equação abaixo:

$$Aa = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (34)$$

Onde:

Aa = absorção de água (%)

m_1 = massa seca (g)

m_2 = massa saturada (g)

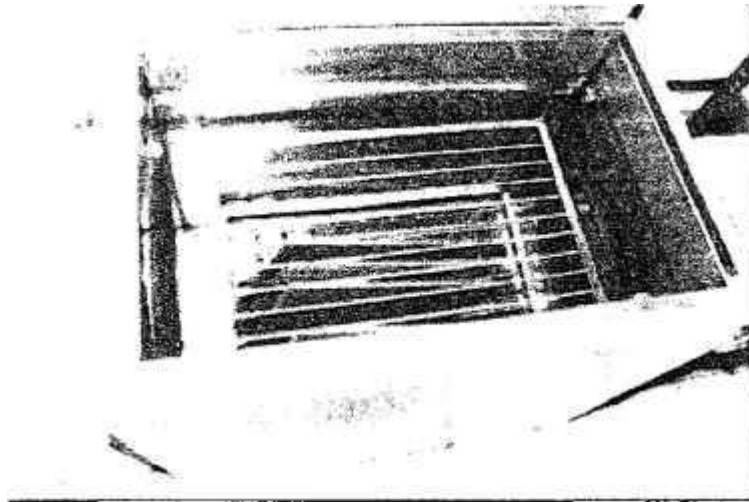


Figura 4.2: Ilustração do tanque termostático utilizado na fervura dos produtos em estudo.

4.10 Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull

A carga de ruptura (CR) e o módulo de resistência à flexão (MRF) foram obtidos através do ensaio de resistência mecânica por flexão em três pontos utilizando-se um crômetro da Marca Gabbrielli – modelo CR4 + E1 (figura 4.3).

Inicialmente as placas foram secadas em estufa (110°C) até peso constante.

Para ajuste da distância entre os apoios, foi consultada a tabela 4.4 contida na Norma NBR 13818⁵⁹, e como as placas eram maiores que 95mm, utilizou-se uma saliência fora do apoio de 10 mm.



Figura 4.3: Ilustração do crômetro utilizado para medida da carga de ruptura dos produtos em estudo.

Tabela 4.4: Dimensões dos apoios e da barra⁵⁹.

Comprimento da placa (mm)	Saliência fora do apoio (l) (mm)
≥ 95	10
$48 \leq e < 95$	5
$18 \leq e < 48$	2

O número mínimo de corpos-de-prova a ensaiar conforme NBR 13818, considerando-se as dimensões das placas em estudo, é de 10 peças, porém foram ensaiados 30 corpos de prova de cada tipo de porcelanato e granito, para possibilitar a aplicação da estatística de Weibull.

As amostras foram colocadas sobre os apoios do equipamento, com a superfície de uso para cima, e com a largura paralela aos apoios, sempre cumprindo a distância entre apoios estipulada na Norma NBR 13818⁵⁹.

A força foi aplicada de maneira gradativa, de modo a obter uma velocidade de aumento de carga à razão de $(1 \pm 0,2)$ MPa/s.

Para determinar a carga de ruptura da placa foi utilizada a equação abaixo:

$$CR = \frac{F \times L}{b} \quad (35)$$

Onde: CR = carga de ruptura (N)

F = força de ruptura (N)

L = distância entre as barras de apoio (mm)

b = largura do corpo-de-prova ao longo da ruptura após ensaio (mm)

Para determinar o módulo de resistência à flexão do material, foi utilizada a equação (36)

$$MRF = \frac{3F \times L}{2b \times e_{\min}^2} \quad (36)$$

Onde: MRF = módulo de ruptura (MPa)

e_{\min} = mínima espessura do corpo-de-prova, medida na seção de ruptura, excluída as bordas da seção de ruptura (mm).

A estatística de Weibull foi aplicada utilizando-se um número mínimo de 30 amostras, e o módulo de Weibull foi obtido através da tangente da curva de $\ln \ln (1/S)$ em função de $\ln MRF$, conforme equação (37),

$$\ln \ln (1/S) = \ln V - m \ln \sigma_0 + m \ln MRF \quad (37)$$

Onde:

S=probabilidade de sobrevivência

V=volume

σ_0 = parâmetro de ajuste da equação

MRF = módulo de ruptura

4.11 Resistência à abrasão superficial para peças esmaltadas (NBR 13818⁵⁹ – anexo D)

A resistência à abrasão de produtos esmaltados é realizada através do equipamento denominado abrasímetro PEI (figura 4.4).

No abrasímetro PEI, os corpos-de-prova são fixados por meio de parafusos com borboletas. Sobre eles se colocam recipientes metálicos que contêm os abrasivos conforme figura 4.5.

Após o número prefixado de ciclos de abrasão o equipamento desliga automaticamente.

A avaliação visual é feita em caixas de observação conforme figura 4.6. E a iluminação ideal da caixa de observação é controlada por um luxímetro.

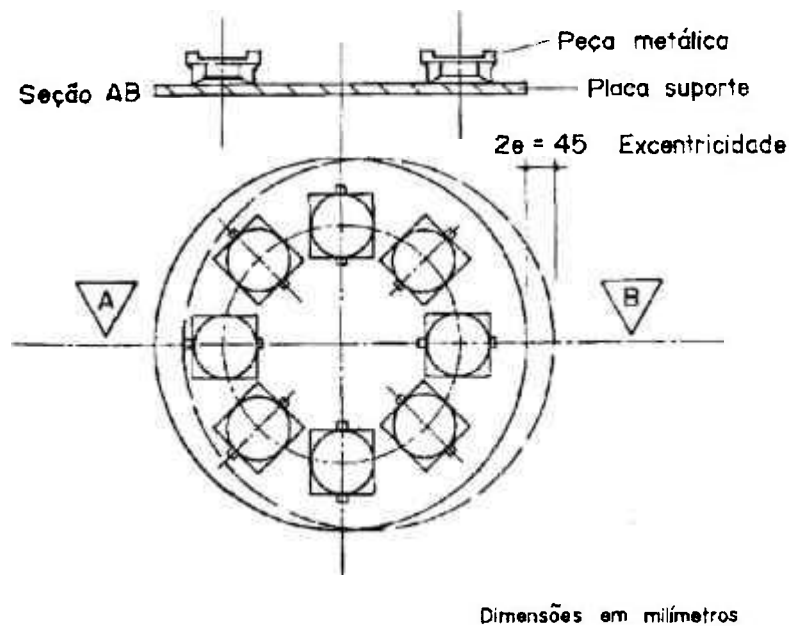


Figura 4.4: Esquema de um abrasímetro PEI⁵⁹.

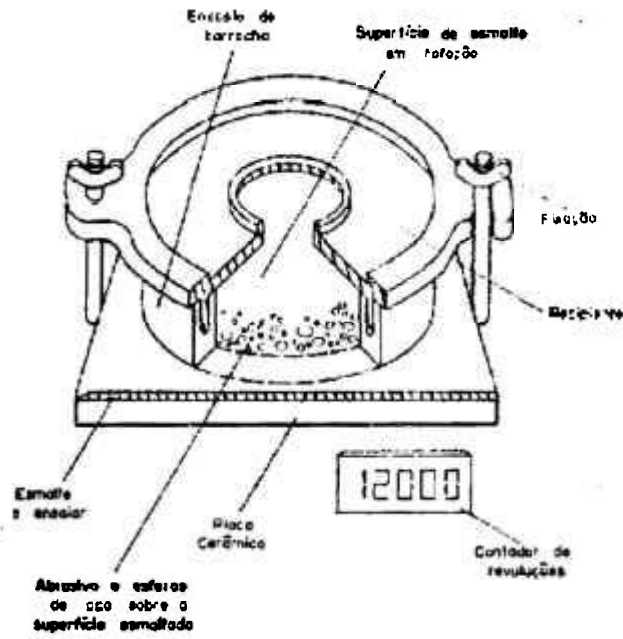


Figura 4.5: Recipiente do abrasímetro PEI⁵⁹

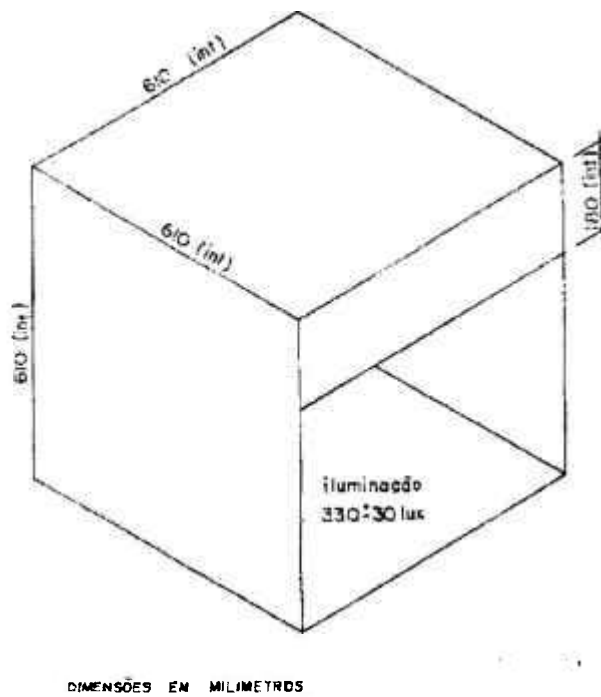


Figura 4.6: Caixa padrão de observação⁵⁹

A carga abrasiva total em cada corpo-de-prova consiste de:

- a) 70,00g \pm 1% de esferas de aço de 5mm \pm 10% de diâmetro;
- b) 52,50g \pm 1% de esferas de aço de 3mm \pm 10% de diâmetro;
- c) 43,75g \pm 1% de esferas de aço de 2mm \pm 10% de diâmetro;
- d) 8,75g \pm 1% de esferas de aço de 1mm \pm 10% de diâmetro;
- e) 3,00g \pm 1% de óxido de alumínio branco fundido de grana F80 conforme ISO 8486;
- f) 20ml de água destilada ou deionizada.

Os corpos-de-prova foram cortados nas dimensões de (10cm x 10cm) e foram retirados de regiões representativas das amostras. Foi utilizado um corpo de prova para cada estágio de abrasão, e três corpos de prova não abrasionados para serem utilizados como testemunha.

Tanto as esferas como as superfícies das amostras foram limpas e secas. A peça a ser abrasionada foi fixada no equipamento juntamente com o recipiente de abrasivos. A carga abrasiva foi introduzida através do orifício existente na parte superior do recipiente.

O número de ciclos exigido obedeceu aos valores da tabela 4.5.

Após a abrasão, os corpos-de-prova foram lavados em água corrente e secados em estufa a $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Para a avaliação visual utilizou-se a caixa padrão de observação (figura 4.6), na qual a alteração de brilho não é utilizada como critério classificatório, procedendo-se a classificação como a seguir:

- a) colocou-se um corpo-de-prova desgastado, junto com 3 corpos-de-prova não desgastados, do mesmo tipo;
- b) observou-se as peças dentro da caixa padrão de observação, sob iluminação de (330 ± 30) lux, desde uma distância de $(2,00 \pm 0,05)$ m, altura de $(1,65 \pm 0,05)$ m conforme figura 4.7;

4. Procedimento Experimental

c) anotou-se o número de ciclos, nos quais a área que foi submetida à abrasão pode ser facilmente observada;

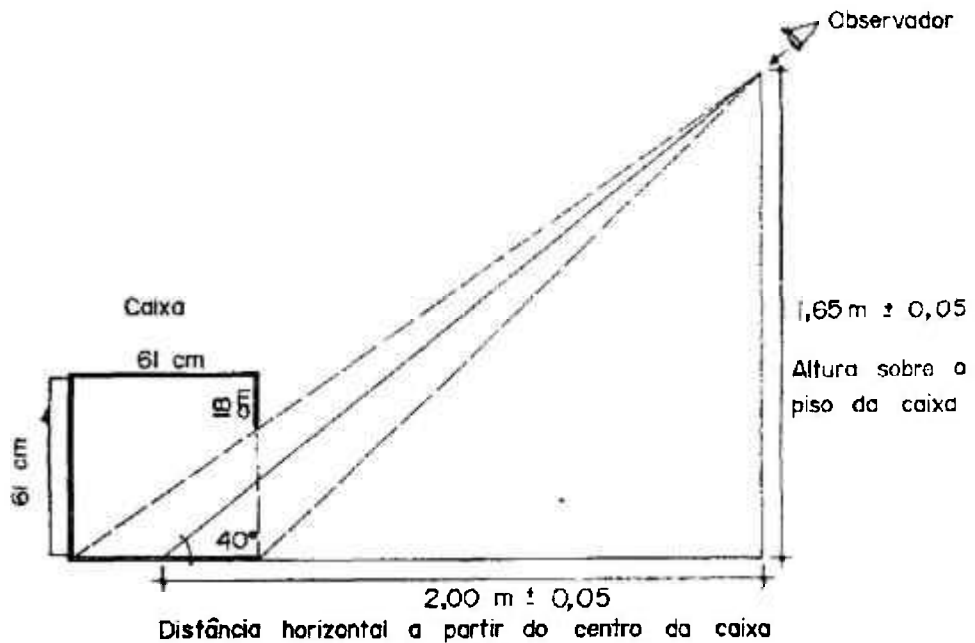


Figura 4.7: Posição padrão do observador⁵⁹.

Os corpos-de-prova foram classificados conforme tabela 4.5, em função da falha visual e segundo o número de ciclos.

Tabela 4.5: Estágios de abrasão⁵⁹.

Estágio de abrasão (ciclos)	Classe de abrasão
100	0
150	1
600	2
750, 1500	3
2100, 6000, 12000	4
> 12000	5 ^(a)

(a) Caso não houver desgaste visual a 12000 ciclos, bem como as manchas não puderem ser removidas por qualquer um dos procedimentos listados no método de ensaio de Resistência à manchas, os pisos devem ser classificados como grupo 4. A classe PEI 5 abrange simultaneamente a resistência à abrasão a 12000 ciclos e a resistência ao manchamento após a abrasão.

4.12 Resistência à abrasão profunda para peças não esmaltadas (NBR 13818⁵⁹ – anexo E)

Para a avaliação da resistência à abrasão de peças não esmaltadas utilizou-se o equipamento denominado abrasímetro CAP (figura 4.8). Este equipamento é constituído de um disco rotativo de aço, uma caixa de armazenagem de material abrasivo, um funil de escoamento para saída do material abrasivo, um suporte para o corpo-de-prova e um contra-peso.

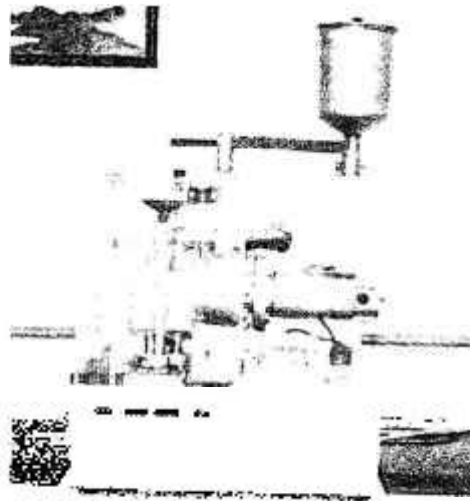


Figura 4.8: Abrasímetro CAP para medir abrasão profunda de produtos não esmaltados.

O material abrasivo utilizado foi grãos de alumina eletrofundida, grana F80. Utilizou-se cinco corpos-de-prova retirados de 5 placas inteiras. As amostras foram lavadas e secas.

Colocou-se o corpo-de-prova no equipamento de maneira a tangenciar o disco rotativo. O reservatório do equipamento foi preenchido com material abrasivo e ajustado de maneira a gerar um fluxo uniforme de $(100 \pm 0,05)\text{g}$ a cada (100 ± 5) rotações. A velocidade de rotação do disco deve ser de (75 ± 5) rpm.

O número de rotações utilizado no ensaio foi de 150 rotações. Após o ensaio, o corpo-de-prova foi removido e o comprimento de sua cavidade medido conforme figura 4.9. Cada amostra foi abrasionada em pelo menos dois lugares.



Figura 4.9: Medida do comprimento da cavidade após o ensaio de abrasão profunda⁵⁹

A resistência à abrasão profunda é expressa em volume de material removido, em milímetros cúbicos, calculado pelo comprimento da cavidade C_{cav} através da expressão:

$$V = \left(\frac{\pi \times \alpha}{180} - \text{sen} \alpha \right) \times \left(\frac{h \times d^2}{8} \right) \quad (38)$$

Sendo:

$$\frac{\text{sen} \alpha}{2} = \frac{C_{cav}}{d} \quad (39)$$

onde:

$$\pi = 3,14$$

V = volume de material removido (mm^3)

d = diâmetro do disco rotativo (mm) = $200 \text{ mm} \pm 0,2$

h = espessura do disco rotativo (mm) = $10 \text{ mm} \pm 0,1$

α = ângulo (em graus) correspondente ao centro do disco até a cavidade

C_{cav} = comprimento da cavidade (mm)

A resistência à abrasão profunda avalia o desgaste em volume do material removido, mas não avalia a perda do aspecto visual do produto. Para se fazer uma avaliação da perda do aspecto superficial tanto dos porcelanatos como dos granitos, foram feitos ensaios no abrasímetro PEI em todas as rotações apresentadas na tabela 4.5. Além da avaliação visual após desgaste superficial, também foram realizadas medidas de perda de brilho, com um medidor de brilho da marca HORIBA modelo IG 310, nas superfícies abrasionadas em cada rotação.

4.13 Resistência à abrasão utilizando-se o método Amsler (NBR 12042)

O desgaste por abrasão através do método Amsler, utilizado para rochas naturais, é obtido através da perda de espessura dos corpos-de-prova. De acordo com a Norma NBR 12042/1992, o ensaio é realizado em dois corpos-de-prova na forma de paralelepípedo regular, tendo lados e base com 7,0 cm e altura entre 2,5 a 5,0 cm. No caso, como tanto os porcelanatos como os granitos tinham espessura inferior a 2,5 cm, foi utilizado um calço para fixar a amostra no equipamento.

Antes do ensaio é realizada a medição da espessura em várias regiões do corpo-de-prova. As amostras são submetidas ao desgaste ao percorrem uma trilha de 1000 metros em contato com areia. Após ensaio, é medida novamente a espessura das amostras. O desgaste é então calculado através da diferença entre a espessura antes e depois da abrasão. A resistência ao desgaste é medida em mm.

4.14 Avaliação do coeficiente de atrito dinâmico (NBR 13818⁵⁹ – Anexo N)

O coeficiente de atrito pode ser definido como a relação entre a força tangencial e a força vertical que agem sobre o elemento derrapante, podendo ser medido em condições secas ou molhadas. Para uma rampa inclinada, o coeficiente de atrito é igual ao ângulo entre a rampa e a horizontal.

Para avaliação do coeficiente de atrito dinâmico foi necessário dispor de um deslizador motorizado tipo Slipperiness Meter, Modelo SM, N° de série 033, da marca

Gabrielli (figura 4.10). Este equipamento é móvel, portátil, motorizado podendo movimentar-se sobre a superfície a ser ensaiada.

O ensaio consistiu inicialmente na construção de uma pista de placas cerâmicas/granitos com dimensões mínimas de 250 x 1000 mm.

Como o ensaio é realizado tanto na superfície seca como molhada, foi preparado o líquido padrão (250 mL de água com três gotas de tensoativo) para o ensaio utilizando-se as superfícies molhadas.



Figura 4.10: Ilustração do deslizador “Slipperiness Meter” utilizado para medição do coeficiente de atrito dinâmico dos produtos em estudo.

A superfície seca das amostras foi limpa com álcool etílico comercial para remover qualquer presença de gordura. O equipamento foi posicionado sobre a superfície e ligado de maneira a percorrer uma distância mínima de 150 mm. Os valores mínimo e máximo de coeficiente de atrito indicados no equipamento foram anotados.

Os desníveis devido às juntas entre os produtos foram desprezados. E o procedimento foi repetido por mais duas vezes intercalando uma limpeza no deslizador quando necessária. Evitou-se a medição na mesma região e variou-se o posicionamento das placas.

Procedimento análogo foi adotado para a medida do coeficiente de atrito da superfície molhada.

O coeficiente de atrito pode ser classificado segundo a tabela 4.6.

Tabela 4.6: Classificação do coeficiente de atrito dinâmico⁵⁹.

Coeficiente de atrito	Uso
$\mu < 0,4$	Satisfatório para instalações normais
$\mu \geq 0,4$	Recomendado para uso onde se requer resistência ao escorregamento

4.15 Avaliação da resistência ao ataque químico (NBR 13 818⁵⁹ – Anexo H)

Para avaliação da resistência ao ataque químico dos porcelanatos e granitos foram utilizados cinco corpos-de-prova de 50 mm² cortados de 5 placas de cada produto, sendo que um lado do corpo-de-prova não pode apresentar corte.

A superfície das amostras foram totalmente limpas com álcool etílico (etanol).

Os reagentes utilizados no ataque químico foram:

- Produtos químicos domésticos - cloreto de amônia, 100 g/l;
- Produtos para tratamento de água de piscina - solução de hipoclorito de sódio, 20 mg/l, preparada a partir do hipoclorito de sódio grau técnico, com aproximadamente 13 % de cloro ativo;

Ácidos

Ácidos de baixa concentração

- a) solução de ácido clorídrico 3 % (V/V), partes em volume, preparada a partir de ácido clorídrico concentrado {densidade igual a $(1,19 \pm 0,01)\text{g/cm}^3$ };
- b) solução de ácido cítrico 100 g/l.

Ácidos de alta concentração

- a) solução de ácido clorídrico, 18% (V/V), preparado a partir de ácido clorídrico concentrado {densidade é igual a $(1,19 \pm 0,01)\text{g/cm}^3$ };
- b) solução de ácido láctico, 5% (V/V).

Álcalis

Álcalis de baixa concentração - Solução de hidróxido de potássio, 30 g/l.

Álcalis de alta concentração - Solução de hidróxido de potássio, 100 g/l.

Método utilizado para avaliação dos porcelanatos esmaltados

A superfície esmaltada do corpo-de-prova foi limpa com álcool etílico. Cada reagente foi colocado em copinhos de plástico que, por sua vez, foram fixados na superfície das amostras esmaltadas. As soluções foram mantidas em contato com a superfície esmaltada durante os espaços de tempos previstos de acordo com a tabela 4.7.

Tabela 4.7: Tempo previsto de ataque⁵⁹.

Classes de reagentes	Agentes agressivos	Tempo de ataque (h)
Produtos químicos domésticos	Cloreto de amônia, produtos de limpeza	24
Produtos para tratamento de água de piscina	Hipoclorito de sódio	24
Ácido e álcalis de baixa concentração e alta concentração	Ácido cítrico	24
	Ácido clorídrico e hidróxido de potássio	96

Após o período estipulado para cada reagente químico (tabela 4.7), a solução de ataque foi removida e a superfície esmaltada foi lavada e seca em estufa.

A superfície submetida ao ensaio foi examinada sob vários ângulos, a uma distância fixa de (250 ± 10) mm, a olho nu (ou com óculos, se usados habitualmente), procurando-se identificar alguma alteração de brilho, cor ou reflexo, sob iluminação artificial ou sob a luz do dia, porém evitando a luz direta do sol.

Não havendo alteração de brilho ou cor, o corpo-de-prova foi submetido ao ensaio do lápis. O ensaio consiste em riscar com lápis HB algumas linhas sobre a superfície ensaiada e a superfície não ensaiada e a seguir remover as linhas com um pano levemente umedecido; caso as linhas não sejam removidas, a superfície corresponderá à classe B e, caso as linhas forem removidas, a superfície corresponderá à classe A.

As placas foram classificadas como a seguir:

a) para as soluções que representam os produtos domésticos, foi adotada a seguinte classificação:

- Classe GA - Efeitos não visíveis
- Classe GB - Mudança acentuada no aspecto
- Classe GC - Perda total ou parcial da superfície

b) para as soluções de baixa concentração (caso geral) foi adotada a seguinte classificação:

- Classe GLA - Efeitos não visíveis
- Classe GLB - Mudança acentuada no aspecto
- Classe GLC - Perda parcial ou total da superfície

c) para as soluções de alta concentração, caso especial, foi adotada a seguinte classificação:

- Classe GHA - Efeitos não visíveis
- Classe GHB - Mudança acentuada no aspecto
- Classe GHC - Perda parcial ou total da superfície

Método utilizado para avaliação dos porcelanatos não esmaltados e granitos

As amostras foram secas em estufa à temperatura de $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$. Cada corpo-de-prova foi mergulhado verticalmente, a uma profundidade de $25 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$, nas soluções indicadas. O lado do corpo-de-prova sem corte foi totalmente imerso na solução.

O recipiente foi coberto com tampa para reduzir a evaporação e o conjunto foi mantido assim por 12 dias, à temperatura de $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$, repondo o nível com água destilada, quando necessário.

Após os 12 dias, os corpos-de-prova foram retirados do recipiente e submersos em água corrente por 5 dias. Após os cinco dias, as amostras foram fervidas por 30 minutos, mantendo-se os corpos-de-prova totalmente submersos na água.

Os corpos-de-prova foram retirados da água, enxugou-se o excesso de umidade com a camurça e secou-se em estufa.

Foi efetuada uma análise visual do corpo-de-prova a olho nu buscando identificar qualquer alteração na superfície do lado cortado. As arestas que estavam submersas durante o ensaio também foram avaliadas.

Os produtos foram classificados em classes de resistência química A, B, e C, de acordo com a solução química utilizada no ensaio e a alteração verificada.

Os códigos utilizados na classificação são:

- a) U (unglazed) - não esmaltado;
- c) H (high concentration) - alta concentração;
- d) L (low concentration) - baixa concentração;
- e) A/B/C - são as classes de resistência química.

As placas são classificadas como a seguir:

- a) para as soluções que representam os produtos domésticos, foi adotada a seguinte classificação:

- Classe UA - Efeitos não visíveis
- Classe UB - Efeitos visíveis no lado do corte
- Classe UC - Efeitos visíveis no lado do corte, no lado sem corte e na superfície.

- b) para as soluções de baixa concentração (caso geral) foi adotada a seguinte classificação:

- Classe ULA - Efeitos não visíveis
- Classe ULB - Efeitos visíveis no lado do corte
- Classe ULC - Efeitos visíveis no lado do corte, no lado sem corte e na superfície.

c) para as soluções de alta concentração, caso especial, foi adotada a seguinte classificação:

- Classe UHA - Efeitos não visíveis
- Classe UHB - Efeitos visíveis no lado do corte
- Classe UHC - Efeitos visíveis no lado do corte, no lado sem corte e na superfície

4.16 Determinação da retitude lateral, da ortogonalidade, da curvatura, do empeno e das dimensões

A determinação da retitude lateral, da ortogonalidade, da curvatura, do empeno e das dimensões foram realizadas em um equipamento dataplucômetro da marca Gabbrielli (figura 4.11).

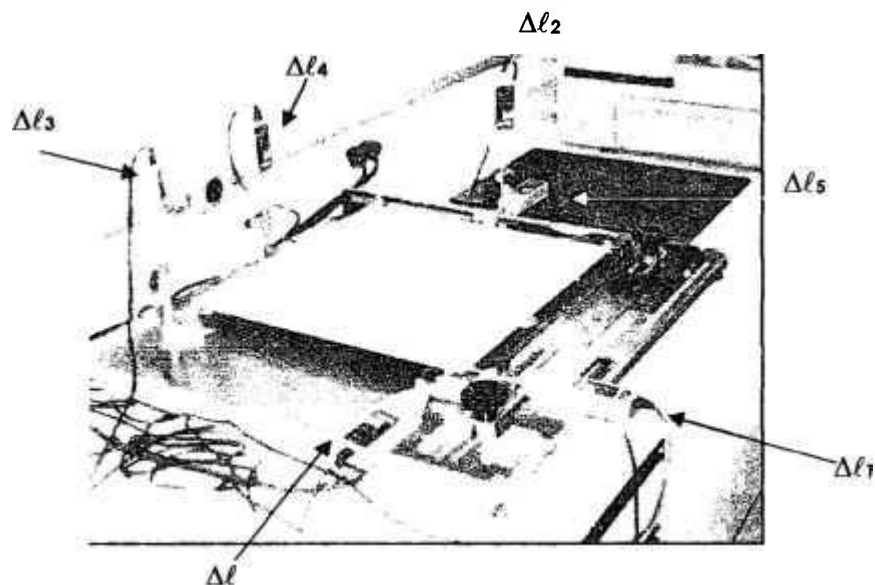


Figura 4.11: Dataplucômetro utilizado para avaliação das características dimensionais dos porcelanatos e granitos.

Para a caracterização dimensional foram utilizadas dez placas inteiras como corpos-de-prova. Inicialmente foi colocada uma placa de mesma dimensão padrão, onde foram realizadas as medidas com os relógios comparadores. A seguir foram colocadas as amostras e realizadas as medidas onde são obtidas as variações comparativas (figura 4.11):

- o relógio comparador $\Delta \ell$ indica a variação dimensional do comprimento ou da largura;
- o relógio comparador $\Delta \ell_1$ indica a variação da ortogonalidade dos lados (figura 4.12);
- o relógio comparador $\Delta \ell_2$ indica a variação do empeno (figura 4.13);
- o relógio comparador $\Delta \ell_3$ indica a variação da curvatura central (figura 4.14);
- o relógio comparador $\Delta \ell_4$ indica a variação da curvatura lateral (figura 4.15);
- o relógio comparador $\Delta \ell_5$, indicará a variação da retitude dos lados (figura 4.16).

A determinação da espessura foi realizada da seguinte forma:

- Para placas de superfície regular, traçou-se a diagonal entre os cantos e mediu-se a maior espessura (incluindo-se a muratura) em cada um dos quatro segmentos.
- a espessura média de cada placa foi a média das quatro medidas efetuadas, sendo que a espessura média da amostra foi a média das quarenta medidas realizadas nas dez placas que compõem os corpos-de-prova.

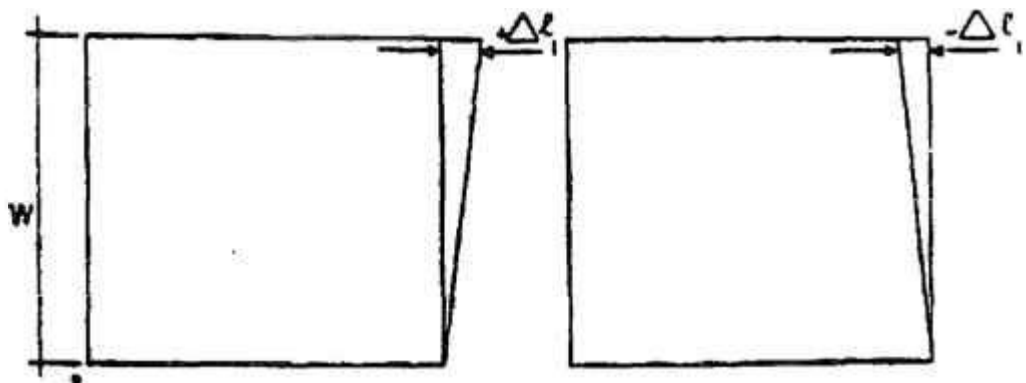


Figura 4.12: Medida da ortogonalidade dos lados⁵⁹

Cálculo da Ortogonalidade :

$$\frac{\Delta \ell_1}{W(\text{do lado correspondente})} \times 100 \quad (40)$$

onde W é o tamanho de fabricação do produto.

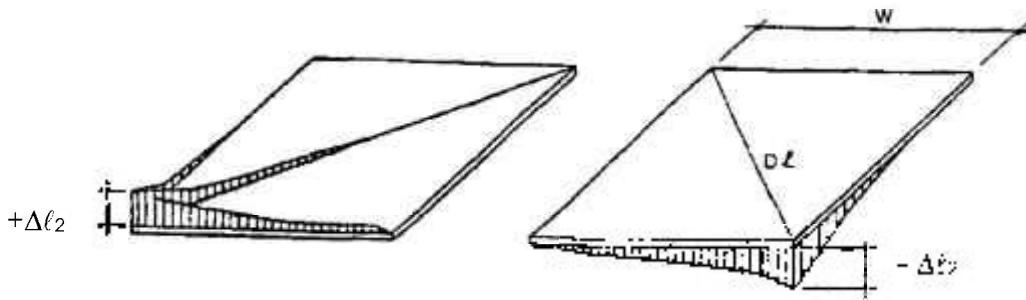


Figura 4.13: Medida do desvio percentual do empeno⁵⁹.

Cálculo do desvio percentual do empeno:

$$\frac{\Delta\ell_2}{D_e} \quad (41)$$

onde D_e = diagonal da peça, sendo que:

Para peças quadradas:

$$D_e = \sqrt{w_c^2 + w_l^2} \quad (42)$$

Para peças retangulares:

$$D_e = w \times \sqrt{2} \quad (43)$$

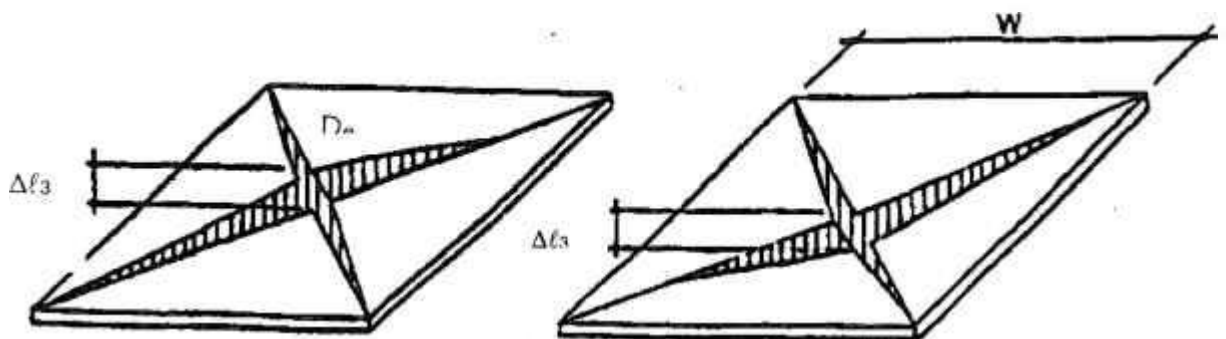


Figura 4.14: Medida do desvio percentual da curvatura central⁵⁹.

Cálculo do desvio percentual da curvatura central:

$$\frac{\Delta\ell_3}{D_e} \times 100 \quad (44)$$

onde D_e = Diagonal da peça.

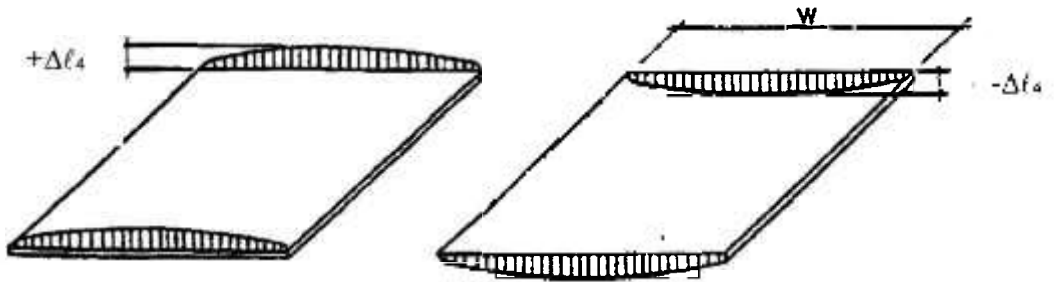


Figura 4.15: Medida do desvio percentual da curvatura lateral⁵⁹.

Cálculo da curvatura lateral:

$$\frac{\Delta l_4}{w(\text{do lado correspondente})} \times 100 \quad (45)$$

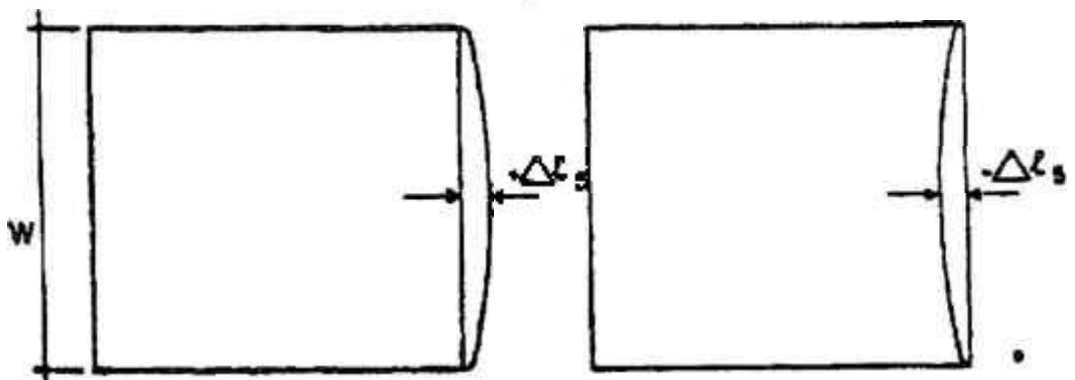


Figura 4.16: Medida do desvio percentual da retitude dos lados⁵⁹.

Cálculo da Retitude Lateral :

$$\frac{\Delta l_5}{W(\text{do lado correspondente})} \times 100 \quad (46)$$

4.17 Determinação do coeficiente de dilatação térmica linear

Amostras de porcelanatos e granitos foram cortadas nas dimensões de 1X1X5cm³ e submetidas a ensaios de dilatométrica em um dilatômetro 402E (NETZSCH) com taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

O coeficiente de dilatação térmica linear (α) foi calculado pela expressão:

$$\alpha = \frac{1}{l_a} \times \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (47)$$

Onde:

$$\Delta l = l_b - l_a$$

$$\Delta T = t_f - t_i$$

α = coeficiente de dilatação térmica linear ($\mu/m^\circ C$)⁽¹⁾

l_a = comprimento do corpo-de-prova à temperatura ambiente (m).

l_b = comprimento final do corpo-de-prova (m)

t_i = temperatura inicial (°C)

t_f = temperatura final (°C)

4.18 Análise Microestrutural

Para análise microestrutural dos porcelanatos, foi feito um mapeamento das peças, onde foram retiradas amostras do centro, da lateral e da seção transversal das peças. A superfície das amostras foi limpa com álcool e colada em um porta-amostra. Foi depositado ouro sobre o conjunto (porta-amostra e amostra) para possibilitar a condução do feixe de elétrons. A avaliação microestrutural foi feita em um microscópio eletrônico de varredura da marca PHILIPS acoplado ao um EDS (espectroscopia de dispersão de energia por raios-X).

As amostras da seção transversal das peças foram submetidas a um polimento em pasta de diamante (6, 3 e 1 μ m) para possibilitar uma melhor visualização da microestrutura.

4.19 Estudo da sinterização dos porcelanatos nacionais

Para concluir os estudos experimentais, foi solicitado a uma das empresas nacionais fabricante de porcelanatos, algumas peças a verde do produto NPBRAN, o que possibilitou a realização de um estudo da evolução microestrutural do produto durante a queima.

Estas peças foram queimadas em forno tipo elevador da marca Lindberg Blue (figura 4.17) em diferentes temperaturas: 700, 800, 900, 1000, 1100, 1150, 1200, 1210, 1220, 1230, 1240 e 1250°C. A curva de queima utilizada tentou representar a condição industrial, ou seja:

- até a temperatura de 500°C utilizou-se uma taxa de aquecimento de 95°C/minuto;
- de 500 até a temperatura máxima de queima utilizou-se uma taxa de aquecimento de 25°C/minuto;
- quando as amostras atingiram as temperaturas máximas, foram resfriadas rapidamente através do abaixamento manual do elevador do forno.

Uma amostra da peça a verde foi ensaiada quanto à dilatação térmica linear (até 1250°C) e análise térmica diferencial (até 1250°C).

Os ensaios realizados nas amostras queimadas em diferentes temperaturas foram:

- retração linear;
- absorção de água;
- densidade aparente;
- porosidade aberta, total e fechada;
- porosimetria de mercúrio;
- microscopia eletrônica de varredura.

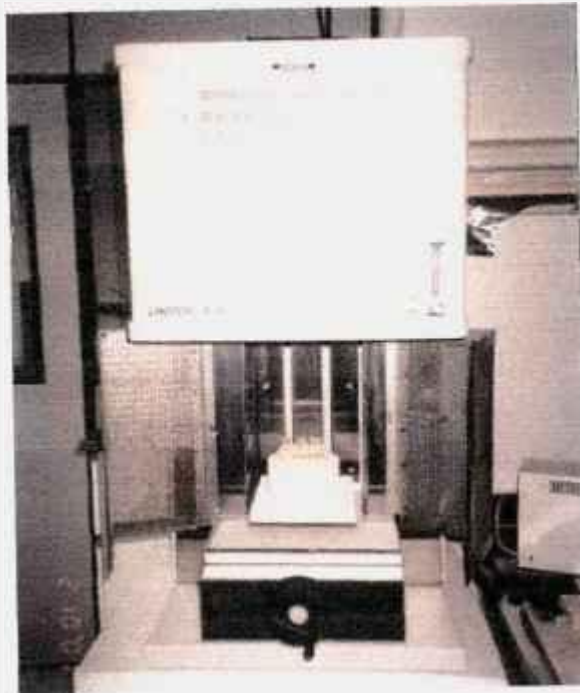


Figura 4.17: Ilustração do forno Lindberg utilizado nas queimas das amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação da composição química e das fases presentes

A tabela 5.1 apresenta os resultados da análise química de todos os porcelanatos em estudo.

Tabela 5.1: Análise química dos porcelanatos em estudo.

Compostos	% em massa													
	Nacional								Italiano			Espanhol		
	Fabricante 1				Fabricante 2				IP PAR	IP BAR	IN BAR	EN TRAT	EP TEN	EP NEV
	NP GRAF	NN GRAF	NP BRAN	NP PER	NP BIAN	NN BIAN	NE TEMP	NE ILLU						
SiO ₂	71,44	71,96	69,34	70,81	67,90	68,48	69,72	69,87	71,55	72,96	72,25	69,12	69,46	67,74
Al ₂ O ₃	17,99	17,67	18,44	21,18	19,96	20,71	21,33	21,35	17,27	17,32	17,95	19,98	19,43	21,10
Fe ₂ O ₃	1,27	1,57	0,68	0,59	0,51	0,51	1,44	1,44	0,37	0,50	0,54	0,74	0,77	0,44
CaO	0,25	0,24	0,20	0,46	0,41	0,45	0,65	0,64	0,55	0,77	1,14	0,43	0,37	0,74
Na ₂ O	3,29	3,10	2,30	2,62	2,59	2,73	2,69	2,53	5,10	4,09	5,10	4,99	4,95	5,63
K ₂ O	3,16	2,84	3,53	3,02	2,81	2,80	1,84	1,85	1,87	2,37	1,23	1,27	1,33	0,64
MnO	<0,01	<0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	< 0,01	0,02	0,02	<0,01
TiO ₂	0,50	0,54	0,43	0,34	0,34	0,34	0,64	0,66	0,13	0,35	0,45	0,69	0,69	0,48
MgO	0,78	0,86	0,32	0,53	0,47	0,44	1,25	1,29	0,27	0,35	0,39	0,16	0,23	0,10
P ₂ O ₅	0,20	0,15	0,19	0,17	0,16	0,17	0,12	0,12	0,33	0,19	0,17	0,25	0,31	0,21
Cr ₂ O ₃	0,37	0,54	0,01	-	-	-	-	-	0,03	0,09	0,14	0,14	0,16	0,01
ZrO ₂	0,51	0,38	4,24	-	4,32	3,01	-	-	2,20	0,68	0,34	2,06	2,02	2,66
SrO	0,02	0,02	0,02	-	-	-	-	-	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02
PF	0,25	0,13	0,28	0,26	0,51	0,35	0,30	0,23	0,30	0,29	0,25	0,10	0,26	0,22
Fundentes K ₂ O + Na ₂ O	6,45	5,94	5,83	5,64	5,40	5,53	4,53	4,38	6,97	6,46	6,33	6,26	6,28	6,27

Analisando-se a tabela 5.1 verifica-se que:

- os teores de SiO₂ e Al₂O₃ dos produtos nacionais do fabricante 1 e italianos são muito próximos;
- os produtos nacionais do fabricante 2 apresentaram maiores teores de Al₂O₃ comparados aos demais produtos;
- os produtos espanhóis apresentaram maior teor de Al₂O₃ e menor teor de SiO₂ quando comparados aos nacionais do fabricante 1 e italianos ;
- quanto mais clara é a massa do produto (NPBRAN, NPBIAN, NNBIAN, IPPAR, e EPNEV) maior o teor de Al₂O₃ e ZrO₂. Dentre os produtos de coloração clara, o

- produto nacional NPBIAN apresentou o maior teor de ZrO_2 (4,32 %), seguido do NPBRAN (4,24%), comparados aos produtos italiano (2,20%) e espanhol (2,66%);
- cabe ressaltar que mesmo não tendo ZrO_2 em sua composição, o produto NPPER apresentou coloração clara semelhante aos produtos NPBRAN, IPPAR e EPNEV;
 - os produtos italianos e espanhóis apresentaram teores de Na_2O superiores e teores de K_2O inferiores aos produtos nacionais. Este fato pode indicar que os produtos italianos e espanhóis foram produzidos com conteúdo maior de fundentes à base de Na_2O , e os produtos nacionais com conteúdo de fundentes sódico-potássicos;
 - os produtos importados apresentaram maior teor de fundentes em sua composição ($K_2O + Na_2O$);
 - os produtos italianos apresentaram teores de CaO superiores aos produtos nacionais e espanhóis;
 - os produtos NPGRAF e NNGRAF apresentaram teores mais elevados de Fe_2O_3 comparados aos demais produtos não esmaltados em estudo, o que provavelmente colaborou para sua coloração mais escura;
 - os produtos esmaltados apresentaram menor teor de fundentes e maior teor de Fe_2O_3 e MgO .

