

Relação entre absorções de peças cerâmicas medidas pelos métodos fervura e a vácuo

Pedro Jorge Martins Bichara Sobreira¹, Deivids Pontes de Miranda¹

¹Cerâmica Elizabeth, R. Cap. José Rodrigues 800, Distrito Industrial, Unidade EP02, CEP 58082-060, João Pessoa, PB

*e-mail: pedro.martins@grupoelizabeth.com.br, deivids.pontes@grupoelizabeth.com.br

Resumo:

O estudo das propriedades físicas dos revestimentos cerâmicos é crucial na garantia da qualidade e indica se há controle do processo de fabricação. A absorção ocupa posição de grande relevância dentre as características das peças, visto que a ABNT NBR ISO 13006, que fornece as diretrizes para a produção de cerâmicas, classifica os produtos de acordo com o seu nível de absorção de água. Além disso, o não atendimento às normas de absorção resultam na perda do selo de qualidade. A partir de 2020, a ABNT NBR ISO 10545-3 passa a determinar o método "a vácuo" para determinação da absorção das peças em detrimento do método "fervura", citado na ABNT NBR ISO 13818. Esse trabalho tem o intuito de estudar as relações entre as medidas obtidas pelos dois métodos e a determinação de três curvas de tendência, através do método dos mínimos quadrados, que permita simular a obtenção de resultados "a vácuo" a partir dos valores obtidos pelo método "fervura". A função para o grupo BIa é um polinômio do segundo grau com erro padrão de 0,034; a função para o grupo BIa é um polinômio do primeiro grau com erro padrão de 0,104; por fim, a função para o grupo BIb é um polinômio do primeiro grau com erro padrão de 0,060. Conclui-se que, apesar de não preverem com perfeição os resultados no método a vácuo, visto que o método utilizado se baseia numa aproximação, as funções constituem um método adequado para simulação dos valores a vácuo a partir dos dados obtidos pela fervura, e são de grande utilidade para a indústria ceramista. Além disso, o trabalho comprova que os dados oriundos dos métodos têm uma correlação de 0,967 para o grupo BIa, 0,989 para o grupo BIa e 0,998 para o grupo BIb.

Palavras-chave: revestimentos cerâmicos; absorção; fervura; a vácuo.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Absorção

A absorção é uma propriedade das cerâmicas atrelada aos poros abertos das mesmas; ela pode ser entendida com a razão da massa contida nos poros de certa massa de produto queimado, sendo uma propriedade desejada ou não a depender da aplicação [1-6].

A absorção de água deve ser cuidadosamente estudada, pois ela é fator determinante para diversas propriedades das peças cerâmicas. Nesse sentido, sabe-se que quanto menor for a porosidade de um revestimento cerâmico, melhor serão as seguintes propriedades: resistência mecânica, resistência ao desgaste, resistência ao gelo e ao degelo e resistência química [7-11].

Diversas etapas do processo produtivo das cerâmicas influenciam na absorção das peças. Um exemplo disso é a temperatura de queima, cujo aumento pode resultar na redução da porosidade do corpo cerâmico e a consequente diminuição da absorção do mesmo [10].

1.2. Métodos para medição da absorção de água por cerâmicas

A mudança trazida pela ABNT NBR ISSO 10545-3 [1], que introduziu o método a vácuo em detrimento do método de fervura, trouxe vantagens quanto à validade dos dados obtidos, que se aproximam mais da realidade quando comparado à metodologia antiga, pois, no que se refere ao método a vácuo, pois, segundo Waterkemper Vieira [12] este é usado serve determinar a porosidade aparente, densidade relativa aparente e absorção de água com maior precisão. Este método determina a porosidade aparente mais próxima da porosidade real, pois a água ocupa maior quantidade de poros abertos.

Ainda, o método a vácuo é o mais adequado para a medição do nível de absorção de água nos porcelanatos, ou seja, em peças cerâmicas que possuem absorção menor ou igual a 0,5%. Entretanto, a autora ressalta que as amostras devem ser mantidas na água por até cinco dias [9].

Waterkemper Vieira [12] pôde concluir que, para um mesmo corpo com absorção definida, os resultados pelo método a vácuo tendem a ser mais elevados; isso ocorre porque nesse caso, além da difusão de água para dentro dos poros durante a impregnação, o vácuo criado auxilia a saída de ar de dentro da peça, o que permite o preenchimento mais efetivo dos poros.

