

Influência das Características Superficiais na Resistência a Manchas do Grés Porcelanato

**Patrícia Maria Tenório Cavalcante^a, Michele Dondi^{b*},
Ericksson Rocha e Almendra^a, Giampaolo Ercolan^b,
Guia Guarin^b, Cesare Melandr^b, Mariarosa Raimondo^b**

^aPEMM/COPPE/UFRJ

^bISTEC/CNR, Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici,
Consiglio Nazionale delle Ricerche, Itália

*e-mail:dondi@irtec1.istec.cnr.it

Resumo: O grés porcelanato freqüentemente é submetido ao processo de polimento para produzir uma superfície brilhante e assim melhorar a característica estética do piso. Porém durante a etapa de polimento, uma camada superficial de até 1 mm é retirada, deixando exposta à superfície poros que estavam fechados no interior do piso, possibilitando desta forma a intrusão de sujeiras e o surgimento de manchas. O ponto principal deste estudo foi analisar todas as etapas do processo cerâmico com vistas a minimizar este problema. O comportamento das amostras a manchas provou estar correlacionado com os diferentes tipos de microestruturas, sendo a morfologia e o tamanho dos poros além da composição expressa pela quantidade de mulita e quartzo, as variáveis que mais influenciam o fenômeno de manchamento. Adicionalmente, foi verificado que o próprio processo de polimento pode ter influência no manchamento por propiciar o surgimento de novos defeitos superficiais. Utilizando uma aproximação estatística foi elaborado um modelo empírico de previsão da quantidade de manchas retida pela superfície do piso após limpeza com água quente a partir dos parâmetros morfológicos e de composição evidenciados pela análise como sendo os mais importantes para o manchamento.

Palavras-chave: *microestrutura, grés porcelanato, porosidade, resistência à manchas*

1. Introdução

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

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

Um obstáculo à penetração comercial ainda maior desse produto é sua resistência à manchas que no linguajar industrial é referida como “resistência ao manchamento”. Esse problema ocorre sobretudo devido ao polimento que é dado na última fase do seu processamento industrial. Tal polimento a rigor não é necessário mas é feito na maior

parte da produção por exigência do mercado consumidor que tradicionalmente prefere os produtos polidos e fica literalmente encantado com o brilho e a textura da superfície polida do grés porcelanato. O consumidor brasileiro é um dos que mais aprecia tal brilho, o que torna esse problema ainda mais relevante entre nós.

Esse polimento com abrasivos remove uma fina camada de material e isso expõe os poros fechados remanescentes do processo de sinterização¹⁻⁴. Em contato com o ambiente esses poros podem reter sujeira de difícil remoção⁵⁻⁸. Esse problema é particularmente importante no Brasil pois em vasta região do país o solo é argiloso, rico em partículas microscópicas fortemente coloridas de vermelho, que carregadas pelos sapatos, acabam por manchar o piso de grés porcelanato.

Nesse cenário pode-se afirmar que todos os esforços no sentido de minimizar essas deficiências podem representar uma considerável vantagem competitiva e devem ser estimulados⁹.

Uma das alternativas para se contornar o problema do manchamento é a aplicação de ceras ou de selantes poliméricos¹⁰. Essa alternativa entretanto é vista com certa desconfiança pelos consumidores, pois contrasta com a imagem de durabilidade do referido produto.

O objetivo deste trabalho, extrato de tese de doutorado¹¹, é estudar o processo de manchamento em pisos de grés porcelanato. Para tanto procuramos relacionar as propriedades físicas e químicas do grés porcelanato, bem como os parâmetros de seu processamento industrial, com a resistência a manchas do produto final. Como a formação de manchas está associada à existência de poros abertos na superfície do produto, especial ênfase é dada aos processos que levam à formação destes poros, suas dimensões e características geométricas. Assim, o objetivo final é adquirir uma série de conhecimentos sobre o fenômeno do manchamento e sobre os fatores que condicionam o processo de limpeza da superfície polida do grés porcelanato. Tudo isso tendo em vista fornecer dados que possam servir de base para estratégias de melhoria do grés porcelanato.