A tabela 5.2 apresenta as fases cristalinas presentes nos porcelanatos em estudo. O anexo A apresenta os espectros de difração de raios-X dos produtos em estudo.

As fases cristalinas presentes nos porcelanatos, conforme resultados dos espectros de difração de raios-X, consistem basicamente em quartzo e mulita. Nos produtos italianos e espanhóis também foi verificada a presença de traços de albita, o que confirma os resultados de análise química, que demonstraram o provável uso de feldspato sódico (albita) em maior quantidade na fabricação dos referidos produtos.

Tabela 5.2: Fases cristalinas presentes nos porcelanatos em estudo.

Amostras	Fases Presentes
NPGRAF	Quartzo(Q), Mulita (M)
NNGRAF	Quartzo, Mulita
NPBRAN	Quartzo, Mulita, SiO_2 (S)
NETEMP	Quartzo(Q), Mulita (M)
NEILU	Quartzo(Q), Mulita (M)
IPPAR	Quartzo, SiO_2 , albita (A), mulita
IPBAR	Quartzo, mulita e traços de albita
INBAR	Quartzo, mulita, e traços de albita
ENTRAT	Quartzo, mulita
EPTEN	Quartzo, mulita e traços de albita
EPNEV	Quartzo, mulita, e traços de SiO_2 e albita

A tabela 5.3 apresenta os resultados da análise petrográfica dos granitos. O granito GCAP é uma rocha de coloração vermelha (devido à presença de feldspato potássico), com estrutura maciça e textura inequigranular média a grossa. A granulação varia de cerca de 3 a 20 mm, predominantemente próximas a 10 mm, sendo que os cristais maiores estão representados pelo microclínio (feldspato potássico). O quartzo ocorre formando agregados com formas irregulares a alongadas, nestes casos atingindo dimensões que superam 20 mm. O tipo de contato entre os cristais é predominantemente do tipo côncavo-convexo com bom entrelaçamento. O microfissuramento é moderado, predominando microfissuras intergranulares preenchidas por material secundário do tipo sericita e carbonato. Os agregados de cristais de quartzo são os mais intensamente microfraturados. A alteração ocorre com intensidade moderada, caracterizada principalmente pela saussuritização das partes centrais dos cristais de plagioclásio.

O granito GCINZ é uma rocha cinza claro, com estrutura maciça e textura equigranular média a média/fina, com granulação oscilando entre 0,5 a 5 mm e predominando cristais com dimensões de 1 a 2 mm. O tipo de contato que predomina é o côncavo-convexo. O microfissuramento é moderado, ocorrendo predominantemente microfissuras intragrãos, na maioria das vezes preenchidas por sericita e carbonato. Apresenta baixa intercomunicabilidade, ocorrendo mais freqüentemente nos cristais de quartzo. Exibe grau de alteração incipiente a moderado, principalmente devido à saussuritização (formação de sericita, epidoto, carbonatos e argilominerais) associada aos cristais de plagioclásio e, mais discretamente, pela cloritização da biotita.

O granito GBRAN caracteriza-se por uma rocha de coloração branca, com estrutura maciça e textura porfírica hiatal com matriz de granulação média/fina. Os fenocristais estão representados por cristais de quartzo com formas euédricas a subédricas e microclínio subedral a anedral, apresentando dimensões que podem atingir até cerca de 10 mm. A rocha caracteriza-se também pela presença de mica de coloração amarelo-esverdeada. A matriz é constituída quase que exclusivamente por cristais de albita subtabulares a anedrais, com dimensões médias ao redor de 0,5mm, e esporadicamente atingindo cerca de 2mm. A rocha apresenta bom engrenamento mineral, dado pelo contato predominantemente côncavo-convexo. A rocha apresenta discreto microfissuramento, sendo que quando presente ocorre de maneira intergranular e soldado por material sericítico. A alteração ocorre de maneira incipiente, presente apenas nos cristais de microclínio, com discreta transformação para sericita, moscovita e argilominerais.

5. Resultados e Discussões

Tabela 5.3: Síntese dos dados petrográficos dos granitos em estudo.

Amostras	GCAP	GCINZ	GBRAN	GCAFE	GPRET	
Quartzo (%)	30,0	30,0	28,0	-	1,0	
Plagioclásio (%)	17,0	25,0	45,0 (albita)	Tr	60,0	
Microclínio (%)	45,0	31,0	20,0	75,0	-	
Biotita (%)	4,0	12,0	-	5,0	10,0	
Egerina – augita (clinopiroxênio) (%)	-	-	-	15,0	-	
Augita (Clinopiroxênio) (%)	-	-	-	-	7,0	
Hiperstênio (ortopiroxênio) (%)	-	-	-	-	18,0	
Mica (%)	-	-	7,0	-	-	
Opacos (%)	Tr	1,5	-	2,5	3,5	
Titanita (%)	-	0,5	-	1,5	Tr	
Apatita (%)	Tr	Tr	Tr	1,0	0,5	
Topázio	-	-	Tr	-	-	
Zircão	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
Sericita	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
Clorita	Tr	Tr	-	Tr	Tr	
Epidoto	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
Carbonato	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
Argilominerais	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	
Granulação (mm)	Variação	3 a 20	0,5 a 5	-	0,5 a 10	0,5 a 5,5
	Predominante	10	1 a 2	-	7	2
Porfírica (mm)	Matriz		0,5 a 2			
	Fenocristal		5 a 10			
Classificação	Sieno/Monzogranito	Monzogranito	Microclínio – albita granito	Sienito	Gabronorito	
Estrutura	Maciça	Maciça	Maciça	Laminada	Maciça	
Textura	Inequigranular média a grossa	Equigranular Média a média/fina	Porfírica	Inequigranular Média/grossa	Inequigranular média/fina	
Nº Microfissuras/mm ²	0,47 (moderado)	1,25 (moderada)	0,1 (baixo)	2,8 (elevado)	3,6 (elevado)	
Contato (%)	Côncavo/convexo	80,4	71,5	78	53,4	70,8
	Plano	19,6	28,5	22	46,6	29,2
Grau de alteração	Moderada	Incipiente a moderada	Incipiente	Incipiente	Incipiente	

Onde Tr - traços

A amostra GCAFE é uma rocha de coloração marrom, com estrutura laminada e textura inequigranular de granulação média/grossa com cristais variando de 0,5 mm a 10 mm, predominando as granulações de 7 mm. Os cristais de feldspato potássico apresentam formas tabulares, alongadas, com dimensões variáveis, na média de 1 a 2 mm x 10 mm, responsáveis pela evidente estrutura laminar da rocha. Os clinopiroxênios aparecem na forma de pequenos prismas intersticiais. O tipo de contato observado limita-se aos tipos côncavo-convexo e plano, ambos em proporções equilibradas. O grau de microfissuramento é elevado, contudo quase que exclusivamente de caráter intragrãos e de baixa comunicabilidade entre si. As microfissuras se destacam nos cristais de feldspato potássico, preferencialmente desenvolvidas transversalmente ao maior enlogamento mineral, e normalmente preenchidas por argilominerais e sericita. Os clinopiroxênios mostram-se menos microfissurados, mas com fraturas normalmente abertas e com maior comunicabilidade entre as mesmas. A rocha apresenta alteração incipiente a ausente

restringindo-se a formação de argilominerais disseminados nos cristais de feldspato e sutil cloritização dos clinopiroxênios presentes ao longo dos planos de clivagem mineral.

A rocha GPRET é cinza escura, com estrutura maciça e textura discretamente inequigranular média a média/fina, de aspecto geral homogêneo, destacando cristais de plagioclásio subtabulares com dimensões de 3x 55 mm. De maneira geral, a granulação varia de 0,3 a 5,5 mm, na direção de maior alongamento mineral, predominando as dimensões de 1 a 2 mm. Os contatos minerais são do tipo côncavo-convexo, relativamente bem engrenados, com freqüentes contatos retos entre os cristais de plagioclásio melhores desenvolvidos, bem como plagioclásios e piroxênios prismáticos. Apresenta grau de microfissuramento intenso, caracterizado principalmente por microfissuras preenchidas por material secundário do tipo sericita e epidoto. Ocorre predominantemente sob forma de intragrãos, presentes principalmente em cristais maiores de piroxênio e plagioclásio. As microfissuras manifestam-se principalmente distribuídas transversalmente ao maior alongamento mineral, normalmente com baixa comunicabilidade entre si. Podem aparecer também algumas microfissuras intergrãos, desenvolvidas segundo uma orientação preferencial, e normalmente preenchidas por sericita e epidoto. A alteração da rocha é incipiente, com cristais de ortopiroxênio parcialmente transformados para fino agregado filossilicático, acompanhados de argilominerais e alguma cloritização ao longo de planos de clivagens de cristais de biotita.

5.2 Avaliação da Dureza segundo a escala Mohs

A tabela 5.4 apresenta os resultados da resistência ao risco, conforme a dureza segundo a escala Mohs, dos porcelanatos e granitos.

É importante ressaltar que o ensaio de avaliação de dureza segundo a escala Mohs é questionável por vários fatores, dentre eles:

- o ensaio depende da força e do ângulo com que o mineral é riscado;
- é um ensaio visual, o que pode ocasionar erros experimentais;
- muitas vezes fica retido material do mineral (utilizado para riscar) na superfície ensaiada, o que pode confundir o avaliador;
- quando o material possui superfície em relevo ou com brilho protegido ou com macrocristais de diferentes durezas (que é o caso dos granitos), o mineral pode riscar alguns cristais e outros não, o que novamente pode influenciar o resultado final.

Observando-se a tabela 5.4, verifica-se que os porcelanatos polidos, tanto os nacionais como os importados, apresentaram dureza Mohs 3 a 4. Apesar do porcelanato apresentar como característica alta resistência mecânica e resistência à abrasão, este produto tende a apresentar uma dureza Mohs mais baixa após a etapa de polimento, o que pode indicar maior facilidade ao risco durante a sua utilização. O polimento da superfície, principalmente no processo industrial, além de contribuir para a abertura da porosidade fechada presente nos produtos, torna o mesmo mais suscetível ao risco. Isto ocorre devido, provavelmente, aos danos causados à superfície, como fissuras e microtrincas, que se transformam em concentradores de tensão diminuindo a dureza superficial, como verificado por ESPOSITO e colaboradores³⁹. Já os porcelanatos naturais apresentaram dureza Mohs 6, com grande dificuldade de visualização do risco a olho nu.

O granito cinza andorinha polido (GCINZ) apresentou a maior dureza na escala Mohs (dureza 6). Os granitos GCAFE e GPRET polidos apresentaram dureza Mohs 5, e os granitos GBRAN e GCAP polidos apresentaram dureza Mohs 3, similarmente aos porcelanatos polidos. Excetuando os granitos tipo GBRAN e GCAP, os demais apresentaram dureza Mohs superior aos porcelanatos polidos. O fato dos granitos apresentarem uma microestrutura constituída por cristais de quartzo e feldspato de diferentes tamanhos e colorações e já possuir certo grau de microfissuramento, os riscos são menos visíveis.

Os produtos esmaltados NETEMP e NEILLU apresentaram valores mais elevados de dureza Mohs porque possuíam uma superfície esmaltada com certa rugosidade.

Tabela 5.4: Dureza dos porcelanatos e granitos segundo a escala Mohs.

Porcelanatos		Granitos	
Amostra	Dureza segundo a escala Mohs	Amostra	Dureza segundo a escala Mohs
NPGRAF	3	GCAFE	5
NNGRAF	6	GPRET	5
NPBRAN	3	GBRAN	3
NPPER	4	GCINZ	6
NPBIAN	4	GCAP	3
NNBIAN	6		
NETEMP	7		
NEILLU	6		
IPPAR	3		
IPBAR	3		
INBAR	5		
ENTRAT	6		
EPTEN	3		
EPNEV	3		

5.3 Avaliação da resistência às manchas

A tabela 5.5 apresenta um resumo dos resultados de resistência ao manchamento dos produtos em estudo. As tabelas com os resultados mais detalhados estão apresentadas no anexo B.

Através da tabela 5.5, verifica-se que a maioria dos porcelanatos polidos, tanto os nacionais como os importados, apresentaram uma tendência ao manchamento quando em contato com os agentes penetrantes óxido de ferro em óleo leve e óxido de cromo em óleo leve, sendo que alguns produtos apresentaram classe de limpabilidade 1 (impossibilidade de remoção de manchas). Este comportamento está relacionado ao processo de polimento, durante o qual a porosidade fechada aflora para a superfície. Outra característica observada foi que produtos com coloração mais clara apresentaram aspecto manchante mais acentuado, conforme figuras 5.1 a 5.9.

Observando-se as figuras 5.3, 5.4 e 5.8, verifica-se que o aspecto do manchamento da amostra NPBRAN é homogêneo, diferentemente das amostras IPPAR e EPNEV, que apresentaram manchamento concentrado.

As amostras NPPER e NPBIAN possuíam uma camada de impermeabilizante, já aplicada pelo fabricante, que colaborou muito para a sua melhor resistência ao manchamento comparado aos demais produtos. O manchamento apresentado por estas amostras foi muito suave e bem distribuído pela superfície da peça, causando uma pequena alteração de tonalidade do produto. Mais adiante esta característica é explicada através da microscopia eletrônica de varredura.

O produto NPGRAF apresentou classe de limpabilidade 3 frente aos agentes manchantes, mas isto pode estar relacionado com a dificuldade de visualização das manchas devido à coloração escura das peças.

Quanto à suscetibilidade dos produtos frente ao agente de ação oxidante (iodo em solução alcoólica), os porcelanatos polidos nacionais apresentaram classe de limpabilidade 3 a 5, os produtos polidos italianos apresentaram classe 3 a 4 e os produtos polidos espanhóis apresentaram classe 4 a 5.

Tabela 5.5: Classe de limpabilidade dos porcelanatos em função dos agentes manchantes.

Amostra	Classe de Limpabilidade			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
NPGRAF	3 (Saponáceo)	3 (Saponáceo)	3 (saponáceo)	4 (detergente)
NNGRAF	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)
NPBRAN	1	2 (HCl – 3% em volume)	3 (saponáceo)	4 (detergente)
NPPER	4 (detergente)	4 (detergente)	4 (detergente)	4 (detergente)
NPBIAN	4 (detergente)	4 (detergente)	5 (água quente)	5 (água quente)
NNBIAN	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)
NETEMP	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)
NEILLU	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)
IPPAR	1	1	3 (saponáceo)	4 (detergente)
IPBAR	1	1	4 (detergente)	4 (detergente)
INBAR	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)
EPTEN	1	1	4 (detergente)	1
EPNEV	1	1	5 (água quente)	1
ENTRAT	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)	5 (água quente)

Classes de limpabilidade: 1-impossibilidade de remoção da mancha, 2-mancha removível com HCl-3% em volume, 3-mancha removível com produto de limpeza forte (abrasivo), 4-mancha removível com produto de limpeza fraco (detergente) e 5-máxima facilidade de remoção da mancha (água quente).

Com relação aos agentes de formação de película (óleo de oliva), os produtos polidos nacionais e italianos apresentaram classe de limpabilidade de 4 a 5, porém os produtos polidos espanhóis apresentaram classe muito baixa de limpabilidade (classe 1), o que pode comprometer o uso destes produtos em ambientes industriais e domésticos. Esta grande suscetibilidade dos porcelanatos polidos espanhóis ao manchamento por agentes de formação de película pode ser atribuída a presença de poros de grande tamanho (visíveis a olho nu) aflorados na superfície dos produtos após polimento.

Os porcelanatos naturais, tanto nacionais como os italianos e espanhóis, apresentaram classe de limpabilidade 5 (máxima facilidade de limpeza) para todos os tipos de agentes manchantes. Isto comprova novamente que o polimento da superfície está afetando negativamente a resistência ao manchamento dos porcelanatos.

Os porcelanatos esmaltados (NETEMP e NEILU) apresentaram alta classe de limpabilidade frente a todos agentes manchantes devido à presença da camada de esmalte impermeável.

Em virtude dos resultados obtidos nos ensaios de resistência ao manchamento dos porcelanatos polidos, foram testados novos agentes manchantes e novos tipos de produtos de limpeza que não estão contidos na Norma NBR 13818.

A tabela 5.6 apresenta o grau de limpabilidade dos porcelanatos em estudo frente aos agentes manchantes e de limpeza não contidos na Norma NBR 13818, mas que são passíveis de manchar as placas cerâmicas durante a vida útil das mesmas. A classificação adotada foi: mancha removível, para o caso em que a mancha tenha sido completamente removida, ou em não removível, caso a mancha persista a todas as tentativas de limpeza.

Analisando-se a tabela 5.6, observa-se que os agentes manchantes mais críticos foram a tinta de caneta e o molho inglês. Os produtos NPBRAN, IPBAR e IPPAR apresentaram manchamento em contato com tinta de caneta não removível com produtos de limpeza industrializados. As amostras IPBAR e IPPAR apresentaram manchamento não removível frente ao contato com molho inglês. As amostras EPNEV e IPPAR apresentaram manchamento não removível frente à ação de um maior número de agentes manchantes.

Para complementar os resultados foram realizados ensaios de manchamento com os diversos agentes manchantes (café, mostarda, catchup, vinagre, molho inglês, tinta de caneta, óleo de carro e graxa) utilizando-se os agentes de limpeza contidos na Norma NBR 13818, conforme tabela 5.7. A figura 5.10 apresenta o aspecto de manchamento com tinta de caneta de alguns porcelanatos polidos. Observa-se que a solução de ácido clorídrico eliminou as manchas de tinta de todas as amostras excetuando-se a EPNEV.

As manchas de óleo de carro e de graxa, agentes formadores de película, foram todas, exceto na amostra EPNEV, removidas na etapa de limpeza com água quente ou detergente (classes de limpabilidade 5 e 4). Os produtos naturais novamente apresentaram classe de limpabilidade 5 (máxima facilidade de remoção de manchas) frente a todos os agentes manchantes da tabela 5.7. Na tabela 5.7 verifica-se novamente a alta suscetibilidade ao manchamento das amostras IPPAR e EPNEV.

5. Resultados e Discussões

Tabela 5.6: Limpabilidade dos porcelanatos frente aos agentes manchantes não contidos na norma NBR 13818.

Amostra	Café	Mostarda	Catchup	Molho Inglês	Vinagre	Tinta de caneta	Óleo de Carro	Graxa
NPGRAF	Removida "Ajax"	Removida "Ajax"	Removida "Ajax"	Removida "Ajax"	Removida "Ajax"	Removida "Brilhante"	Removida "Detergente"	Removida "Detergente"
NNGRAF	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"
NPBRAN	Removida "Ajax"	Removida "Detergente"	Removida "Detergente"	Removida "Ajax"	Removida "Ajax"	Não removeu	Removida "Detergente"	Removida "Detergente"
IPPAR	Não removeu	Não removeu	Removida "Detergente"	Não removeu	Removida "Brilhante"	Não removeu	Removida "Detergente"	Removida "Detergente"
IPBAR	Removida "Ajax"	Removida "Detergente"	Removida "Brilhante"	Não removeu	Removida "Ajax"	Não removeu	Removida "Detergente"	Removida "Detergente"
INBAR	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"
ENTRAT	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"
EPTEN	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Água"	Removida "Ajax"	Removida "Água"	Removida "Brilhante"	Removida "Detergente"	Removida "Detergente"
EPNEV	Não removeu	Não removeu	Não removeu	Não removeu	Não removeu	Não removeu	Removida "Detergente"	Removida "Detergente"

Tabela 5.7: Classe de limpabilidade, utilizando-se os agentes de limpeza da norma NBR 13818, dos porcelanatos frente à ação de diversos agentes manchantes.

Amostra	Café	Mostarda	Catchup	Molho inglês	Vinagre	Tinta de caneta	Óleo de carro	Graxa
NPGRAF	5	5	5	5	5	2	5	5
NPSAB	4	4	4	1	5	2	4	4
NNGRAF	5	5	5	5	5	5	5	5
NPBRAN	2	4	4	3	5	2	4	4
IPPAR	1	5	5	1	2	2	4	4
IPBAR	2	4	5	1	5	2	4	4
INBAR	5	5	5	5	5	5	5	5
EPTEN	3	5	5	5	5	2	4	4
EPNEV	1	1	5	1	1	1	4	1
ENTRAT	5	5	5	5	5	5	5	5

Para avaliar a influência da porosidade na resistência ao manchamento dos produtos, foram medidos os valores de porosidade aberta, fechada e total das amostras (tabela 5.8). Analisando-se esta tabela, observa-se que o valor de porosidade aberta das placas é pequeno (inferior a 0,4%), porém todas as amostras, excetuando-se a NPPER, NPBIAN e NNBIAN, apresentaram de 6 a 9% de porosidade fechada. Os produtos

nacionais do fabricante 2 apresentaram os valores sensivelmente melhores de porosidade aberta. O fato dos porcelanatos apresentarem valores de porosidade aberta semelhantes, indica que não só a quantidade de poros está influenciando o manchamento, mas também o seu formato, tamanho e distribuição dos tamanhos dos poros.

Tabela 5.8: Porosidade total, aberta e fechada dos porcelanatos em estudo.

Amostra	Porosidade Total (%)	Porosidade Aberta (%)	Porosidade Fechada (%)
NPGRAF	9,46±0,17	0,30±0,03	9,15±0,18
NNGRAF	8,32±0,09	0,37±0,09	7,96±0,05
NPBRAN	6,23±0,14	0,39±0,11	5,84±0,06
NPPER	2,35±0,19	0,24±0,05	2,11±0,14
NPBIAN	0,34±0,04	0,21±0,03	0,12±0,03
NNBIAN	0,47±0,06	0,19±0,03	0,29±0,07
NETEMP	12,12±0,06	0,45± 0,04	11,67± 0,06
NEILLU	12,63±0,19	1,02±0,20	11,61±0,03
IPPAR	9,11±0,10	0,21±0,05	8,89±0,12
IPBAR	8,61±0,06	0,30±0,07	8,34±0,05
INBAR	8,46±0,08	0,36±0,09	8,11±0,05
ENTRAT	6,57±0,08	0,27±0,08	6,30±0,08
EPTEN	6,95±0,06	0,34±0,07	6,61±0,02
EPNEV	8,37±0,11	0,37±0,12	8,01±0,05

Os produtos NPBIAN e NNBIAN apresentaram valores de porosidade fechada muito baixos, o que justifica seu ótimo desempenho com relação à resistência ao manchamento. Mais adiante a morfologia dos poros fechados destes produtos é explicada com maior detalhamento.

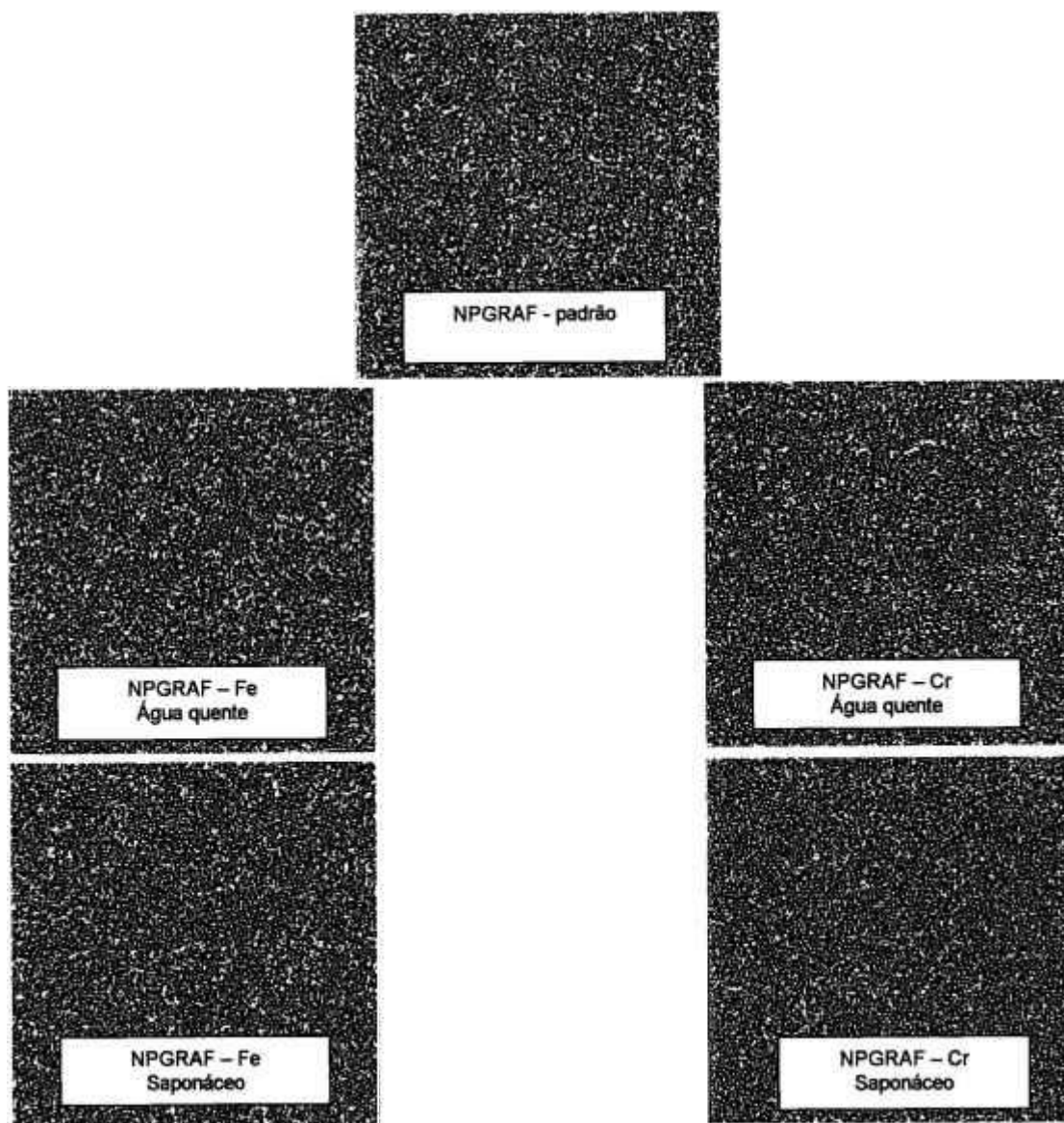


Figura 5.1: Aspecto da superfície das amostras NPGRAF após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

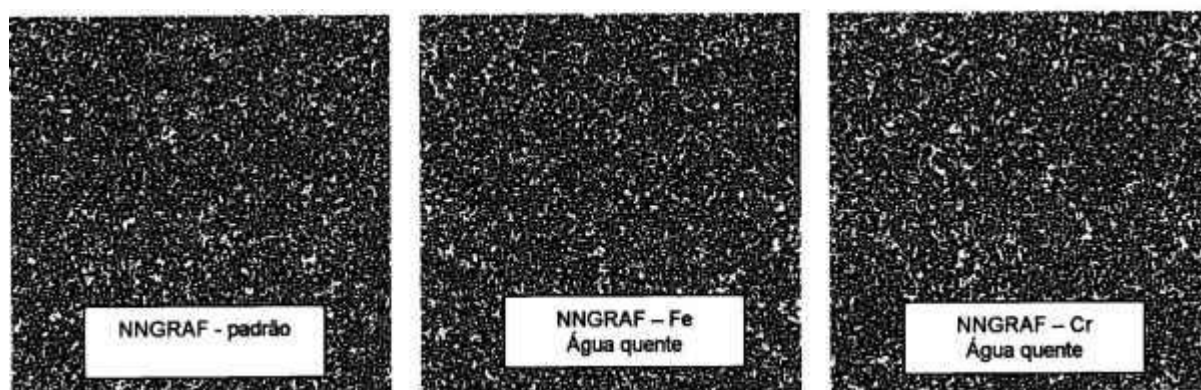


Figura 5.2: Aspecto da superfície das amostras NNGRAF após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

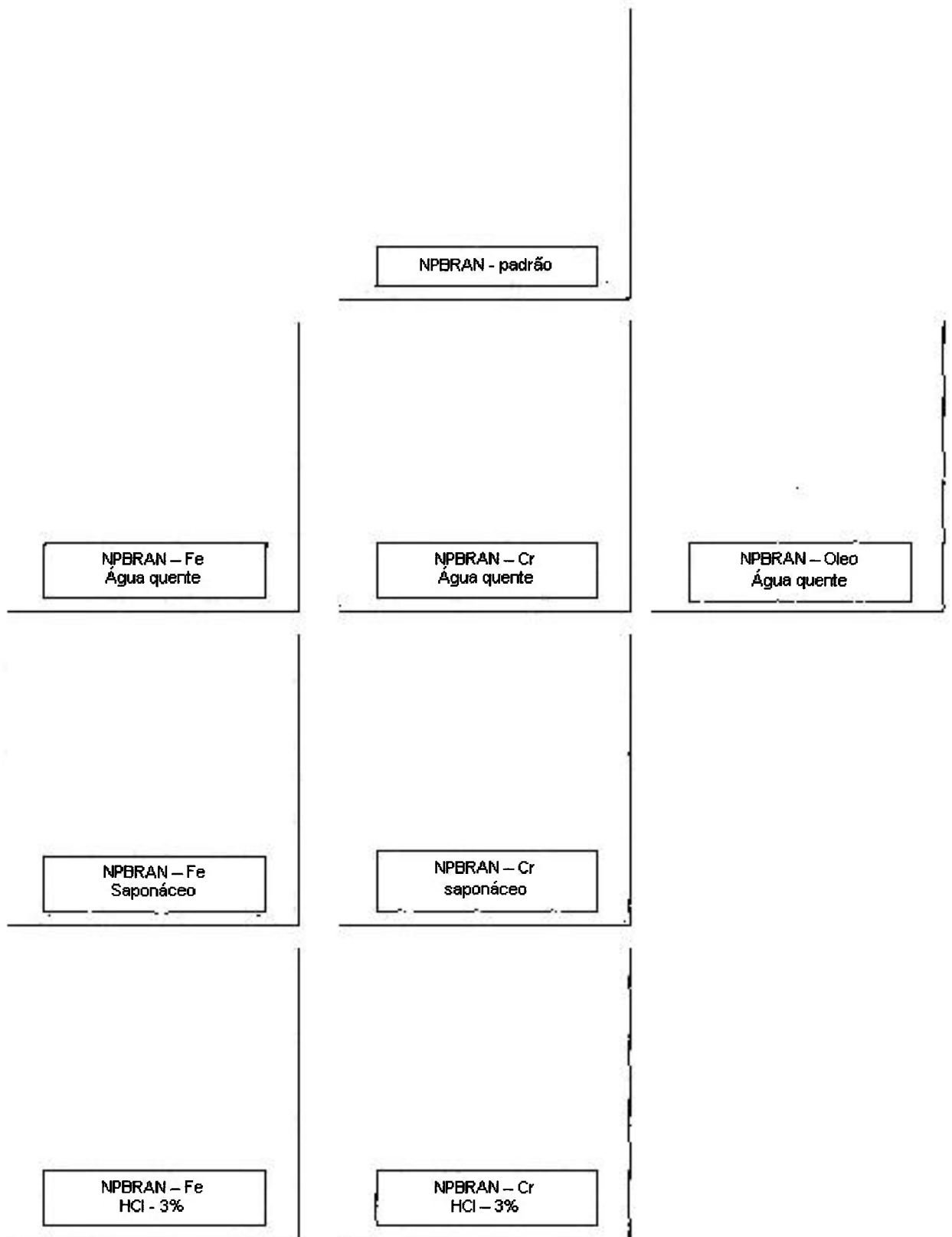


Figura 5.3: Aspecto da superfície das amostras NPBRAN após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

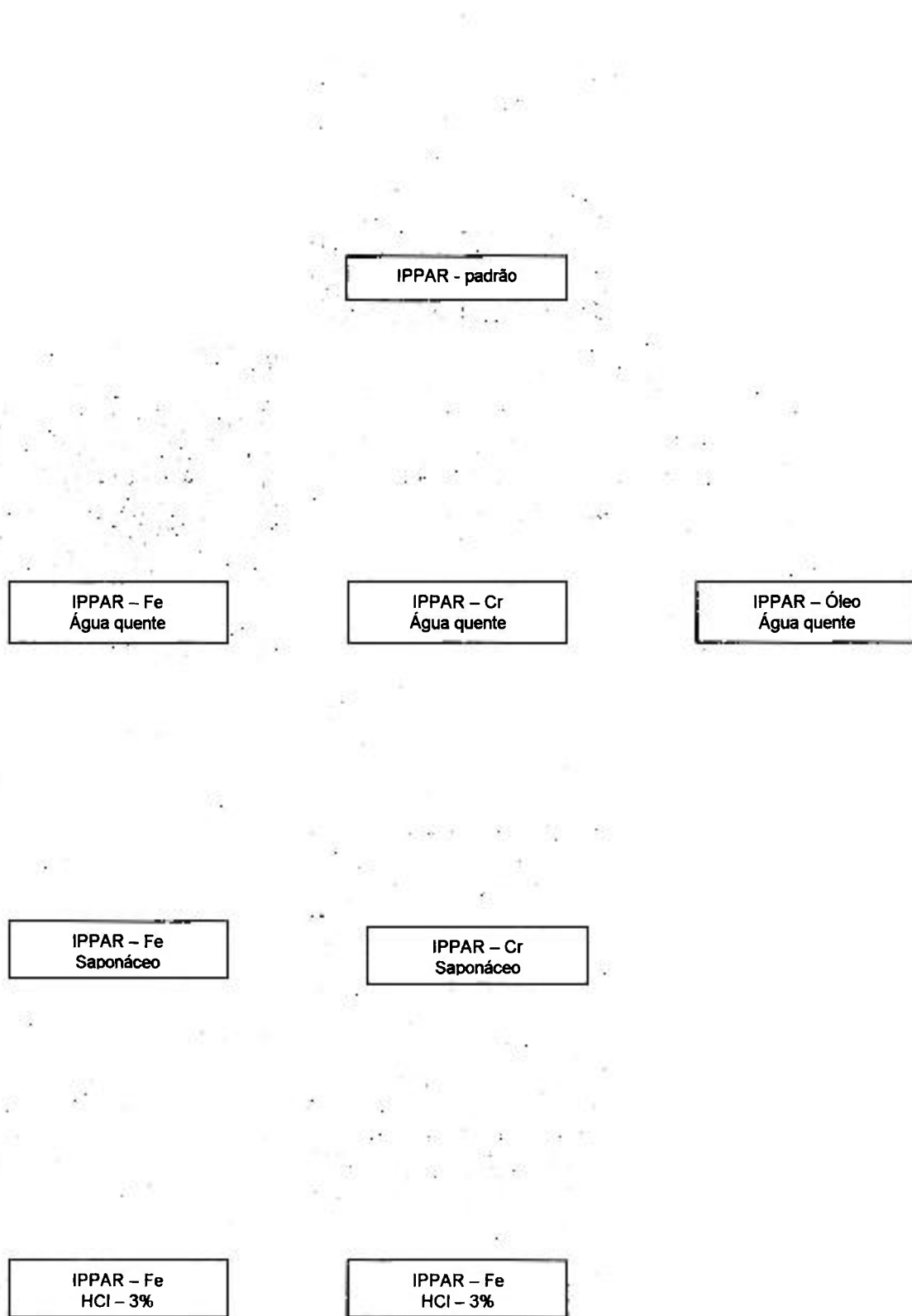


Figura 5.4: Aspecto da superfície das amostras IPPAR após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.



Figura 5.5: Aspecto da superfície das amostras IPBAR após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.



Figura 5.6: Aspecto da superfície das amostras INBAR após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

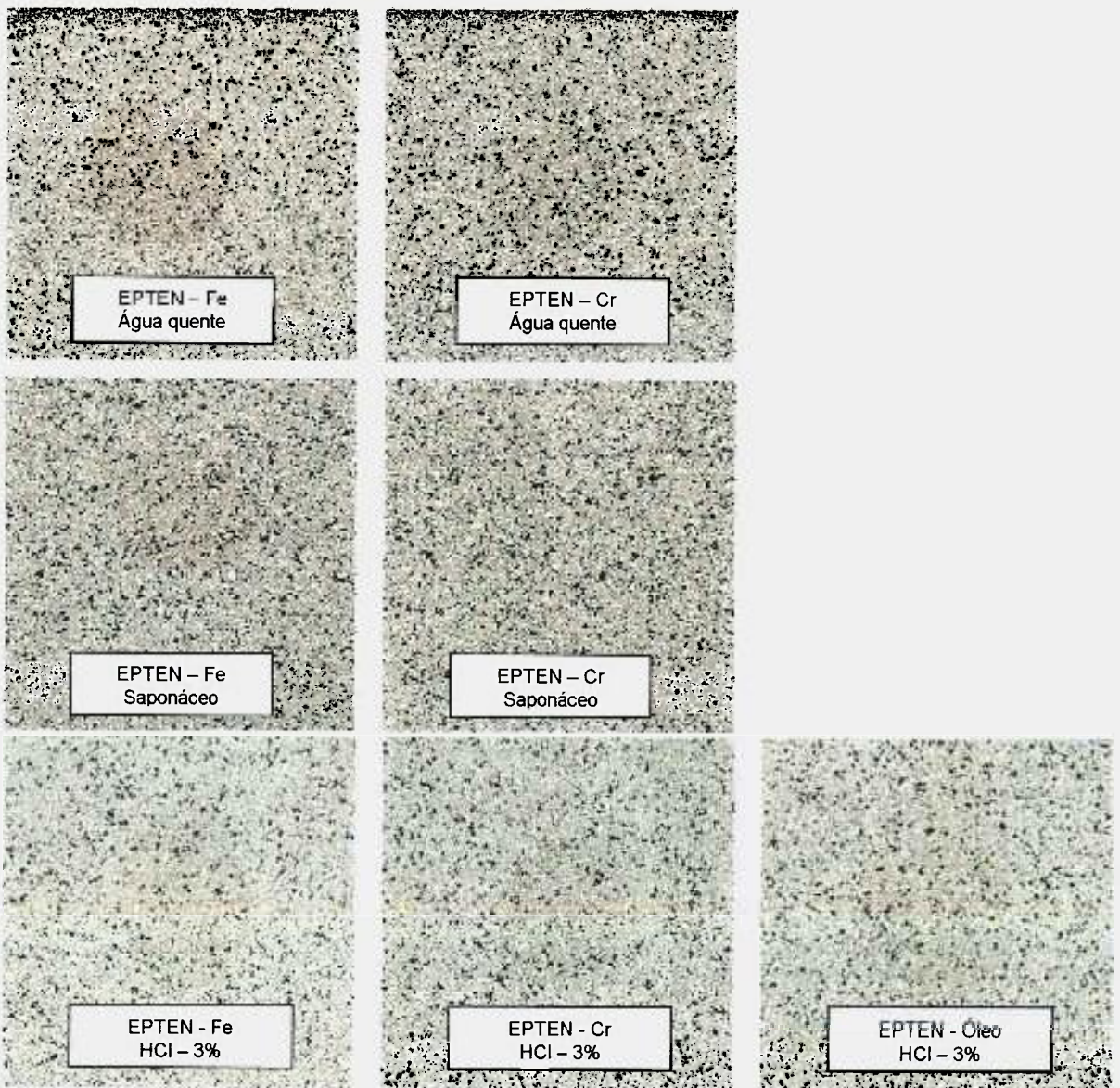


Figura 5.7: Aspecto da superfície das amostras EPTEN após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

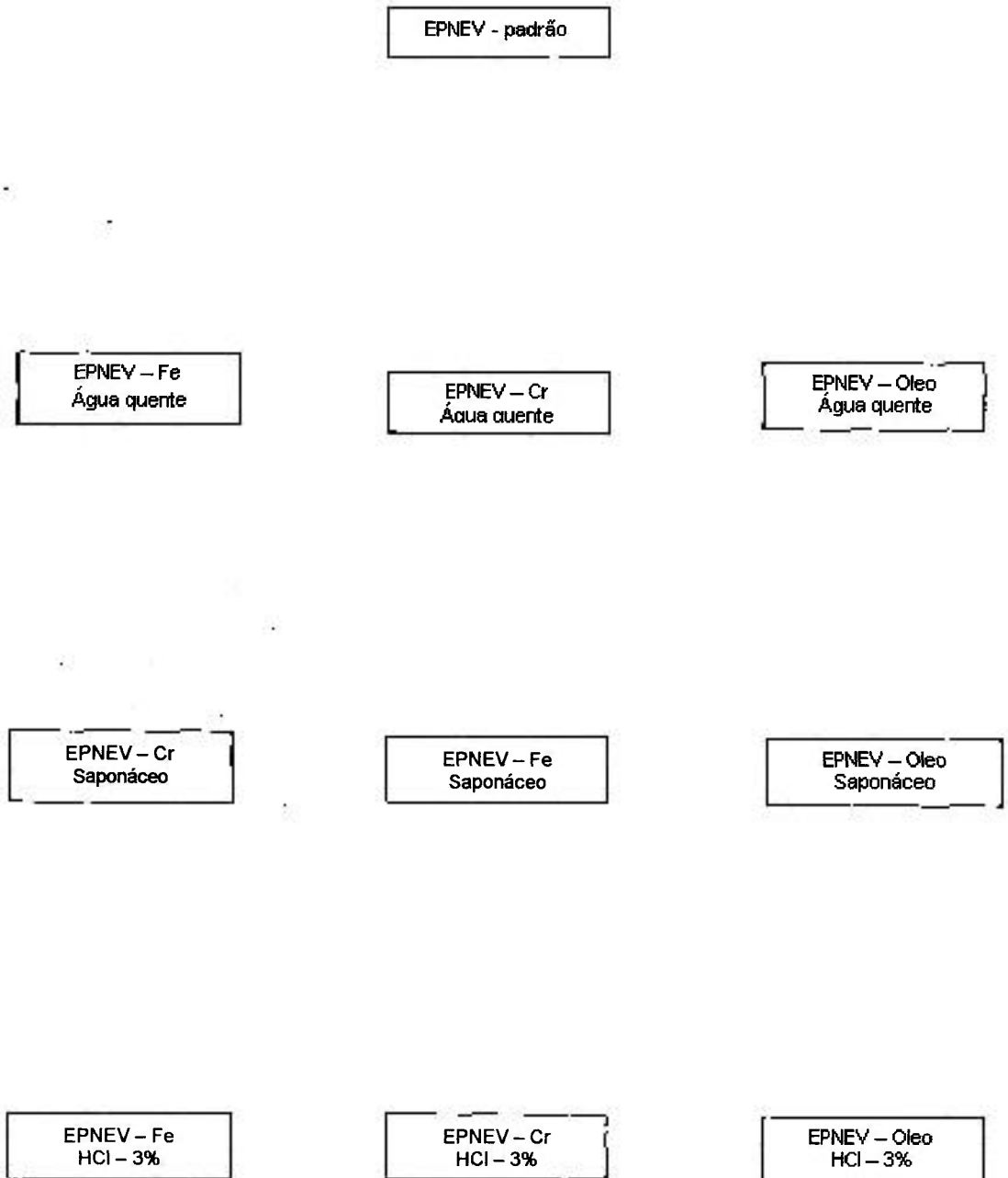


Figura 5.8: Aspecto da superfície das amostras EPNEV após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

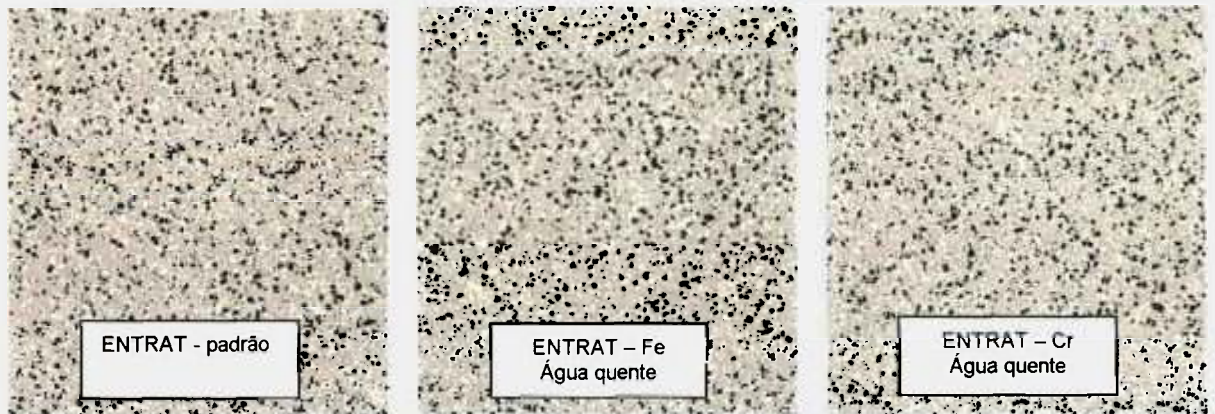


Figura 5.9: Aspecto da superfície das amostras ENTRAT após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.



Figura 5.10: Aspecto da superfície dos porcelanatos após o ensaio de manchas com tinta de caneta em diferentes etapas de limpeza.

As figuras 5.11 a 5.18 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras NNGRAF, NPBRAN, IPPAR, IPBAR, INBAR, ENTRAT, EPTEN, EPNEV, respectivamente.