A relação existente entre os métodos ainda não é totalmente conhecida, o que torna necessária a realização de novos estudos e análises que possam melhor descrever como essas duas formas de medir absorção estão relacionadas e como isso pode ser utilizado para aprimorar o campo de estudo das cerâmicas e a indústria ceramista.

1.2.1. Procedimento para o método a vácuo

O procedimento a vácuo utiliza uma estufa (com temperatura de $(110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$, um aparelho para absorção com câmara de vácuo, um dessecador, um pano de algodão e uma máquina para corte. A norma ABNT NBR ISSO 10545-3 [1] determina que as peças devem ser posicionadas na câmara viradas para a parte inferior sem contato entre as mesmas e o aparelho. Em seguida, deve-se evacuar a uma pressão de $10 \pm 5 \text{ kPa}$ e manter essa condição por $(30 \pm 2) \text{ min}$.

Após essa etapa, admite-se água lentamente durante não mais que 10 min no intuito de cobrir as peças em pelo menos 5 cm. Em seguida, libera-se o vácuo e deve-se manter os corpos submersos por $(15 \pm 2) \text{ min}$. Após esses minutos, deve-se enxugar cada amostra com um pano de microfibras úmido no intuito de remover as gotas de água visíveis da superfície.

Para o cálculo da absorção de água, deve-se utilizar a seguinte equação [1]:

$$E_{vV} = 100 \cdot \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \quad (1)$$

Onde:

E_{vV} = absorção de água pelo método a vácuo (%); m_1 = massa da placa seca; m_2 = massa da placa impregnada pela imersão sob vácuo.

1.2.2. Procedimento para o método de fervura

O procedimento para o método de fervura utiliza uma estufa que possa operar à temperatura de $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, um recipiente de hidratação construído com material inerte, uma fonte de aquecimento, uma balança com precisão de 0,01% da massa do corpo de prova, água destilada, um dessecador e uma flanela.

A ABNT NBR ISSO 13818:1997 [3] determina que os corpos devem ser secados na estufa até que atinjam a massa constante. Em seguida, os corpos devem ser resfriados com sílica-gel até atingir a temperatura ambiente. Depois, os corpos devem ser imersos na água sem contato com o recipiente

que a contém, de modo que o nível da água esteja 5 cm acima do nível das placas. A água deve então ser fervida, de modo que a ebulição seja mantida por 2h.

Em seguida, remove-se toda a fonte de aquecimento e coloca-se os corpos de prova sob circulação de água na temperatura ambiente. Com uma camurça ligeiramente úmida, enxuga-se suavemente as superfícies dos corpos de prova.

Para o cálculo da absorção de água, deve-se utilizar a seguinte equação [3]:

$$E_{vF} = 100 \cdot \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \tag{2}$$

Onde:

E_{vF} = absorção de água pelo método “fervura” (%); m_1 = massa da placa seca; m_2 = massa da placa impregnada pela imersão.

1.3. Linha de regressão

Quando se elabora um gráfico de dispersão, é possível, algumas vezes, que haja uma relação funcional entre as variáveis estudadas. Nessas situações, pode-se determinar essa função, que gera a chamada linha de regressão. Essa função justifica, em média, a variação de uma das variáveis com a outra, ou seja, pontos experimentais terão uma variação em torno da linha que representa a função devido à existência de uma variação aleatória [7].

Para desenvolver essa linha, devemos utilizar o método dos mínimos quadrados, de acordo com o qual a reta a ser adotada deve ser a que torna mínima a soma dos quadrados das distâncias dos pontos experimentais à linha [7]. O método descrito está ilustrado na Fig.1.

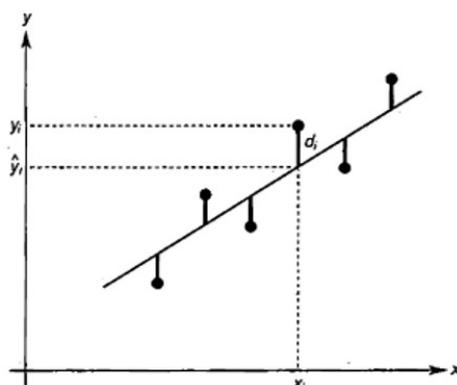


Figura 1. Ilustração do Método dos mínimos quadrados [7].