2. Materiais e Métodos

Vinte pisos comerciais foram considerados com o intuito de se obter um panorama representativo das diferentes tipologias de produtos e das diversas tecnologias de deco-

ração disponíveis no mercado (Tabela 1). Estas amostras foram caracterizadas estudando:

- Resistência a manchas: avaliada de acordo com a norma ISO10545-14 com o agente manchante denominado pasta vermelha (óxido de ferro em óleo leve, 1:1 em peso) e posterior limpeza utilizando: 1) lavagem com água quente (AQ); 2) lavagem com sabão neutro (SN); 3) lavagem com sabão alcalino e escova elétrica (SA). A intensidade das manchas foi medida após cada etapa de limpeza com espectrofotômetro (Hunterlab Miniscan MSXP) para que a avaliação das manchas fosse feita de modo quantitativo, e não subjetivo como preconiza a norma, que prevê observação a olho nu. A intensidade da mancha foi expressa pelo parâmetro ΔE^* de acordo com a equação: $\Delta E^* = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}$, sendo ΔL^* , Δa^* e Δb^* as variações dos parâmetros colorimétricos CIELAB, tomando como referência o piso industrial polido;
- Propriedades físicas: absorção de água (AA), porosidade aberta (PA) e densidade aparente (DA) foram medidas segundo a norma ISO 10545-3; a densidade real (DR) por picnometria a He (Micromeritics Pycnometer 1305); a porosidade total (PT) pela relação $PT = (1 - DA/DR)\%$; porosidade fechada por diferença $PF = PT - PA$;
- Rugosimetria: valor médio (R_a) e máxima altura do perfil (R_z) com o uso de um aparelho Talisurf Plus da Rank Taylor Hobson;
- Análise microestrutural: microscopia eletrônica de

Tabela 1. Tipologia de gres porcelanato e intensidade da mancha (ΔE^*) após os passos de limpeza.

Amostras industriais	Tipologia de decoração	ΔE^*AQ		ΔE^*SN		ΔE^*SA	
		media	sd	media	sd	media	sd
C	Superbranco	0,47	0,02	0,46	0,02	0,09	0,00
E	Superbranco	1,16	0,06	0,73	0,04	0,27	0,00
P	Superbranco	0,66	0,05	0,55	0,03	0,15	0,00
P1	Tinta única	1,70	0,20	1,50	0,08	0,89	0,05
P2	Duplo carregamento	2,50	0,20	1,68	0,17	0,96	0,14
P3	Duplo carregamento	3,30	0,30	2,46	0,15	1,16	0,07
P4	Sais solúveis	2,20	0,20	2,26	0,68	0,95	0,02
P5	Sal e pimenta	4,20	0,40	4,27	0,21	1,62	0,16
P6	Desmisturado	7,70	0,80	8,05	0,40	4,39	0,13
P7	Desmisturado + granulado	2,10	0,20	1,75	0,28	1,33	0,01
P8	Sais solúveis	4,70	0,50	3,41	0,27	1,09	0,17
P9	Micronizado	4,60	0,50	3,61	0,11	2,18	0,07
P10	Desmisturado + granulado	3,40	0,30	1,93	0,04	1,09	0,01
P11	Esmaltado	2,70	0,30	1,38	0,07	0,67	0,17
P12	Desmisturado + micronizado	5,60	0,60	4,81	0,48	3,79	0,38
PG	Superbranco	3,76	0,38	3,14	0,22	0,84	0,06
NE	Superbranco	3,74	0,37	3,20	0,22	1,40	0,10
NT	Superbranco	1,30	0,13	1,42	0,10	0,73	0,05
PL	Sales soluveis	2,70	0,14	2,10	0,11	0,28	0,01
IS	Esmaltado	4,68	0,47	2,86	0,20	1,11	0,08

varredura (MEV Cambridge Stereoscan 360); microscopia ótica; porosimetria a mercúrio para verificar a quantidade de macroporos (MAP > 1µm) e microporos (MIP < 1µm); análise de imagens MEV (Image Pro Plus 4.0) onde os parâmetros calculados foram: total de poros por análise de imagem (PAI), diâmetro médio de macroporos (DM), razão de aspecto (AR) e esfericidade (ESF). Estas últimas variáveis foram calculadas como razão entre o eixo maior e o eixo menor da elipse equivalente ao poro (AR) e segundo a equação: $\text{perímetro}^2 / (4 \times \pi \times \text{area})$ para ESF; em ambos casos, um poro redondo tem valor = 1, em quanto outras formas têm valores > 1;