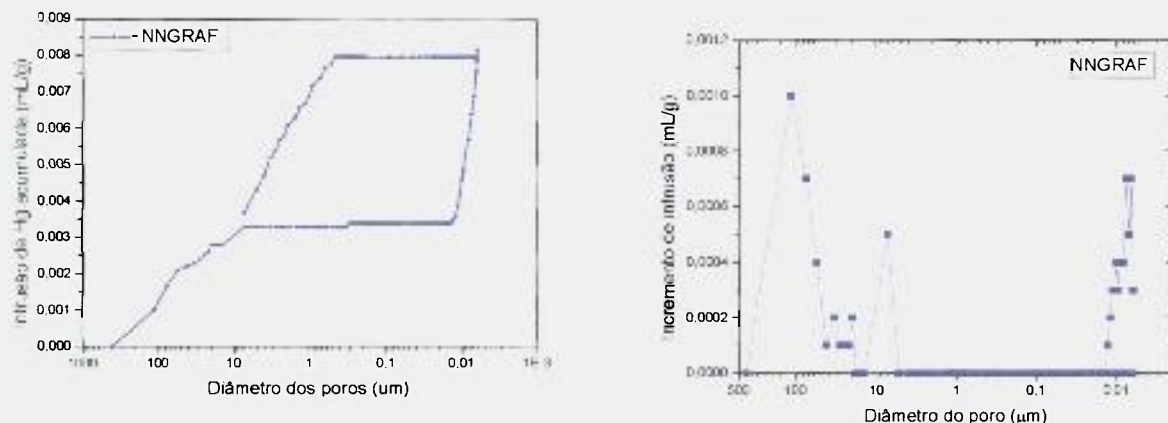


Figura 5.11: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra NNGRAF.

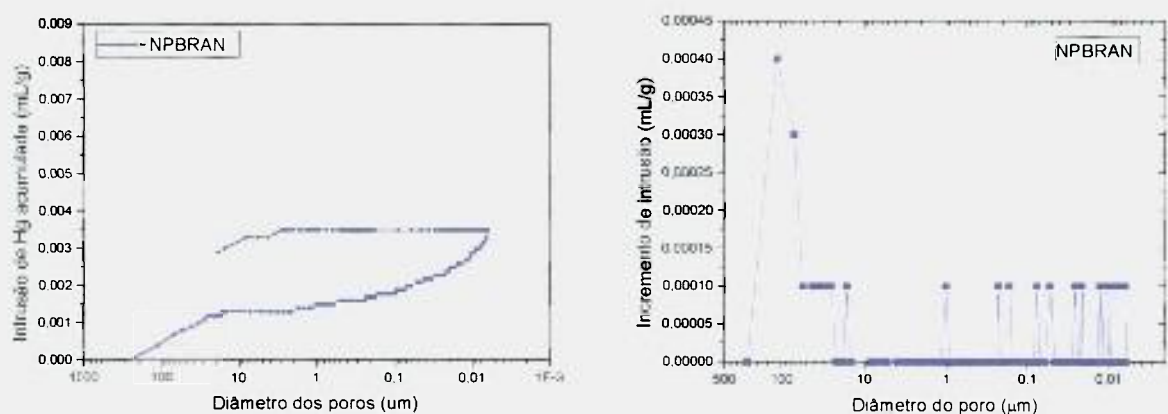


Figura 5.12: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra NPBRAN.

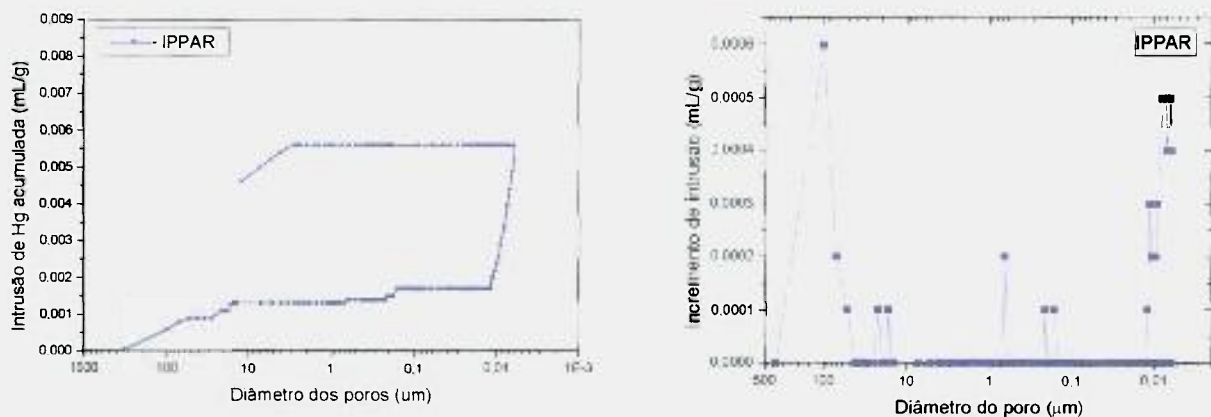


Figura 5.13: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra IPPAR.

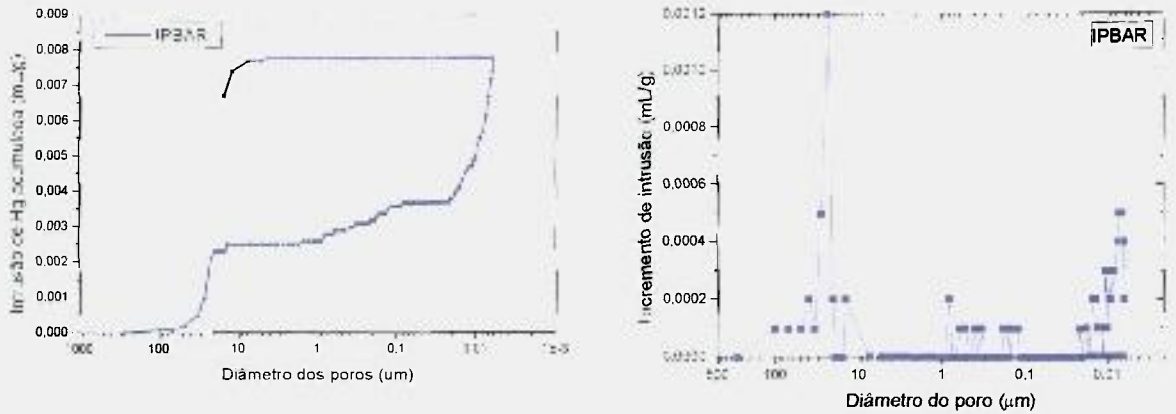


Figura 5.14: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra IPBAR.

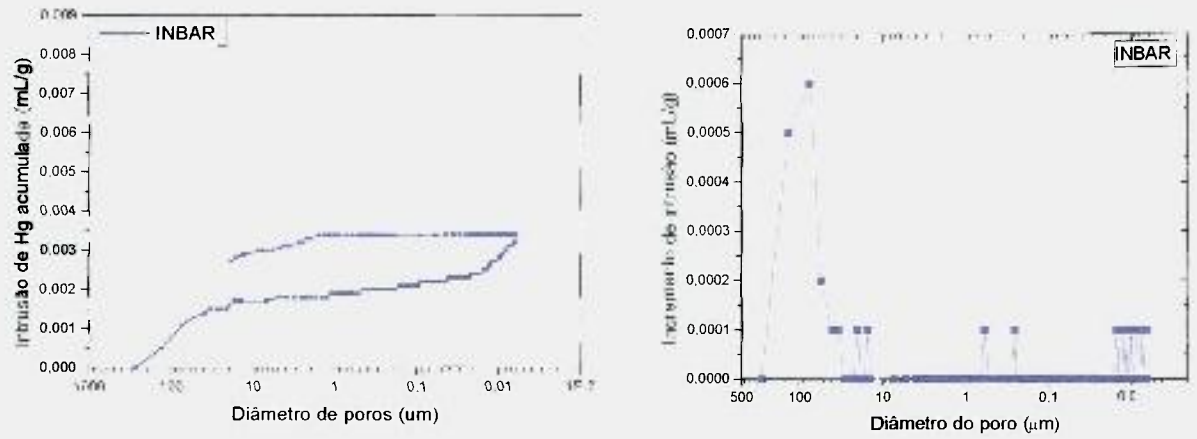


Figura 5.15: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra INBAR.

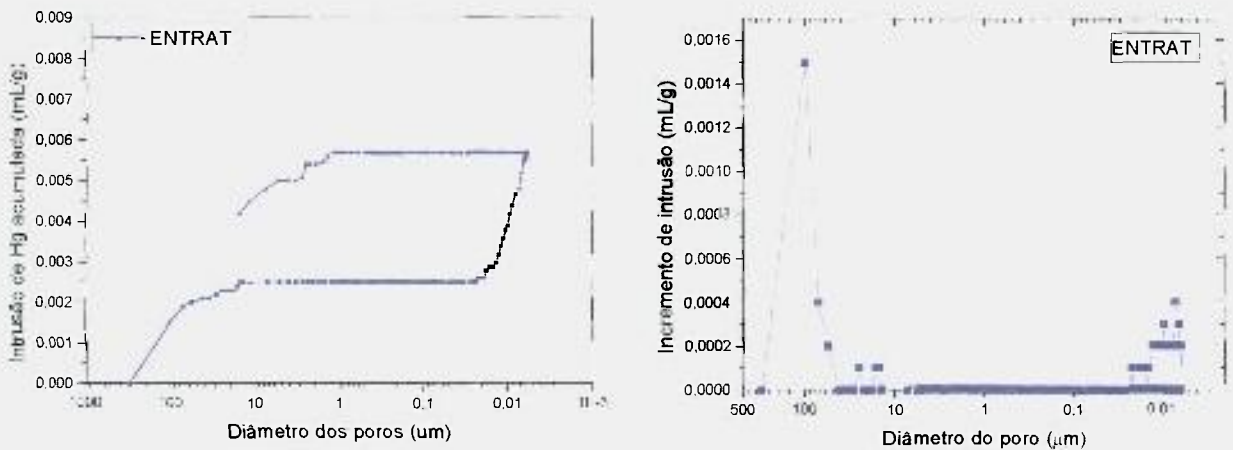


Figura 5.16: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra ENTRAT.

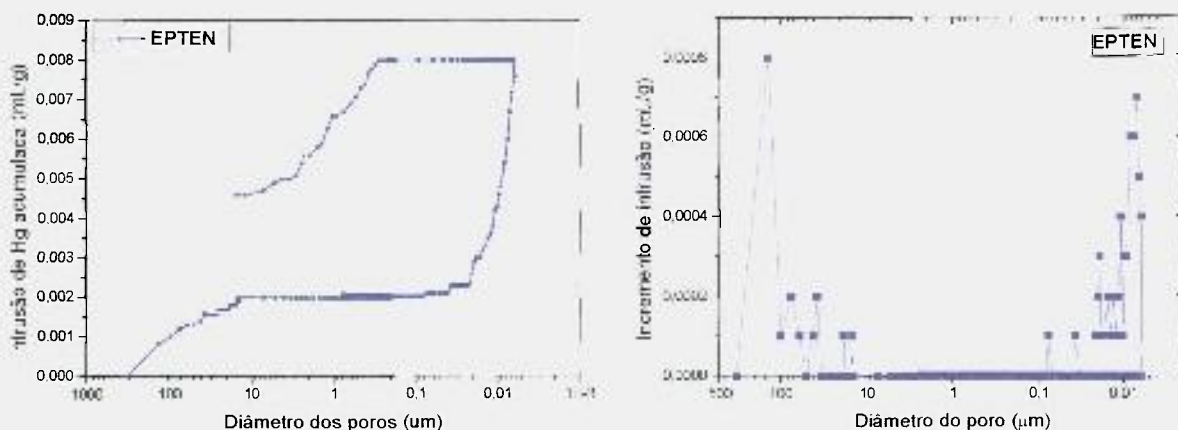


Figura 5.17: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra EPTEN.

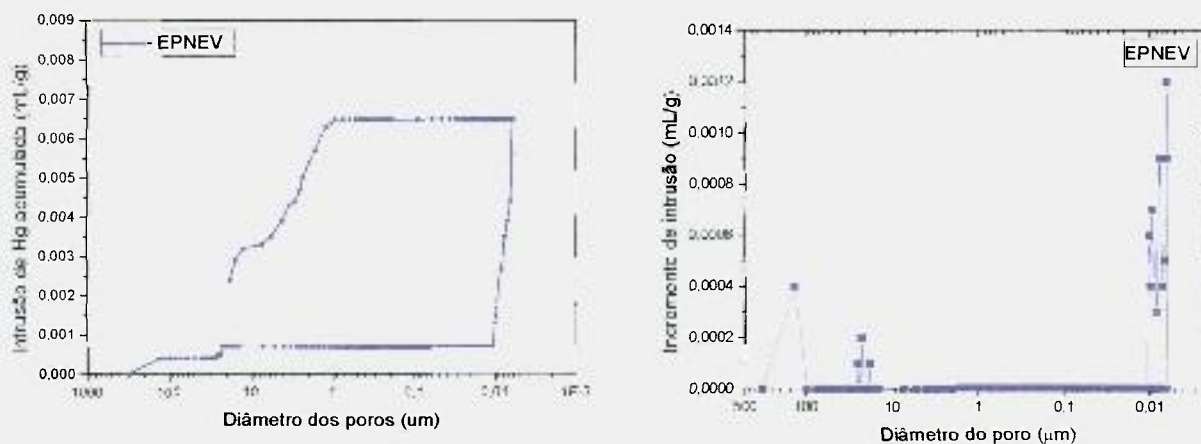


Figura 5.18: Curva de distribuição de tamanho de poros da amostra EPNEV.

Analisando-se todas as curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras em estudo (figuras 5.11 a 5.18), verifica-se que, diante do fato dos porcelanatos apresentarem baixa porosidade, com poros de pequeno tamanho e preferencialmente fechados, não foi possível completar a histerese de intrusão de mercúrio, pois a pressão de mercúrio até 30000 psi (limite máximo do equipamento) não foi suficiente para proporcionar a penetração do mercúrio nos poros pequenos, o que dificultou a interpretação dos resultados.

De qualquer forma, as curvas de distribuição de tamanho de poros, mesmo incompletas, fornecem indícios de que os produtos ENTRAT, EPTEN e EPNEV apresentaram comportamento bimodal de tamanho de poros, ou seja, duas famílias com

diâmetro médio de poros de tamanhos bem diferentes. Os produtos INBAR, IPBAR e IPPAR apresentam comportamento trimodal, com três famílias com diâmetro médio de poros de tamanhos diferentes.

Comparando-se as figuras 5.15 (porcelanato natural INBAR) e 5.14 (porcelanato polido IPBAR), apesar da curva estar incompleta, observa-se que, com o polimento, houve o aparecimento de uma terceira família de poros de tamanho intermediário, e também um aumento da quantidade de poros de menor tamanho (microporosidade). Isto novamente comprova o afloramento de porosidade fechada à superfície das amostras durante o polimento, o que pode estar contribuindo para o maior manchamento das peças polidas em comparação às naturais. Comparando-se as figuras 5.16 (porcelanato natural ENTRAT) e 5.17 (porcelanato polido EPTEN), verifica-se que a etapa de polimento também aumentou a quantidade de poros de menor tamanho (microporosidade).

Com o objetivo de averiguar, com maior precisão, a distribuição, formato e tamanho dos poros dos produtos em estudo, foram realizadas análises de imagem em um microscópio ótico das amostras manchadas. A figura 5.19 apresenta o resultado da análise de imagem da amostra EPNEV manchada com óxido de ferro e lavada com água quente em dois aumentos diferentes. Na figura 5.19(a), observa-se a presença de poros de diferentes tamanhos (poros pequenos e alguns poros grandes) e formatos distribuídos na superfície da amostra, bem como a presença de alguns “buracos”, as quais retêm quantidade razoável de agente manchante. A figura 5.19(b) apresenta uma ampliação da imagem de um dos “buracos” e a presença de algumas trincas de pequena dimensão. Estes “buracos” provavelmente são provenientes de bolhas de ar que surgem durante a sinterização do produto em presença de grande quantidade de fase líquida e migram para a superfície.

Segundo BIFFI¹⁸, o grês porcelanato é constituído de cerca de 55 a 65% de fase vítrea. Dependendo da viscosidade desta fase, das condições de empacotamento da massa, da temperatura e do tempo de queima, bolhas de ar podem se formar e, talvez até se agrupar, e subir para a superfície durante a queima. Algumas bolhas conseguem atingir a superfície, outras ficam retidas no corpo cerâmico e podem ser abertas durante o polimento. Além disso, durante a etapa de polimento, também poderão surgir tensões internas acarretando o aparecimento de trincas, principalmente na fase vítrea, (conforme mostra figura 5.19 (b)), as quais contribuem ainda mais para o manchamento das amostras.

A figura 5.20 apresenta o resultado da análise de imagem da amostra EPTEN manchada com óxido de cromo e lavada com água quente. Neste caso verifica-se comportamento análogo ao descrito anteriormente, ou seja, presença de poros de diversos tamanhos/formatos e “buracos”.

A figura 5.21 apresenta o resultado da análise de imagem da amostra INBAR padrão (sem manchamento). Verifica-se, nesta figura, um aspecto de rugosidade da superfície da amostra, o que já era esperado, visto que a superfície não é polida. Neste caso também observa-se a presença de alguns poros grandes, decorrentes provavelmente de bolhas de ar que migraram à superfície durante a queima.

O resultado da análise de imagem da amostra IPBAR manchada com óxido de ferro e lavada com água quente está apresentado na figura 5.22. Nesta figura novamente se verifica a presença de poros de diferentes tamanhos e de “buracos”. É importante ressaltar que a amostra IPBAR é a INBAR polida, e comparando-se a figura 5.22(a) com a 5.21(a), fica evidente que o polimento abre a porosidade fechada e as bolhas de ar internas de grande dimensão, além de proporcionar o arrancamento de grãos da superfície (rugosidade), comprometendo a resistência ao manchamento dos produtos.

A figura 5.23 apresenta o resultado da análise de imagem da amostra IPPAR manchada com óxido de ferro e lavada com água quente. Na figura 5.23(a) observa-se a presença de maior quantidade de poros de maior tamanho distribuídos uniformemente, o que pode ter contribuído para a maior suscetibilidade ao manchamento desta amostra.

O resultado da análise de imagem da amostra NPBRAN manchada com óxido de ferro e lavada com água quente está apresentado na figura 5.24. A quantidade de poros presentes na superfície também é alta, porém os poros são de menor tamanho e a quantidade de “buracos” é bem menor em comparação aos produtos espanhóis e italianos. Nota-se na figura 5.24 que a amostra NPBRAN possui uma distribuição de tamanhos de poros diferente das demais amostras em estudo. Provavelmente esta quantidade menor de bolhas de ar de grande tamanho (“buracos”) pode estar associada, entre outros fatores, ao tipo de fundente utilizado pelas indústrias nacionais, os quais são feldspatos sódicos-potássicos, diferentemente dos utilizados na Espanha e Itália (feldspatos sódicos). Esta distribuição mais homogênea de poros de pequeno tamanho pode ter contribuído para o manchamento por igual na superfície do produto (manchamento não concentrado).

A figura 5.25 apresenta o resultado da análise de imagem da seção transversal da amostra NPBRAN não manchada, onde se observa claramente a existência de porosidade oclusa, com poros de diferentes tamanhos distribuídos pela espessura do produto.

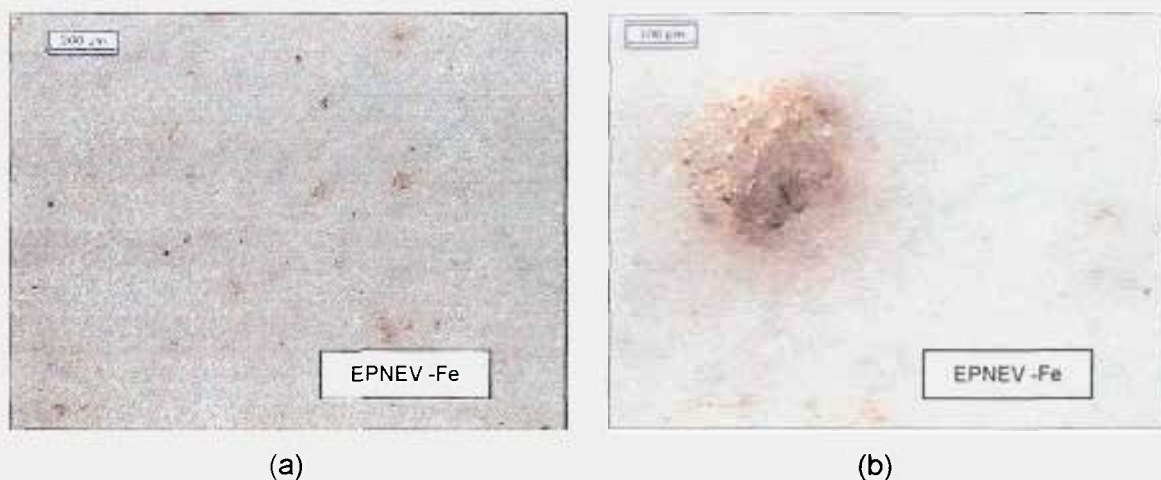


Figura 5.19: Análise de imagens da amostra EPNEV manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.

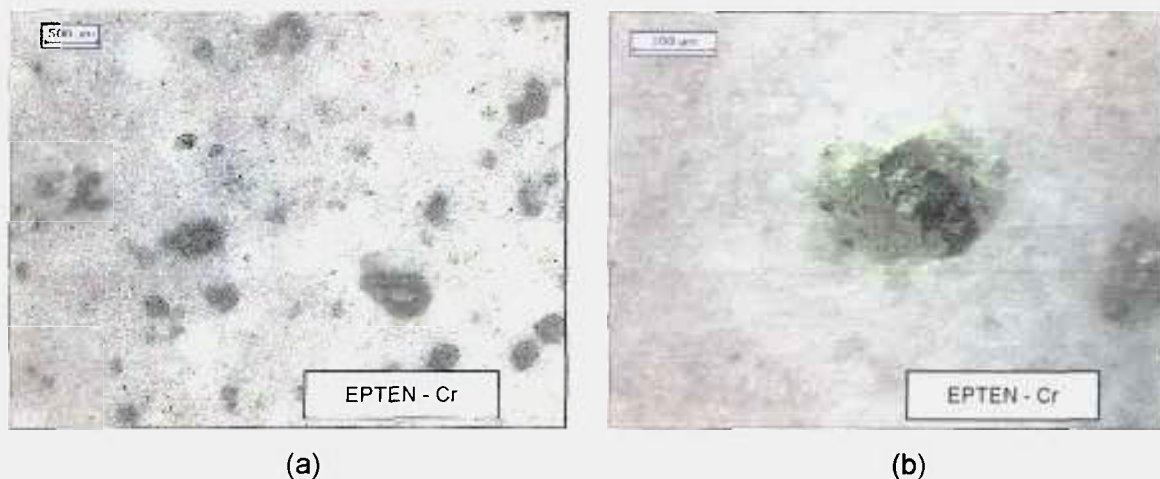


Figura 5.20: Análise de imagens da amostra EPNEV manchada com óxido de cromo e lavada em água quente.

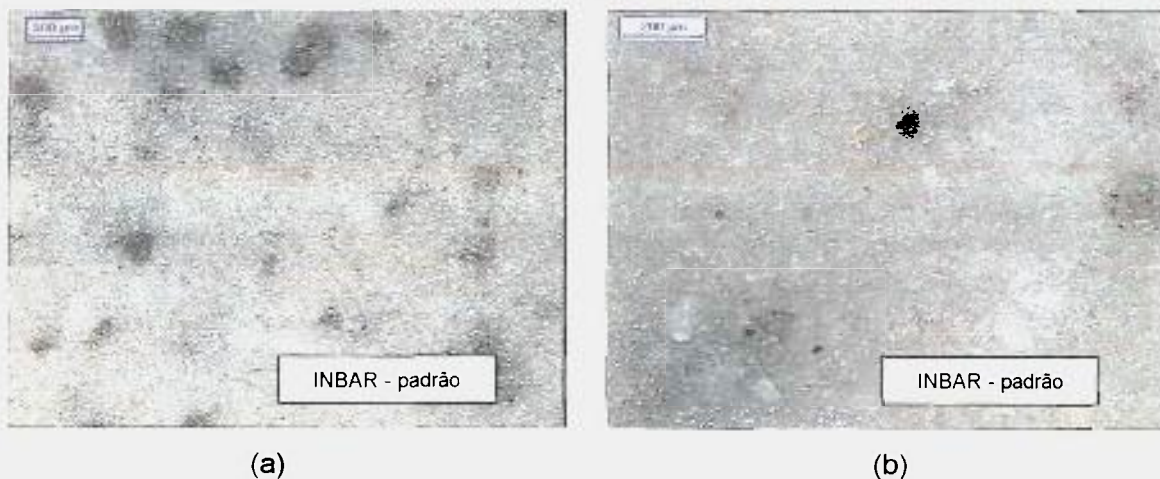


Figura 5.21: Análise de imagens da amostra INBAR padrão (sem manchamento).

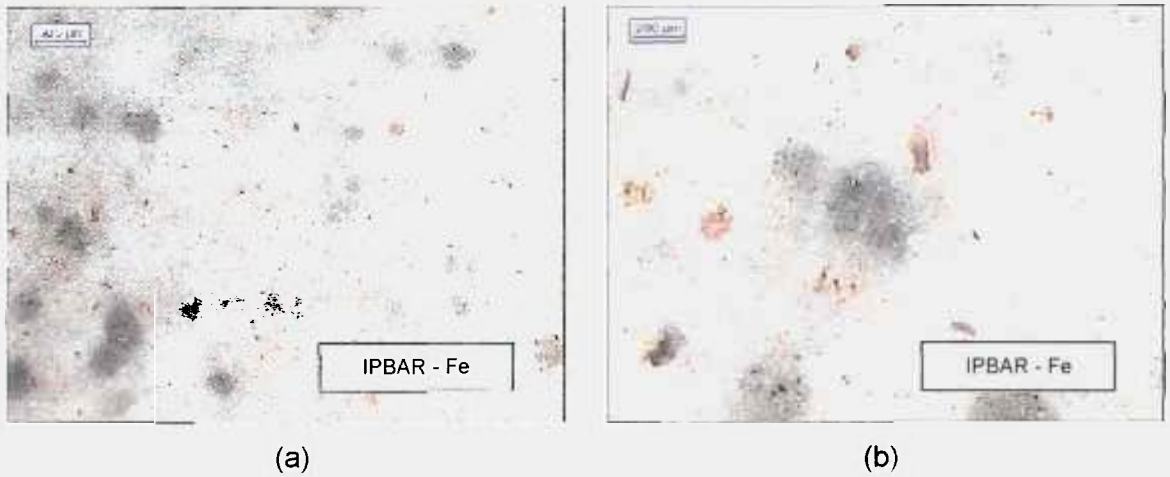


Figura 5.22: Análise de imagens da amostra IPBAR manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.



Figura 5.23: Análise de imagens da amostra IPPAR manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.



Figura 5.24: Análise de imagens da amostra NPBRAN manchada com óxido de ferro e lavada em água quente.

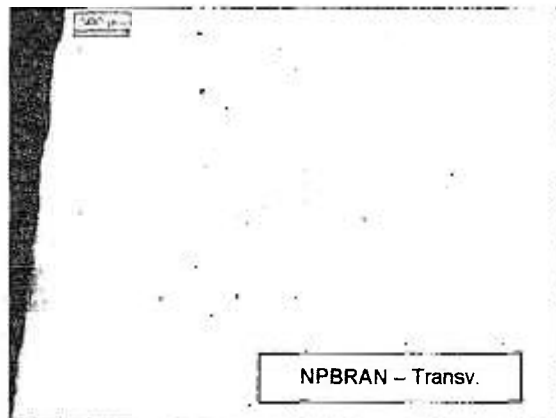


Figura 5.25: Análise de imagens da seção transversal da amostra NPBRAN.

A figura 5.26 apresenta as análises de imagem, todas com um mesmo aumento, dos porcelanatos polidos “tinta única”. A amostra NPBRAN apresenta maior quantidade de poros distribuídos homogeneamente pela superfície. Já a amostra EPNEV e IPPAR apresenta menor quantidade de poros, porém verifica-se a presença de poros de maior tamanho distribuídos aleatoriamente pela superfície da peça. A amostra NPPER apresenta uma menor quantidade de poros superficiais com poros de tamanhos muito pequenos.

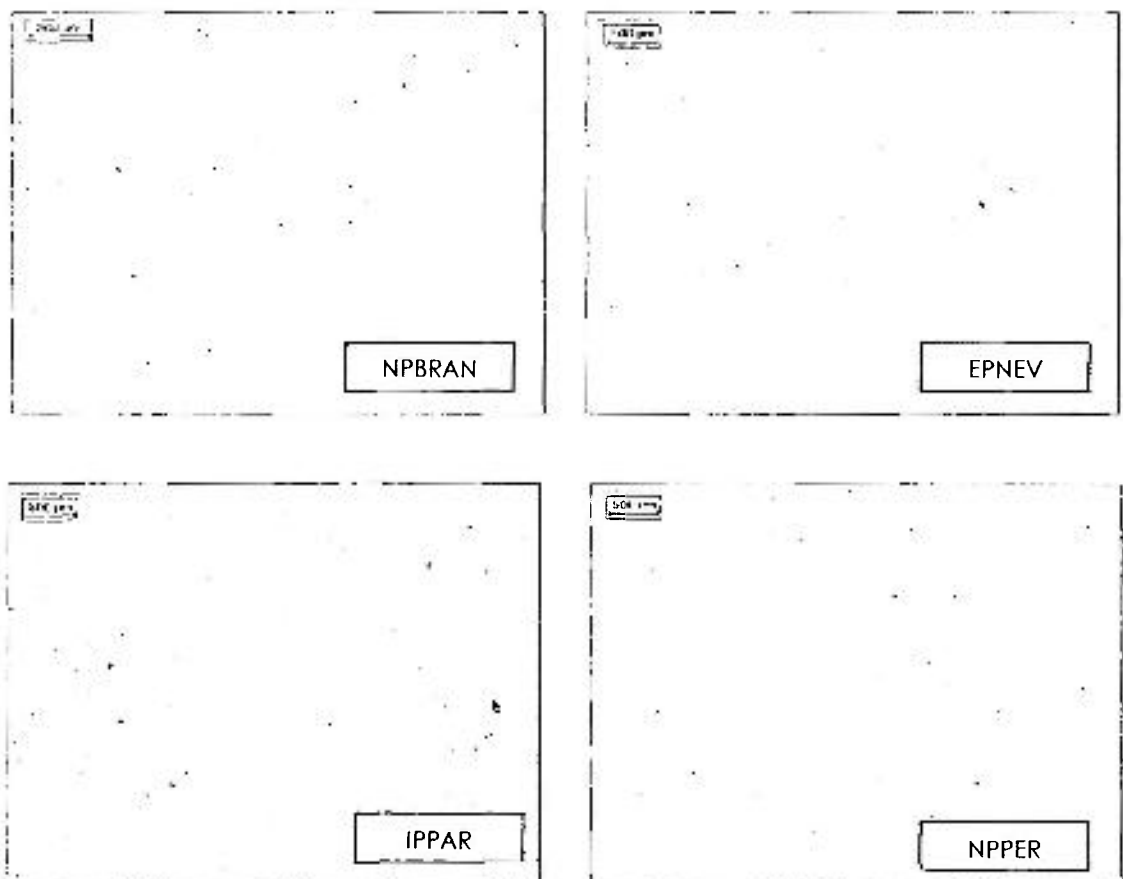


Figura 5.26: Comparação entre as superfícies polidas dos porcelanatos “tinta única”.

A figura 5.27 apresenta as análises de imagem, todas com um mesmo aumento, dos porcelanatos polidos “sal e pimenta”, onde se observa comportamento semelhante ao descrito para os produtos “tinta única”.

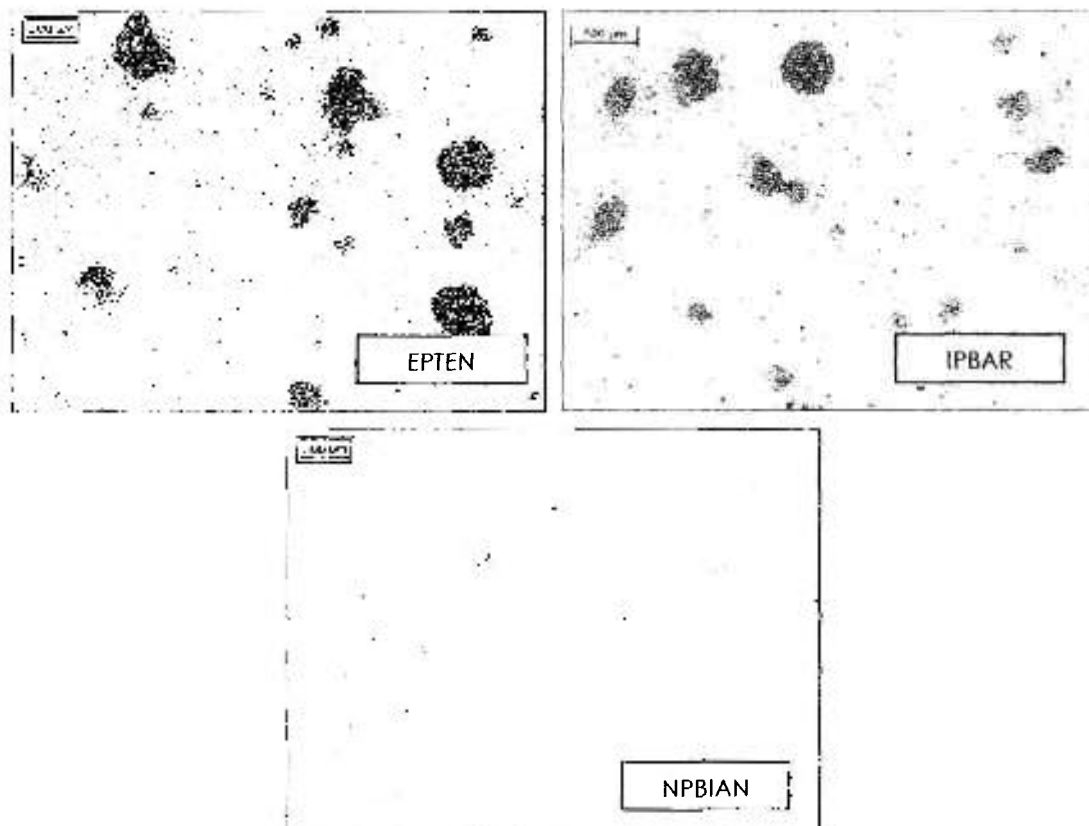


Figura 5.27: Comparação entre as superfícies polidas dos porcelanatos “sal e pimenta”.

Para estudar com maior detalhamento a distribuição, o tamanho e a morfologia dos poros das amostras de porcelanatos foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

A figura 5.28 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (com um mesmo aumento) da região central da superfície de todas as amostras de porcelanatos em estudo.

A figura 5.29 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (com um mesmo aumento) da região superficial próxima à lateral de todas as amostras de porcelanatos em estudo.

A figura 5.30 apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (com um mesmo aumento) da seção transversal de todas as amostras de porcelanatos em estudo.

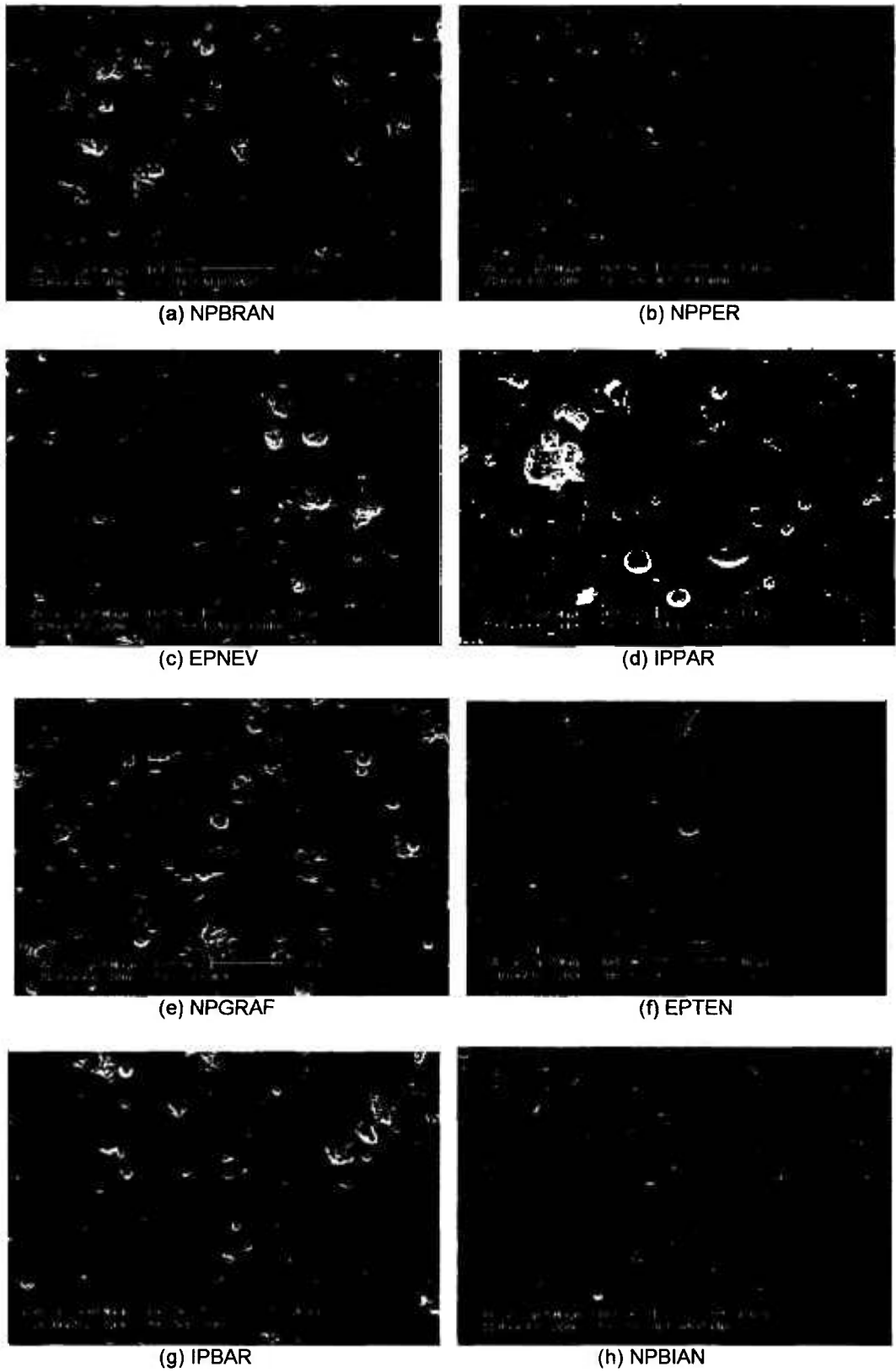


Figura 5.28: Micrografias eletrônicas de varredura da região central da superfície dos porcelanatos polidos (aumento de 200X).

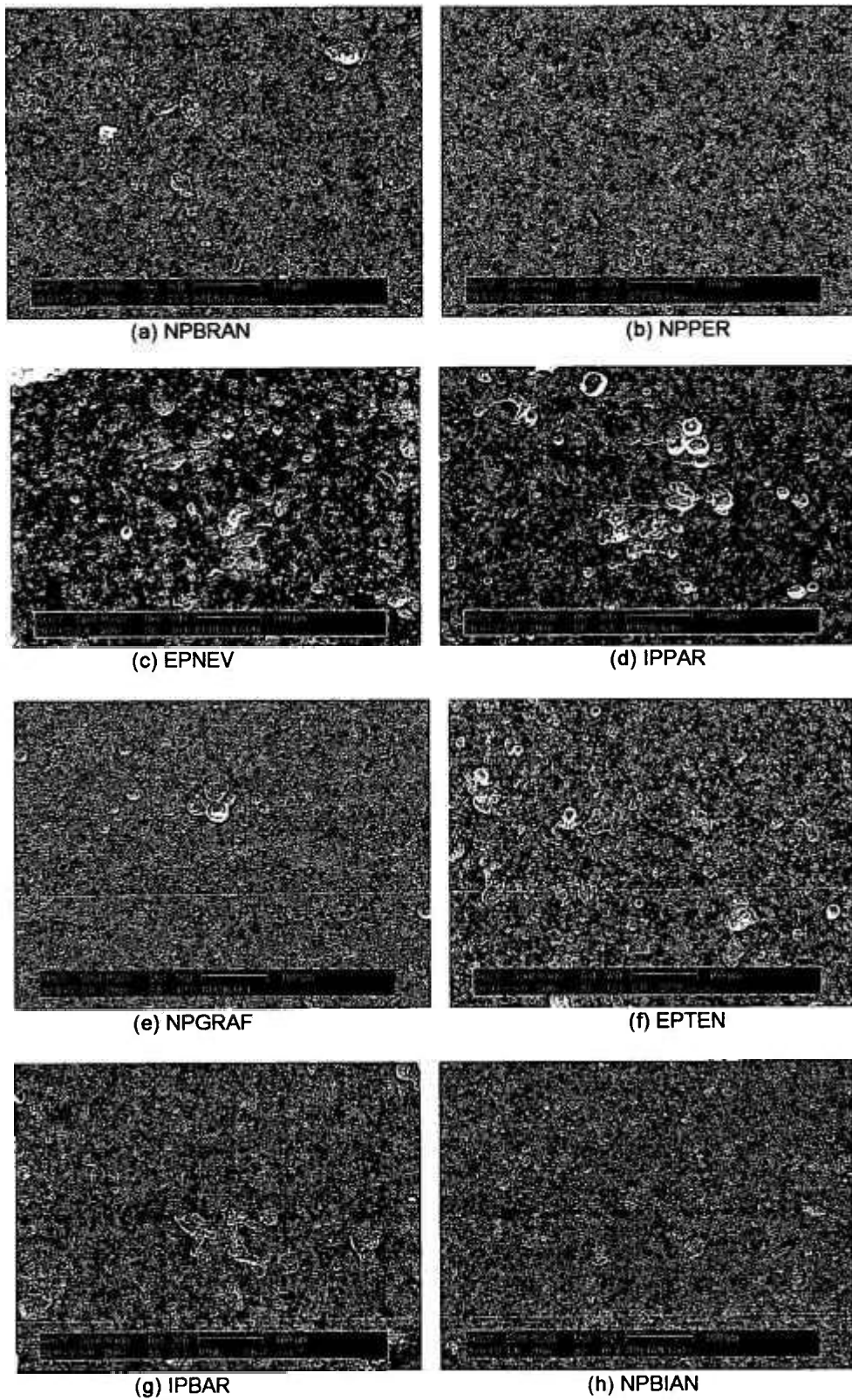


Figura 5.29: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície próxima a região lateral dos porcelanatos polidos (aumento de 200X).

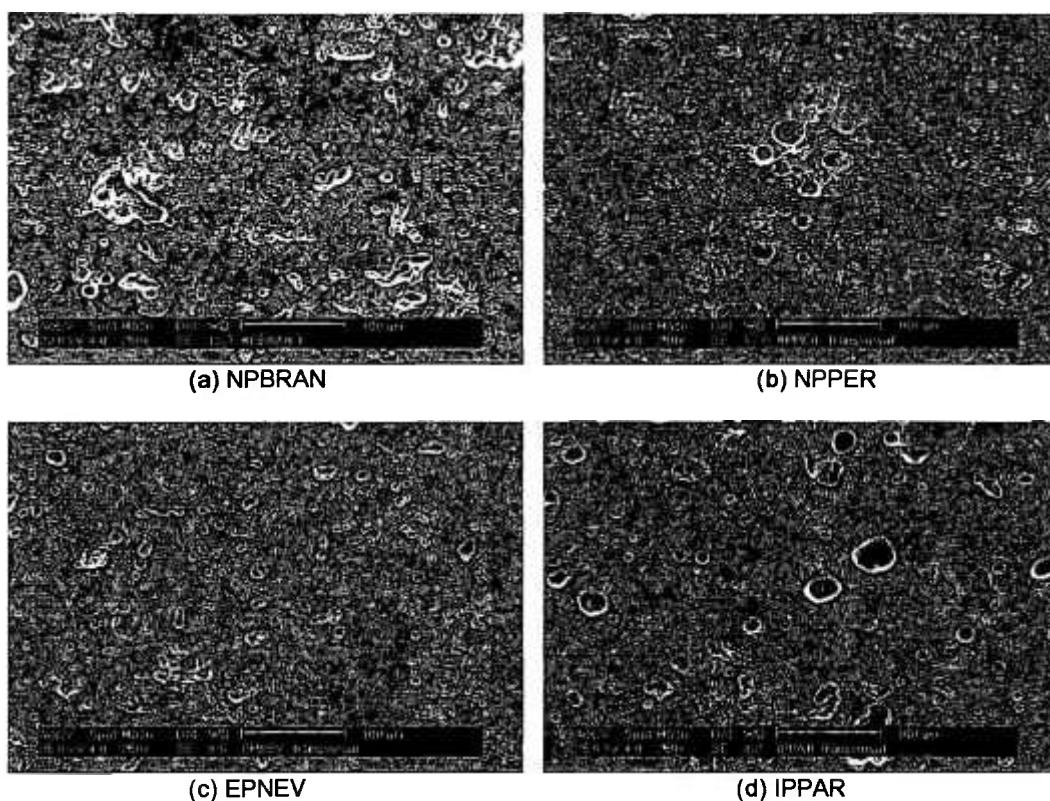


Figura 5.30: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal dos porcelanatos “tinta única” polidos (aumento de 200X).

Analisando-se a figura 5.28, observa-se que dentre os porcelanatos “tinta única” (NPBRAN, NPPER, EPNEV e IPPAR), a amostra NPPER apresentou a menor porosidade, sendo que os poros são de pequeno tamanho e uniformemente distribuídos. Fazendo-se uma ampliação de um poro de grande tamanho desta amostra NPPER (figura 5.31), verifica-se que os poros são preenchidos por material semelhante à matriz. Sendo assim, o agente manchante penetra somente nos vazios existentes entre a matriz e o material que preenche os poros, o que proporciona um manchamento suave com grande facilidade de remoção.

A amostra NPBRAN, como já mencionado anteriormente, apresenta grande quantidade de poros, porém estes são mais homogeneamente distribuídos, por isso após o manchamento, não se verifica a presença de manchas concentradas, mas sim alteração da tonalidade por igual da peça.