Matematicamente, pode-se escrever que a condição para a linha desejada é:

$$\min \sum d_i^2 = \min \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \tag{3}$$

Onde:

x_i = elemento representativo do conjunto da grandeza representada no eixo das abcissas; y_i = elemento representativo do conjunto da grandeza representada no eixo das ordenadas que corresponde à x_i ; \hat{y}_i = imagem do elemento x_i obtida pela função que gera a linha de regressão; d_i = diferença entre os pontos y_i e \hat{y}_i ambos correspondentes ao mesmo x_i .

Considerando que a função geradora da linha de regressão é polinomial, basta substituir \hat{y}_i na equação pelo polinômio da forma:

$$a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_2 x^2 + a_1 x + a_0 \tag{4}$$

Onde:

x^n = termo de grau “n” do polinômio em questão; a_n = coeficiente que multiplica o termo de grau “n”.

Os valores de a_j adequados são aqueles que minimizam a expressão (3); esses valores deverão anular as derivadas parciais dessa expressão:

$$\frac{d}{da_j} \sum d_i^2, \forall 0 \leq j \leq n \tag{5}$$

Ao igualar as derivadas a zero, obtém-se um sistema de equações do qual obtém-se os valores dos coeficientes a_j .

Desta forma, o presente trabalho tem o propósito de melhor estudar a relação existente entre os valores obtidos para a absorção de água por peças cerâmicas pelos métodos a vácuo e fervura. Mais especificamente, foi avaliada a correlação existente entre os conjuntos de dados obtidos e foram determinadas funções matemáticas para relacionar os valores obtidos pelos dois métodos, utilizando para o estudo amostras pertencentes aos grupos de absorção BI_a, BII_a e BII_b.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo para determinação da curva mais adequada é feito utilizando dois softwares: Microsoft Office Excel, para registro e armazenamento de dados, e Minitab para análise estatística e avaliação de parâmetros referentes aos resultados obtidos.

2.1. Coleta das amostras

O trabalho em questão fornece uma equação útil para todos os grupos de absorção (definidos pela ABNT NBR ISO 13006) [2] de peças cerâmicas prensadas produzidas na unidade fabril, que estão relacionadas às suas respectivas absorções na Tabela 1:

Tabela 1. Grupos de absorção e suas nomenclaturas

Grupo	Absorção (%)
BI _a	Abs ≤ 0,5
BII _a	3,0 < Abs ≤ 6,0
BII _b	6,0 < Abs ≤ 10,0

Por isso, as amostras coletadas pertencem às três classes citadas e são obtidas de maneira aleatória num intervalo de um mês; é válido salientar também que essas amostras são coletadas durante os três turnos de produção da unidade. Desse modo, os resultados não serão tendenciosos e possíveis desvios relacionados aos operadores e às condições do ambiente são minimizados.

2.2. Realização dos ensaios

Para obtenção dos dados, as amostras coletadas são ensaiadas inicialmente pelo método de fervura. Inicialmente, seca-se as amostras na estufa até que atinjam uma massa constante; em seguida, essas são resfriadas e colocadas em contato com água, que deve ser fervida por duas horas. Os corpos de prova são colocados em água à temperatura ambiente e enxuga-se suavemente as peças com a flanela.

Em seguida, as peças coletadas são levadas a uma unidade fabril que possui aparelhagem adequada para realização do ensaio de absorção de água pelo método a vácuo usando-se um porosímetro. As amostras são posicionadas adequadamente dentro da câmara de vácuo, que em seguida é evacuada a uma pressão de 10 ± 5 kPa, condição que é mantida pelo tempo determinado na ABNT NBR ISSO 10545-3. Em seguida, permite-se a entrada de água de modo controlado e retira-se o vácuo. Após o tempo determinado, enxuga-se as amostras com pano de microfibra e calcula-se a absorção.

2.3. Avaliação dos dados

É necessário inicialmente definir se os dados em questão possuem ou não uma relação forte o suficiente para que se justifique gerar uma função. Para isso, é feito, utilizando o Minitab, um estudo da correlação entre os conjuntos de valores. A correlação pode ser expressa em termos de um coeficiente R, que varia de -1 a 1. Em seguida, utilizando o já citado método dos mínimos quadrados, e com o auxílio do Minitab, é possível gerar três linhas de regressão para cada um dos grupos de absorção, que representam funções de primeiro, segundo e terceiro grau.