- Composição de fase: difração de raios-X com interpretação quantitativa com o método de padrão interno, calculando a porcentagem de mulita, quartzo, feldspato, zirconita e fase vítrea por diferença; e
- Análise estatística: para tentar correlacionar as variáveis analisadas (físicas, microestruturais e mineralógicas) com o manchamento, foram elaboradas (Statsoft Statistica 5.0) uma análise dos componentes principais e uma regressão linear múltipla tendo como variável dependente o manchamento e as demais como independentes.

3. Resultados e Discussões

3.1. Resistência a manchas

Os dados de resistência a manchas são expressos como variação colorimétrica total representada pelo parâmetro ΔE^* (Tabela 1) após lavagem com água quente (ΔE^*AQ), sabão neutro (ΔE^*SN) e sabão abrasivo (ΔE^*SA). Quanto menor o ΔE^* , mais resistente a manchas é a amostra. Valo-

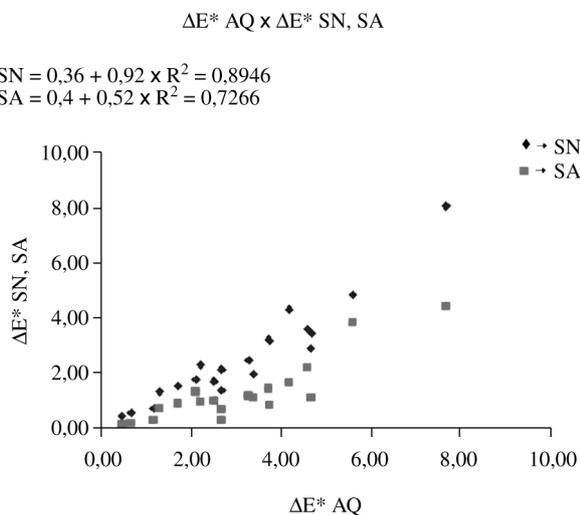


Figura 1. Comparação entre as intensidades dos valores de ΔE^* medidos após os passos de limpeza segundo a norma ISO 10545-14: lavagem com água quente ΔE^*AQ (passo 1) vs. lavagem com sabão neutro ΔE^*SN (passo 2) e sabão abrasivo ΔE^*SA (passo 3).

res de ΔE^* menores que 1 correspondem a manchas não perceptíveis a olho nu.

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

As diversas amostras apresentam diferentes comportamentos, após os passos de limpeza, conforme ilustrado pela Figura 2. Verificam-se três grupos de amostras:

Grupo 1: amostras que são limpas após a lavagem com água quente ($\Delta E^*AQ < 1$);