A análise de microscopia eletrônica de varredura comprovou que as amostras EPNEV e IPPAR apresentam menor quantidade de poros, porém são de maior tamanho e heterogeneamente distribuídos, o que ocasiona um manchamento concentrado após o

contato com agentes manchantes de ação penetrante. Observa-se também que o formato dos poros é mais esférico comparado com os produtos nacionais. Quando se observa uma ampliação de um poro de grande tamanho destas amostras (figura 5.32), verifica-se que os poros apresentam uma maior profundidade e rugosidade, o que dificulta a remoção dos agentes manchantes de ação penetrante. O tamanho do poro grande da amostra EPNEV está em torno de 10 μm , já o tamanho do poro da amostra IPPAR é cerca de 80 μm .

O formato do poro grande da amostra IPPAR indica que, provavelmente, ocorreu o coalescimento de poros durante a queima. A queima deste produto pode ter sido realizada em uma temperatura acima da ideal favorecendo este coalescimento dos poros. A figura 5.30, que apresenta a seção transversal dos porcelanatos, indica que, provavelmente, ocorreu o fenômeno de inchamento dos poros devido a uma queima em temperaturas mais elevadas, pois o tamanho dos poros presentes na seção transversal da amostra IPPAR é muito grande e com formato esférico.

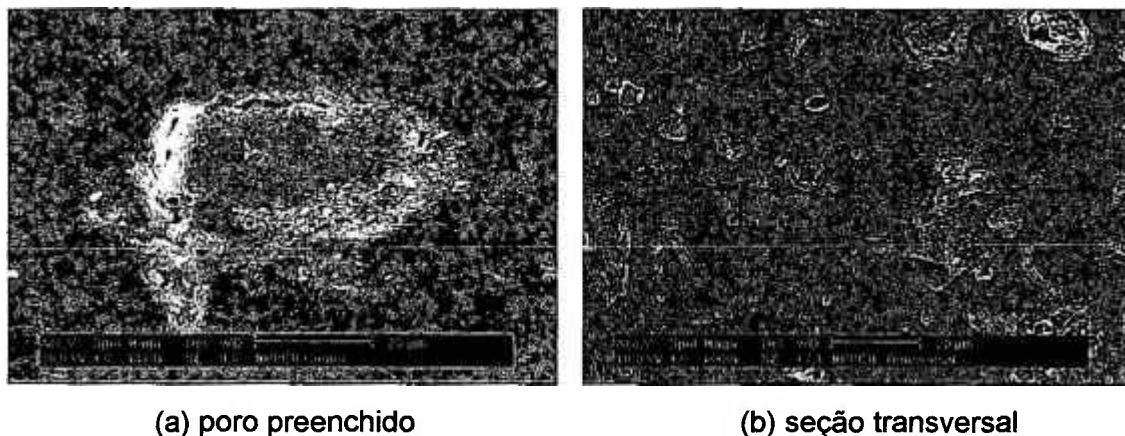


Figura 5.31: Micrografia eletrônica de varredura da amostra NPPER onde mostra (a) um poro preenchido por material da matriz e (b) a seção transversal com um aumento maior.

Com relação aos porcelanatos “sal e pimenta”(figura 5.28), excetuando-se a amostra NPBIAN, que apresenta pequena quantidade de poros de pequeno tamanho e homogêneamente distribuídos, as demais amostras apresentam porosidade muito heterogênea, com presença de poros de tamanhos muito grandes, o que favoreceu ao manchamento concentrado destas amostras. A micrografia eletrônica de varredura da amostra NPGRAF demonstrou que realmente a mancha é disfarçada pela coloração escura desta amostra.

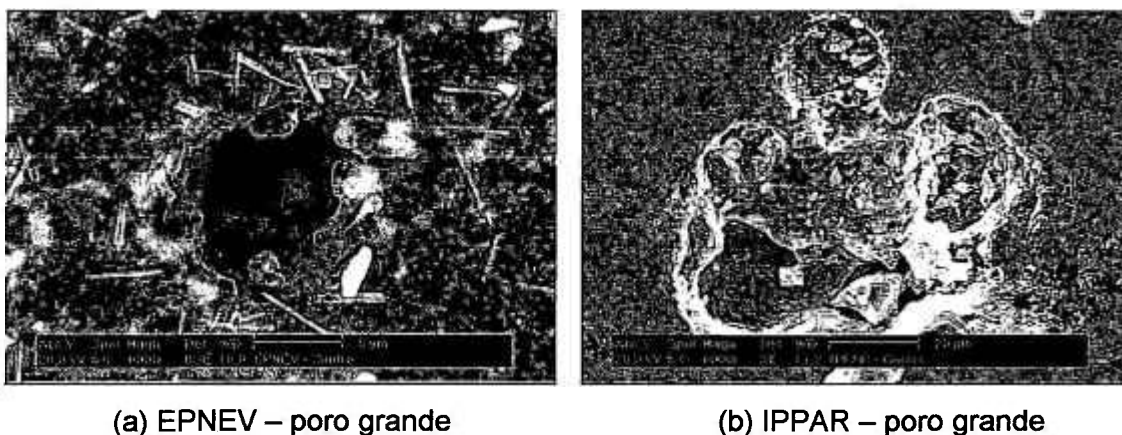
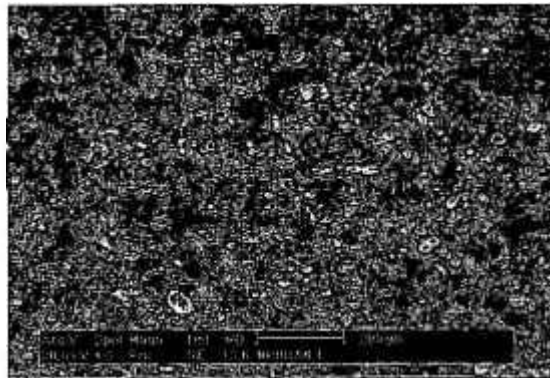


Figura 5.32: Micrografia eletrônica de varredura de (a) poro de grande tamanho da amostra EPNEV e (b) poro de grande dimensão da amostra IPPAR.

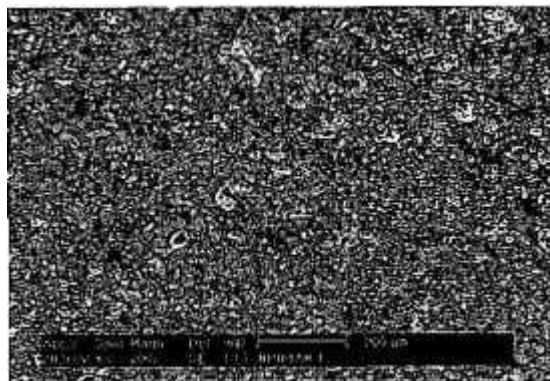
Comparando-se as figuras 5.28 e 5.29, que mostra regiões distintas da superfície das amostras (região central e lateral), verifica-se que há uma tendência da região central da peça apresentar maior porosidade do que a região lateral. Isto pode estar ocorrendo devido ao fato de que, na região lateral, há maior área superficial em contato com o ambiente, o que pode favorecer a eliminação das bolhas durante a queima.

A figura 5.30 apresenta a microestrutura da seção transversal das amostras “tinta única”, onde se verifica a presença de porosidade fechada resultante de bolhas geradas durante a queima dos produtos. Como a queima é muito rápida não há tempo hábil para as bolhas serem eliminadas. As amostras NPBRAN e EPNEV apresentaram poros com formato muito irregular comparado às amostras NPPER e IPPAR. A amostra NPPER novamente apresentou a menor quantidade de poros presentes.

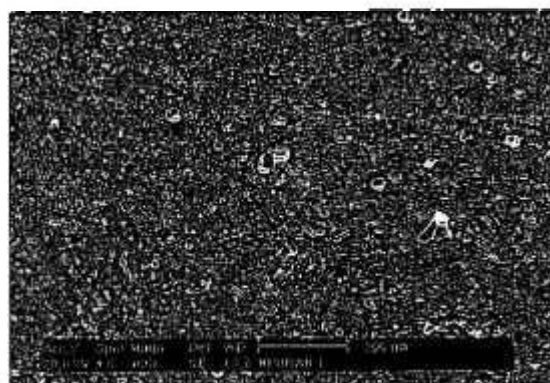
Para avaliar a distribuição de porosidade pela seção transversal das peças, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura em três regiões das peças: próxima à face polida, no meio e próxima ao tarso das amostras NPBRAN, NPPER, IPPAR e EPNEV (figuras 5.33 a 5.36, respectivamente).



(a) região próxima à face polida

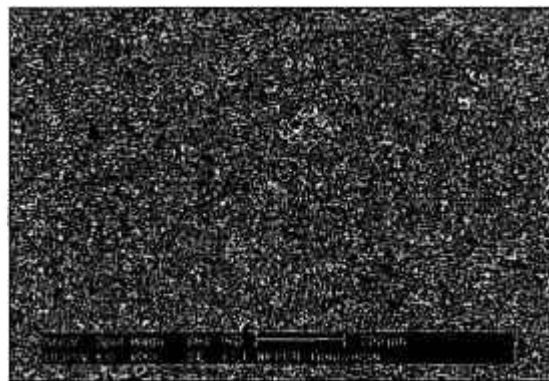


(b) região próxima ao meio

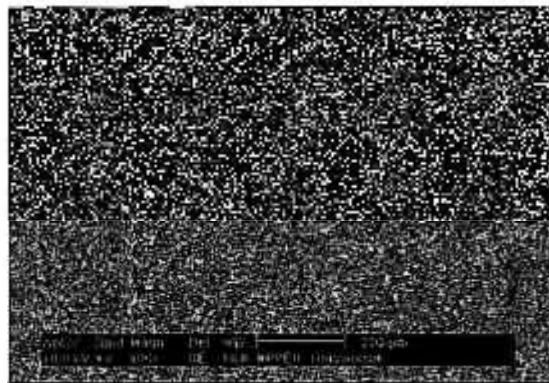


(c) região próxima ao tardez

Figura 5.33: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra NPBRAN em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próximo ao tardez da peça (aumento de 100X).



(a) região próxima à face polida

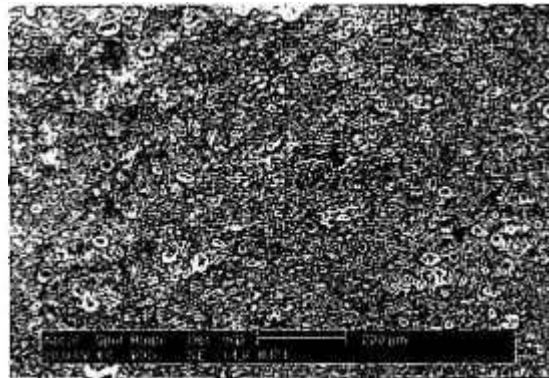


(b) região próxima ao meio



(c) região próxima ao tardez

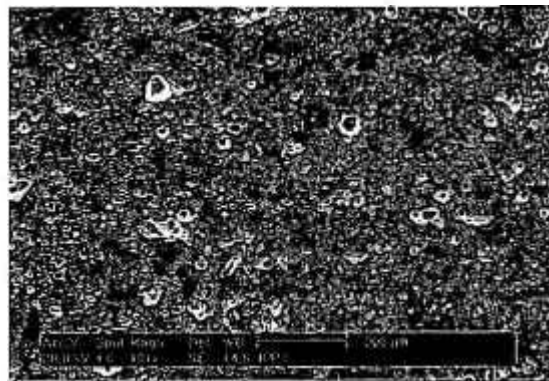
Figura 5.34: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra NPPER em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próximo ao tardez da peça (aumento de 100X).



(a) região próxima à face polida

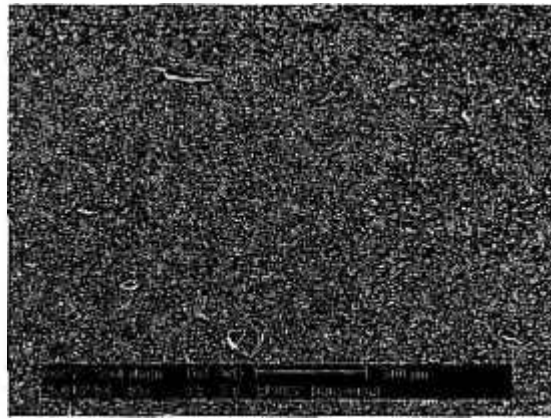


(b) região próxima ao meio

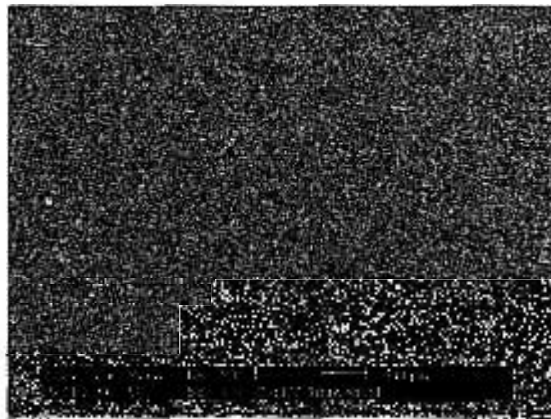


(c) região próxima ao tardez

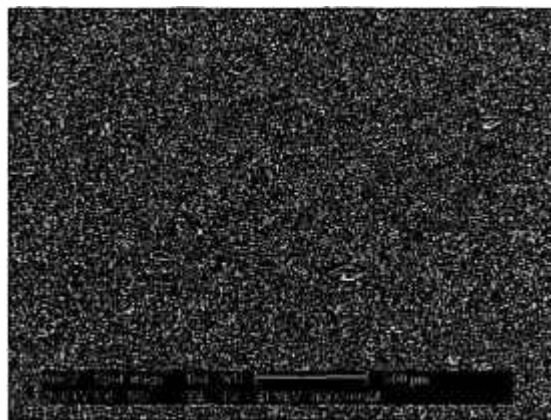
Figura 5.35: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra IPPAR em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próximo ao tardez da peça (aumento de 100X).



(a) região próxima à face polida



(b) região próxima ao meio



(c) região próxima ao tardez

Figura 5.36: Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal da amostra EPNEV em três regiões distintas: (a) próxima à face polida, (b) próxima ao meio e (c) próximo ao tardez da peça (aumento de 50X).

5. Resultados e Discussões

Analisando-se as figuras 5.33 a 5.36, verifica-se que há uma tendência da região central da seção transversal das amostras apresentar maior porosidade, o que demonstra que os poros tendem a subir, porém devido provavelmente ao ciclo rápido de queima ou talvez a uma viscosidade mais elevada da fase líquida, faz com que as bolhas não consigam subir até a superfície. Na região próxima à face há menor porosidade.

Com relação à resistência ao manchamento dos granitos, a tabela 5.9 apresenta um resumo dos resultados obtidos. O anexo B apresenta as tabelas com os resultados mais detalhados.

Tabela 5.9: Classe de limpabilidade dos granitos em função dos agentes manchantes.

Amostra	Classe de Limpabilidade			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
GCAFE	1	3 (Saponáceo)	5 (água quente)	4 (detergente)
GPRET	4 (detergente)	4 (detergente)	5 (água quente)	5 (água quente)
GBRAN	1	1	5 (água quente)	1
GCINZ	2 (HCl – 3% em volume)	2 (HCl – 3% em volume)	2 (HCl – 3% em volume)	2 (HCl – 3% em volume)
GCAP	1	1	5 (água quente)	1

Através dos ensaios obtidos até o momento, verificou-se que os granitos polidos de coloração clara apresentaram uma tendência ao manchamento quando em contato com os agentes penetrantes óxido de ferro em óleo leve e óxido de cromo em óleo leve, apresentando classe de limpabilidade variando de 1 a 2 (impossibilidade de remoção de manchas ou removível com solução de HCl – 3%). Nos granitos tipo GCAP e GCAFE, os agentes manchantes chegaram a penetrar através da espessura das amostras, sendo visíveis no tardo das mesmas. O granito tipo GPRET apresentou classe de limpabilidade 4 frente aos agentes manchantes, mas isto pode estar relacionado com a dificuldade de visualização das manchas devido a coloração escura das peças.

Quanto à suscetibilidade dos produtos frente ao agente de ação oxidante (iodo em solução alcoólica), os granitos apresentaram classe de limpabilidade 5, ou seja, máxima facilidade de remoção de manchas.

Com relação aos agentes de formação de película (óleo de oliva), os granitos de coloração clara apresentaram classe de limpabilidade 1, ou seja, impossibilidade de remoção das manchas, o que pode comprometer o uso destes produtos em ambientes industriais e domésticos. Como os granitos são pedras naturais, existe uma heterogeneidade microestrutural muito grande, com presença de algumas microfissuras e porosidades localizadas (figuras 5.37 a 5.41), as quais são responsáveis pelo manchamento das peças durante os ensaios.

É importante salientar que a solução de ácido clorídrico, utilizada na última etapa de limpeza, atacou os granitos, proporcionando alteração de coloração (desbotamento) da superfície das rochas.



Figura 5.37: Análise de imagem da superfície do granito GCAP manchada com óxido de cromo.



Figura 5.38: Análise de imagem da superfície do granito GCINZ manchada com óxido de cromo.



Figura 5.39: Análise de imagem da superfície do granito GBRAN manchada com óxido de cromo.

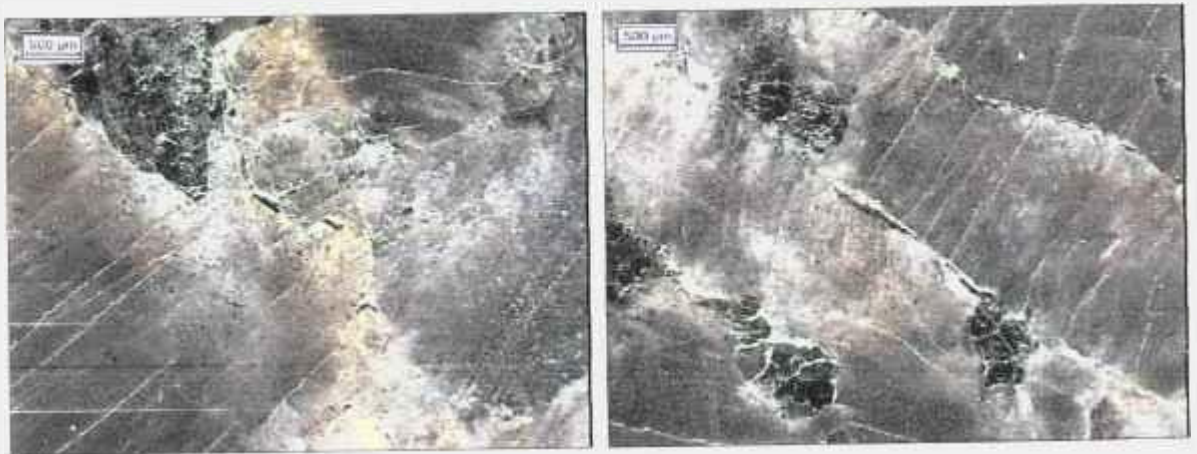


Figura 5.40: Análise de imagem da superfície do granito GCAFE manchada com óxido de cromo.

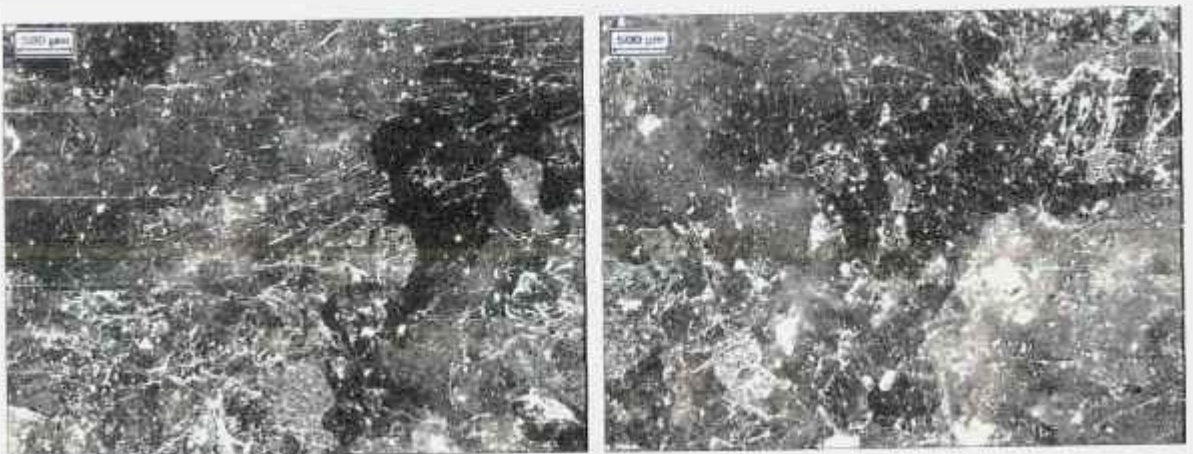


Figura 5.41: Análise de imagem da superfície do granito GPRET manchada com óxido de cromo.

As figuras 5.42 a 5.46 apresentam o aspecto de manchamento de todos os granitos em estudo.

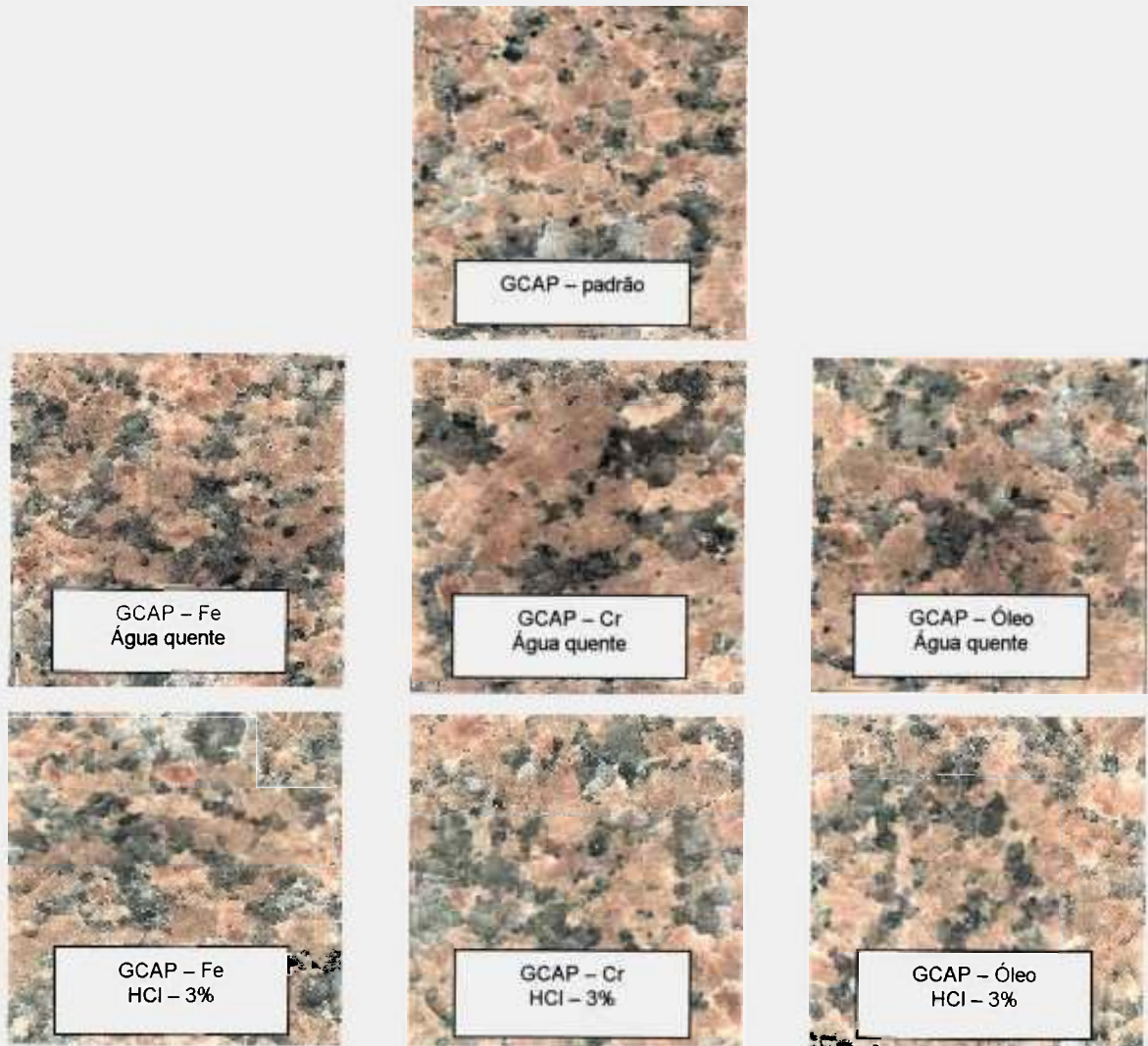


Figura 5.42: Aspecto da superfície das amostras GCAP após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

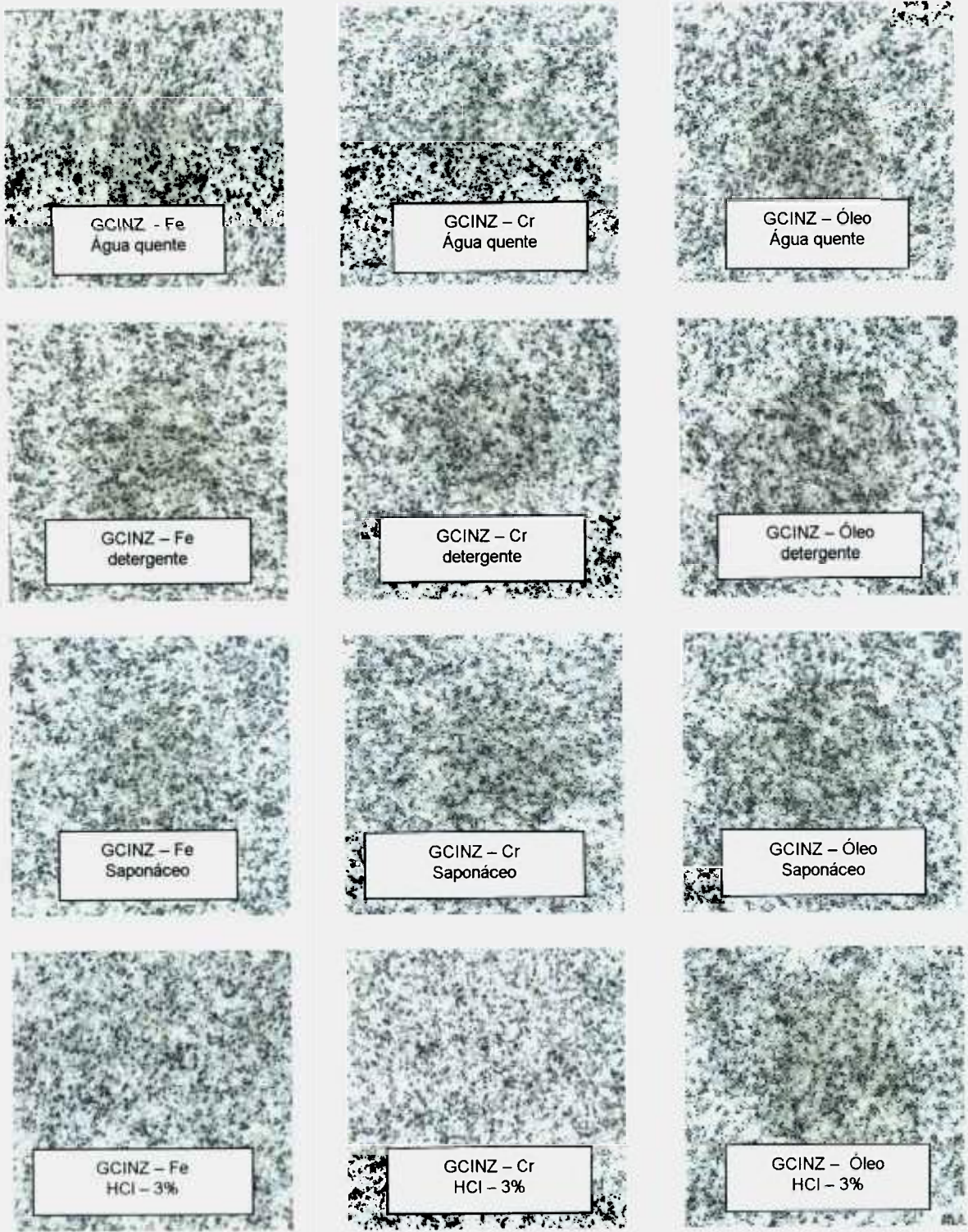


Figura 5.43: Aspecto da superfície das amostras GCINZ após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

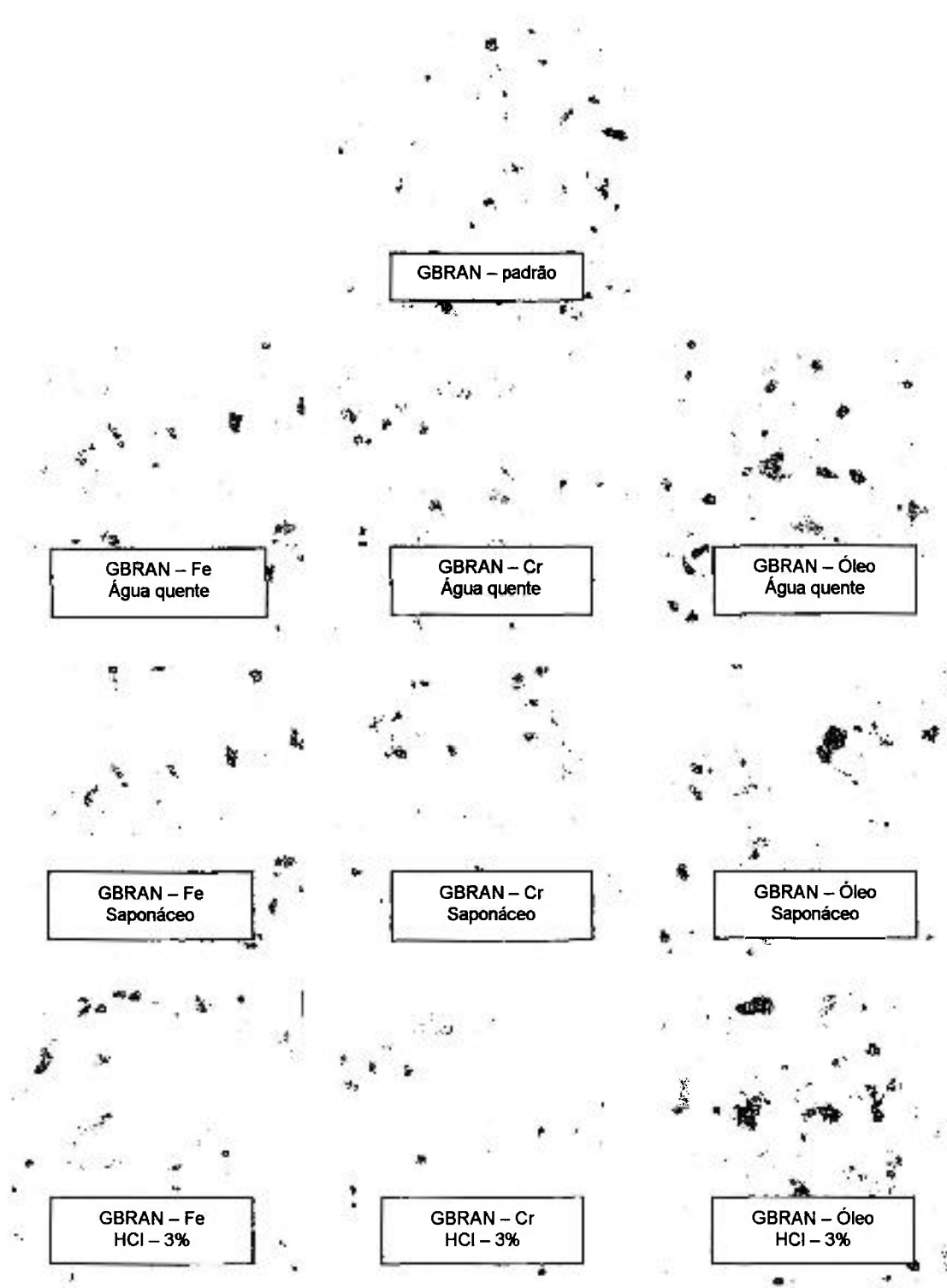


Figura 5.44: Aspecto da superfície das amostras GBRAN após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.



Figura 5.45: Aspecto da superfície das amostras GCAFE após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

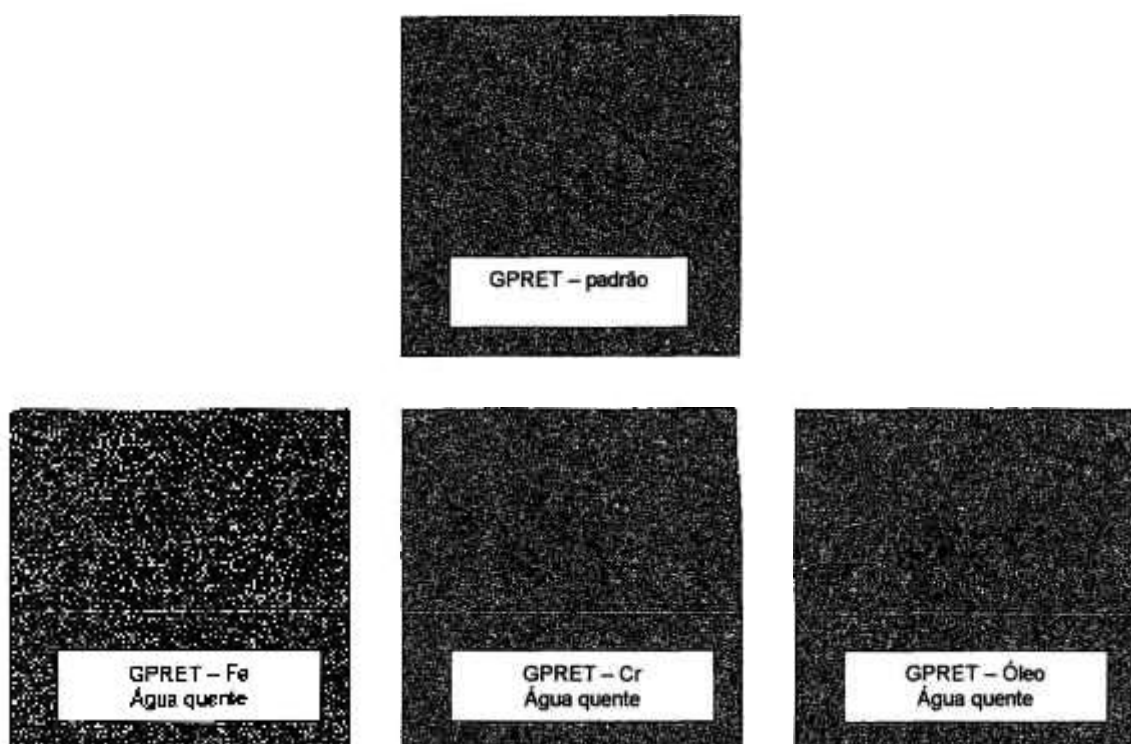


Figura 5.46: Aspecto da superfície das amostras GPRET após o ensaio de manchas em diferentes etapas de limpeza.

5.4 Avaliação da absorção de água

A tabela 5.10 apresenta os valores de absorção de água de todos os porcelanatos e granitos em estudo.

Tabela 5.10: Valores de absorção de água, com os respectivos desvios padrões, dos porcelanatos e granitos em estudo.

Porcelanato		Granito	
Amostra	Absorção de água (%)	Amostra	Absorção de água (%)
NPGRAF	0,06 ± 0,01	GPRET	0,15 ± 0,07
NNGRAF	0,10 ± 0,02	GBRAN	0,29 ± 0,01
NPBRAN	0,11 ± 0,02	GCAFE	0,33 ± 0,11
NPPER	0,08 ± 0,00	GCINZ	0,42 ± 0,01
NPBIAN	0,11 ± 0,01	GCAP	0,21 ± 0,01
NNBIAN	0,07 ± 0,01		
NETEMP	0,17 ± 0,01		
NEILLU	0,24 ± 0,02		
IPPAR	0,06 ± 0,04		
IPBAR	0,13 ± 0,02		
INBAR	0,08 ± 0,01		
ENTRAT	0,09 ± 0,01		
EPNEV	0,10 ± 0,01		
EPTEN	0,09 ± 0,01		

Analisando-se a tabela 5.10, verifica-se que todos os porcelanatos apresentaram valores de absorção de água bem inferiores ao limite estabelecido pela Norma NBR 13818 (abaixo de 0,5% de absorção de água). O ensaio para medir absorção de água pode resultar em pequenas oscilações dos resultados, pois é muito difícil pesar a peça a úmido sem ter resquícios de umidade superficial.

Os porcelanatos esmaltados apresentaram valor de absorção de água maior que os produtos não esmaltados devido a maior porosidade presente na base cerâmica. Como a questão do manchamento é solucionada com a camada de esmalte, o produto pode até possuir uma massa mais porosa do que os produtos não esmaltados, porém, para ser considerado porcelanato, este valor deve ser menor que 0,5%.

Os valores de absorção de água dos granitos, excetuando-se o GPRET, são superiores aos dos porcelanatos, mas são inferiores a 0,5%. O grau e tipo (inter ou intragranular) do microfissuramento, a heterogeneidade microestrutural e o tamanho da granulação influenciaram o valor de absorção de água dos granitos.

5.5 Avaliação da resistência mecânica e módulo de Weibull

A tabela 5.11 apresenta os valores de carga de ruptura (CR), carga de ruptura individual mínima (CR_{min}), módulo de resistência à flexão (MRF), módulo de resistência à flexão individual mínimo (MRF_{min}) e módulo de Weibull (m) para cada porcelanato em estudo. É importante ressaltar que todos os porcelanatos apresentaram espessura superior a 7,5 mm.

Tabela 5.11: Valores de carga de ruptura (CR), carga de ruptura individual mínima (CR_{min}), módulo de resistência à flexão (MRF), módulo de resistência à flexão individual mínimo (MRF_{min}) e módulo de Weibull (m) dos porcelanatos em estudo.

Amostra	CR (N)	CR _{min} (N)	MRF (MPa)	MRF _{min} (MPa)	m
NPGRAF	1934,2±57,1	1807,9	51,4±1,5	47,7	37,1
NNGRAF	2197,9±103,5	2011,5	54,6±2,5	51,3	24,3
NPBRAN	1792,7±85,5	1612,5	50,2±2,3	45,0	23,7
NPPER	2017,3±97,3	1795,8	61,6±3,4	54,5	19,9
NPBIAN	2198,5±151,9	1705,1	64,8±4,8	49,2	13,8
NNBIAN	2595,5±120,2	2355,6	64,9±3,3	56,9	22,1
NETEMP	1965,4±90,6	1809,3	41,2±1,8	37,7	25,2
NEILLU	1911,9±123,5	1587,4	39,0±2,1	34,5	20,3
IPPAR	1923,9±127,9	1745,5	47,9±2,9	43,5	17,5
IPBAR	1893,9±93,1	1716,7	49,1±2,4	45,3	22,2
INBAR	1435,4±83,4	1159,9	47,9±3,2	38,1	15,7
ENTRAT	2636,9±122,9	2402,0	45,9±2,0	42,1	24,5
EPTEN	2220,9±113,9	1962,8	43,3±2,6	39,2	17,9
EPNEV	2017,8±155,6	1773,5	38,3±3,3	32,8	12,7

De acordo com a Norma NBR 13818, o grês porcelanato deve apresentar um módulo de resistência à flexão superior a 35 MPa, com um valor individual mínimo de 32 MPa, e carga de ruptura superior a 1300N (para produtos com espessura $\geq 6,5$ mm) e de 700N (para espessura $\leq 7,5$ mm). Observando-se a tabela 5.11, verifica-se que todos os produtos atenderam as exigências da referida norma, porém os produtos nacionais superaram os valores da Norma em cerca de 40% (para os porcelanatos nacionais do fabricante 1) e cerca de 70% (para os produtos nacionais do fabricante 2).

Fazendo-se uma correlação entre o módulo de ruptura e a porosidade total dos porcelanatos em estudo (figura 5.47), verifica-se que não há uma relação direta entre as duas propriedades, pois nem todos os produtos, com menor valor de porosidade total, apresentaram maior valor de resistência mecânica. Portanto, provavelmente, o maior defeito presente nas amostras (por exemplo o maior poro) influenciou o comportamento mecânico

dos produtos e não a quantidade de poros. Para comprovar este fato, foram analisadas as microestruturas dos diversos produtos em um microscópio eletrônico de varredura (figuras 5.48 a 5.50).

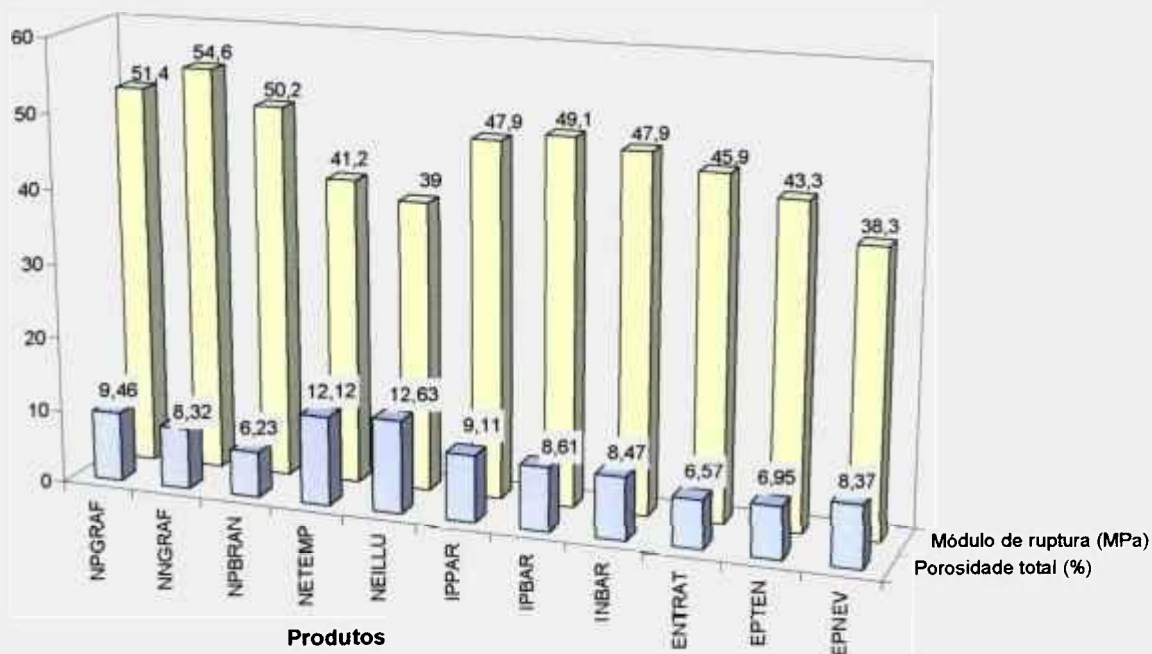


Figura 5.47: Correlação entre a porosidade total e o módulo de ruptura das amostras de grês porcelanato.

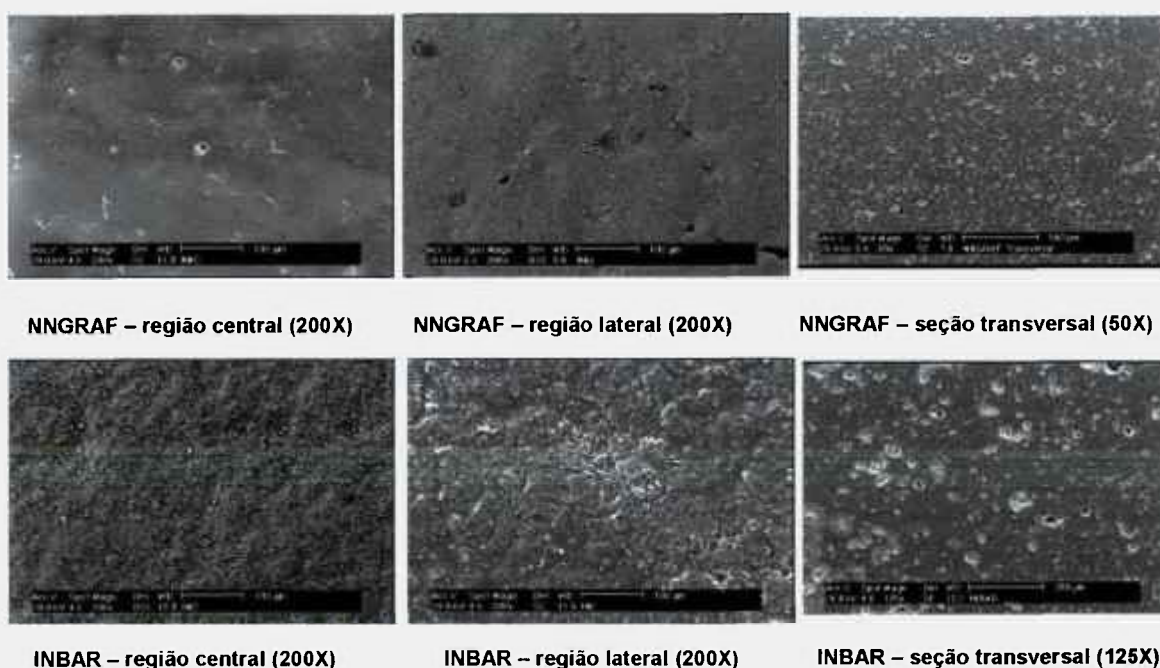


Figura 5.48: Micrografias da superfície (região próxima ao centro da peça e região próxima a lateral da peça) e da seção transversal dos porcelanatos naturais.