Por fim, para analisar as três funções obtidas, foram analisados os seguintes fatores:

- Parâmetro R²: informa quão bem a função consegue prever o resultado para os pontos considerados na análise;
- Parâmetro R² ajustado: informa quão bem a função pode prever resultados para valores novos;
- Parâmetro s de erro padrão da regressão: informa o erro médio dos pontos avaliados em relação aos pontos que a função gerou;
- Parâmetro p: informa a relevância que cada termo da função tem na obtenção de resultados.
- Coeficiente R de correlação de Pearson: informa a correlação entre dados obtidos de medições tiradas de um intervalo.

Para obter dados mais precisos, a análise foi feita separando os dados em função dos grupos de absorção previstos por norma.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar a análise de fato, foi feita a avaliação dos dados utilizados no estudo. Com esse intuito, são mostradas na Tab.2 as médias e os desvios padrão das medidas realizadas pelos dois métodos para os três grupos de absorção avaliados.

Tabela 2. Médias e desvios padrão das amostras utilizadas no estudo

Parâmetro	Abs ≤ 0,5%		3% < Abs ≤ 6%		6% < Abs ≤ 10%	
	Fervura	Vácuo	Fervura	Vácuo	Fervura	Vácuo
Média	0,27%	0,30%	4,66%	4,68%	8,08%	8,13%
Desv. padrão	0,11%	0,13%	0,71%	0,68%	0,82%	0,82%

Além disso, é preciso avaliar a correlação entre os dados pelo método por fervura e a vácuo. Para o grupo Bla, esse valor é de 0,967, para o grupo BIIa o valor é de 0,989 e para o grupo BIIIb esse valor é de 0,998. Valores como esses, próximos de 1 indicam que há forte correlação entre os valores.

As curvas de regressão atreladas às funções de primeiro, segundo e terceiro grau podem ser vistas nas Fig.2 à Fig.4. Nas imagens, "F" é a variável independente, para os valores das medições obtidos pelo método por fervura, e "V" é a variável dependente, para os valores calculados para o método a vácuo.

3.1. Grupo Bla

Para o grupo Bla, os resultados foram:

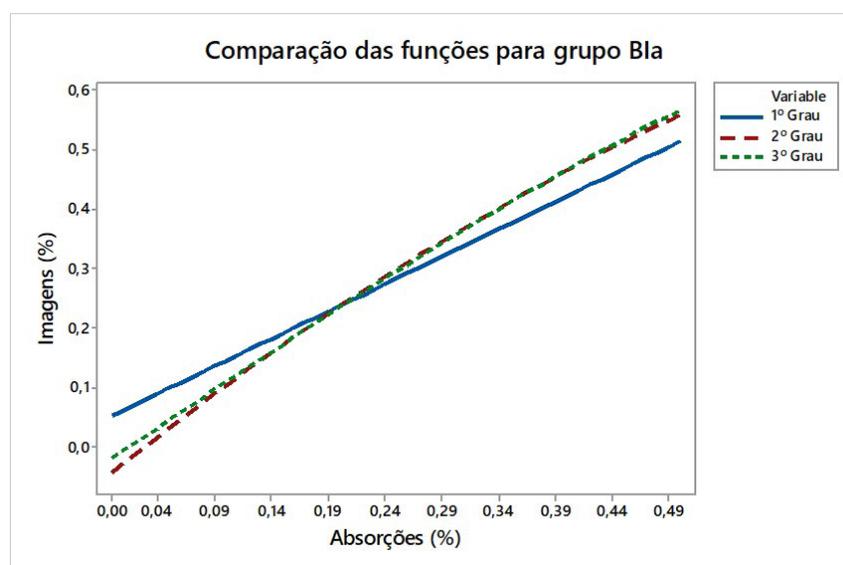


Figura 2. Linhas de regressão para grupo Bla

É possível perceber que os resultados obtidos estão próximos uns dos outros, mas a escolha requer a compreensão do que cada valor significa. Para facilitar a análise, os parâmetros relativos às curvas são mostrados na Tab.3:

Tabela 3. parâmetros relativos às linhas de regressão para grupo B1a

Função	S	R ²	R ² (adj)	p (1° grau)	p (2° grau)	p (3° grau)
1° grau	0,0472249	93,5%	93,1%	-	-	-
2° grau	0,0341778	96,8%	96,4%	0,000	0,001	-
3° grau	0,0350611	96,8%	96,2%	0,000	0,001	0,658

A função que apresenta o menor “s” é a de segundo grau, e a que apresenta o maior “s” é a de primeiro grau. Como “s”, ou erro padrão, deve ser minimizado, é dada preferência à função que apresentar o menor erro, visto que as amostras em geral estarão mais próximas da linha de regressão.