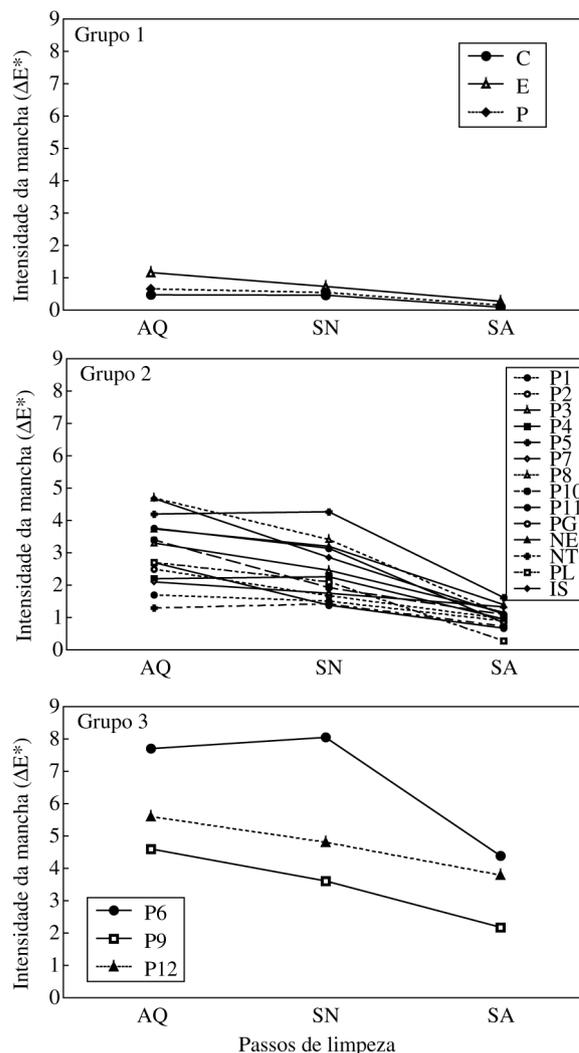


Figura 2. Comportamento dos pisos de grés porcelanato industrial dado pela medida de intensidade da mancha (ΔE^*) após passos de limpeza prevista pela norma ISO10545-14.

Grupo 2: amostras que ainda continuam manchadas após o primeiro passo de limpeza ($2 < \Delta E^*AQ < 4$) e que apresentam-se bastante limpas após a lavagem com sabão abrasivo ($\Delta E^*SA < 2$);

Grupo 3: amostras que continuam sujas mesmo após todas as etapas de limpeza ($\Delta E^*SA < 4$).

3.2. Propriedades superficiais

Os valores de absorção de água apresentados na Tabela 2 são bastante baixos ($0,01\% < AA < 0,09\%$) e todos correspondem bem ao limite previsto pela norma ($AA < 0,5\%$) para pisos de grés porcelanato, sendo esta medida feita em relação a toda a massa do piso. Na realidade, os valores de porosidade efetivamente aberta à superfície variam na faixa de 3% a 8%: atribuíveis a uma pequena fração de porosidade interconexa, denominada vulgarmente de porosidade aberta, com teores que variam entre 0,03% a 0,20% e a uma porosidade originariamente fechada (entende-se a porosidade isolada no piso antes do polimento) de 3% a 8%. Vale ressaltar, que estas análises físicas foram realizadas nas superfícies de pisos polidos, portanto a porosidade fechada descrita acima, é na verdade a porosidade exposta à superfície, já que durante a fase de polimento uma camada de até 1 mm de espessura é retirada da peça, como já descrito anteriormente.

A densidade aparente varia num intervalo de $2,36 \text{ g/cm}^3$ a $2,51 \text{ g/cm}^3$, números compatíveis com os valores de porosidade total, se bem que as exceções representadas pelos materiais mais densos (amostras P e NT) podem ser

explicadas pela presença de quantidade relativamente alta de mulita e/ou zirconita, que possuem singularmente altos valores de densidade e que podem contribuir para aumentar o valor final de densidade do produto.

3.3. Microestrutura

A composição de fase apresenta a fase vítrea como a mais abundante, ou seja, esses pisos podem ser considerados como altamente vitrificados, com valores que variam de 46% a 68% (Tabela 3). O quartzo é a segunda fase mais presente variando de 17% a 34%, com exceção da amostra P, que apresenta um conteúdo muito baixo, em torno de 9%. Outras fases, que também se apresentam em quantidade expressiva, são a mulita, com teores entre 6% e 14%, a zirconita (até 14%) e os feldspatos (até 6%).

Das análises de imagens das micrografias obtidas por MEV, verifica-se uma boa correlação entre a porosidade total medida a partir dos valores de densidade e a porosidade total calculada utilizando o programa de análise de imagens (PAI).

Dos valores de razão de aspecto (AR) e esfericidade (ESF), concluímos que grande parte das amostras encontra-se na faixa entre 1,3 e 1,5 (Tabela 4); para fins de comparação é interessante lembrar aqui que uma esfera tem razão de aspecto/esfericidade igual a 1. Observa-se um notável desvio padrão dos dados analisados, significando que não existe uma forma única dos poros, mas sim morfologias bem diversificadas que vão desde a forma arredondada (a maior parte) até a forma alongada, como podemos observar nas imagens de MEV.

Tabela 2. Dados físicos dos pisos industriais.