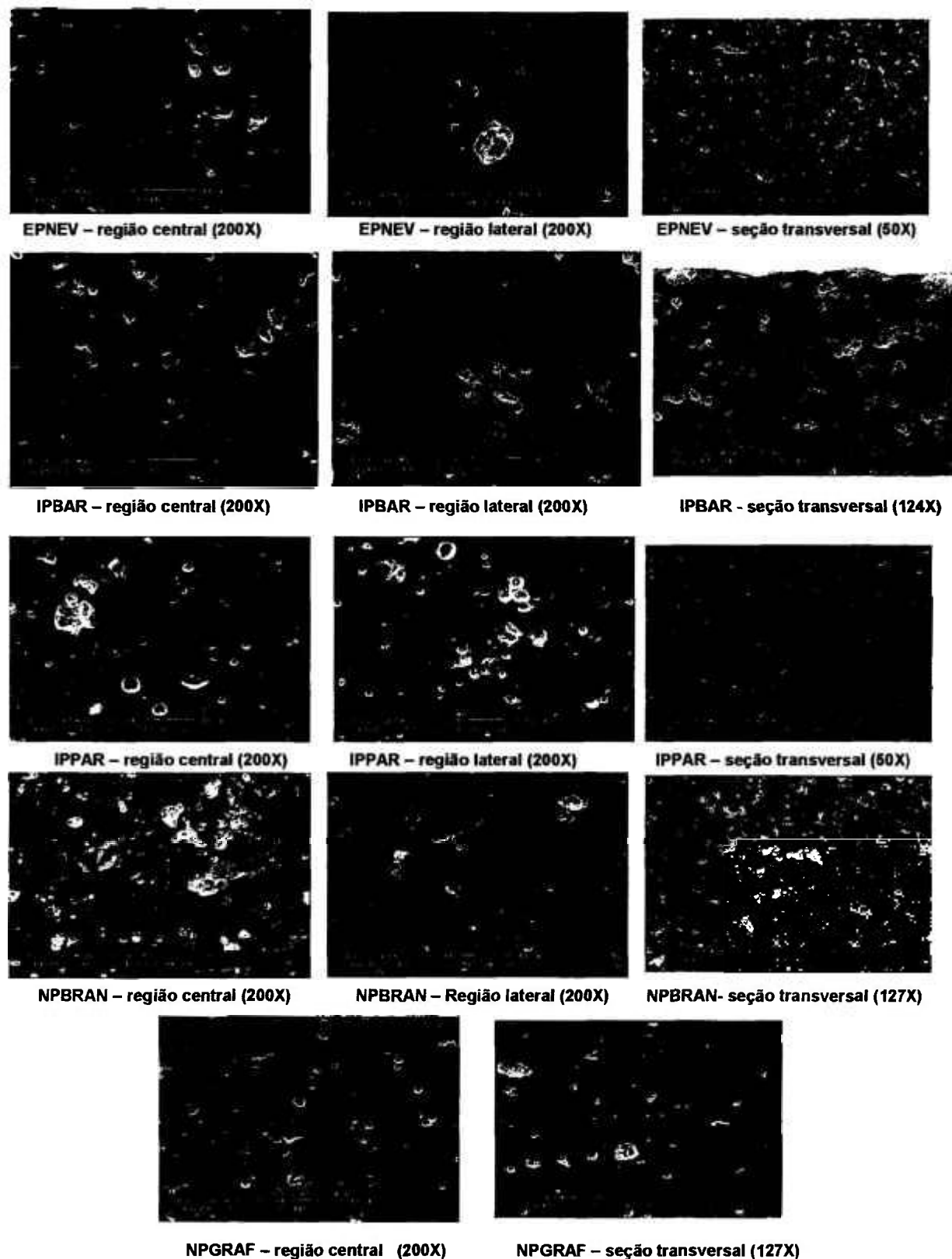


Figura 5.49: Micrografias da superfície (região próxima ao centro da peça e região próxima a lateral da peça) e da seção transversal dos porcelanatos polidos.

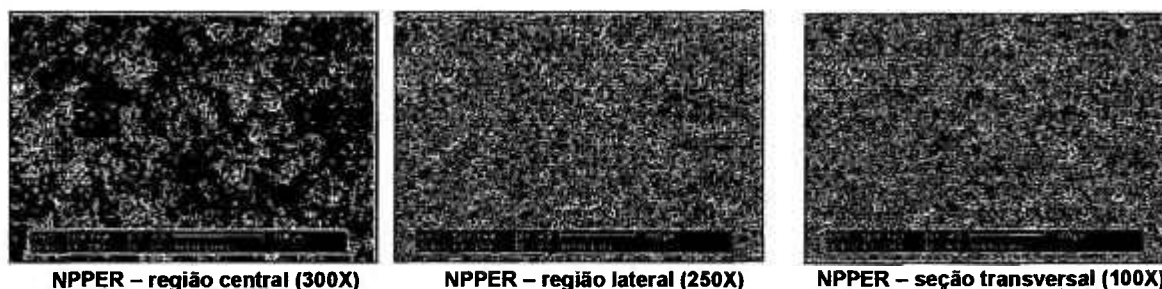


Figura 5.50: Micrografias da superfície (região próxima ao centro da peça e região próxima a lateral da peça) e da seção transversal do porcelanato NPPER.

Analisando-se a figura 5.48, que apresenta as microestruturas dos porcelanatos naturais, se observa que a superfície do produto INBAR é muito rugosa, o que provavelmente colaborou para sua menor resistência mecânica, comparada a do porcelanato NNGRAF. Como já visto no estudo de resistência ao manchamento, se verifica uma porosidade distribuída por toda a seção transversal de todos os produtos. Mesmo estando as fotos com aumentos diferentes, se observa que a amostra NNGRAF tem uma quantidade maior de poros com tamanhos e formatos semelhantes distribuídos mais regularmente pela seção transversal. Já a amostra INBAR apresenta famílias de poros com tamanhos diferentes, o que também contribuiu para sua menor resistência mecânica.

Diante das microestruturas apresentadas na figura 5.49, se observa que:

- as amostras EPNEV, IPPAR, IPBAR apresentam microestrutura heterogênea com presença de poros de grande tamanho, distribuídos aleatoriamente na superfície da peça. Estes poros de grande dimensão podem se constituir em pontos concentradores de tensão e afetar negativamente a resistência mecânica destes produtos, além de afetar a reprodutibilidade desta propriedade ;
- as amostras NPBRAN e NPGRAF apresentam poros de grande tamanho distribuídos mais regularmente pela superfície dos produtos; este fato favoreceu a melhor reprodutibilidade da resistência mecânica destes produtos. Estes poros de grande tamanho são menores que os das amostras espanholas e italianas;

A figura 5.50 apresenta as microestruturas da amostra NPPER, produto que apresentou um dos mais altos valores de resistência mecânica comparado com os produtos em estudo. Esta amostra apresentou baixa porosidade com poros de pequeno tamanho, preenchidos com material da matriz, distribuídos regularmente.

Os diagramas de Weibull de todos os produtos em estudo estão apresentados na figura 5.51. As curvas individuais estão apresentadas no anexo C.

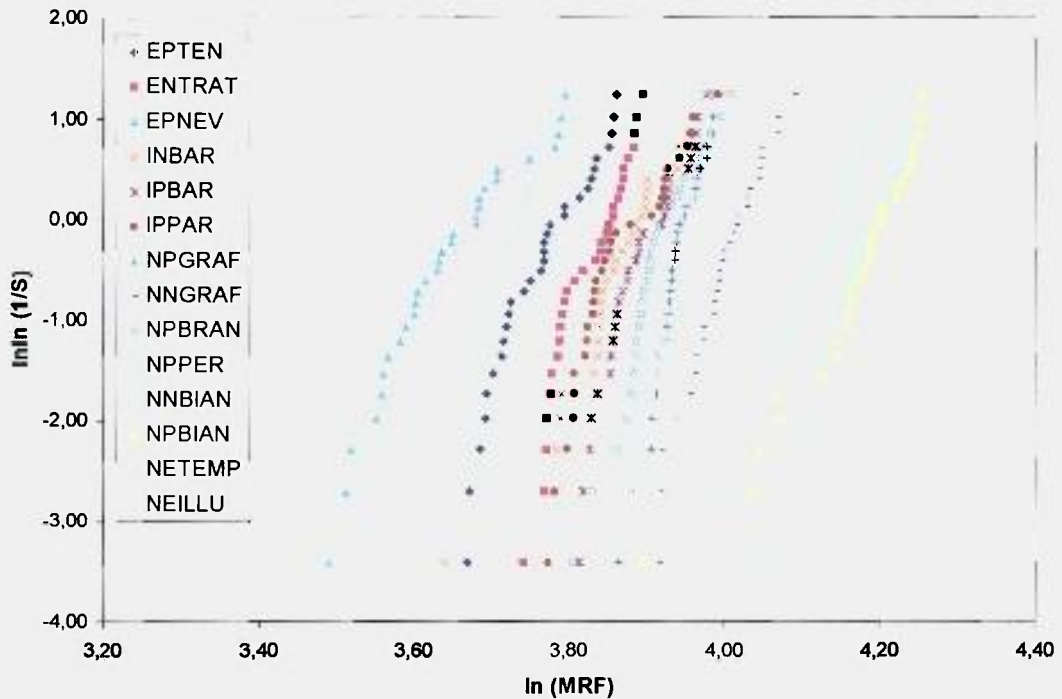
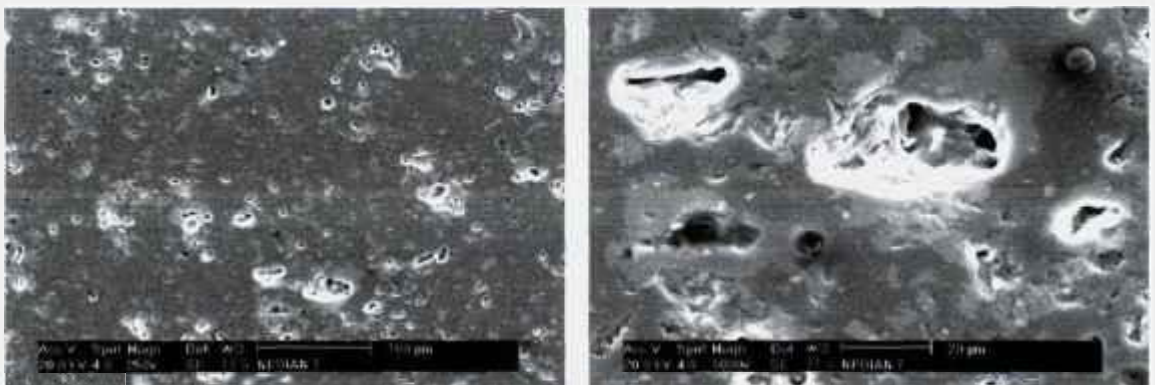


Figura 5.51: Diagrama de Weibull dos porcelanatos em estudo.

A heterogeneidade microestrutural das amostras EPNEV, EPTEN, INBAR e IPPAR justificam a menor reprodutibilidade da resistência mecânica (módulo de Weibull) destes produtos. Já a amostra NPBIAN, apesar de apresentar superficialmente poros de pequeno tamanho distribuídos homogeneamente, possui heterogeneidade microestrutural ao longo da seção transversal da peça (figura 5.52), o que comprometeu a reprodutibilidade da resistência mecânica.



(a) aumento de 250X

(b) aumento de 1000X

Figura 5.52: Micrografias da seção transversal da amostra NPBIAN.

De maneira geral todos os porcelanatos apresentaram ótima característica de reprodutibilidade.

A tabela 5.12 apresenta os valores de carga de ruptura (CR), carga de ruptura individual mínima (CR_{\min}), módulo de resistência à flexão (MRF), módulo de resistência à flexão individual mínimo (MRF_{\min}) e módulo de Weibull (m) dos granitos em estudo. É importante ressaltar que todos os granitos possuíam espessura superior a 7,5mm.

Tabela 5.12: Valores de carga de ruptura (CR), carga de ruptura individual mínima (CR_{\min}), módulo de resistência à flexão (MRF), módulo de resistência à flexão individual mínimo (MRF_{\min}) e módulo de Weibull (m) dos granitos em estudo.

Amostra	CR (N)	CR_{\min} (N)	MRF (MPa)	MRF_{\min} (MPa)	m
GCAFE	771,5±237,0	465,5	11,4±2,3	7,5	5,4
GPRET	1546,2±253,8	1156,8	22,8±4,1	16,2	5,9
GBRAN	1434,1±104,2	995,9	21,6±1,5	14,9	11,9
GCINZ	1347,8±380,4	502,7	16,1±2,6	11,8	6,74
GCAP	637,3±137,9	378,2	11,3±2,2	7,4	5,4

A figura 5.53 apresenta os diagramas de Weibull de todos os granitos em estudo. As curvas individuais estão apresentadas no anexo C.

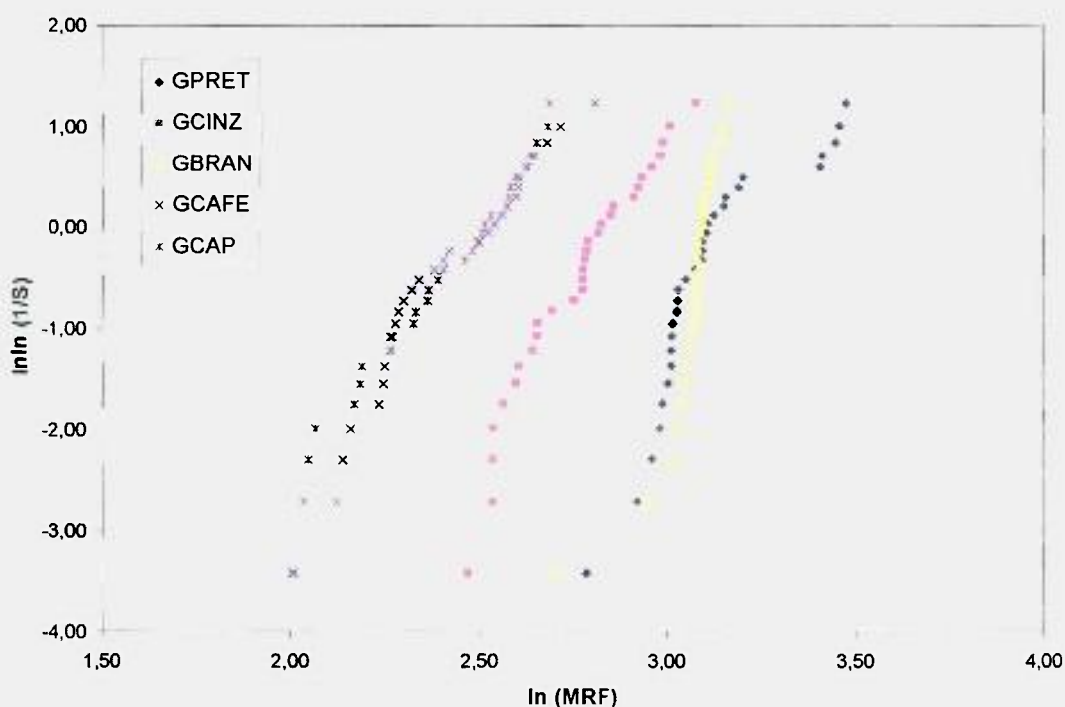


Figura 5.53: Diagrama de Weibull dos granitos em estudo.

Avaliando-se a tabela 5.12, observa-se que a resistência mecânica destas rochas naturais são relativamente baixas quando comparadas ao produto sintético grês porcelanato, ou seja, não atendem o valor individual mínimo de 32 MPa exigido por Norma para os porcelanatos, porém atendem ao valor de 10,34 MPa exigido por Norma (ASTM C 615) para os granitos. Os granitos também apresentaram módulo de Weibull inferior aos porcelanatos, o que já era esperado, pois são rochas naturais com grande heterogeneidade microestrutural, que faz com que a reprodutibilidade da resistência mecânica seja comprometida.

A figura 5.54 apresenta as amostras de granitos estudadas neste trabalho, onde se observa a diferença entre os tamanhos de cristais e fissuras presentes. Os tamanhos dos cristais e grau de microfissura estão apresentados na tabela 5.13.

Tabela 5.13: Características dos granitos em estudo.

		GCAP	GCINZ	GBRAN	GCAFE	GPRET
Quartzo		30,0	30,0	28,0	-	1,0
Granulação (mm)	Variação	3 a 20	0,5 a 5	-	0,5 a 10	0,5 a 5,5
	Predomin.	10	1 a 2	-	7	2
Porfírica (mm)	Matriz			0,5 a 2		
	Fenocristal			5 a 10		
Estrutura		Maciça	Maciça	Maciça	Laminada	Maciça
Textura		Inequigranular média a grossa	Equigranular Média a média / fina	Porfírica	Inequigranular Média / grossa	Inequigranular média / fina
Nº Microfissuras/ mm ²		0,47 (moderado)	1,25 (moderada)	0,1 (baixo)	2,8 (elevado)	3,6 (elevado)

O granito GPRET apresentou o maior valor de resistência mecânica entre todos os granitos. Mesmo tendo um alto grau de microfissuramento, sua granulação é pequena e o ancoramento entre os cristais é muito bom.

O granito GBRAN apresenta uma granulação porfírica, onde se tem uma faixa de grânulos de tamanhos similares e alguns cristais com tamanho grande. Mesmo possuindo minerais de grande tamanho, seu grau de microfissuramento é baixo, o que contribuiu para a sua boa resistência mecânica.

O granito GCINZ apresentou granulação média e grau de microfissuras moderado, resultando em um valor de resistência mecânica intermediário entre os granitos GBRAN e GCAP/GCAFE.

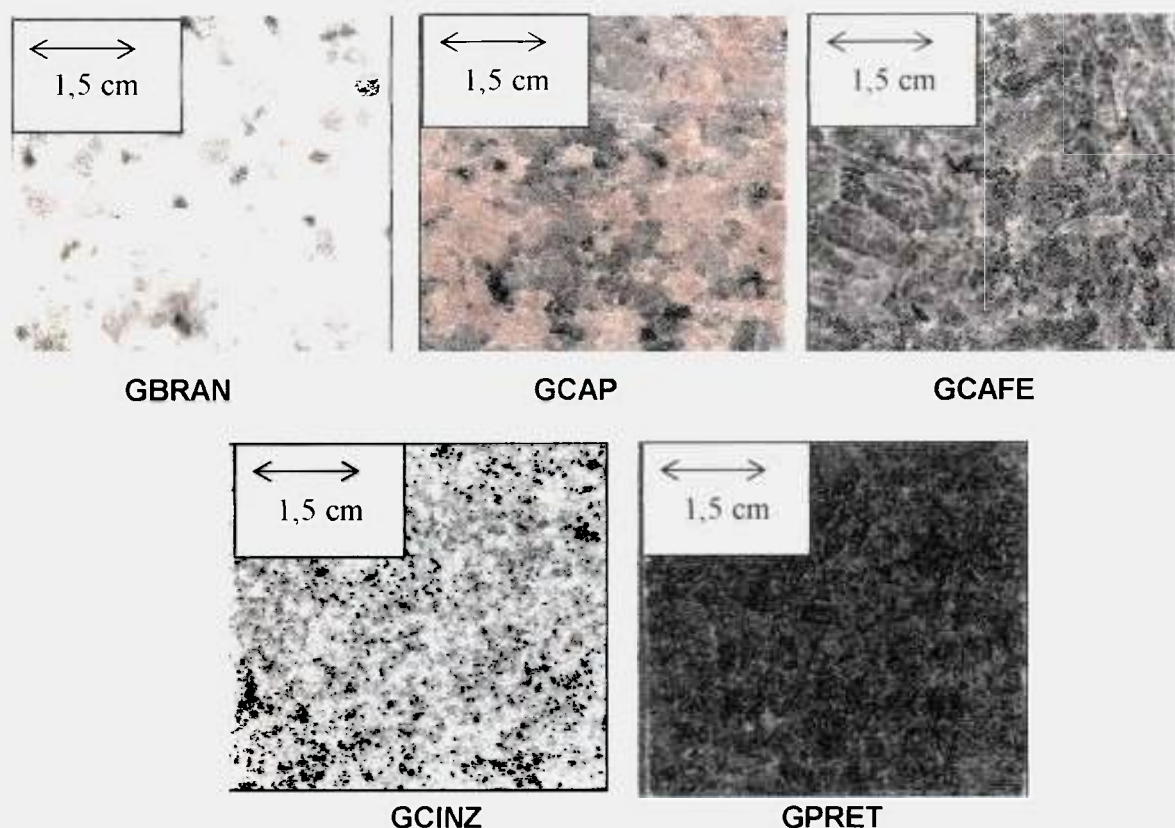


Figura 5.54: Amostras de granitos em estudo.

5.6 Avaliação do coeficiente de atrito dinâmico

A tabela 5.14 apresentam os valores médios de coeficiente de atrito dinâmico em superfície seca e molhada para as amostras de porcelanatos e granitos em estudo.

Tabela 5.14: Valores de coeficiente de atrito dos porcelanatos e granitos em superfície seca e superfície molhada.

Amostra	Porcelanato		Amostra	Granito	
	Coeficiente de atrito dinâmico (Valor Médio)			Coeficiente de atrito dinâmico (Valor Médio)	
	Superfície seca	Superfície Molhada		Superfície seca	Superfície Molhada
NPGRAF	$0,63 \pm 0,20$	$0,43 \pm 0,19$	GCINZ	$0,58 \pm 0,15$	$0,44 \pm 0,20$
NNGRAF	$0,76 \pm 0,16$	$0,47 \pm 0,16$	GBRAN	$0,64 \pm 0,23$	$0,43 \pm 0,16$
NPBRAN	$0,73 \pm 0,16$	$0,47 \pm 0,20$	GPRET	$0,61 \pm 0,17$	$0,53 \pm 0,26$
NPPER	$0,75 \pm 0,14$	$0,49 \pm 0,18$	GCAP	$0,49 \pm 0,12$	$0,39 \pm 0,15$
NPBIAN	$0,74 \pm 0,22$	$0,52 \pm 0,26$	GCAFE	$0,62 \pm 0,15$	$0,43 \pm 0,18$
NNBIAN	$0,76 \pm 0,18$	$0,67 \pm 0,16$			
NETEMP	$0,60 \pm 0,12$	$0,90 \pm 0,08$			
NEILLU	$0,41 \pm 0,10$	$1,01 \pm 0,13$			
IPPAR	$0,72 \pm 0,18$	$0,38 \pm 0,15$			
IPBAR	$0,68 \pm 0,18$	$0,37 \pm 0,10$			
INBAR	$0,70 \pm 0,16$	$0,60 \pm 0,10$			
EPNEV	$0,50 \pm 0,16$	$0,48 \pm 0,15$			
EPTEN	$0,50 \pm 0,14$	$0,44 \pm 0,18$			
ENTRAT	$0,71 \pm 0,17$	$0,45 \pm 0,13$			

Observando-se a tabela 5.14, verifica-se que, excetuando-se os porcelanatos EPNEV, EPTEN e os produtos esmaltados, os demais produtos apresentaram valores de coeficiente de atrito dinâmico em superfície seca semelhantes. Em superfície molhada os porcelanatos polidos italianos apresentaram valores de coeficiente de atrito dinâmico inferiores a 0,4, ou seja, segundo a Norma NBR 13818 são indicados para condições normais de uso. Os demais porcelanatos apresentaram valores de coeficiente de atrito em superfície molhada superiores a 0,4, ou seja, de acordo com a NBR 13818 estes produtos poderiam ser utilizados em locais onde se requer certa resistência ao escorregamento.

Os produtos esmaltados apresentaram coeficiente de atrito em superfície molhada maior porque ambos apresentaram superfície mais rugosa do que os demais porcelanatos em estudo, principalmente o produto NEILLU.

Observando-se os valores de coeficiente de atrito dinâmico para os granitos, verifica-se que, excetuando o granito tipo GCAP, os demais produtos apresentaram valores de coeficiente de atrito dinâmico em superfície seca semelhantes. Em superfície molhada o granito tipo GCAP apresentou valor de coeficiente de atrito dinâmico inferior a 0,4, ou seja, segundo a Norma NBR 13818 é indicado para condições normais de uso. Os demais granitos apresentaram valores de coeficiente de atrito em superfície molhada superiores a 0,4 e semelhantes aos porcelanatos, podendo ser utilizados em locais onde se requer certa resistência ao escorregamento.

De qualquer forma, em locais, onde é necessário ter alta resistência ao escorregamento, como por exemplo, rampas molhadas e locais que circundam piscinas, o ideal é utilizar produtos com coeficiente de atrito em superfície molhada superior a 0,7. Sendo assim, nestes casos, tanto os porcelanatos polidos como os granitos, não são produtos recomendados para estas situações.

5.7 Avaliação da resistência à abrasão dos produtos

A tabela 5.15 apresenta os resultados de resistência à abrasão profunda dos porcelanatos e granitos em estudo.

A Norma NBR 13818 estabelece que o porcelanato tem que apresentar um volume de material removido por abrasão profunda menor ou igual a 175 mm^3 . Analisando-se a

5. Resultados e Discussões

tabela 5.15 verifica-se que todos os produtos atenderam a exigência da Norma. Os valores de resistência à abrasão profunda foram muitos similares entre todos os produtos.

Os produtos esmaltados NETEMP e NEILLU apresentaram resistência a abrasão superficial (PEI) igual a 4, o que está de acordo com a informação declarada pelo fabricante na embalagem do produto.

Tabela 5.15: Valores médios de tamanho da cavidade (C_{CAV}) e volume de material removido (V) durante o ensaio de abrasão profunda das amostras de porcelanato e granito em estudo.

Grês porcelanato			Granito		
Amostra	C_{CAV} (mm)	V (mm ³)	Amostra	C_{CAV} (mm)	V (mm ³)
NPGRAF	20,6 ± 0,3	73,1 ± 4,0	GCINZ	22,0 ± 0,2	89,0 ± 3,0
NNGRAF	20,6 ± 0,2	72,5 ± 2,1	GBRAN	19,7 ± 0,2	63,9 ± 3,8
NPBRAN	20,2 ± 0,2	69,0 ± 2,1	GPRET	23,7 ± 0,4	111,1 ± 5,9
NPPER	20,8 ± 0,4	76,5 ± 5,0	GCAP	19,6 ± 0,5	63,5 ± 5,8
NPBIAN	20,7 ± 0,3	75,4 ± 3,0	GCAFE	23,6 ± 0,5	109,7 ± 6,3
NNBIAN	20,3 ± 0,3	71,8 ± 3,0			
IPPAR	20,5 ± 0,4	72,6 ± 4,6			
IPBAR	20,6 ± 0,2	73,0 ± 1,4			
INBAR	20,3 ± 0,4	69,6 ± 4,5			
EPNEV	20,5 ± 0,2	72,0 ± 1,8			
EPTEN	20,3 ± 0,2	70,5 ± 1,4			
ENTRAT	20,8 ± 0,1	75,1 ± 1,3			

Com relação aos granitos, todos apresentaram resistência à abrasão profunda inferior a 175mm³. Quanto maior a quantidade de quartzo e maior o tamanho do cristal de quartzo presente, maior é a resistência à abrasão do granito.

Os granitos GBRAN, GCAP e GCINZ apresentaram quantidade de quartzo elevada e granulação mais grosseira e, portanto, melhores valores de resistência à abrasão profunda. Já os granitos GPRET e GCAFE praticamente não apresentaram quartzo em suas composições, daí a menor resistência à abrasão destes produtos. A resistência à abrasão dos granitos GBRAN e GCAP foi ligeiramente maior que a dos porcelanatos.

Para efeito de comparação das técnicas de avaliação da resistência à abrasão, utilizadas no setor de revestimentos cerâmicos (abrasão profunda) e no setor de rochas ornamentais (Desgaste Amsler), foram realizados os ensaios de desgaste Amsler em todas os produtos não esmaltados e granitos em estudo. A tabela 5.16 apresenta os resultados de desgaste Amsler dos porcelanatos e granitos.

Observando-se a tabela 5.16, se verifica um comportamento de abrasão muito semelhante ao verificado através do ensaio de abrasão profunda. Os porcelanatos apresentaram desgastes semelhantes e as amostras NPPER, NPBIAN e NNBIAN apresentaram os menores valores de desgaste por abrasão, inclusive menor que todos os granitos. É importante ressaltar que o método Amsler utiliza areia como meio abrasivo, o que representa melhor a solitação dos produtos durante o uso.

O comportamento de resistência à abrasão dos granitos via método Amsler foi compatível ao método por abrasão profunda. Os granitos GPRET e GCAFE apresentaram as mais baixas resistências à abrasão, e os granitos GBRAN e GCAP apresentaram os melhores resultados comparados aos outros granitos.

Os resultados demonstraram que as duas técnicas de medidas de abrasão são eficientes e equivalentes para medir o comportamento dos dois tipos de produtos: grês porcelanato e granito.

Tabela 5.16: Resultados de desgaste por abrasão utilizando-se o método Amsler.

Grês porcelanato			Granito		
Amostra	Desgaste em 500m (mm)	Desgaste em 1000m (mm)	Amostra	Desgaste em 500m (mm)	Desgaste em 1000m (mm)
NPGRAF	0,27 ± 0,00	0,57 ± 0,03	GCINZ	0,44 ± 0,04	0,87 ± 0,03
NNGRAF	-	-	GBRAN	0,23 ± 0,02	0,50 ± 0,04
NPBRAN	0,26 ± 0,02	0,55 ± 0,04	GPRET	0,68 ± 0,05	1,38 ± 0,039
NPPER	0,24 ± 0,00	0,49 ± 0,02	GCAP	0,24 ± 0,02	0,50 ± 0,01
NPBIAN	0,22 ± 0,02	0,44 ± 0,02	GCAFE	0,58 ± 0,06	1,12 ± 0,03
NNBIAN	0,19 ± 0,03	0,43 ± 0,01			
IPPAR	0,31 ± 0,00	0,64 ± 0,01			
IPBAR	0,28 ± 0,02	0,61 ± 0,01			
INBAR	-	-			
ENTRAT	-	-			
EPTEN	0,27 ± 0,01	0,58 ± 0,00			
EPNEV	0,33 ± 0,01	0,65 ± 0,02			

A avaliação da resistência ao desgaste pelos métodos de abrasão profunda e Amsler não abrange a avaliação da deterioração superficial dos produtos. Para simular a perda do aspecto superficial durante o uso dos produtos, foi realizado o ensaio de desgaste PEI em todos os ciclos. Além da avaliação superficial (classificação PEI), foi realizada a medida da perda do brilho superficial em todos os ciclos de avaliação. As tabelas 5.17 e 5.18 apresentam os resultados do ensaio de abrasão PEI e da evolução da perda de brilho em função do número de rotação no equipamento PEI para os porcelanatos em estudo.

Tabela 5.17: Avaliação superficial do desgaste superficial (PEI) dos porcelanatos em estudo.

Produtos	PEI
NPGRAF	1
NNGRAF	1
NPBRAN	4
IPPAR	4
IPBAR	4
INBAR	4
EPTEN	3
ENTRAT	3
EPNEV	3

Tabela 5.18: Evolução da perda de brilho em função do número de rotações aplicadas no ensaio de abrasão superficial PEI dos porcelanatos em estudo.

Produto	Número de ciclos no ensaio PEI								
	0	100	150	600	750	1500	2100	6000	12000
NPGRAF	61	57	53	39	35	15	4	0	0
NNGRAF	4	3	3	2	1	0	0	0	0
NPBRAN	61	50	50	36	31	11	6	0	0
IPPAR	71	60	59	42	38	13	5	0	0
IPBAR	66	60	59	38	36	16	4	0	0
INBAR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EPTEN	62	59	58	41	35	20	9	0	0
ENTRAT	48	46	42	33	30	12	5	0	0
EPNEV	67	49	46	41	34	13	6	0	0

Na tabela 5.17 verifica-se que os produtos com coloração mais escura (NPGRAF, NNGRAF) apresentaram grande suscetibilidade à deterioração superficial quando abrasionados pelo método PEI. Os produtos de coloração mais clara apresentaram deterioração superficial pouco visível.

Com relação à evolução da perda de brilho superficial, verifica-se que a deterioração superficial frente ao contato com agentes abrasivos é grande mesmo que o produto tenha alta resistência ao desgaste por abrasão profunda.

5.8 Avaliação da resistência ao Ataque Químico

A tabela 5.19 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao ataque químico de todos os porcelanatos em estudo. Observando-se a tabela 5.19, verifica-se que estes porcelanatos possuem alta resistência aos produtos domésticos e de piscinas e alta resistência ao ataque por ácidos de baixa e alta concentração, porém não resistem ao ataque de soluções básicas que alteraram significativamente o brilho da superfície das peças.

A Norma NBR 13 818 exige que as placas cerâmicas para revestimento apresentem classe de resistência ao ataque químico frente aos produtos domésticos e de tratamento de piscinas: \geq UB. Com relação à resistência ao ataque químico por ácidos e bases de baixa ou alta concentração, a Norma NBR 13818 exige que o fabricante do produto declare em sua embalagem a respectiva classe de resistência. De acordo com a tabela 5.19, todos os produtos atendem as exigências da norma.

Tabela 5.19: Resultados dos ensaios de resistência ao ataque químico dos porcelanatos em estudo.

Amostra	Prod. domésticos e de piscinas		Ácidos				Bases	
			Baixa concentração		Alta concentração		Baixa concentração	Alta concentração
	NH ₄ Cl (100g/L)	Hipoclorito de sódio (20mg/L)	HCl (3%)	Ac. Cítrico (100g/L)	HCl (18%)	Ac. Lático (5% v/v)	KOH (30g/L)	KOH (100g/L)
NPGRAF	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
NNGRAF	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
NPBRAN	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
NPPER	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
NPBIAN	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
NNBIAN	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
NETEMP	GA	GA	GLC	GLA	GLC	GHA	GLA	GHA
NEILLU	GA	GA	LLA	GLA	GLA	GHA	GLB	GLC
IPPAR	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
IPBAR	UA	UA	ULC	ULC	ULC	ULC	ULC	ULC
INBAR	UA	UA	ULC	ULA	UHC	UHA	ULA	UHA
EPTEN	UA	UA	ULA	ULA	UHA	UHA	ULC	UHC
ENTRAT	UA	UA	ULA	ULA	ULA	ULA	ULA	UHA
EPNEV	UA	UA	ULC	ULC	UHC	UHC	ULC	UHC

Classe A refere-se a efeitos não visíveis; Classe C refere-se a perda de brilho na superfície dos produtos

É importante ressaltar que, segundo o procedimento de classificação de resistência ao ataque químico dos porcelanatos descrito na Norma NBR 13818 (ISO 13006/10545), todos os produtos seriam considerados classe A diante de todas as soluções químicas ensaiadas, pois a classificação é feita com base na presença de efeitos visíveis ou não no lado do corte, sem corte e na superfície da peça. Como os produtos apresentaram perda de brilho acentuada somente na superfície polida, de acordo com a Norma, realmente deveria

ser classificado como Classe A. Porém para efeitos práticos de utilização dos produtos, caso os porcelanatos tenham contato com algum reagente de caráter básico, poderá ocorrer a perda do aspecto de brilho superficial da peça, comprometendo a estética do produto e, de acordo com o Código de Defesa do Consumidor, seria considerado defeito de produto. Por este fato, neste trabalho, a perda de brilho superficial foi levada em consideração na hora da classificação da resistência química dos produtos.

Geralmente os porcelanatos apresentam boa resistência ao ataque por ácidos, mas apresentam baixa resistência ao ataque por bases, o que pode ser justificado pela sua composição química rica em sílica, próxima ao “vidro”. Os produtos INBAR, IPBAR e EPNEV apresentaram uma característica de perda de brilho superficial frente a um maior número de reagentes químicos (inclusive de caráter ácido). Observando-se a análise química destes produtos (tabela 5.1), verifica-se que estes porcelanatos apresentaram teores maiores de CaO e Na₂O comparados aos outros produtos, o que provavelmente colaborou para esta característica.

É importante ressaltar que os fabricantes orientam, através das embalagens dos produtos, para que não seja utilizado ácido na limpeza dos porcelanatos. Porém, pelos resultados apresentados, os porcelanatos são mais suscetíveis ao ataque químico por produtos de caráter básico. Como os porcelanatos imitam com perfeição algumas pedras naturais, por exemplo o mármore travertino; isto pode resultar com que o usuário se confunda e use shampoo limpa-pedra para limpar o produto sintético, o que acarretará em deterioração da superfície do porcelanato. Sendo assim, é imprescindível acrescentar nas embalagens a informação para não utilizar produtos de caráter básico na limpeza dos porcelanatos.

A tabela 5.20 apresenta os resultados dos ensaios de resistência ao ataque químico dos granitos. Os granitos, ao contrário dos porcelanatos, são mais suscetíveis ao ataque por ácidos. O ataque gerou um desbotamento da coloração da rocha para todos os tipos de granitos. O Granito GCAFE apresentou classe UC frente à ação do NH₄Cl, não atendendo, portanto, a exigência da NBR 13818 para os porcelanatos.

Tabela 5.20: Resultados dos ensaios de resistência ao ataque químico dos granitos em estudo.

Amostra	Prod. domésticos e de piscinas		Ácidos				Bases	
			Baixa concentração		Alta concentração		Baixa concentração	Alta concentração
	NH ₄ Cl (100g/L)	Hipoclorito de sódio (20mg/L)	HCl (3%)	Ac. Cítrico (100g/L)	HCl (18%)	Ac. Láctico (5% v/v)	KOH (30g/L)	KOH (100g/L)
GCINZ	UA	UA	ULC	ULC	UHC	UHC	ULA	UHA
GBRAN	UA	UA	ULA	ULA	UHC	UHC	ULC	UHC
GPRET	UA	UA	ULC	ULC	UHC	UHC	ULA	UHA
GCAP	UA	UB	ULC	ULC	UHC	UHC	ULA	UHB
GCAFE	UC	UA	ULC	ULC	UHC	UHC	ULA	UHC

Classe A refere-se a efeitos não visíveis; Classe C refere-se a perda de brilho na superfície dos produtos

5.9 Determinação da retitude lateral, da ortogonalidade, da curvatura, do empeno e das dimensões

A tabela 5.21 apresenta os valores do comprimento médio da amostra (R) em mm, o desvio máximo do comprimento (r) em relação à média (R) – (DR) em %, espessura média da amostra ($e_{média}$) em mm, desvio máximo da espessura em relação à $e_{média}$ em %, retitude lateral máxima em relação ao comprimento médio (Ret/R) em %, ortogonalidade máxima em relação ao comprimento médio (O/R) em %, curvatura central máxima em relação à diagonal do comprimento médio (CC/DR) em %, curvatura lateral máxima em relação ao comprimento médio (CL/R) em % e empeno máximo em relação à diagonal média (E/DR) em % dos porcelanatos em estudo.

A tabela 5.22 apresenta as tolerâncias destas características dimensionais para o grês porcelanato segundo Norma NBR 13818. É importante salientar que a avaliação das características dimensionais foi realizada tomando-se como referência os valores médios do comprimento e espessura das amostras. Este procedimento foi adotado em virtude dos produtos espanhóis e italianos não terem em suas embalagens declarados os tamanhos de fabricação das peças e nem as respectivas espessuras. Nas embalagens destes produtos continham apenas o tamanho nominal das peças. Somente as embalagens dos porcelanatos nacionais continham todas as informações necessárias sobre as características dimensionais dos produtos.

5. Resultados e Discussões

Comparando-se as tabelas 5.21 e 5.22 verifica-se que todos os produtos avaliados atendem as exigências da Norma NBR 13 818 no que diz respeito às características dimensionais.

A tabela 5.23 apresenta os valores do comprimento médio da amostra (R) em mm, o desvio máximo do comprimento (r) em relação à média (R) – (DR) em %, espessura média da amostra ($e_{\text{média}}$) em mm, desvio máximo da espessura em relação à $e_{\text{média}}$ em %, retitude lateral máxima em relação ao comprimento médio (Ret/R) em %, ortogonalidade máxima em relação ao comprimento médio (O/R) em %, curvatura central máxima em relação à diagonal do comprimento médio (CC/DR) em %, curvatura lateral máxima em relação ao comprimento médio (CL/R) em % e empeno máximo em relação à diagonal média (E/DR) em % dos granitos em estudo.

Tabela 5.21: Valores do comprimento médio da amostra (R) em mm, o desvio máximo do comprimento (r) em relação à média (R) – (DR) em %, espessura média da amostra ($e_{\text{média}}$) em mm, desvio máximo da espessura em relação à $e_{\text{média}}$ em %, retitude lateral máxima em relação ao comprimento médio (Ret/R) em %, ortogonalidade máxima em relação ao comprimento médio (O/R) em %, curvatura central máxima em relação à diagonal do comprimento médio (CC/DR) em %, curvatura lateral máxima em relação ao comprimento médio (CL/R) em % e empeno máximo em relação à diagonal média (E/DR) em % dos porcelanatos.

Característica	NP GRAF	NN GRAF	NP BRAN	NP PER	NP BIAN	NN BIAN	EP NEV	EP TEN	EN TRAT	IP PAR	IP BAR	IN BAR
R (mm)	294,16	294,06	294,17	296,00	296,00	296,00	396,99	397,85	397,68	296,95	297,19	299,07
Desvio de r em relação a R (%)	-0,01	0,03	-0,02	+0,02	0,00	0,00	0,01	0,05	0,01	-0,02	0,01	0,04
$e_{\text{média}}$	8,0	8,41	8,09	8,0	8,0	8,5	9,0	8,7	9,22	8,31	8,51	7,37
Desvio de e em relação a $e_{\text{média}}$ (%)	-1,59	1,99	-1,11	-0,88	+0,77	-1,17	-2,20	2,56	0,90	0,75	1,12	0,71
Ret/R (%)	-0,05	0,02	-0,04	-0,03	+0,07	-0,03	0,04	0,11	0,04	-0,07	0,03	0,05
O/R (%)	-0,21	-0,41	-0,37	-0,16	-0,21	-0,17	-0,28	-0,45	-0,19	-0,24	-0,13	0,19
CC/DR (%)	-0,14	0,08	-0,09	-0,10	-0,07	-0,10	0,04	-0,10	-0,16	-0,05	-0,02	0,11
CL/R (%)	-0,09	-0,10	-0,06	-0,03	+0,07	-0,07	0,08	-0,10	-0,13	0,04	0,06	-0,08
E/DR (%)	0,21	-0,19	0,07	-0,10	-0,08	-0,19	0,04	0,15	0,29	0,07	0,04	-0,14

Tabela 5.22: Características dimensionais das placas cerâmicas para revestimento do tipo grês porcelanato (com superfície superior a 410 cm²), conforme NBR 13818.

Característica	Grês Porcelanato
Desvio de r em relação a R (%)	± 0,5
Desvio de e em relação a e _{média} (%)	± 5
Ret/R (%)	± 0,5
O/R (%)	± 0,6
CC/DR (%)	± 0,5
CL/R (%)	± 0,5
E/DR (%)	± 0,5

Comparando-se a tabela 5.21 com a tabela 5.20, verifica-se que os granitos também atendem as especificações da Norma NBR 13818 exigidas para os porcelanatos, a única não conformidade está relacionada ao desvio de e em relação a espessura média do granito GCINZ. O fato dos granitos serem cortados, retificados e polidos favorece a um melhor controle dimensional das peças.

Tabela 5.23: Valores do comprimento médio da amostra (R) em mm, o desvio máximo do comprimento (r) em relação à média (R) – (DR) em %, espessura média da amostra (e_{média}) em mm, desvio máximo da espessura em relação à e_{média} em %, retitude lateral máxima em relação ao comprimento médio (Ret/R) em %, ortogonalidade máxima em relação ao comprimento médio (O/R) em %, curvatura central máxima em relação à diagonal do comprimento médio (CC/DR) em %, curvatura lateral máxima em relação ao comprimento médio (CL/R) em % e empeno máximo em relação à diagonal média (E/DR) em % dos porcelanatos.

Característica	GBRAN	GCAFE	GCAP	GCINZ	GPRET
R (mm)	305,07	300,03	305,30	300,11	300,17
Desvio de r em relação a R (%)	0,07	0,04	-0,06	-0,09	-0,05
e _{média}	10,05	9,72	9,40	11,61	10,22
Desvio de e em relação a e _{média} (%)	0,77	-0,72	-1,33	-9,09	3,01
Ret/R (%)	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01
O/R (%)	-0,14	-0,14	-0,11	-0,15	0,13
CC/DR (%)	-0,06	-0,07	-0,06	-0,07	-0,04
CL/R (%)	0,06	0,03	-0,04	-0,12	-0,02
E/DR (%)	0,04	0,06	0,05	0,23	0,03

Uma outra característica que diferencia o granito e o porcelanato e, portanto, deve ser ressaltada é a densidade aparente de cada material (tabela 5.24). Além dos granitos possuírem maior densidade, geralmente apresentam espessuras maiores (1,5 cm) do que os porcelanatos (0,8cm), o que acarreta em um peso final bem maior para o local a ser revestido. Por exemplo, uma placa de 30X30X1,5 cm de granito pesa cerca de 3,5Kg, já uma placa de porcelanato comum de 30X30X0,8 cm pesa cerca de 1,7 Kg, ou seja, metade do peso da placa de granito.

Tabela 5.24: Valores de densidade aparente dos porcelanatos e granitos.

Porcelanato		Granito	
Amostra	Densidade Aparente (g/cm ³)	Amostra	Densidade Aparente (g/cm ³)
NPGRAF	2,35	GCAFE	2,77
NNGRAF	2,38	GPRET	3,00
NPBRAN	2,43	GBRAN	2,61
NPPER	2,41	GCINZ	2,65
NPBIAN	2,45	GCAP	2,63
NNBIAN	2,45		
NETEMP	2,39		
NEILLU	2,38		
IPPAR	2,36		
IPBAR	2,36		
INBAR	2,36		
EPNEV	2,38		
EPTEN	2,41		
ENTRAT	2,41		

5.10 Avaliação do coeficiente de expansão térmica linear

A tabela 5.25 apresenta os coeficientes de dilatação térmica linear dos porcelanatos e granitos em estudo. Os porcelanatos apresentam coeficientes de dilatação térmica inferiores aos granitos. Este parâmetro favorece a utilização dos porcelanatos em ambientes externos, submetidos ao calor do sol como, por exemplo, em fachadas de edifícios. Com o calor intenso do sol, a temperatura pode alcançar cerca de 90°C ou mais.