Os valores de R² e R² (adj) são maiores na função do segundo grau e menores da função de primeiro grau. Como esses parâmetros são indicadores da capacidade do modelo de explicar as amostras, é preferível que esses valores sejam mais altos, apesar de que elevados R² e R² (adj) sozinhos não garantem o sucesso da regressão.

Os valores de “p” indicam se o termo a que se referem (1° grau, 2° grau ou 3° grau) são de fato relevantes na geração de resultados pelo modelo, ou seja, se a variação da variável preditora, quando aplicada nesse termo, trará mudanças significativas para a resposta. Aqui, é desejável que os valores sejam baixos, pois isso anula a hipótese de que o termo não afeta o modelo na obtenção dos resultados.

3.2. Grupo B1a

Para o grupo B1a, os resultados foram:

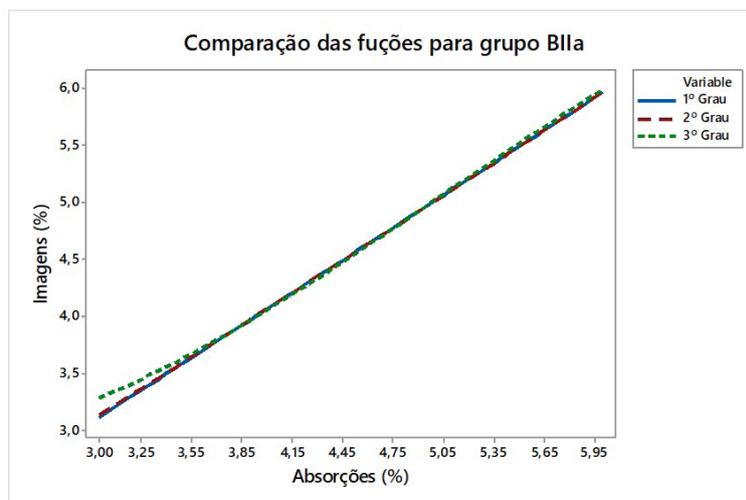


Figura 3. Linhas de regressão para grupo B1a

No intuito de simplificar a análise, são mostrados na Tab.4 os parâmetros relativos às curvas de regressão obtidas:

Tabela 4. parâmetros relativos às linhas de regressão para grupo B1a

Função	S	R ²	R ² (adj)	p (1° grau)	p (2° grau)	p (3° grau)
1° grau	0,103784	97,8%	97,8%	-	-	-
2° grau	0,105430	97,8%	97,7%	0,000	0,843	-
3° grau	0,104768	97,9%	97,8%	0,000	0,843	0,250

A função que apresentou o menor erro padrão “s” é a de primeiro grau e a que apresentou o maior erro foi a de segundo grau. Já em relação aos valores de R² e R² (adj), a função de melhor desempenho em geral é a de terceiro grau, o que indica que ela tem a maior capacidade de explicar dentro do modelo,

os valores obtidos com as absorções medidas pelo método de fervura. A que teve o pior desempenho é a se segundo grau, apesar de a diferença entre os valores das funções ser muito pequena.

Em relação aos parâmetros "p", pode-se perceber que apenas aquele relativo ao termo de 1º grau tem de fato relevância na determinação do valor a vácuo para o modelo. Valores de segundo e terceiro graus tiveram valores de "p" iguais a 0,843 e 0,250 respectivamente, o que indica que eles não são significativos no modelo.

3.3. Grupo BIIb

Para esses grupos, os resultados foram:

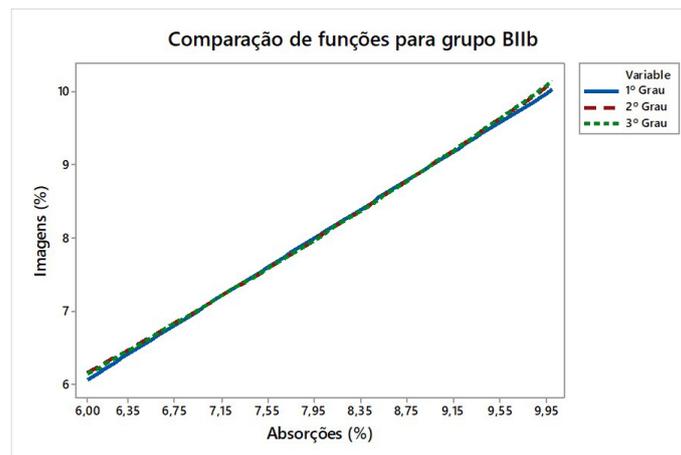


Figura 4. Linhas de regressão para grupo BIIb

Os parâmetros relativos às curvas de regressão obtidas são mostrados na Tab.5:

Tabela 5. parâmetros relativos às linhas de regressão para grupo BIIb

Função	S	R ²	R ² (adj)	p (1º grau)	p (2º grau)	p (3º grau)
1º grau	0,0597084	99,5%	99,5%	-	-	-
2º grau	0,0573173	99,6%	99,5%	0,000	0,094	-
3º grau	0,0585259	99,6%	99,5%	0,000	0,094	0,809

A função que apresenta o menor erro padrão "s" foi a de segundo grau, enquanto a função que apresentou o maior erro padrão foi a de primeiro grau. Em relação aos valores de R² e R² (adj), as funções de segundo e terceiro grau têm desempenhos semelhantes, já a de primeiro grau tem um valor de R² ligeiramente menor.

Avaliando os parâmetros "p", pode-se perceber que apenas o termo de primeiro grau é de fato relevante para a obtenção de valores do modelo considerando que p < 0,05.

3.4. Modelos selecionados

Tendo em vista os resultados apresentados, é possível selecionar a função que melhor traduz os resultados dos testes pelo método de fervura para o método a vácuo. Os resultados podem ser sintetizados na Tab.6:

Tabela 6. Grupos de absorção e suas respectivas funções de regressão

Grupo de absorção	Função
Bla	V= -0,04453+1,530F-0,6496F ²
BIIa	V=0,2541+0,9509F
BIIb	V=0,1127+0,9917F

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que as funções da tabela 6 constituem um modelo adequado para a simulação de resultados pelo método a vácuo. Contudo, é válido salientar que o método usado para determinação dessas curvas constitui uma aproximação, não sendo, portanto, um substituto perfeito do teste a vácuo realizado com a aparelhagem adequada.

Levando isso em consideração, os resultados obtidos são uma ferramenta útil à indústria ceramista, podendo indicar se o processo avaliado está ou não de acordo com a os parâmetros de absorção citados na ABNT NBR ISO 13006.

Além disso, os resultados fornecem mais informações a respeito da relação entre os métodos de fervura e a vácuo, mostrando que os dados obtidos por esses estão estatisticamente correlacionados. Pode-se também conhecer como os dados obtidos pelos dois métodos estão relacionados com as funções definidas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABNT NBR 10545-3. Placas cerâmicas Parte 3: Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020.
- [2] ABNT NBR 13006. Placas Cerâmicas: Definições, classificação, características e marcação. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2020
- [3] ABNT NBR 13818. Placas Cerâmicas para Revestimento: Especificação e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro: Associação Brasileira De Normas Técnicas., 1997
- [4] Blog do Minitab. <https://blog.minitab.com/pt/como-interpretar-os-resultados-da-analise-de-regressao-valores-p-e-coeficientes>
- [5] Callister, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais, Quinta Edição, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- [6] Chen Y. et al. Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings. *Construction and Building Materials*. v. 38, p.1083-1088, 2013.
- [7] Costa Neto. Estatística. 2ª edição. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 2002.
- [8] Materiais Cerâmicos. <https://docs.ufpr.br/~gazda/ceramica1.htm>
- [9] Vasic M.V. et al. What is the most relevant method for water absorption determination in ceramic tiles produced by illitic-kaolinitic clays? The mystery behind the gresification diagram. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.11.006>
- [10] Shu, Z. et al. Cleaner production of porcelain tile powders. Fired compact properties. *Ceramics International*. v. 38, n. 2, p. 1479- 1487, 2012.
- [11] Vaz, E. D. J. Aplicação de revestimentos cerâmicos aderentes. Dissertação (Mestrado), Curso de Engenharia Civil, Técnico Lisboa, Lisboa, 2013.
- [12] Waterkemper Viera. Comparação entre métodos para determinação da absorção de água em placas cerâmicas de revestimento: Porcelanato. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Unidade Acadêmica de Ciências, Engenharias e Tecnologias, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, p. 151. 2016.