	Porosidade Aberta		Porosidade Fechada		Porosidade Total		Densidade Aparente		Absorção de Água	
	(% vol)	sd	(% vol)	sd	(% vol)	sd	(g/cm ³)	sd	(% peso)	sd
P1	0,21	0,05	4,43	0,14	4,64	0,09	2,44	0,01	0,08	0,02
P2	0,15	0,06	5,84	0,18	5,99	0,12	2,42	0,01	0,06	0,02
P3	0,21	0,06	4,42	0,15	4,63	0,09	2,41	0,01	0,09	0,02
P4	0,11	0,03	3,65	0,10	3,76	0,08	2,42	0,01	0,05	0,01
P5	0,21	0,10	4,14	0,18	4,35	0,09	2,38	0,01	0,09	0,04
P6	0,15	0,10	5,65	0,21	5,80	0,12	2,37	0,01	0,06	0,04
P7	0,14	0,02	4,25	0,11	4,39	0,09	2,38	0,01	0,06	0,01
P8	0,14	0,12	6,63	0,25	6,77	0,14	2,37	0,02	0,06	0,05
P9	0,12	0,12	4,43	0,16	4,55	0,09	2,42	0,01	0,05	0,03
P10	0,12	0,04	3,13	0,10	3,26	0,07	2,40	0,01	0,05	0,02
P11	0,15	0,03	4,56	0,12	4,71	0,09	2,40	0,01	0,06	0,01
P12	0,08	0,04	3,45	0,11	3,53	0,07	2,44	0,01	0,03	0,02
C	0,03	0,02	3,73	0,17	3,77	0,17	2,47	0,01	0,01	0,01
P	0,08	0,03	5,96	0,18	6,03	0,17	2,51	0,01	0,03	0,01
E	0,12	0,06	4,77	0,20	4,88	0,12	2,46	0,01	0,05	0,02
PG	0,04	0,03	7,63	0,20	5,29	0,05	2,49	0,01	0,02	0,01
NE	0,09	0,03	4,17	0,20	3,39	0,03	2,48	0,01	0,04	0,01
NT	0,18	0,10	5,79	0,21	3,54	0,04	2,48	0,01	0,07	0,04
PL	0,13	0,01	6,70	0,70	6,13	0,06	2,36	0,01	0,04	0,01
IS	0,08	0,03	7,91	0,19	7,99	0,20	2,43	0,01	0,03	0,01

Quanto à análise de rugosidade da superfície realizada nas amostras, os valores de rugosidade média (R_a) situam-se entre 0,14 e 0,70 μm , enquanto a maior amplitude medida

em um perfil de rugosidade (R_z) encontra-se na faixa de 6 e 18 μm (Tabela 4). Os valores de rugosidade nos fornecem, além de informações sobre a microestrutura da peça, pois

Tabela 3. Composição Mineralógica.

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

Tabela 4. Características microestruturais medidas com MEV e porosimetria.