Os granitos podem apresentar coeficientes de dilatação diferenciados conforme direção do corte realizado na rocha. Por exemplo, se a rocha tiver grãos orientados, a dilatação no sentido da orientação é maior. Este fato requer maiores cuidados, por parte dos projetistas, na hora de projetar o tamanho das juntas de dilatação.

Tabela 5.25: Coeficientes de dilatação térmica linear dos porcelanatos e granitos (faixa de temperatura de 25 a 325°C).

Porcelanato		Granito	
Amostra	$\alpha_{25-325}^{\circ\text{C}^{-1}} (\text{X}10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	Amostra	$\alpha_{25-325}^{\circ\text{C}^{-1}} (\text{X}10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$
NPGRAF	80,9	GCAFE	140,8
NNGRAF	83,0	GPRET	107,3
NPBRAN	77,6	GBRAN	136,8
NPPER	74,3	GCINZ	136,6
NPBIAN	73,2	GCAP	122,5
NNBIAN	71,6		
NETEMP	64,5		
NEILLU	61,0		
IPPAR	82,4		
IPBAR	82,4		
INBAR	77,8		
EPNEV	73,3		
EPTEN	78,4		
ENTRAT	77,7		

5.11 Avaliação microestrutural dos porcelanatos

Visando conhecer as possíveis diferenças microestruturais entre os porcelanatos nacionais e importados, foram realizadas análises da microestrutura destes produtos utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura. A seguir serão apresentados os resultados da análise microestrutural dos porcelanatos em estudo.

A figura 5.55 apresenta a microestrutura de uma amostra retirada da superfície localizada na região lateral do porcelanato NPBRAN. Na figura 5.55(a) verifica-se a presença de agulhas de mulita de diversos tamanhos e orientações. Na figura 5.55(b), observa-se porosidade distribuída por toda a superfície. Foi realizada a microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) nos pontos referenciados. O ponto 1 mais claro é composto por silicato de zircônia (conforme figura 5.56), o ponto 2 (conforme figura 5.57) é composto de sílica (matriz), e o ponto 3 (figura 5.58) de silicatos de alumínio, contendo pequena quantidade de Na e K.

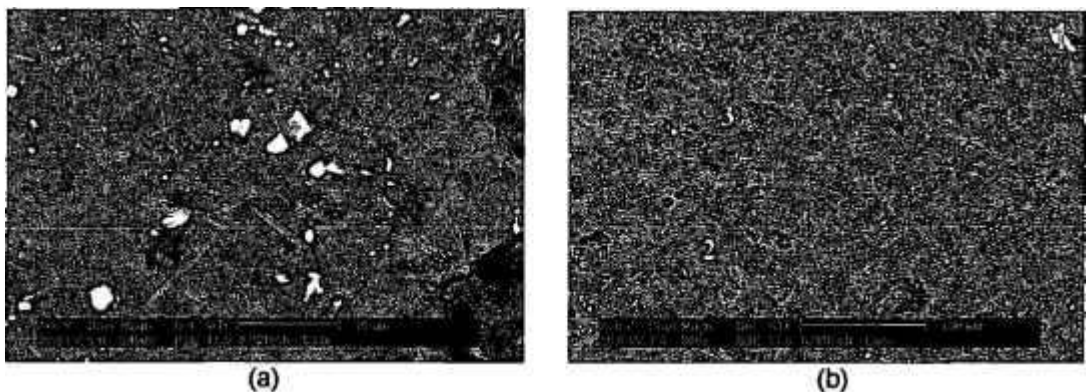


Figura 5.55: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região lateral do porcelanato NPBRAN: (a) aumento de 2400 vezes, (b) aumento de 300 vezes.

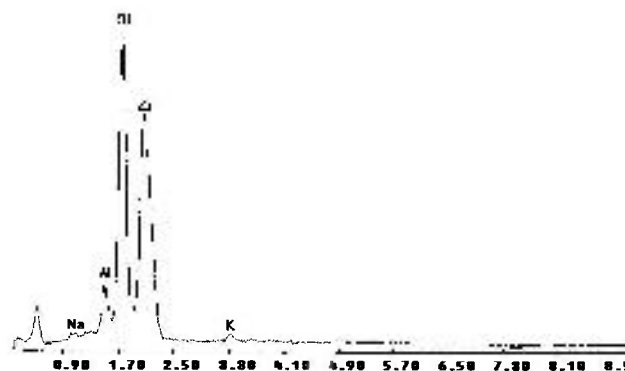


Figura 5.56: Resultados da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.55(b).

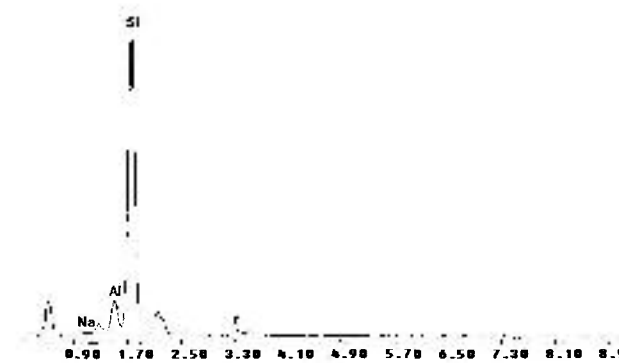


Figura 5.57: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.55 (b).

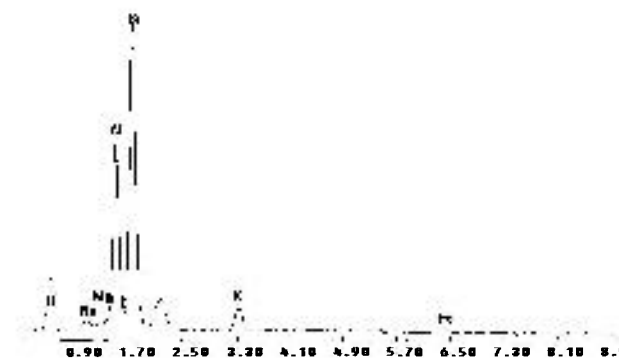


Figura 5.58: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.55(b).

A figura 5.59 apresenta a microestrutura de uma amostra retirada da superfície localizada na região central do porcelanato NPBRAN. Na figura 5.59(a) verifica-se a presença de maior porosidade quando comparada a região lateral da amostra (figura 5.55 (b)).

Na figura 5.59 (b) verifica-se a presença de grande quantidade de agulhas de mulita imersas na matriz vítrea. Na região central há uma maior quantidade de agulhas de mulita quando comparado à região lateral da peça. Estas agulhas de mulita estão concentradas sempre nas proximidades dos poros.

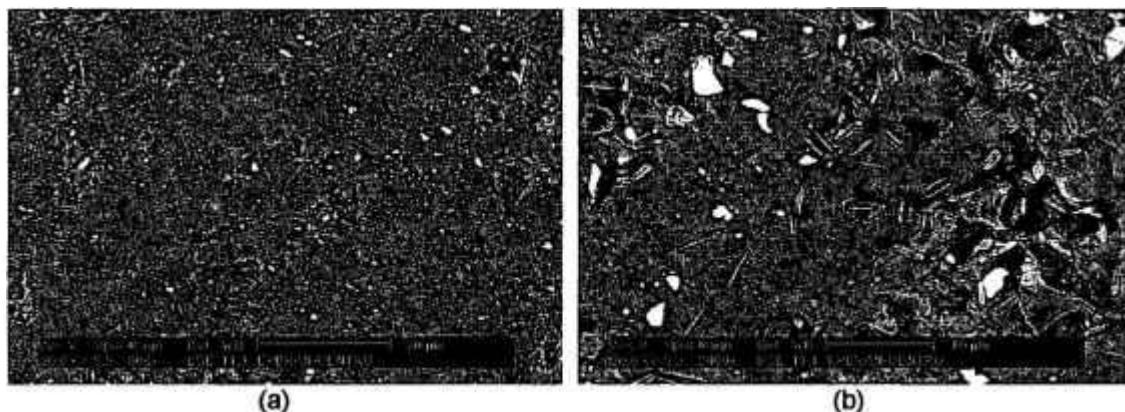


Figura 5.59: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região central do porcelanato NPBRAN: (a) aumento de 600 vezes e (b) aumento de 2400 vezes.

A figura 5.60(a) apresenta os pontos onde foram realizadas as microanálises por espectroscopia EDS na amostra da superfície próxima a região central do porcelanato NPBRAN. Os pontos brancos brilhantes, assim como anteriormente verificado, são compostos por zirconita (figura 5.61), as agulhas são constituídas de mulita (ponto 2 – figura 5.62) e a matriz (ponto 3) por sílica (figura 5.63). A figura 5.60 (b) apresenta uma ampliação próxima a um poro de grande tamanho, onde se verifica uma concentração de agulhas de mulita circundando o poro. O poro apresenta uma superfície interna bastante rugosa, o que contribuiu para a retenção de agentes manchantes durante o ensaio de manchamento. A morfologia do poro indica que o mesmo é originário de bolhas de ar que sobem para a superfície durante a queima.

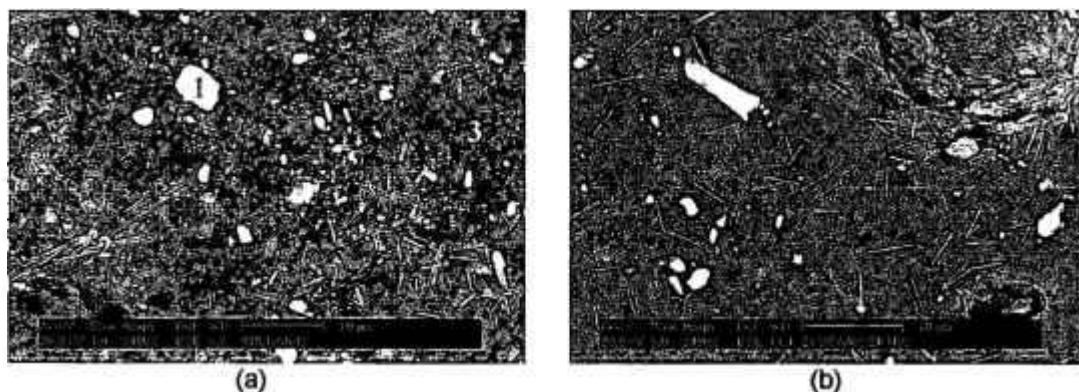


Figura 5.60: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região central do porcelanato NPBRAN: (a) aumento de 2000 vezes e (b) aumento de 2400 vezes – região com poro de grande tamanho.

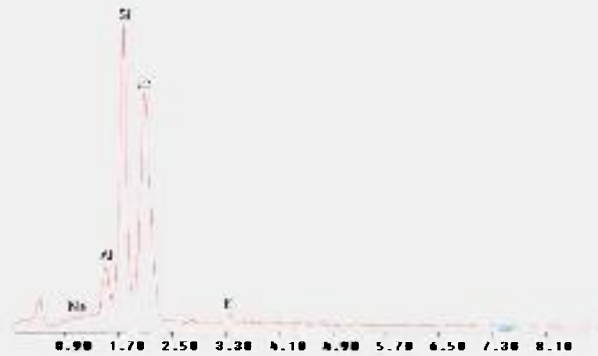


Figura 5.61: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.60(a).

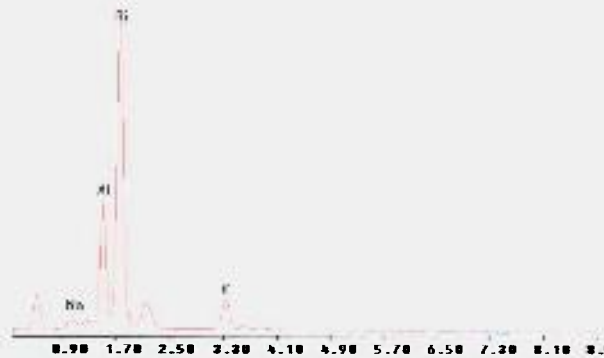


Figura 5.62: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.60(a).

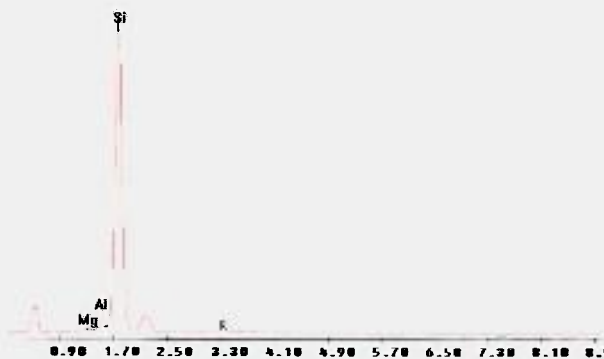


Figura 5.63: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.60 (a).

A figura 5.64 (a) apresenta a microestrutura de uma amostra retirada da superfície localizada na região central do porcelanato espanhol EPNEV, onde se verifica uma distribuição heterogênea de poros, com presença de alguns poros de grande tamanho distribuídos aleatoriamente. A figura 5.64 (b) apresenta uma ampliação da região central da

amostra EPNEV, onde se verifica a presença de agulhas de mulita (ponto 1- figura 5.65), zirconita (ponto 2- figura 5.66) e matriz vítrea (ponto 3 - figura 5.67). Novamente verifica-se a concentração de agulhas de mulita nas proximidades do poro.

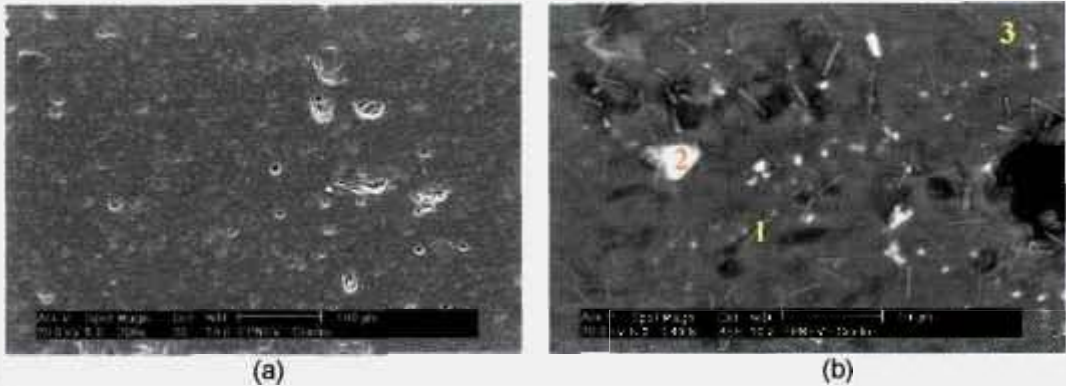


Figura 5.64: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região central do porcelanato EPNEV: (a) aumento de 200 vezes – feixe de elétrons secundários e (b) aumento de 2400 vezes.

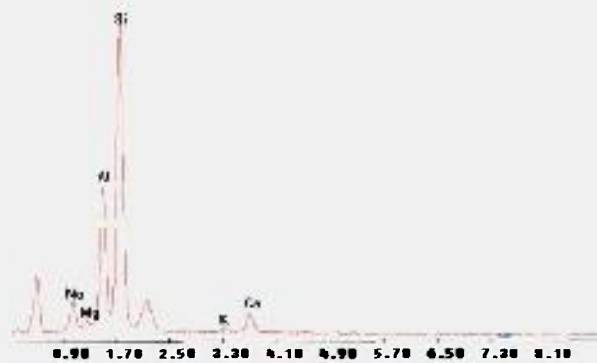


Figura 5.65: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.64(b).

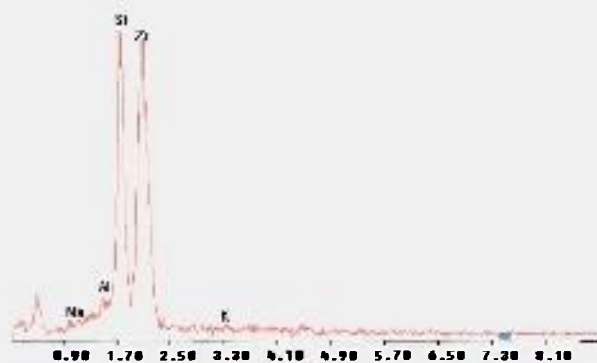


Figura 5.66: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.64(b).

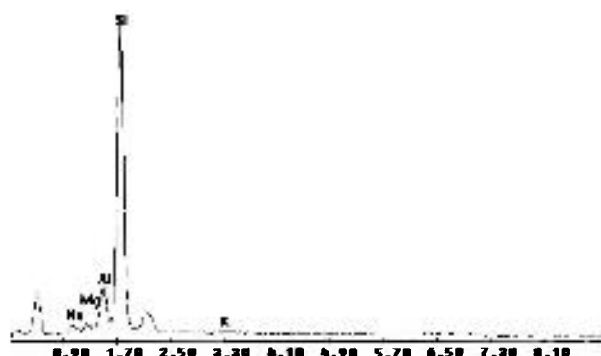


Figura 5.67: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.64(b).

A figura 5.68 (a) apresenta a microestrutura de uma amostra retirada da superfície localizada na região lateral do porcelanato espanhol IPPAR, onde se verifica uma distribuição heterogênea de poros, com presença de vários poros com formato esférico de grande tamanho, distribuídos aleatoriamente. A figura 5.68(b) apresenta uma ampliação da região lateral da amostra IPPAR. Nesta micrografia não foi verificada a presença de mulita no formato de agulhas. A realização da microanálise por espectroscopia EDS demonstrou a presença de zirconita (ponto 1- figura 5.69), silicato de alumínio, com traços de sódio, potássio e magnésio (ponto 2- figura 5.70) e uma matriz vítrea rica em sílica (ponto 3 – figura 5.71). Como todos os porcelanatos em estudo são produtos vendidos comercialmente, não é possível saber qual a temperatura e condições de queima destes materiais, sendo assim, este produto pode ter sido queimado em condições de temperatura que não favoreceram o desenvolvimento de mulita no formato de agulhas.

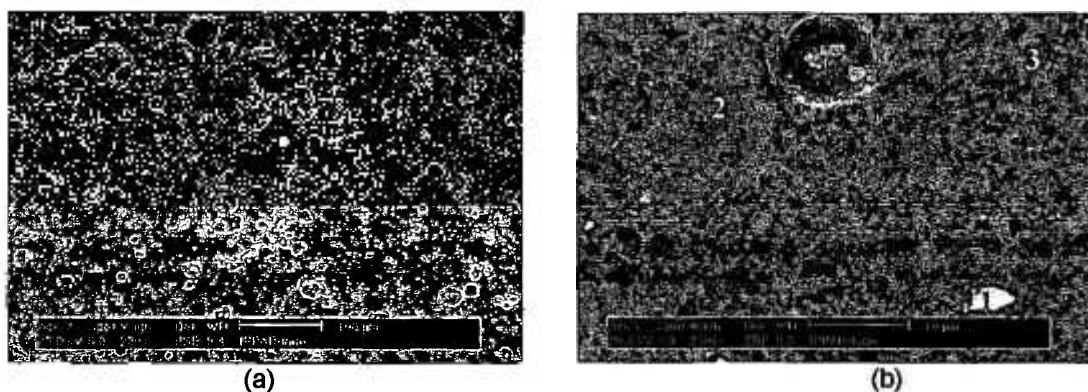


Figura 5.68: Micrografia eletrônica de varredura da amostra da superfície próxima a região lateral do porcelanato IPPAR: (a) aumento de 200 vezes e (b) aumento de 2400 vezes.

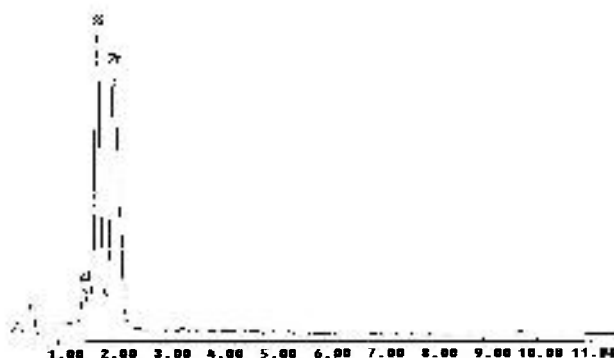


Figura 5.69: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 1 da figura 5.68(b).

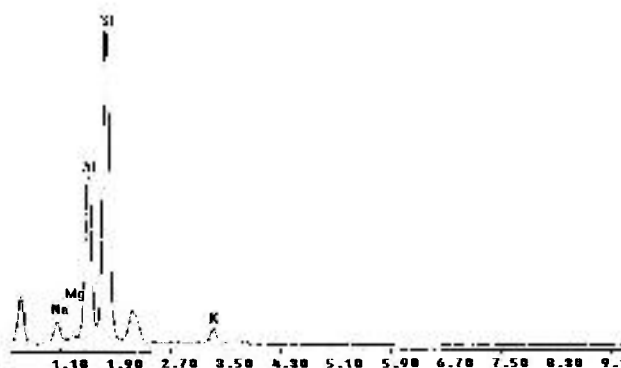


Figura 5.70: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 2 da figura 5.68(b).

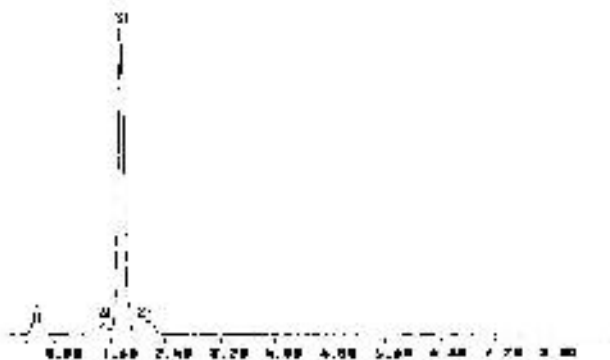


Figura 5.71: Resultado da microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do ponto 3 da figura 5.68 (b).

A figura 5.72 apresenta as microestruturas de amostras de várias regiões do porcelanato NPPER.

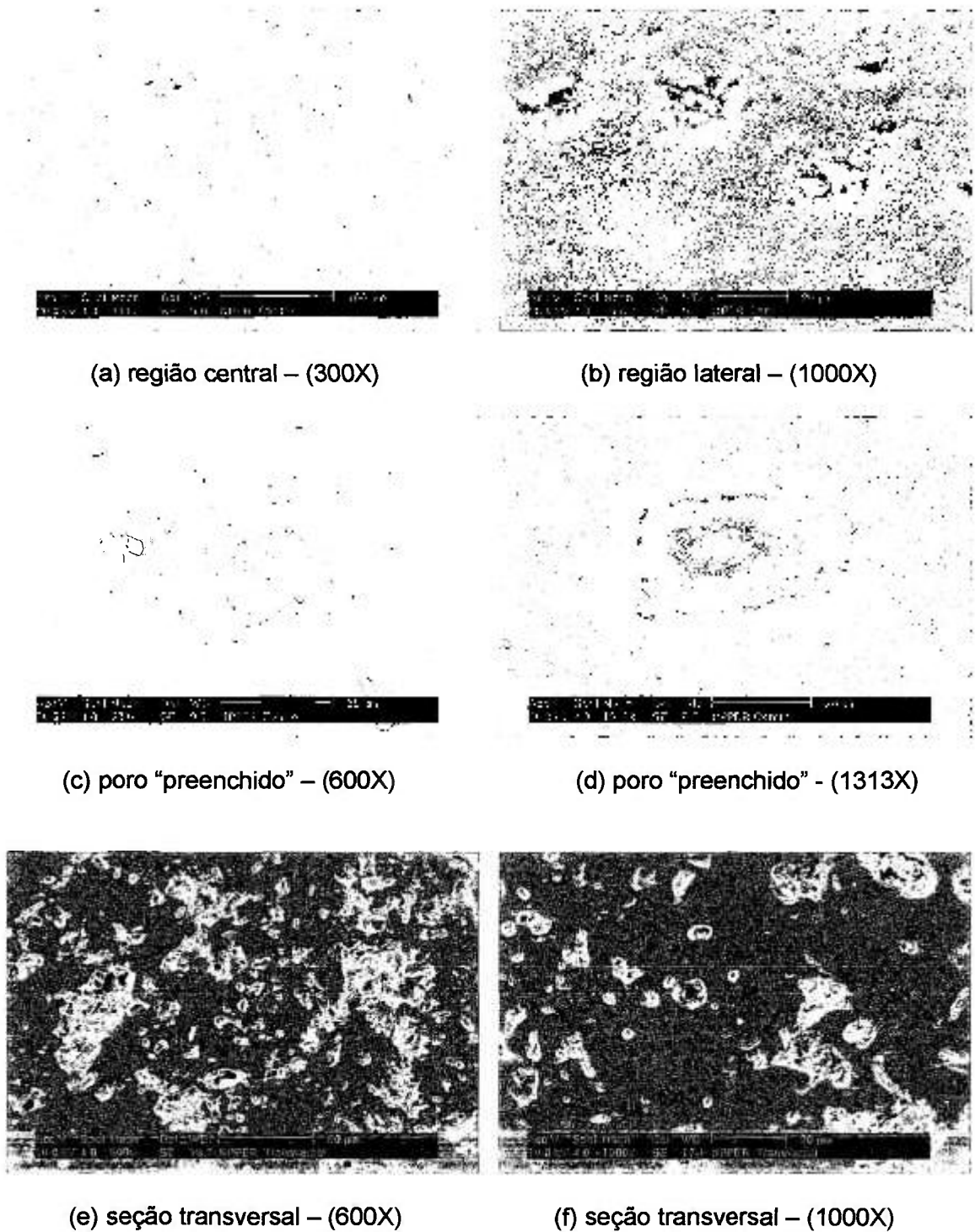


Figura 5.72: Micrografias eletrônicas de varredura de várias regiões da amostra NPPER.

Analisando-se a figura 5.72(a), observa-se que os poros presentes no porcelanato NPPER são pequenos e possuem uma morfologia muito diferente dos demais porcelanatos em estudo. Uma ampliação da imagem dos poros (figura 5.72 (c) e (d)) demonstra claramente que os mesmos são preenchidos. O resultado de microanálise por EDS nas regiões 1 (material que preenche os poros) e 2 (matriz) da figura 5.72(c), demonstraram que se constituem basicamente do mesmo material conforme mostra a figura 5.73.

A figura 5.74 apresenta o resultado da microanálise por EDS na região 3 (figura 5.72(d)), onde se verifica, novamente, que o material que preenche os poros tem composição semelhante à matriz.

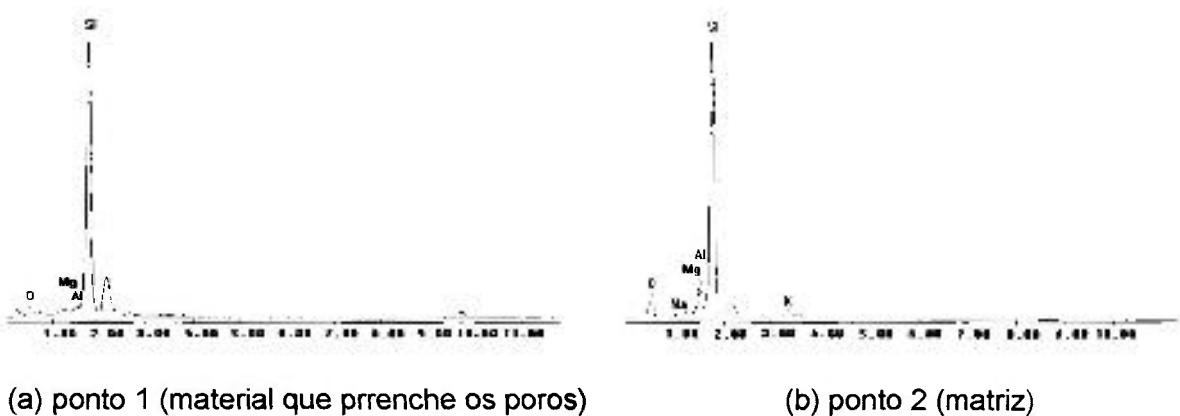


Figura 5.73: Resultados da microanálise por EDS das regiões apresentadas na figura 5.72(c).

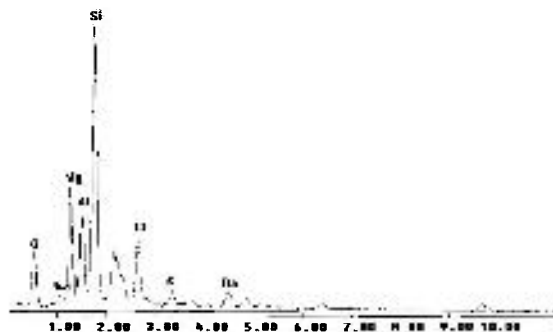
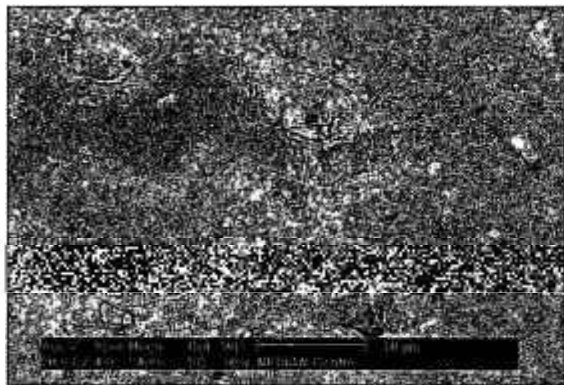


Figura 5.74: Resultados da microanálise por EDS das regiões apresentadas na figura 5.72(d).

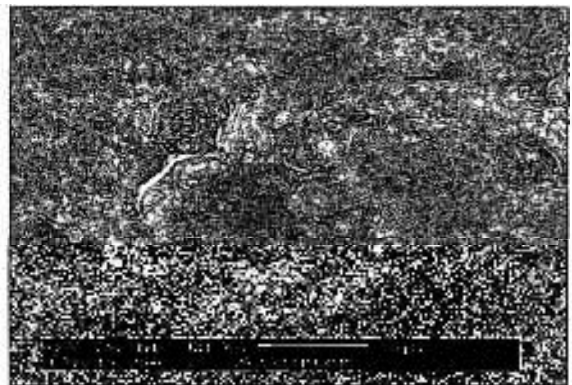
Analisando-se as seções transversais da amostra NPPER (figura 5.72 (e) e (f)), verifica-se que o fenômeno de poros preenchidos também ocorre ao longo da seção transversal da peça.

A figura 5.75 apresenta a microestrutura da amostra NPBIAN, onde se verifica poros com a mesma morfologia apresentada no porcelanato NPPER, ou seja, “poros preenchidos”.

A figura 5.76 apresenta a microestrutura da seção transversal da amostra NNBIAN, onde se observa a presença de poros, de formatos e tamanhos irregulares, também preenchidos.

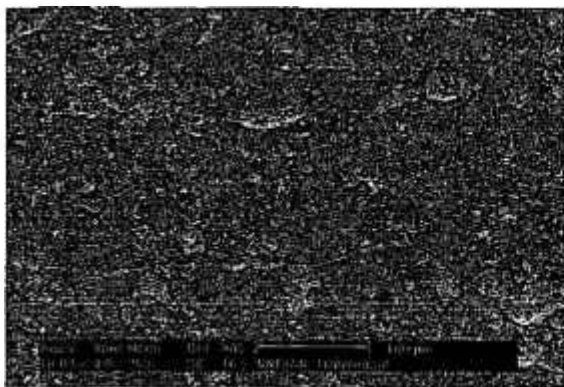


(a) “poro preenchido” - aumento de 2400X

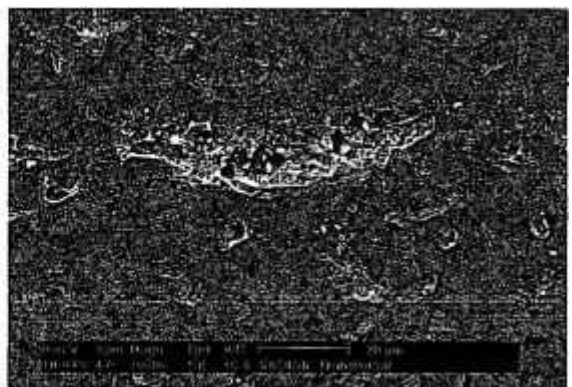


(b) “poro preenchido” – aumento de 2400X

Figura 5.75: Micrografias da superfície da amostra NPBIAN que mostra a presença de “poros preenchidos”.



(a) seção transversal – 250X



(b) seção transversal – 1000X

Figura 5.76: Micrografias da seção transversal da amostra NNBIAN

5.12 Estudo da evolução da microestrutura durante a queima em diferentes temperaturas do produto NPBRAN

Com o objetivo de se conhecer a evolução da microestrutura do porcelanato NPBRAN em função da temperatura de queima, amostras de peças a verde (fornecidas pelo fabricante) foram queimadas em diferentes temperaturas: 700, 800, 900, 1000, 1150, 1200, 1210, 1220, 1230, 1240 e 1250°C.

A figura 5.77 apresenta o resultado do ensaio de análise térmica diferencial/termogravimétrica da massa do porcelanato NPBRAN. Analisando-se a curva, observa-se que a 69,2°C ocorreu um pico endotérmico relativo à saída de água adsorvida, com uma perda de massa de 1,45%. Entre 175 e 430°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,55% devido a desidroxilação de algum hidróxido e/ou decomposição de matéria orgânica. A 512°C verificou-se a presença de um pico endotérmico relativo a desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 2,08%. Na temperatura em torno de 565,7°C ocorreu um pequeno pico endotérmico indicando a presença de quartzo. Entre 650 e 800°C houve uma perda de massa de 0,54% possivelmente devido à decomposição de carbonatos.

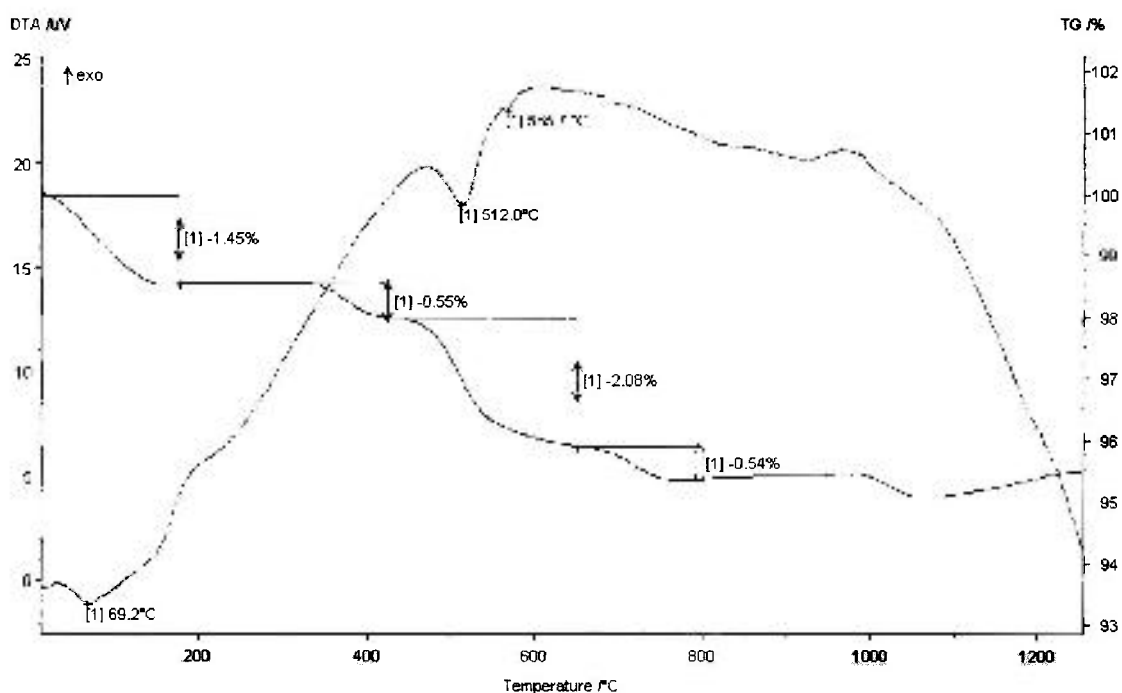


Figura 5.77: Curva de análise térmica diferencial/termogravimétrica da massa do porcelanato NPBRAN.

Também foi realizada a análise dilatométrica da peça a verde, e os resultados estão apresentados na figura 5.78. Analisando-se a curva de dilatométrica, verifica-se que o processo de retração iniciou a partir de aproximadamente 950°C, sendo que a sinterização foi efetivamente verificada a partir de 1100°C. A temperatura de maior taxa de sinterização ocorreu a aproximadamente 1165°C, onde se verificou uma retração linear de 5,6%. Esta é a temperatura de fusão dos feldspatos presentes na composição do porcelanato.

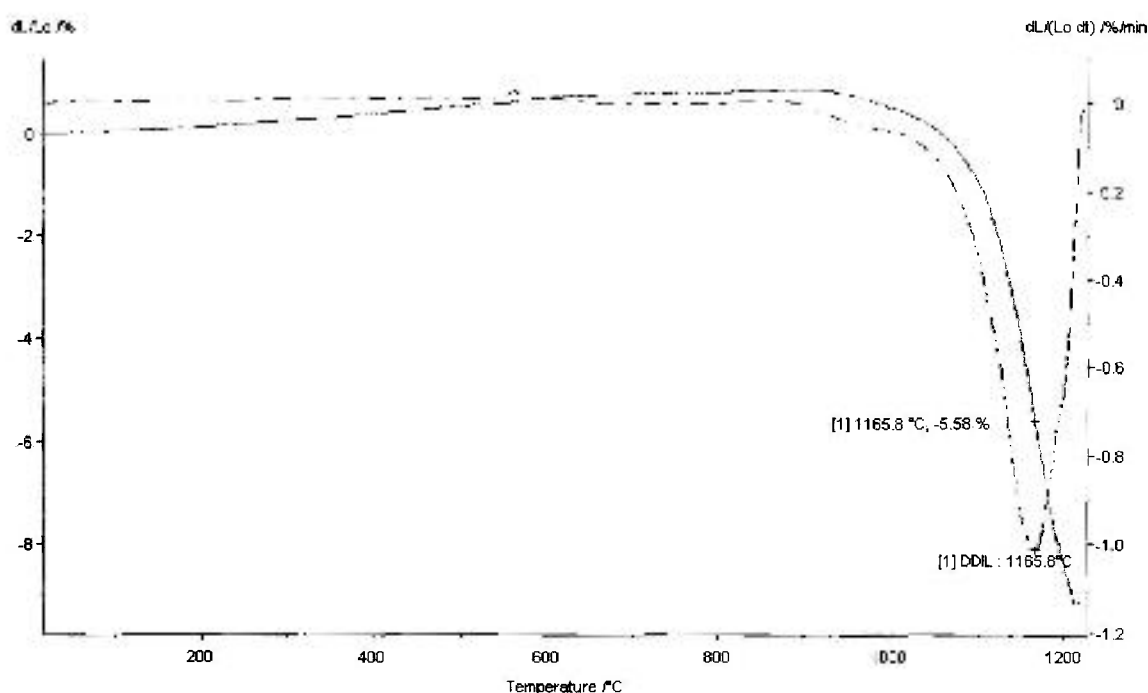


Figura 5.78: Curva de dilatação térmica linear do porcelanato NPBRAN a verde.

Durante as queimas realizadas em laboratório, também foi avaliada a retração linear das amostras. A figura 5.79 apresenta os resultados da retração linear das amostras após cada temperatura de queima. Até a temperatura de 1000°C não foi observada nenhuma alteração significativa no comprimento da amostra, não havendo sinal de que o processo de sinterização estivesse começado, pois as amostras ainda estavam muito frágeis. Analisando-se esta curva, verifica-se que, a partir de 1000°C, se inicia o processo de sinterização como verificado nos resultados da análise dilatométrica. A maior taxa de retração ocorreu a aproximadamente 1150°C. A partir de 1230°C, com o aumento da temperatura, há um aumento do volume dos tamanhos dos poros, fenômeno este conhecido como inchamento. Este inchamento é resultado do aumento da pressão dos gases

aprisionados no interior dos poros, a qual supera o valor da tensão superficial da fase líquida, que por sua vez diminui com o aumento da temperatura.

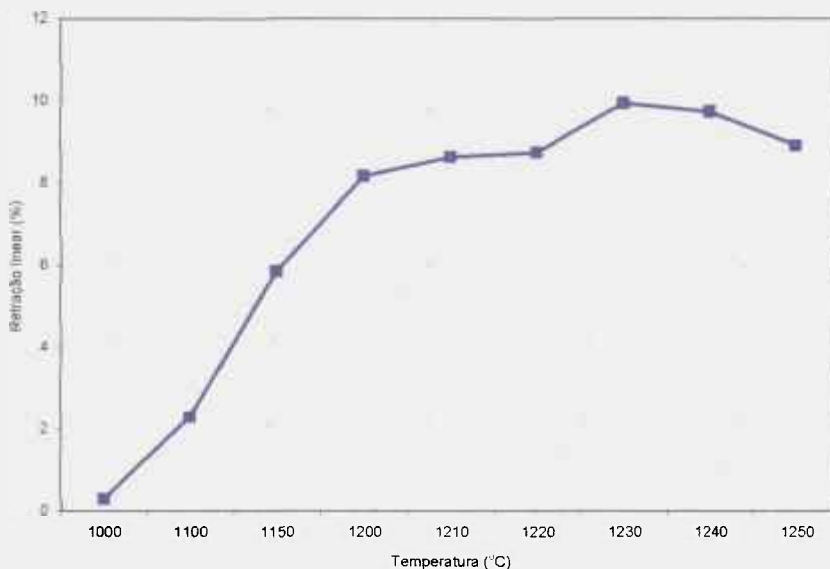


Figura 5.79: Retração linear das amostras do porcelanato NPBRAN em função da temperatura de queima.

A figura 5.80 apresenta a evolução da porosidade total, aberta e fechada das amostras em função da temperatura de queima.

Analisando-se a figura 5.80, verifica-se que a porosidade total e aberta diminui a medida que a porosidade fechada aumenta com a evolução da temperatura, de maneira que, a 1250°C, quase toda a porosidade presente na amostra é fechada. Nesta figura também se verifica o fenômeno de “inchamento” que ocorreu a partir de 1300°C.

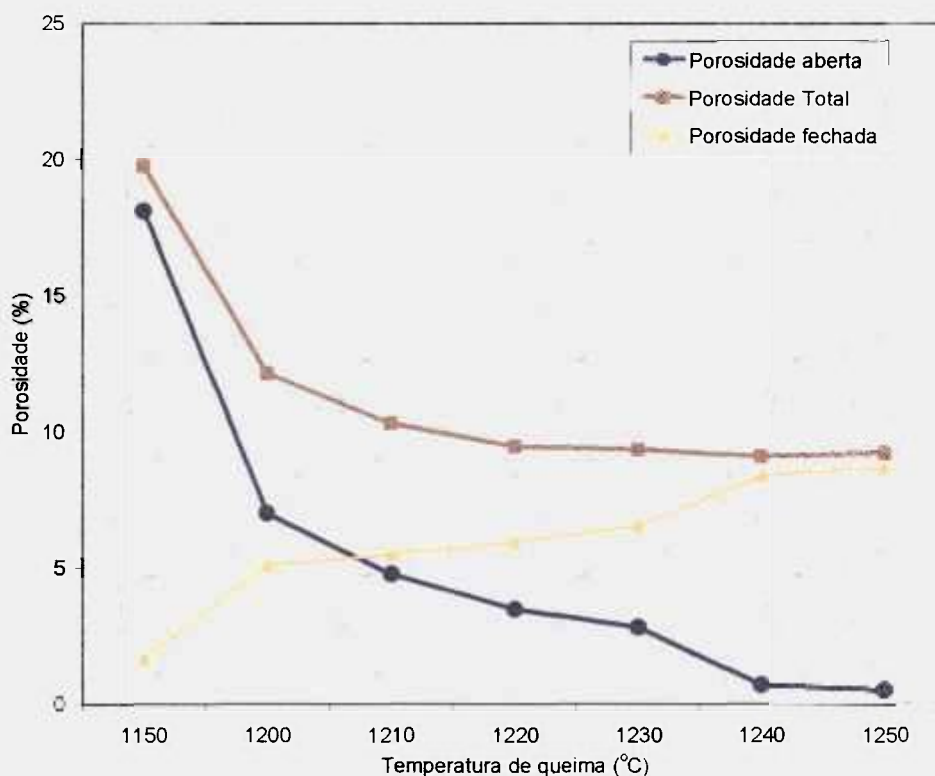
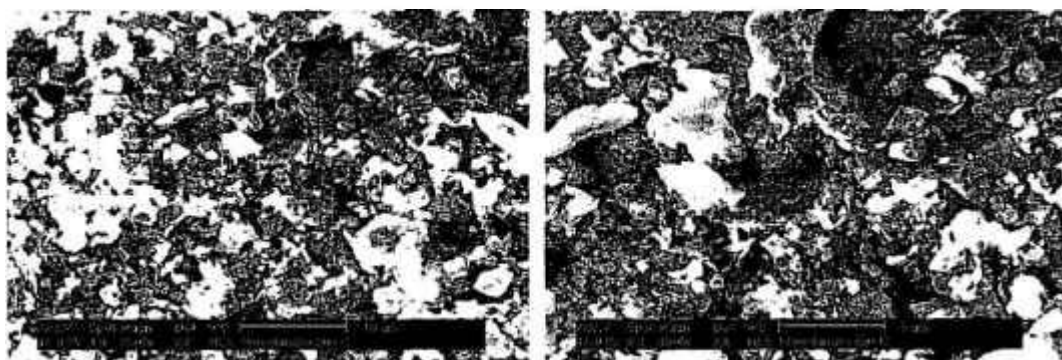


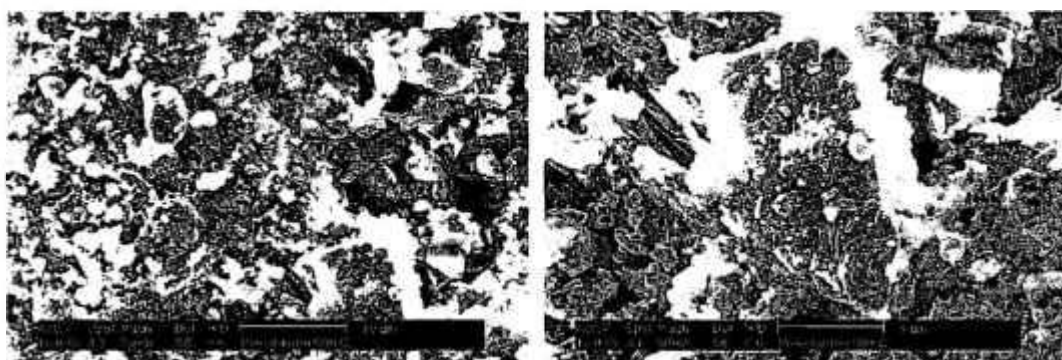
Figura 5.80: Evolução das porosidades total, aberta e fechada em função da temperatura de queima do porcelanato NPBRAN.