	Rugosidade		Máxima		Diâmetro		Razão de		Esfericidade		Porosidade		Microporos		Macroporos	
	média R_a		altura perfil		macroporos		aspecto dos		dos poros		total PAI		MIP		MAP	
	(μm)		(μm)		(μm)		poros (1)		(1)		(% vol)		(% vol)		(% vol)	
	media	dp	media	dp	media	dp	media	dp	media	dp	media	dp	media	dp	media	dp
P1	0,33	0,08	12,7	2,0	11,2	5,6	1,51	0,44	1,43	0,42	7,80	0,02	3,90	0,40	0,70	0,10
P2	0,31	0,09	10,8	5,5	12,6	7,5	1,39	0,36	1,34	0,30	9,69	0,02	5,10	0,60	0,90	0,10
P3	0,22	0,06	7,3	2,9	10,9	5,6	1,54	0,50	1,46	0,40	5,39	0,02	4,20	0,50	0,40	0,10
P4	0,22	0,06	9,0	4,1	11,5	6,6	1,48	0,44	1,43	0,44	4,03	0,02	3,00	0,50	0,80	0,20
P5	0,29	0,06	9,2	4,6	9,8	6,6	1,45	0,41	1,49	0,69	4,75	0,03	3,80	0,40	0,60	0,10
P6	0,55	0,11	13,1	4,6	10,3	7,5	1,47	0,44	1,48	0,35	4,51	0,03	0,30	0,10	5,50	0,60
P7	0,43	0,18	14,9	6,9	9,3	5,7	1,48	0,55	1,48	0,48	3,19	0,03	0,01	0,10	4,30	0,50
P8	0,35	0,07	10,0	3,4	10,3	5,0	1,39	0,38	1,40	0,36	7,19	0,02	5,10	0,60	1,70	0,20
P9	0,25	0,07	7,5	2,0	9,5	4,8	1,54	0,55	1,50	0,43	4,37	0,01	4,20	0,50	0,40	0,10
P10	0,20	0,03	6,6	2,6	10,4	5,6	1,53	0,45	1,52	0,39	2,78	0,02	0,70	0,10	2,60	0,30
P11	0,14	0,05	8,3	2,5	18,1	14,7	1,52	0,57	1,49	0,47	6,71	0,07	2,90	0,30	1,80	0,20
P12	0,25	0,09	7,2	3,2	10,8	5,9	1,49	0,48	1,47	0,44	6,95	0,02	0,10	0,10	3,40	0,40
C	0,27	0,07	6,3	2,9	5,3	3,9	1,66	0,71	1,35	0,51	1,05	0,01	3,52	0,18	0,25	0,03
P	0,26	0,06	6,0	1,8	3,6	2,9	1,64	0,67	1,39	0,57	14,42	0,03	5,73	0,29	0,30	0,03
E	0,23	0,08	6,1	2,7	4,5	2,8	1,58	0,69	1,32	0,45	7,22	0,02	4,60	0,23	0,28	0,03
PG	0,70	0,15	16,1	3,1	9,4	4,9	1,33	0,33	1,19	0,23	9,22	0,02	4,94	0,25	0,35	0,04
NE	0,32	0,08	8,8	2,8	7,5	3,9	1,43	0,39	1,34	0,40	5,33	0,01	3,28	0,16	0,10	0,01
NT	0,29	0,05	6,2	1,0	5,5	2,7	1,40	0,32	1,28	0,24	1,28	0,01	3,32	0,17	0,22	0,02
PL	0,62	0,12	18,3	7,3	16,7	10,3	1,43	0,44	1,29	0,60	11,79	0,01	5,66	0,28	0,47	0,05
IS	0,27	0,04	6,4	1,8	7,0	4,3	1,41	0,35	1,28	0,26	4,56	0,01	7,56	0,38	0,43	0,04

mede também a rugosidade devida a presença de poros expostos à superfície, também nos indica sobre o quão difícil foi polir a amostra, o que, por sua vez, está associado à quantidade de fases presentes na mesma. Isto é, em teoria, quanto mais fase amorfa (fase menos dura) mais fácil de se polir o piso e, por conseguinte, menos rugosa a superfície. Porém, as exceções apresentadas, podem ser explicadas pela interação de vários fatores, não só da quantidade de fase amorfa, mulita e quartzo, mas também, pelo processo de polimento utilizado particularmente em cada indústria, que pode causar danos as peças, resultando numa maior rugosidade.

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam as microestruturas das superfícies polidas observadas ao microscópio eletrônico de varredura. Destas micrografias, podemos perceber que as amostras são constituídas de poros quase esféricos que se dividem praticamente em duas populações de tamanho: a primeira com poros apresentando diâmetros menores que 20 μm e a segunda com diâmetros maiores que 50 μm . Na realidade, a porosidade do grés porcelanato compreende poros bem pequenos (de dimensões submicrométricas, reveladas pela análise de porosimetria a mercúrio) e poros maiores da ordem de 1 μm . Foi arbitrado o tamanho de 1 μm como sendo o limite entre macroporos (MAP > 1 μm) e microporos (MIP < 1 μm). A dimensão média de macroporos (DM), detectada pela análise de imagens, está compreendida entre 3 e 18 μm (Tabela 4), se bem, com um grande desvio padrão da medida, devido ao amplo intervalo de dimensão (entre 1 e 50 μm).

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

1. poros esféricos, muitos dos quais provavelmente resultantes do aprisionamento de gases no último estágio da sinterização;
2. poros grandes com morfologia irregular, provavelmente surgidos devido a uma má prensagem¹²;
3. poros com superfícies internas irregulares (não lisos) dependentes muito possivelmente da razão entre fase vítrea e fase cristalina;
4. poros alongados distantes da forma esférica;
5. descontinuidades em torno das grandes partículas, resultantes de tensões residuais entre as fases presentes (particularmente o quartzo);
6. defeitos surgidos durante a etapa de polimento, como trincas, arranhões e depressões; e
7. defeitos provenientes da abrasão dos contornos de poros, particularmente os poros aumentados durante o período de *coarsening* que acontece nos estágios finais da sinterização¹³.