A figura 5.81 apresenta a evolução da microestrutura do porcelanato NPBRAN durante a queima nas temperaturas de 800 a 1100°C. É importante salientar que não foi possível realizar o polimento superficial das amostras nestas temperaturas, porque as mesmas ainda estavam muito frágeis. Mesmo assim, foi possível verificar um rearranjo dos grânulos a partir de 900°C.

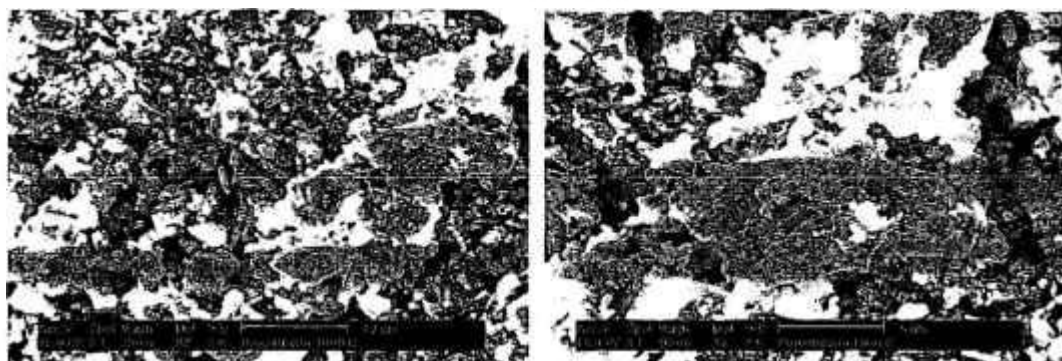
As figuras 5.82 e 5.83 apresentam a evolução da microestrutura da amostra NPBRAN nas faixas de temperatura 1200 a 1220°C e 1220 a 1250°C, respectivamente. Observa-se nitidamente a evolução da densificação através da diminuição da porosidade presente, bem como a mudança no formato e tamanho dos poros. Os resultados indicaram que a temperatura de 1230°C se constitui na temperatura limite de densificação, onde há uma menor quantidade de poros de menor tamanho. Acima de 1300°C, foi verificado o fenômeno de inchamento dos poros, sendo que a 1250°C o tamanho dos poros sofreu aumento considerável.



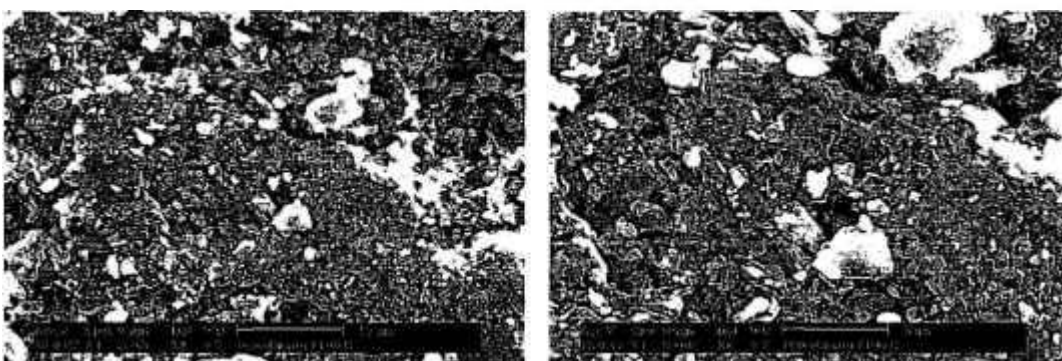
(a) 800°C – sem polimento superficial



(b) 900°C – sem polimento superficial

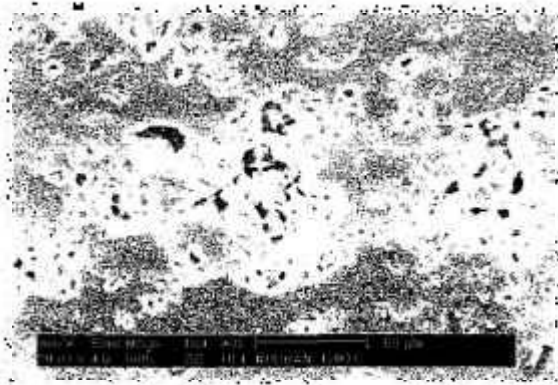


(c) 1000°C – sem polimento superficial

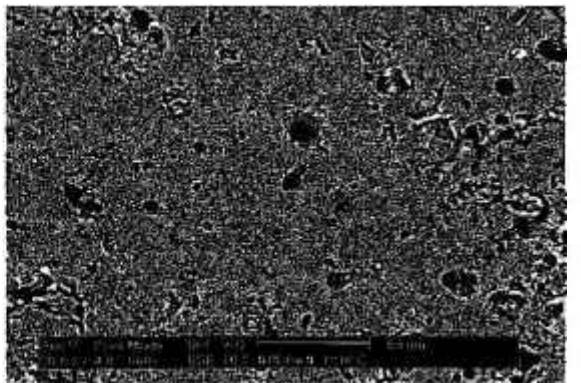
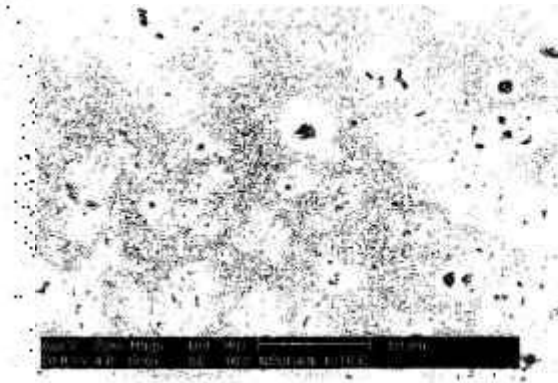


(d) 1100°C – sem polimento superficial

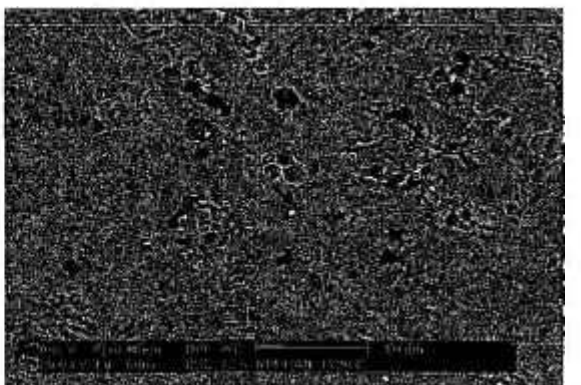
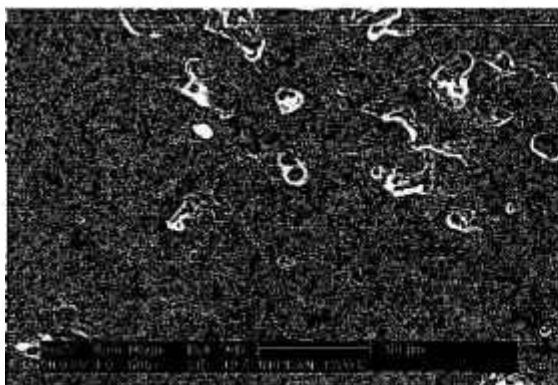
Figura 5.81: Evolução da microestrutura do porcelanato NPBRAN de 800 a 1100°C.
(aumentos de 2500X e 5000X)



(f) 1200°C – com polimento superficial

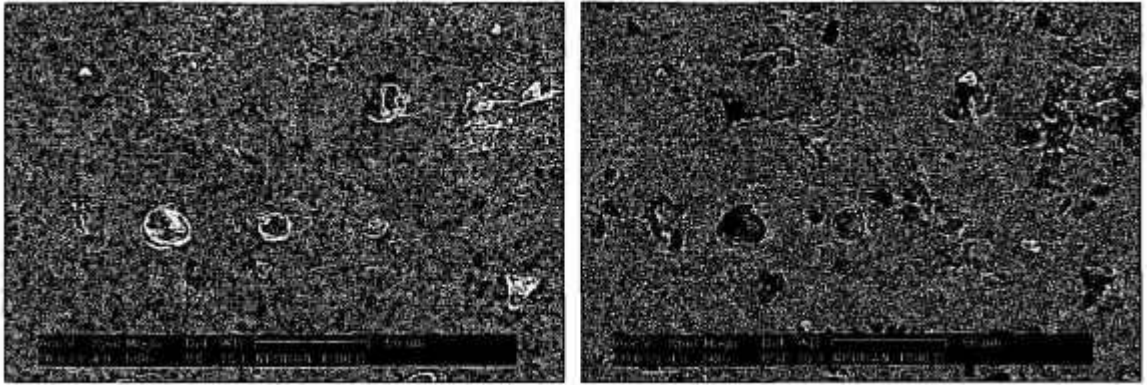


(g) 1210°C – com polimento superficial

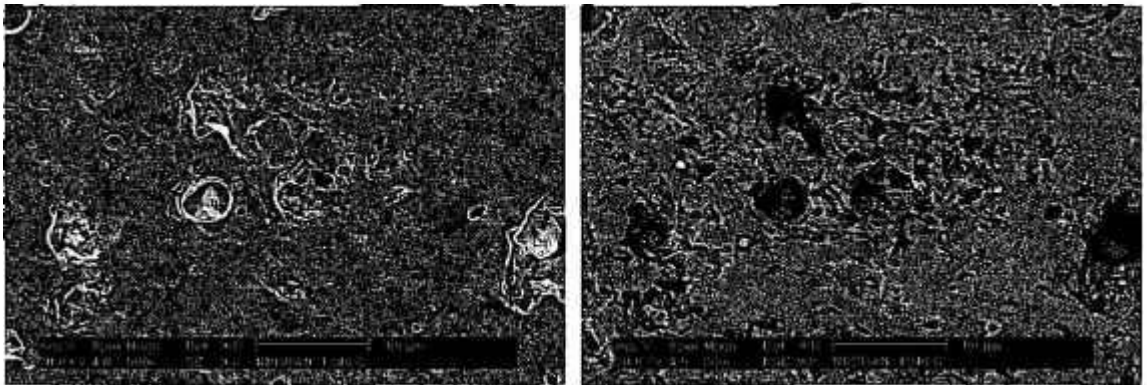


(h) 1220°C – com polimento superficial

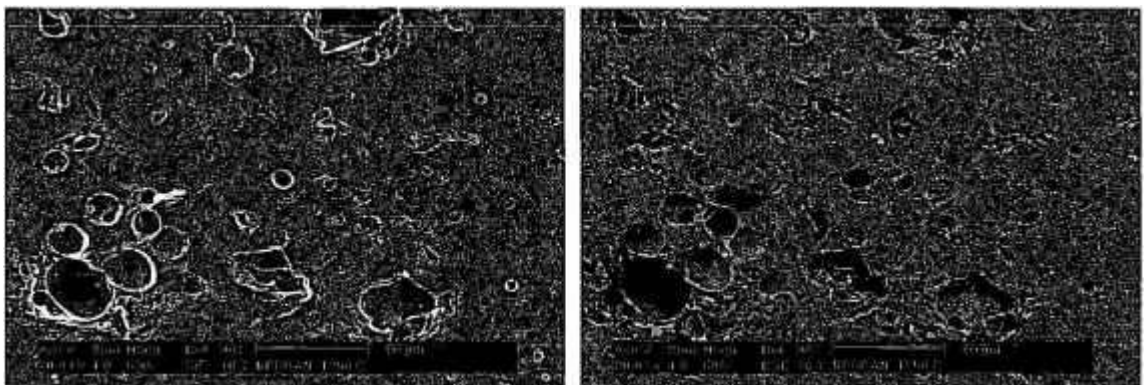
Figura 5.82: Evolução da microestrutura do porcelanato NPBRAN em função da temperatura de queima de 1200 a 1220°C. (aumento de 500X utilizando-se feixe de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE))



(b) 1230°C – com polimento superficial



(c) 1240°C – com polimento superficial



(K) 1250°C – com polimento superficial

Figura 5.83: Evolução da microestrutura do porcelanato NPBRAN em função da temperatura de queima de 1230 a 1250°C. (aumento de 500X utilizando-se feixe de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE))

5.13 Beleza/Estética

A última característica que foi levada em consideração no estudo comparativo entre porcelanato e granito está relacionada à beleza estética de ambos produtos.

Atualmente existem diferentes técnicas de decorações dos produtos sintéticos que permite copiar pedras naturais com certo grau de precisão. As figuras abaixo apresentam alguns exemplos da beleza dos porcelanatos nacionais.



- Linha Cocrisa tinta única ("Tinte Unite") nas versões natural e polido
Formato de 30 x 30 cm (Fonte: [www. Cocrisa.com.br](http://www.Cocrisa.com.br))



- Linha Cocrisa Graniti ("sal e pimenta") nas versões natural e polido
Formato de 30 x 30 cm (Fonte: www.cocrisa.com.br)



- Linha Cocrisa Marmo ("Duplo carregamento") nas versões natural, acetinado e polido
Formato de 45 x 45 cm (Fonte: Catálogo de produtos Cocrisa)



- Linha Cocrisa Marmo ("Duplo carregamento") nas versões natural, acetinado e polido
Formato de 45 x 90 cm (Fonte: Catálogo de produtos Cocrisa)



- Linha Marmi Portobello (Fonte: www.portobello.com.br)



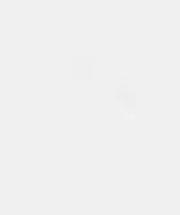
- Linha Portobello Galeria d'Arte (Fonte: www.portobello.com.br)



- Linha Eliane Agreste (Fonte: www.eliane.com.br)



Linha Eliane Litoral



Linha Eliane Nemat

(Fonte: www.eliane.com.br)



- Linha Eliane Pompéia (Fonte: www.eliane.com.br)



- Linha Eliane Travertino Romano (Fonte: www.eliane.com.br)



- Linha Eliane Conexion (Fonte: www.eliane.com.br)



Linha Eliane Idris



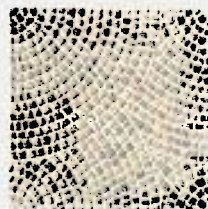
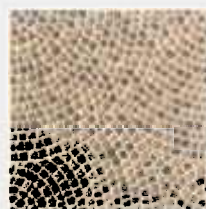
Linha Eliane Lord
(Fonte: www.eliane.com.br)



Linha Eliane Galileo
(Fonte: www.eliane.com.br)



Linha Eliane King



Linha Eliane Mosaico

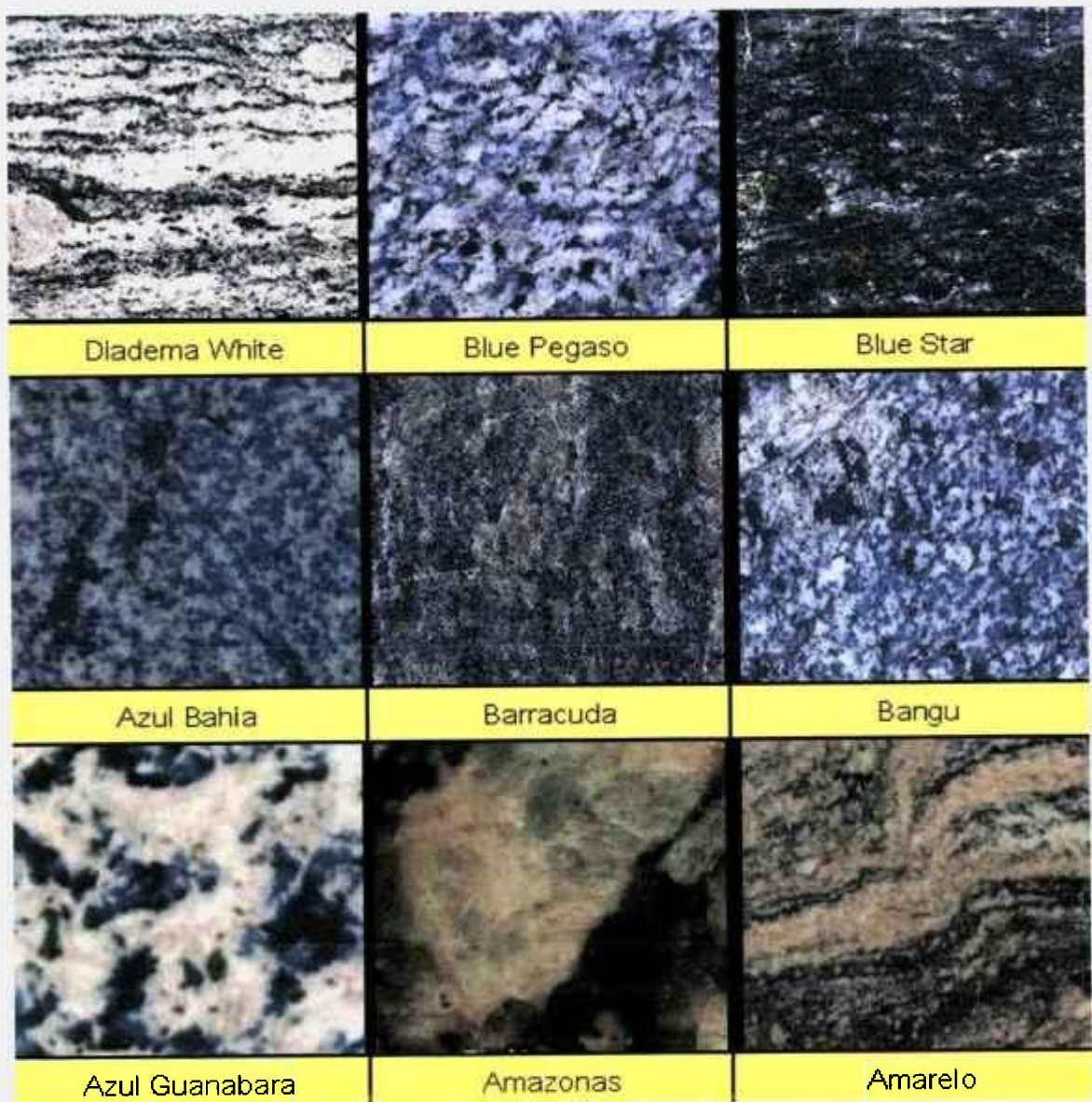


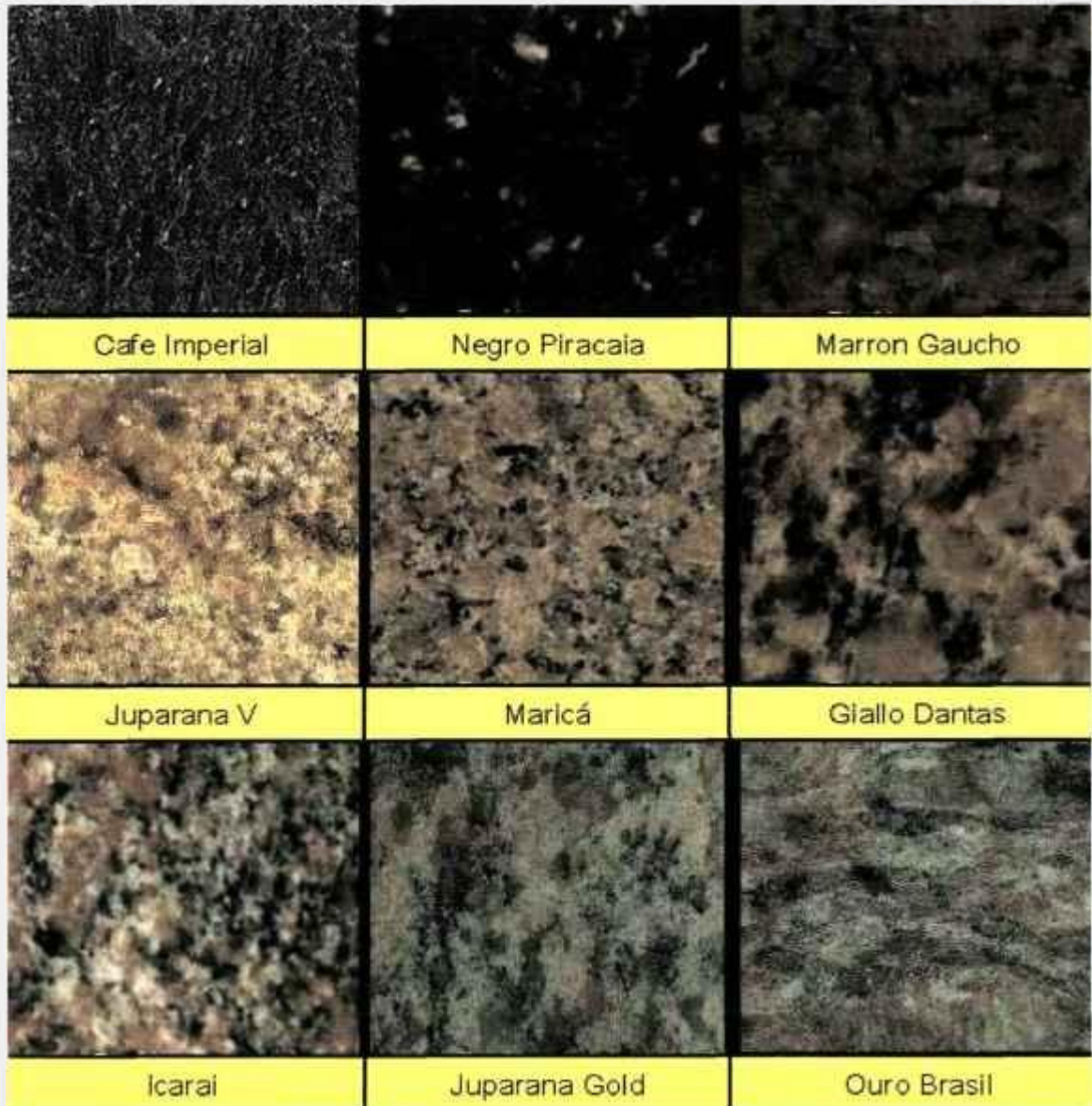
Linha Eliane Petra
(Fonte: www.eliane.com.br)

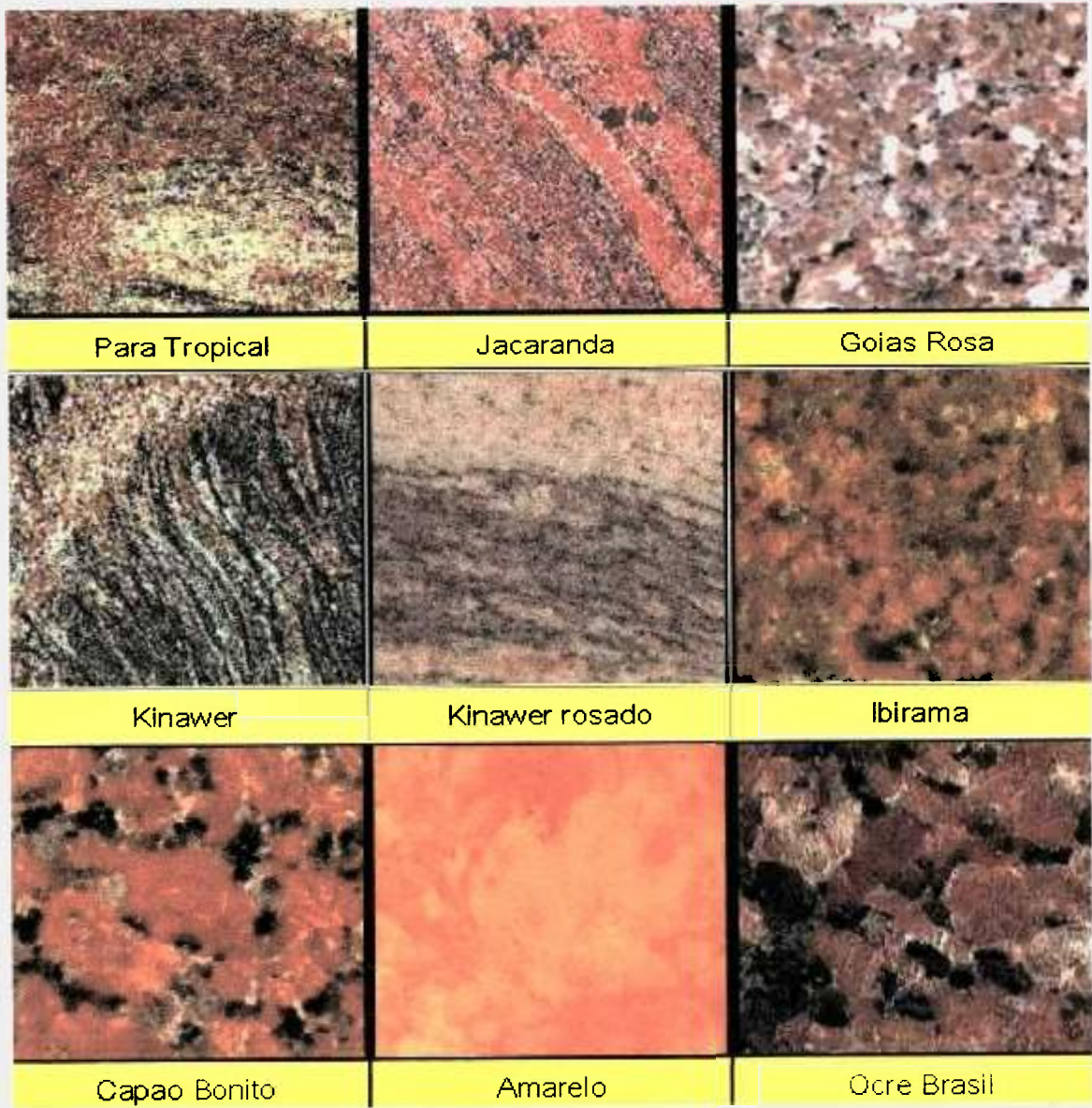


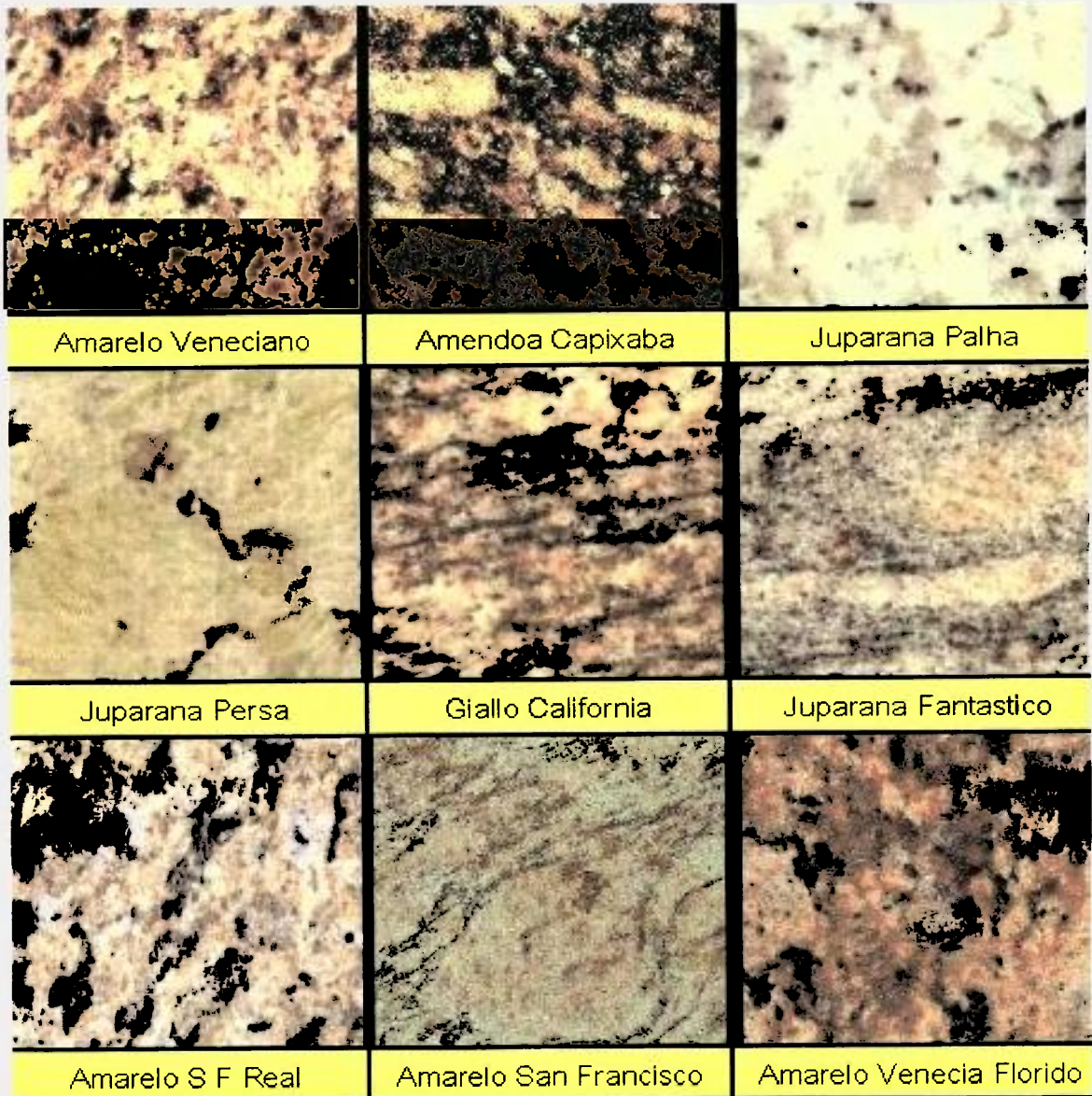
Linha Eliane Rosone

As figuras a seguir apresentam a beleza de alguns granitos brasileiros. As pedras naturais apresentam uma beleza singular que fascina os olhos do consumidor.









6. CONCLUSÕES

Este estudo possibilitou um amplo conhecimento do produto nacional e dos seus concorrentes, sejam eles os porcelanatos importados ou as pedras naturais. A grande surpresa com os resultados obtidos neste trabalho é que o produto nacional apresentou uma qualidade técnica igual ou superior aos porcelanatos importados dos países líderes. Em praticamente todos os aspectos técnicos como resistência ao manchamento, resistência mecânica, resistência à abrasão, resistência ao ataque químico, o produto nacional superou as características dos importados.

Diante de todos os resultados obtidos, a característica mais preocupante apresentada pelo grês porcelanato foi a questão da resistência ao manchamento. A maioria dos produtos estudados neste trabalho apresentou alta suscetibilidade ao manchamento frente, principalmente, aos agentes manchantes de ação penetrante. O manchamento ocorre porque há um resíduo de porosidade fechada nos produtos, decorrente de bolhas formadas durante a sinterização via fase líquida.

Os fatores que afetam a resistência às manchas dos produtos são:

- Quantidade de poros fechados;
- Tamanhos dos poros;
- Profundidade dos poros;
- Distribuição da porosidade pela superfície da peça;
- Viscosidade e molhabilidade da fase vítrea.

Quanto maior a quantidade, o tamanho e a profundidade dos poros, maior o ancoramento dos agentes manchantes e, portanto, maior dificuldade para remoção das manchas. Se os poros estiverem homogeneamente distribuídos na superfície do produto, a aparência da mancha também será homogênea, como verificado no produto NPBRAN. Porém, se a distribuição dos poros for heterogênea, a mancha ficará concentrada nas regiões com maior quantidade de poros de grande tamanho e profundidade, agravando ainda mais o aspecto do manchamento.

O processo de polimento pode comprometer ainda mais a suscetibilidade ao manchamento dos produtos, pois pode proporcionar o arrancamento de grãos e/ou gerar trincas na matriz vítrea dos porcelanatos, além de favorecer abertura da porosidade fechada.

Os produtos nacionais do fabricante 2 (NPPER, NPBIAN e NNBIAN) apresentaram poros com morfologia bem diferente dos demais produtos em estudo. A maior parte dos poros fechados presentes nestes produtos encontrava-se preenchida por material semelhante à matriz, o que resultou em ótimos resultados de resistência ao manchamento. Será realizado um estudo mais aprofundado para compreender quais condições de processo (formulação, prensagem e queima) favorecem a formação de poros preenchidos.

Os granitos também apresentaram suscetibilidade ao manchamento devido, principalmente, as microfissuras superficiais presentes.

Para melhorar a resistência ao manchamento dos porcelanatos, sugere-se:

- Melhorar ainda mais o empacotamento das partículas na etapa de prensagem. Isto pode ser conseguido através de um ajuste da curva granulométrica do pó atomizado;
- Ajustar a viscosidade da fase vítrea de maneira a gerar um mínimo possível de bolhas durante a queima, pois como a curva de queima dos porcelanatos em escala industrial é rápida (ciclo de queima dura cerca de 60 minutos), não há tempo suficiente para a eliminação das bolhas;
- Ajustar a temperatura máxima de queima com o intuito de se evitar o inchamento dos poros que pode ocorrer a temperaturas mais elevadas;
- Estudar o processo de polimento e os tipos de abrasivos a serem utilizados com o objetivo de minimizar os danos causados à superfície a ser polida (arrancamento de grãos, formação de trincas e riscos).

Outra característica que pode comprometer o desempenho dos porcelanatos polidos durante o uso é a suscetibilidade ao risco. Com o polimento, a superfície das peças se fragiliza, pois além da abertura da porosidade fechada, também pode ocorrer formação de microtrincas e arrancamento de grãos. Sendo assim, mesmo tendo alta resistência à abrasão, o porcelanato pode vir a apresentar uma deterioração superficial devido aos riscos. Esta consideração é importante pois se trata de um produto diferenciado

com alto valor agregado, ou seja, quando o consumidor opta pelo grês porcelanato, ele automaticamente espera um alto desempenho do produto.

Os resultados de resistência mecânica demonstraram que os porcelanatos apresentaram altos valores de módulo de resistência à flexão, e em especial os produtos nacionais superaram em 40-70% o limite estabelecido pela NBR 13818. Os módulos de Weibull obtidos para todos os produtos foram bastante elevados, o que demonstra a grande reprodutibilidade da resistência mecânica dos porcelanatos.

Os resultados indicaram que o tamanho dos poros pode estar sendo o defeito crítico que determina a resistência mecânica dos porcelanatos. Seria muito interessante a realização de um estudo para averiguar a tenacidade a fratura dos porcelanatos e assim, possibilitar o cálculo do tamanho do defeito crítico e comprovar se realmente é o poro.

A resistência ao desgaste por abrasão dos porcelanatos é elevada devido sua microestrutura rica em fase vítrea com a presença de mulita em forma de agulha. Foi possível ainda verificar uma correlação entre os ensaios de abrasão profunda (utilizado no setor de revestimentos cerâmicos) e desgaste Amsler (utilizado pelo setor de rochas ornamentais).

Com relação à resistência ao ataque químico, os porcelanatos apresentaram sensibilidade quando em contato com soluções de caráter básico devido principalmente a sua composição rica em sílica. Todas as empresas colocam em suas embalagens orientação para o consumidor não usar ácido na limpeza do referido produto, porém não fazem referência aos produtos de pH básico. É imprescindível que as empresas acrescentem esta informação aos consumidores.

O estudo da microestrutura dos porcelanatos proporcionou a comprovação de que as fases presentes nos porcelanatos são: grãos de mulita e quartzo imersos em uma fase vítrea. A mulita, quase sempre, é secundária (aparece no formato de agulhas) e, na maior parte das vezes, rodeia os poros.

O estudo da evolução microestrutural do porcelanato nacional em função da temperatura de queima possibilitou a comprovação de que há uma temperatura limite para a queima do porcelanato. Uma variação de 10°C acima ou abaixo da temperatura ideal

pode alterar tanto a quantidade dos poros como a morfologia e distribuição dos mesmos. Acima da temperatura ideal de queima, pode ocorrer o fenômeno de inchamento da peça, onde a pressão dos gases oclusos nos poros ultrapassa a tensão superficial da fase líquida, fazendo com que os poros aumentem de tamanho e adquiram forma esférica. Abaixo da temperatura ideal pode se ter um aumento da quantidade de poros e uma alteração do formato dos poros.

A comparação com as características técnicas dos granitos foi primordial para conhecer o concorrente e saber onde estão as limitações dos porcelanatos. Neste caso, novamente o porcelanato se destacou apresentando propriedades técnicas iguais ou superiores aos granitos. Os resultados destacaram a superioridade dos porcelanatos em relação aos granitos no que se refere principalmente a resistência mecânica. Com relação ao manchamento ambos os produtos apresentaram problemas. No que se refere a resistência ao risco, o granito mascara melhor a presença dos riscos devido a sua microestrutura heterogênea com presença de macrocristais de diversos tamanhos e microfissuras. A resistência à abrasão dos porcelanatos foi semelhante a dos granitos com elevado teor de quartzo, superando às rochas com baixo teor de quartzo. A maior vantagem das rochas, sem dúvida nenhuma, é a beleza estética, muito difícil de ser copiada integralmente em um produto sintético.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta tese de doutorado levantou um número grande de informações sobre o produto grês porcelanato. Muitas dessas informações fomentarão novas linhas de pesquisas, tais como:

- estudar a influência da viscosidade da fase líquida na formação de porosidade fechada dos porcelanatos;
- estudar a evolução da microestrutura em função da temperatura de queima das amostras NPPER, NPBIAN e NNBIAN, para averiguar a origem dos poros “preenchidos”.
- realizar um estudo para correlacionar o desgaste por abrasão com a deterioração superficial dos produtos não esmaltados;
- desenvolver novas técnicas de decoração e novos esmaltes para imitar, com grande perfeição, as rochas naturais;
- realizar um estudo onde se correlacione a tenacidade à fratura dos porcelanatos com o tamanho do defeito crítico;
- estudar o processo de polimento e os tipos de abrasivos a serem utilizados com o objetivo de minimizar os danos causados à superfície a ser polida;
- realizar um estudo crítico de alguns ensaios descritos na Norma NBR 13818, tais como resistência ao ataque químico, resistência ao risco, resistência à abrasão, de forma a obter subsídios para propor algumas alterações na Norma Internacional ISO 13006;
- aprofundar a análise comparativa entre os granitos através da ampliação do tipo de amostras a serem estudadas, incluindo também o estudo das rochas movimentadas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- PASCHOAL, J. O.A.; PASQUALINI, D. A. ; VASCONCELLOS, E. ***Competitividade e Inovação Tecnológica – Um estudo do setor de revestimento cerâmico*** Projeto apresentado à Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Universidade de São Paulo para conclusão do curso de MBA Executivo Internacional – São Paulo, 1997.
- 2- ***Catálogo Informativo sobre o Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira***, ANFACER, 2001.
- 3- ***Informe: El Sector Español de Fabricantes de Baldosas Cerámicas***, 2001, Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos - Disponível em: <http://www.ascer.es>.
- 4- COELHO, J. M. ***A Importância das Matérias-Primas Minerais na Competitividade de Segmentos Cerâmicos*** Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, 1996.
- 5- ***Anuário Brasileiro de Cerâmica***, Associação Brasileira de Cerâmica, 1996.
- 6- LEMOS, A.; VIVONA, D. ***Visão Estratégica do Setor de Revestimentos Cerâmicos, Mercadológica e Tecnológica, em Busca da Consolidação da Competitividade Internacional*** Cerâmica Industrial, 02(03/04), Maio/Agosto, p. 10-18, 1997.
- 7- ***Guia Geral de Cerâmica'95*** – Revista Mundo Cerâmico – Menasce Publicações, Ano III, Nº18-A, Junho, 1995.
- 8- ***A arte de escolher e assentar pisos e azulejos cerâmicos com Qualidade***, apostila editada pelo Centro Cerâmico do Brasil, 2001.
- 9- ***Curso: Grês Porcelanato***, curso oferecido pelo Gruppo Minerali, Rió Claro, 2001.
- 10- MENEGAZZO, A.P.M.; PASCHOAL, J.O.A. ***Mercado Nacional e Mundial de Grês Porcelanato***, Revista Cerâmica Informação, 2001.

- 11- MENEGAZZO, A.P.M.; LEMOS, F.L.N.; PASCHOAL, J.O.; GOUVÊA, D.; CARVALHO, J.C.; NÓBREGA, R.S.N. **Grês Porcelanato – Parte I: Uma Abordagem Mercadológica**, Revista Cerâmica Industrial, V.5, N.5, 2000.
- 12- FRAZÃO, E. B.; FRASCÁ, M. H.B.O. **Importância da qualificação tecnológica de rochas para revestimento** Resumo das palestras do Seminário “Bases para modernização do setor de rochas ornamentais e de revestimento do Brasil”, IPT, Junho/2000.
- 13- CHIODI FILHO, C. **The dimension stones in Brazil**. Revista Rochas de Qualidade, N.158, p.87-106, 2001.
- 14- NASSETTI, G.; PALMONARI, C. **La decorazione del grès porcellanato** Ceramica Acta, n.5, p. 15-21, 1997.
- 15- HECK, C. **Gres Porcelanato** Cerâmica Industrial, 01(04/05), Agosto/Dezembro, p. 21-24, 1996.
- 16- BIFFI, G. **IL Gres Porcellanato – Manuale di Fabbricazione e Tecniche di Impiego** Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza/Itália, 1997.
- 17- SÁNCHEZ, E.; GINÉS, F.; AGRAMUNT, J.V.; MONZÓ, M. – **Control de Calidad de las Arcillas Empleadas en la Fabricación de Los Soportes de Baldosas Cerámicas -** Anais da QUALICer'98, Castellón/Espanha, 1998.
- 18- BIFFI, G. **Materie-prime, tecniche di analisi e sistemi di macinazione per gli impasti in gres porcellanato** Gli incontri di cerâmica informazione, Sassuolo, Fevereiro/2000 (material adquirido via internet).
- 19- SAINZ, J.G.; RIPOLLÉS, R. R. **Controles de laboratório para o grês porcelanato** Revista Cerâmica Informação n. 5, p.25-64, julho/agosto, 1999.
- 20- SANCHEZ, E. **Formulação de Massas para Revestimentos Cerâmicos** Curso realizado pela Universidade Federal de São Carlos em parceria com Instituto de Tecnologia Cerâmica/Espanha, Novembro/1997.

- 21- BIFFI, G. **Gres Porcellanato Tecnologia, Produzione, Mercato** Gruppo editoriale Faenza Editrice S. p. A., Faenza/Itália, 1994.
- 22- BEDONI, G.; CARBONCHI, C.; DANASINO, P. **Feldspars and feldspathic sands for porcelain stoneware tile** Ceramica Acta, n.5-6, p. 33-43, 1999.
- 23- BOZDOGAN, I.; GINÉS, F.; ORENGA, A. **Caracterización de feldspatos para la fabricación de gres porcelánico** Anais da QUALICer2000, Castellón/Espanha, 2000.
- 24- OLIVEIRA, A.P.N. **Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos** Cerâmica Industrial, 03(03), Maio/Junho, p.34-41, 1998.
- 25- DONDI, M.; ERCOLANI, G.; MELANDRI, C.; MINGAZZINI, C.; MARSIGLI, M. **The Chemical Composition of Porcelain Stoneware Tiles and Its Influence on Microstructural and Mechanical Properties** Intercceram, Vol. 48, Nº 2, p. 75-83, 1999.
- 26- GONZALEZ, A; FEDERICI, M. **A moagem contínua a húmido na indústria do grês porcelânico** Kéramic, N. 231, p.38-48, 1999.
- 27- BELTRAN, V.; FERRER, C.; BAGAN, V.; SÁNCHEZ, E.; GARCIA, J.; MESTRE, S. **Influence of Pressing Powder Characteristics and Firing Temperature on The Porous Microstructure and Stain Resistance of Porcelain Tile** Ceramica Acta, Nº4-5, p. 37-51, 1996.
- 28- ALBERO, J.L.A.; PORCAR, V.B.; FUENTES, A.B.; NAVARRO, J.E.E.; BENLLOCH, A.E.; MEDALL, F.N. **Defectos de Fabricación de Pavimentos Y Revestimientos Cerámicos** AICE/ITC.
- 29- FREDERICI, M. **Granulação a úmido de pós contendo pigmentos: uma solução flexível para a obtenção de efeitos de alto valor estético** Cerâmica e Informação, N. 5, p.40-45, 1999.
- 30- BITTNER, H.G.; PETERSOHN, B.; WALTER, G.; MEIR, K. **Influences of The Fast-Firing Process on The Red Colouring of Unglazed Stoneware Tiles** Tile & Brick Int., V. 10, Nº6, p. 438-443, 1994.
- 31- TOMIZAKI, M.F.; SHIKAI, S. **The Influence of Alumina on Fast-Fired Porcelain Tiles** Tile & Brick Int., V. 9, Nº5, p. 282-293, 1993.

- 32- KINGERY, W.D. **Introduction to Ceramics**, John Wiley & Sons, Inc, 1976.
- 33- SANCHEZ, E.; ORTS, M.J.; GARCIA-TEN, J.; CANTAVELLA, V. **Porcelain Tile Composition Effect on Phase Formation and End Products** American Ceramic Society Bulletin, V.80, N. 06, p.43-49, 2001.
- 34- ARANTES, F.J.S.; GALES, D.F.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. **Manchamento de Grés Porcelanato Cerâmica Industrial**, V.6, N. 3, p.18-25, 2001.
- 35- NEGRE, F.; SÁNCHEZ, E.; GÁRCIA--, J.; GINÉS, F.; CARTY, W.M. **Evaluating Lamination in Porcelain Tile – I, Measurement** The American Ceramic Society Bulletin, Janeiro, 1998.
- 36- CAMPAGNARO, A.; RIZZOTTO, S. **Piastrelle ceramiche per pavimento e rivestimento: ambienti di destinazione e trattamenti** Ceramica Acta, N.5-6, p.53-65, 1999.
- 37- ESPOSITO, L.; TUCCI, A.; ALBERTAZZI, A.; RASTELLI, E. **Physical-Mechanical Characterization of Porcelain Stoneware Mix** Ceramica Acta, Nº1, p. 11-19, 1996.
- 38- TUCCI, A.; ESPÓSITO, L. **Pulimentación de baldosas de gres porcelánico: aspectos superficiales** Anais da QUALICer'2000, Castellón/Espanha, 2000.
- 39- ESPOSITO, L.; TUCCI, A. **Porcelain Stoneware Tile Surfaces** The American Ceramic Society Bulletin, V.79, N.05, p.59-63, 2000.
- 40- VICKERY, W.; TENAGLIA, A.; RASTELLI, E.; NASSETTI, G. **Utilização de boratos no grés porcelânico produzido em via seca** Kéramica, N. 238, p.91-92, 2000.
- 41- MORENO, A.; GARCÍA-TEN, J.; BOU, E.; GOZALBO, A.; SIMON, J.; COOK, S.; GALINDO, M. **El boro como fundente auxiliar en las composiciones de gres porcelánico** Anais da QUALICer'2000, Castellón/Espanha, 2000.
- 42- MORENO, A.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; GOZALBO, A.; CABEDO, J.; BERGE, R.; COLOM, J.; CARMENA, S. **Viabilidad de uso de fritas como materias primas de las**

- composiciones de gres porcelánico* Anais da QUALICer'2000, Castellón/Espanha, 2000.
- 43- MORENO, A.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; QUEREDA, F.; MANRIQUE, J.; GARCÍA-SAINZ, J.; BORT, J. *Mejora de las propiedades de productos de gres porcelánico mediante la utilización de fritas en su composición* Anais da QUALICer'2000, Castellón/Espanha, 2000.
- 44- GARCÍA-TEN, J.; SÁNCHEZ, E.; TAMLIN, M.; SHETH, A.; HARDER, O.; ESTEBAN, J.A. *Aplicación de el espodumeno como fundente de las composiciones de grés porcelánico* Anais da QUALICer'2000, Castellón/Espanha, 2000.
- 45- GRUPPO COLOROBIA *Aplicaciones de sistemas vitrocerámicos en las tecnologías del gres porcelánico* *Técnicacerámica*, N. 281, p.311-319, 1999.
- 46- FLAIN, E.P. *Revestimentos Pétreos na construção civil: fachadas e pisos* Resumo das palestras do Seminário "Bases para modernização do setor de rochas ornamentais e de revestimento do Brasil", IPT, Junho/2000.
- 47- FILHO, C.C.; RODRIGUES, E.P. *Inserção brasileira do setor de rochas ornamentais: realidade e perspectivas de mercado* Resumo das palestras do Seminário "Bases para modernização do setor de rochas ornamentais e de revestimento do Brasil", IPT, Junho/2000.
- 48- Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM. Sumário Mineral, ano base 2000. In: Silva, E.A.; Nery, M.A.C. *Rochas ornamentais e de revestimento*. Brasília, DNPM. p.101-102, 2001.
- 49- *Catálogo das Rochas Ornamentais do estado de São Paulo*, IPT, São Paulo, 1990.
- 50- Projeto de Norma 02:105.45-012 *Rochas para revestimentos de edificações – Terminologia* Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1999.
- 51- BUGARELLA, J.J.; LEPREVOST, A.; BOLSANELLO, A. *Rochas do Brasil* Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1985.

- 52- LEINZ, V.; AMARAL, S.E. **Geologia Geral** Campanha Editora Nacional, 1989.
- 53- MEYER, A.P.; ARTUR, A.C. **Relações Petrográficas e Tecnológicas de Granitóides Ornamentais das Diferentes Séries Magmáticas do Complexo Socorro (SP/MG)** Monografia de trabalho de formatura apresentada ao Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP-Rio Claro, 2000.
- 54- RODRIGUES, J.A. **Apostila Noções Básicas de Raios-X e suas Aplicações**, DEMa, UFSCar, 1978.
- 55- MONTEIRO, W. A. **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura** IPEN, São Paulo, 1998.
- 56- KESTENBACH, H. J.; FILHO, W. J. B. **Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura** Associação Brasileira de Metais - ABM, São Paulo, 1989.
- 57- ZANOTTO, E.D.; MIGLIORE, A.R. **Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução** Cerâmica, Volume 37, Nº 247, p. 7-16, Janeiro/Fevereiro, 1991.
- 58- DORTMANS, L.J.M.G.; REYMER, A.P.S. **Comportamiento Mecánico de Baldosas Cerâmicas** Anais do QUALICer'98, Castellón/Espanha, 1998.
- 59- Norma Brasileira NBR 13818: **Placas Cerâmicas para revestimento: Métodos de Ensaio**, 1997.

ANEXO A:

Espectros de difração de raios-X

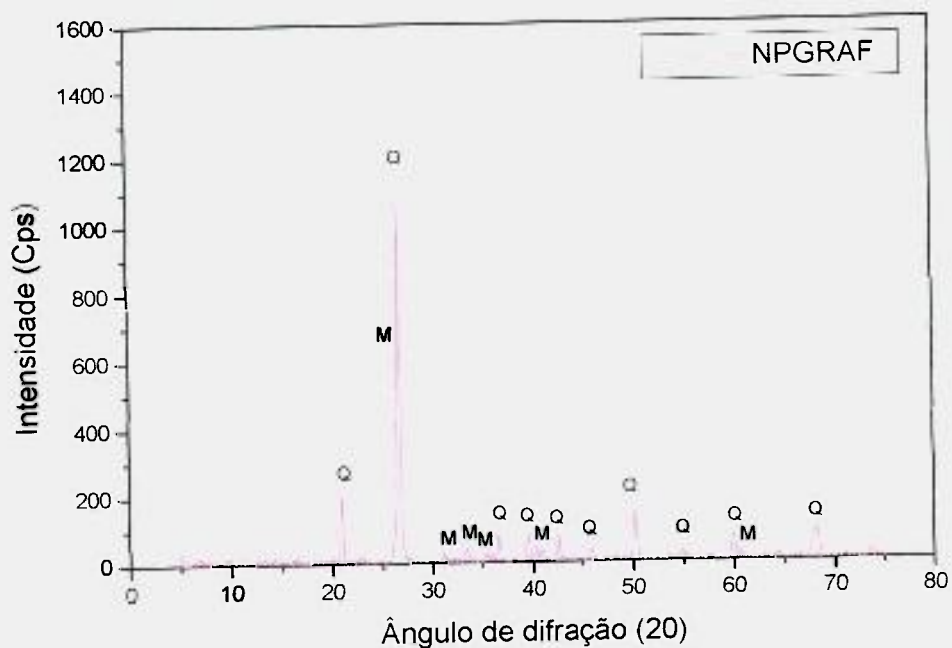


Figura A.1: Espectro de difração de raios-X do porcelanato NPGRAF.

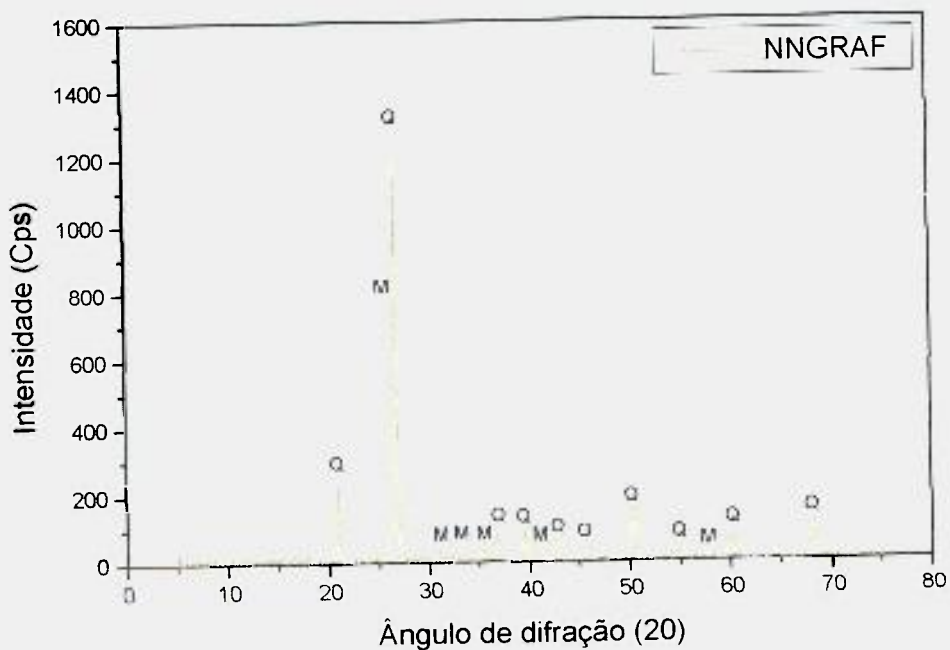


Figura A.2: Espectro de difração de raios-X do porcelanato NNGRAF.

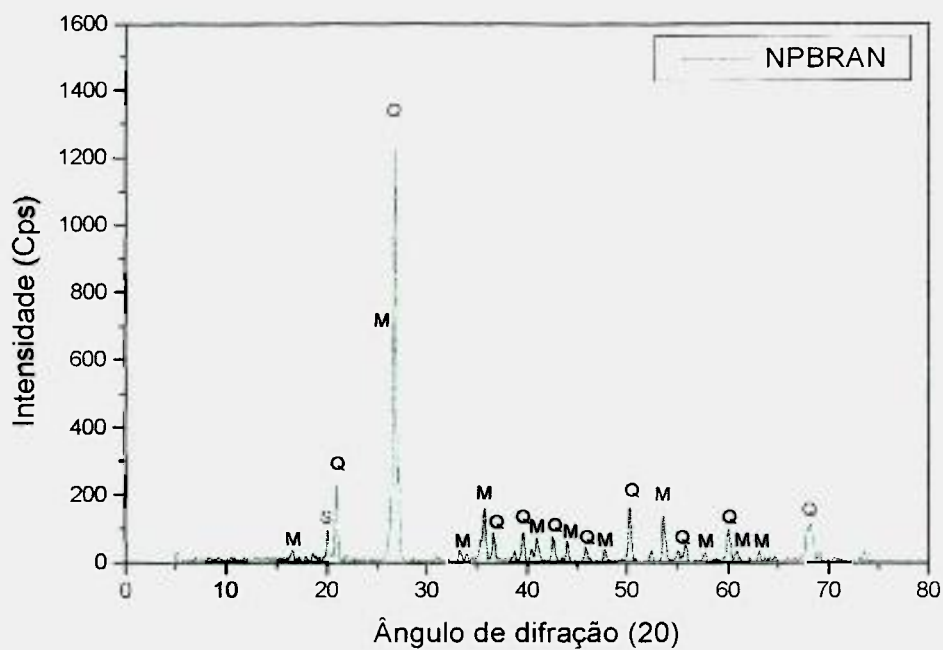


Figura A.3: Espectro de difração de raios-X do porcelanato NPBRAN.

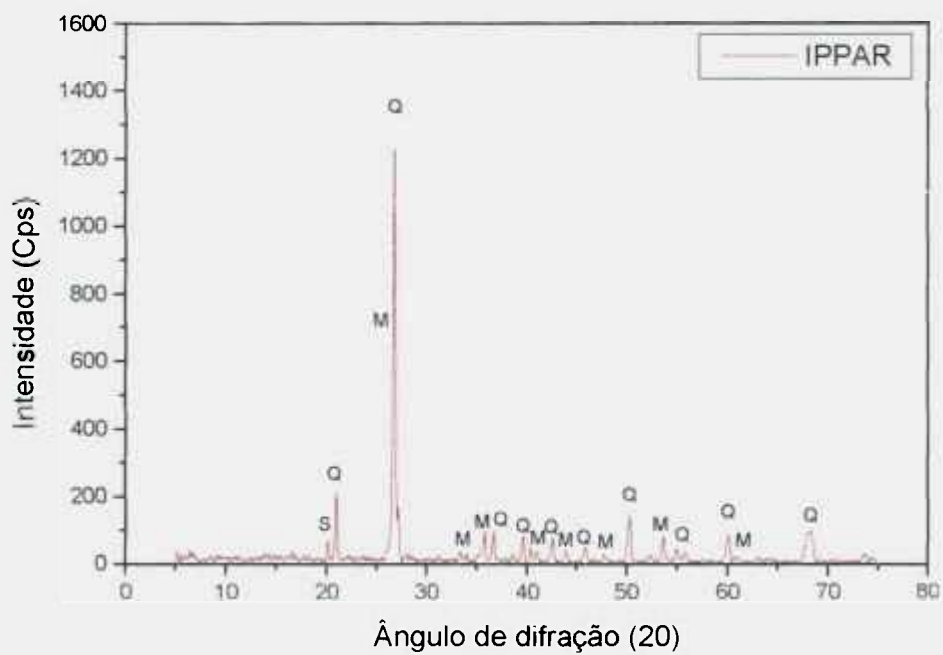


Figura A.4: Espectro de difração de raios-X do porcelanato IPPAR.

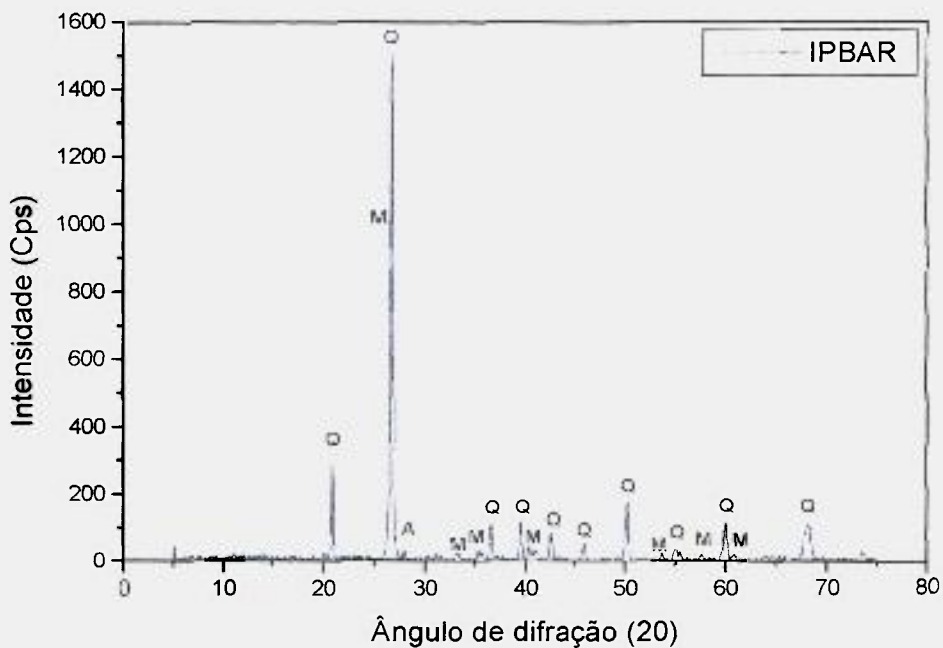


Figura A.5: Espectro de difração de raios-X do porcelanato IPBAR.

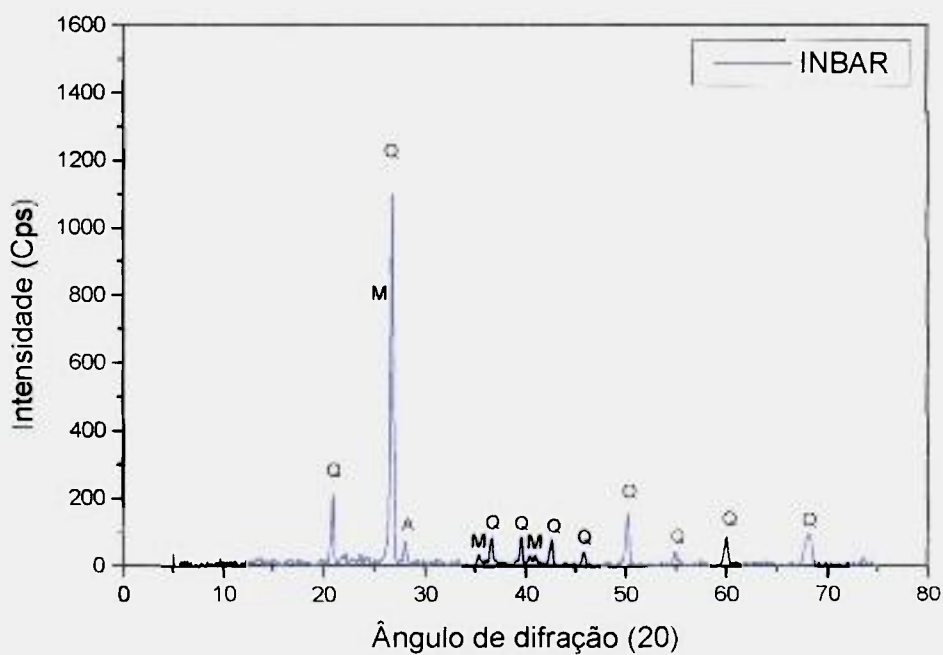


Figura A.6: Espectro de difração de raios-X do porcelanato INBAR.

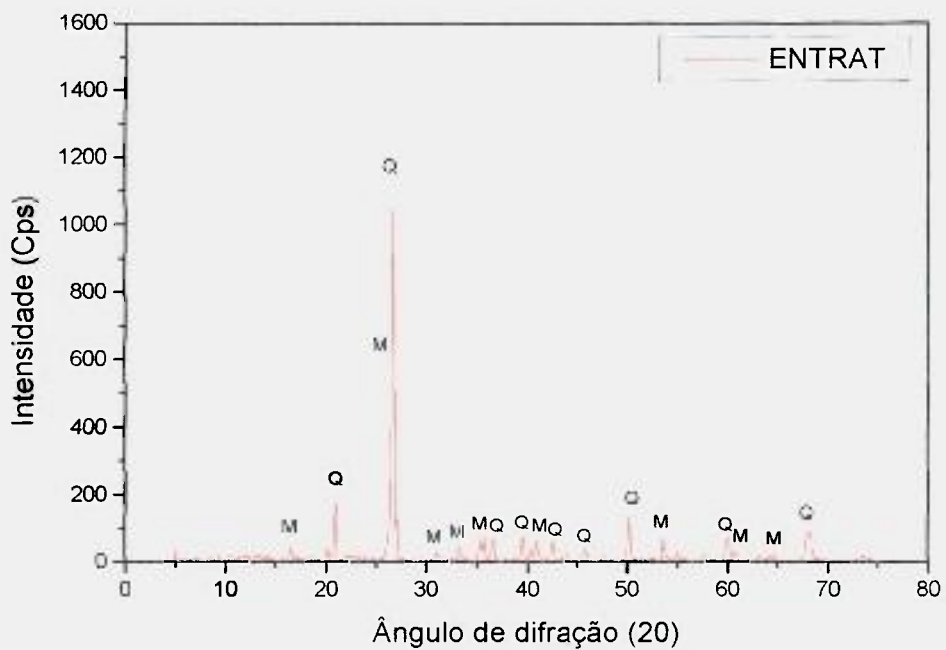


Figura A.7: Espectro de difração de raios-X do porcelanato ENTRAT.

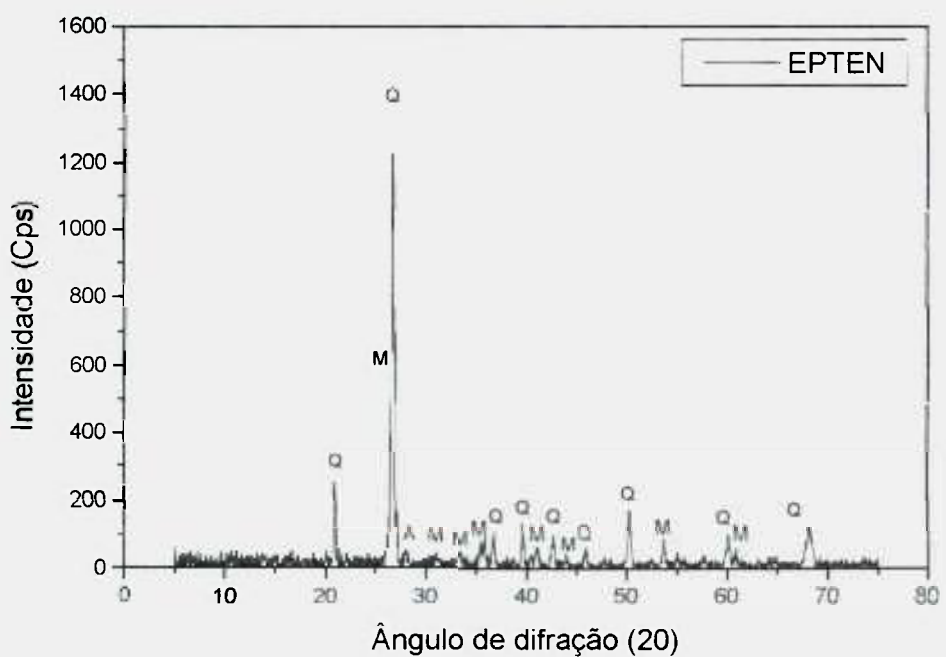


Figura A.8: Espectro de difração de raios-X do porcelanato EPTEN.

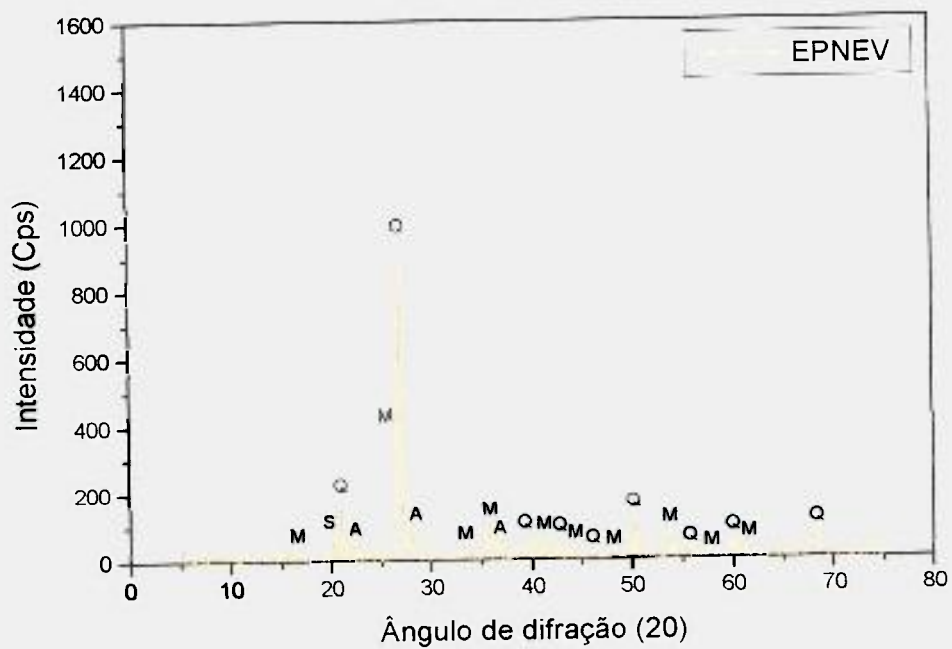


Figura A.9: Espectro de difração de raios-X do porcelanato EPNEV.

ANEXO B:

Resultados dos ensaios de manchamento

Tabela B.1: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NPGRAF.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado uma leve mancha concentrada no centro das amostras, apesar do design da peça disfarçar bem o problema	Foi verificado uma leve mancha concentrada no centro das amostras, apesar do design da peça disfarçar bem o problema	Presença de suave mancha	Presença de manchamento
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergene Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	As manchas foram eliminadas
Produto Abrasivo	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas	
Classe de Limpabilidade	3	3	3	4

Tabela B.2: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NNGRAF.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Água quente	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Classe de Limpabilidade	5	5	5	5

Tabela B.3: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NPBRAN.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Não foi verificado manchas concentradas, mas sim a penetração dos agentes manchantes nos microporos abertos após polimento	Não foi verificado manchas concentradas, mas sim a penetração dos agentes manchantes nos microporos abertos após polimento	Presença de suave mancha	Presença de suave mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	As manchas foram eliminadas
Produto Abrasivo	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	As manchas foram eliminadas	
Solução Ácida	Melhorou o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação	As manchas foram eliminadas		
Classe de Limpabilidade	1	2	3	4

Tabela B.4: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NPPER.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Presença de manchamento suave não concentrado (alteração da tonalidade)	Presença de manchamento suave não concentrado (alteração da tonalidade)	Presença de suave mancha	Presença de suave mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas
Classe de Limpabilidade	4	4	4	4

Tabela B.5: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NPBIAN.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Presença de manchamento suave não concentrado (alteração da tonalidade)	Presença de manchamento suave não concentrado (alteração da tonalidade)	Presença de suave mancha	Presença de suave mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas
Detergente Fraco	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas		
Classe de Limpabilidade	4	4	5	5

Tabela B.6: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NNBIAN.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Água quente	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Classe de Limpabilidade	5	5	5	5

Tabela B.7: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NETEMP.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Água quente	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Classe de Limpabilidade	5	5	5	5

Tabela B.8: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra NEILLU.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Água quente	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Classe de Limpabilidade	5	5	5	5

Tabela B.9: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra IPPAR.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Presença de suave mancha	Presença de suave mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	As manchas foram eliminadas
Produto Abrasivo	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou muito o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	As manchas foram eliminadas	
Solução Ácida	Melhorou o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação	Melhorou o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação		
Classe de Limpabilidade	1	1	3	4

Tabela B.10: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra IPBAR.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Presença de suave mancha	Presença de manchamento
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas
Produto Abrasivo	Melhorou muito o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou muito o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas		
Solução Ácida	O aspecto das manchas melhorou, mas não houve a eliminação das mesmas	O aspecto das manchas melhorou, mas não houve a eliminação das mesmas		
Classe de Limpabilidade	1	1	4	4

Tabela B.11: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra INBAR.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Água quente	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Classe de Limpabilidade	5	5	5	5

Tabela B.12: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra EPTEN.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Presença de suave mancha	Presença de mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	A mancha foi eliminada	Melhorou o aspecto do manchamento, mas não houve a eliminação
Produto Abrasivo	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou muito o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas		Melhorou o aspecto do manchamento, mas não houve a eliminação
Solução Ácida	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou muito o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas		Melhorou o aspecto do manchamento, mas não houve a eliminação
Classe de Limpabilidade	1	1	4	1

Tabela B.13: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra EPNEV.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Foi verificado manchas concentradas no centro das amostras	Não houve manchamento	Manchamento concentrada no centro da peça
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Produto Abrasivo	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas		Melhorou o aspecto, mas não eliminou o manchamento
Solução Ácida	Melhorou o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação	Melhorou o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação		Melhorou o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação
Classe de Limpabilidade	1	1	5	1

Tabela B.14: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra ENTRAT.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Água quente	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas	Não foi verificado a presença de manchas
Classe de Limpabilidade	5	5	5	5

Tabela B.15: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra GCINZ.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado presença de mancha	Foi verificado presença de mancha	Não houve manchamento	Foi verificado presença de mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve manchamento	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Produto Abrasivo	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Solução Ácida	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Classe de Limpabilidade	2	2	5	1

Tabela B.16: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra GCAFE.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado presença de mancha	Foi verificado presença de mancha	Não houve manchamento	Foi verificado presença de mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve manchamento	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		As manchas foram eliminadas
Produto Abrasivo	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		
Solução Ácida	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	As manchas foram eliminadas		
Classe de Limpabilidade	1	3	5	4

Tabela B.17: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra GPRET.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Óxido de Ferro	Óxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado presença de mancha	Foi verificado presença de mancha	Não houve manchamento	Foi verificado presença de mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve manchamento	As manchas foram eliminadas
Detergente Fraco	As manchas foram eliminadas	As manchas foram eliminadas		
Produto Abrasivo				
Solução Ácida				
Classe de Limpabilidade	4	4	5	5

Tabela B.18: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra GBRAN.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Oxido de Ferro	Oxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado presença de mancha	Foi verificado presença de mancha	Não houve manchamento	Foi verificado presença de mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve manchamento	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Produto Abrasivo	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Solução Ácida	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Classe de Limpabilidade	1	1	5	1

Tabela B.19: Resultados dos ensaios de resistência as manchas da amostra GCAP.

Tipo de limpeza	Agentes Manchantes			
	Oxido de Ferro	Oxido de Cromo	Iodo	Óleo de Oliva
Aspecto inicial	Foi verificado presença de mancha	Foi verificado presença de mancha	Não houve manchamento	Foi verificado presença de mancha
Água quente	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve manchamento	Não houve alteração do aspecto de manchas
Detergente Fraco	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Produto Abrasivo	Não houve alteração do aspecto de manchas	Não houve alteração do aspecto de manchas		Não houve alteração do aspecto de manchas
Solução Ácida	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas	Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas		Melhorou um pouco o aspecto das manchas, mas não houve a eliminação das mesmas
Classe de Limpabilidade	1	1	5	1

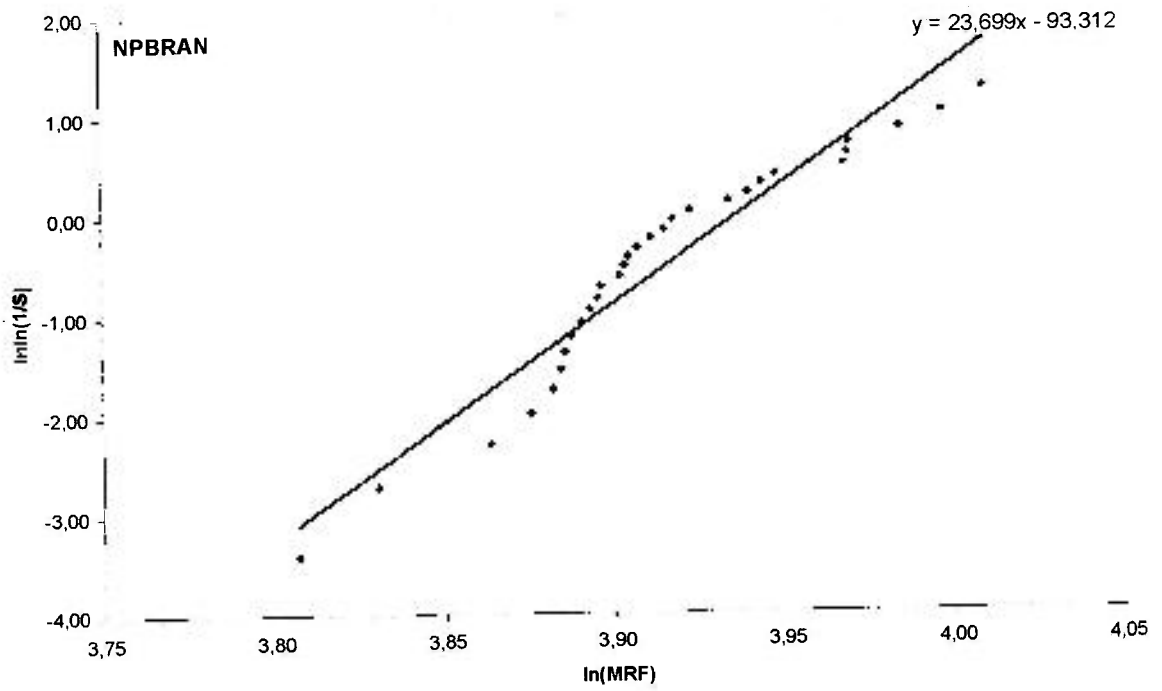


Figura C.9: Curva de $\ln \ln(1/S)$ em função de $\ln(\text{MRF})$ do porcelanato NPBRAN.

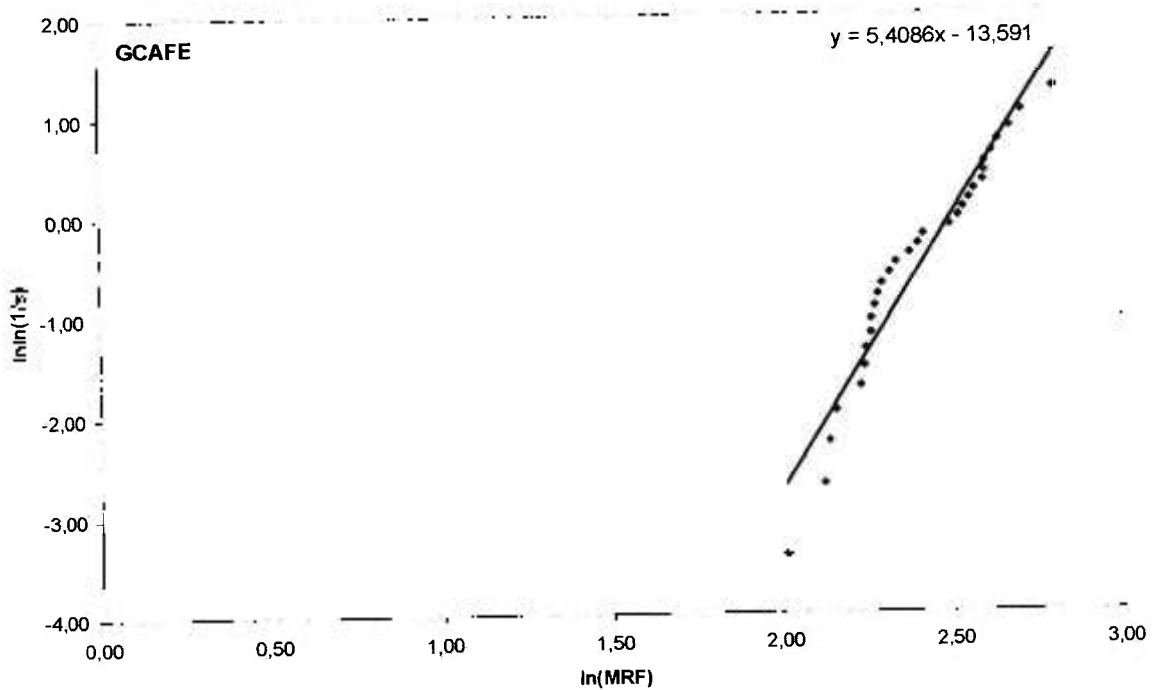


Figura C.10: Curva de $\ln \ln(1/S)$ em função de $\ln(\text{MRF})$ do porcelanato GCAFE.

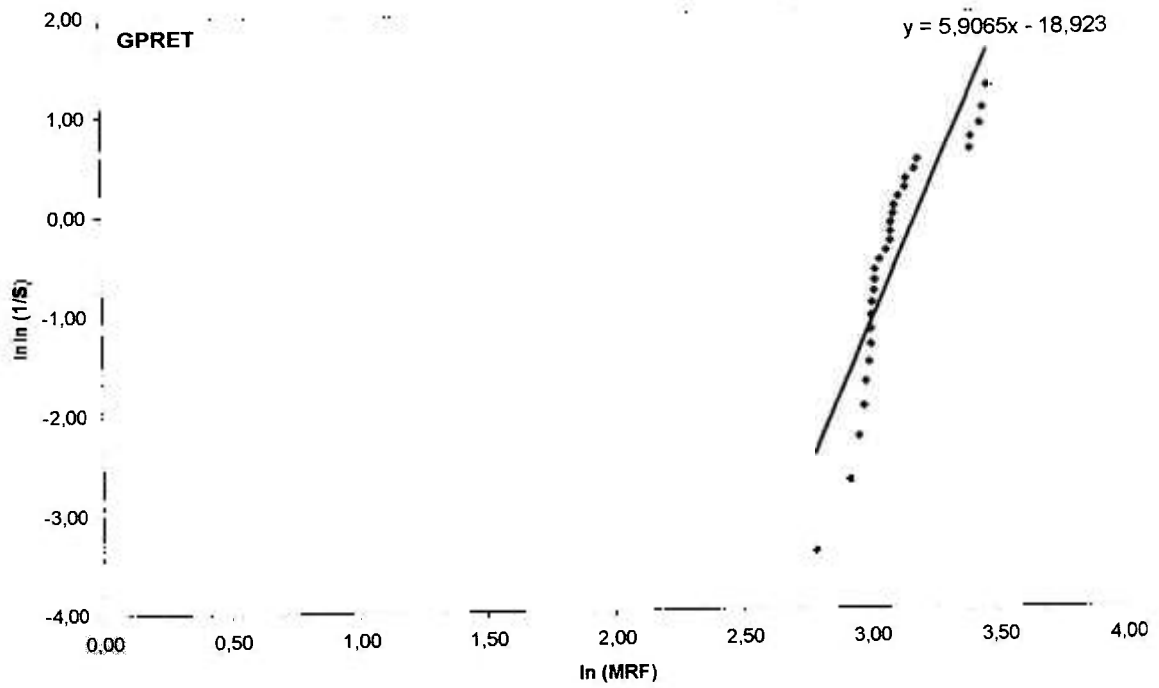


Figura C.11: Curva de $\ln \ln(1/S)$ em função de $\ln(\text{MRF})$ do porcelanato GPRET.

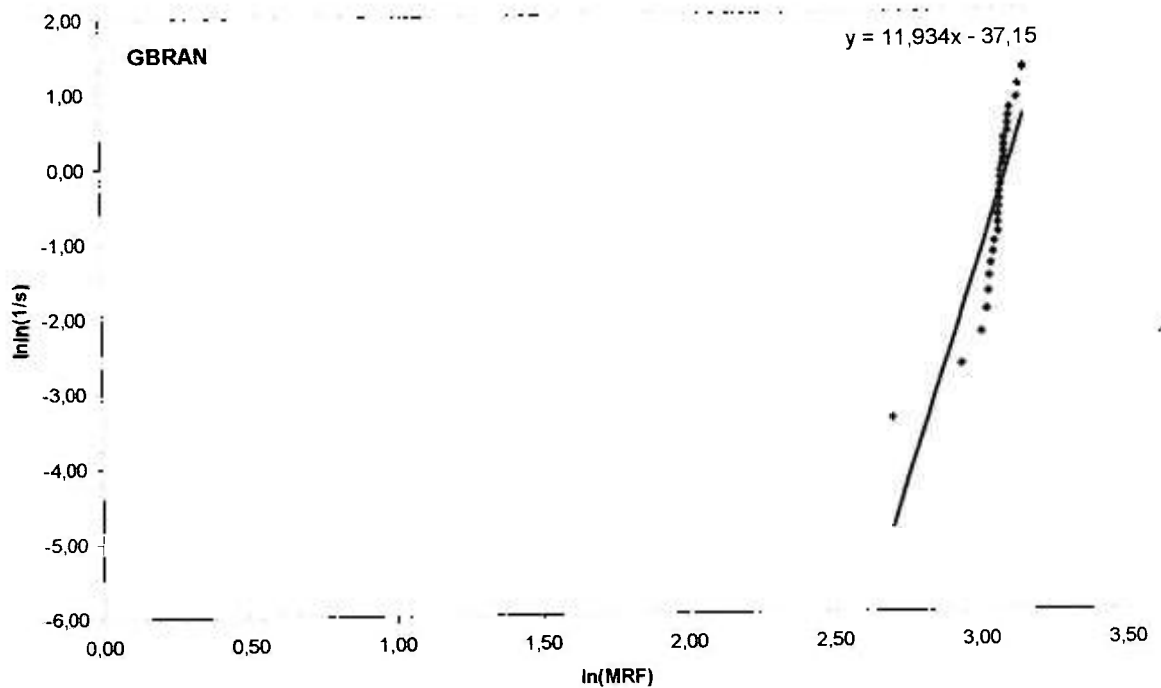


Figura C.12: Curva de $\ln \ln(1/S)$ em função de $\ln(\text{MRF})$ do porcelanato GBRAN.

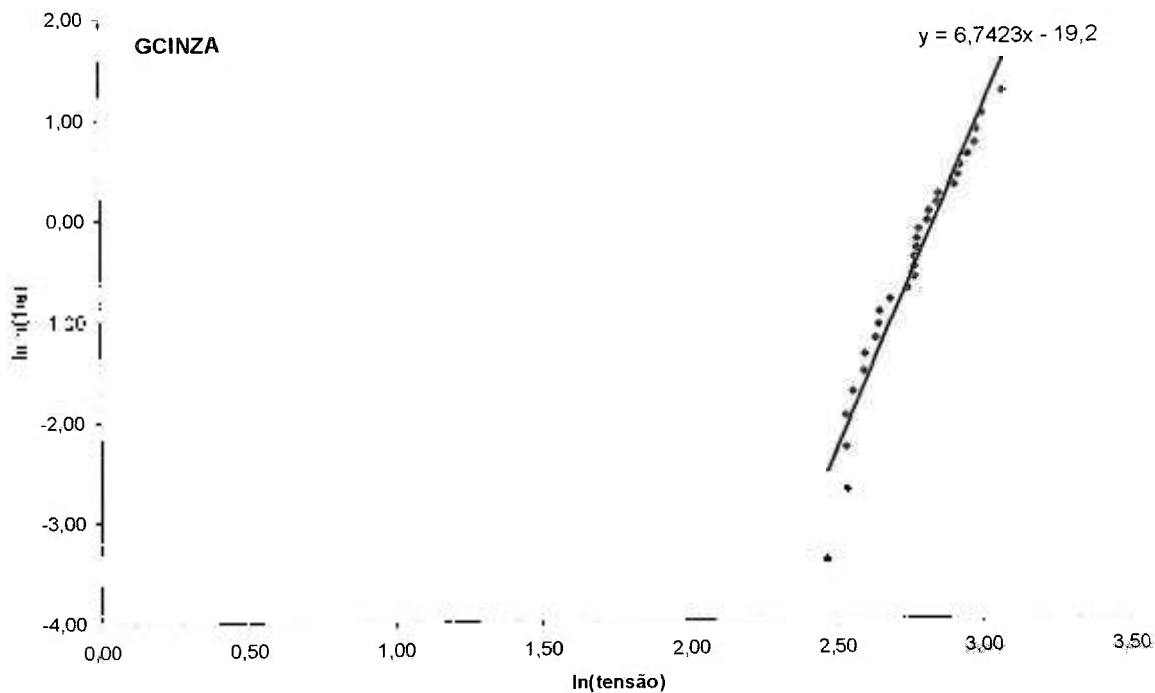


Figura C.13: Curva de $\ln(1/S)$ em função de $\ln(\text{MRF})$ do porcelanato GCINZ.

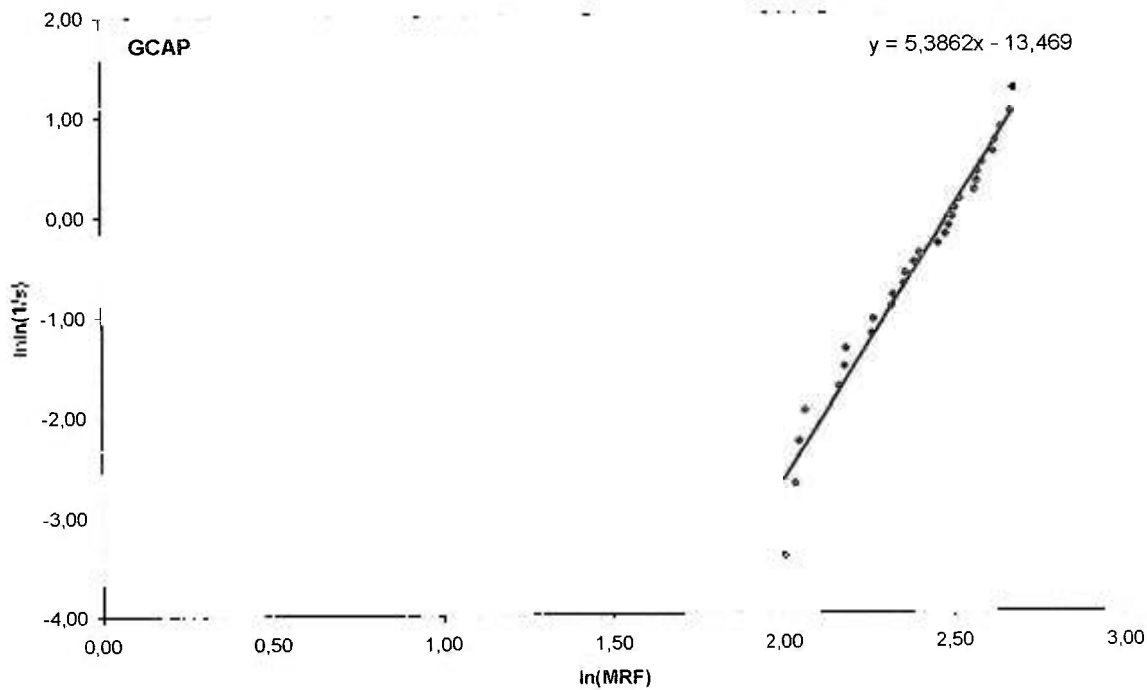


Figura C.14: Curva de $\ln(1/S)$ em função de $\ln(\text{MRF})$ do porcelanato GCAP.