Analisando separadamente as micrografias, podemos agrupar os pisos em 5 classes:

1. classe de amostras contendo P4, P5 e P10 são bem compactas;
2. as amostras P, P1 e P7 apresentam-se também bas-

tante compactas, não obstante a presença de poucos poros grandes;

3. o grupo composto das amostras C, E, P3, P9 e NE que se situam na interface entre os pisos compactados e os porosos;
4. amostras contendo P2, P6, P8 e P12 apresentam uma microestrutura muito porosa; e
5. ainda verificamos que P11 é uma microestrutura típica de pisos esmaltados que apresentam grandes poros esféricos.

Correlacionando em via geral os dados obtidos de intensidade a manchas, expressos pelos valores ΔE^* , e a microestrutura apresentada pelas amostras, verifica-se que quanto mais compacto o corpo, menos o mesmo se mancha. Todavia as exceções apresentadas correspondem ao tipo de poro que a amostra apresenta, ou seja, poros mais fáceis de absorver sujeiras, porém mais fáceis de se limpar ou pequenos poros isolados que uma vez penetrados pela sujeira, devido a sua natureza irregular, permanecem “sujos” mesmo após todos os passos de limpeza.

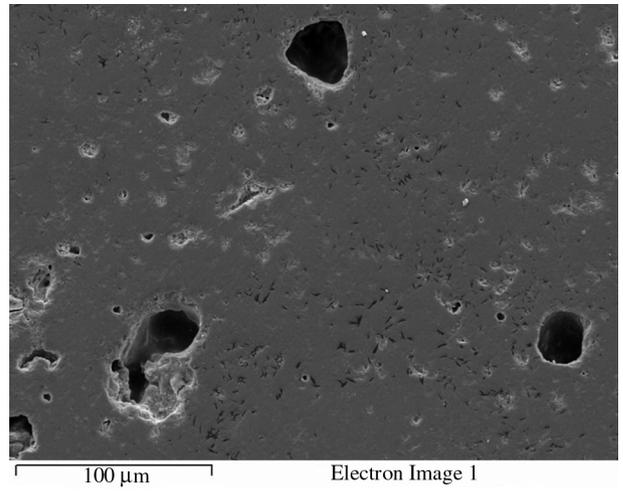
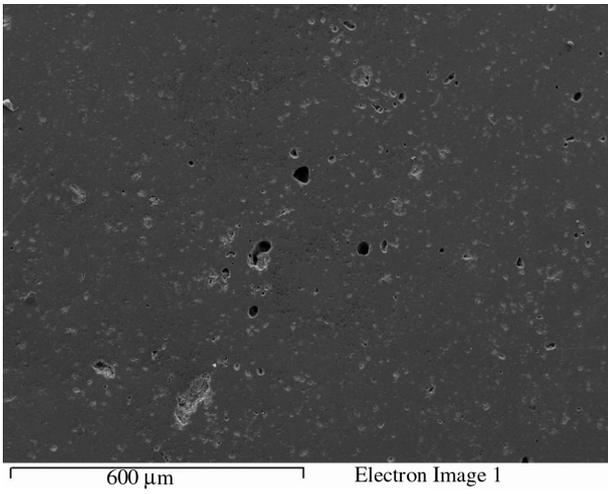
3.4. Análise estatística

Utilizando uma análise estatística com extração dos componentes principais (Figura 6) e regressão múltipla linear, verificamos que o manchamento está correlacionado com aspectos de morfologia e quantidades de poros, assim como propriedades físicas. Pela matriz de correlação binária (Tabela 5) tomando-se o valor igual ou maior que 0,4 como passível de estabelecer relação verificamos que quanto menor a densidade aparente, a quantidade de mulita, o teor de zirconita, o volume de microporos e a razão de aspecto, maior o manchamento. Também temos que quanto maior a quantidade de macroporos, a esfericidade dos poros, o teor de quartzo e a rugosidade média, mais o piso é suscetível a manchas.

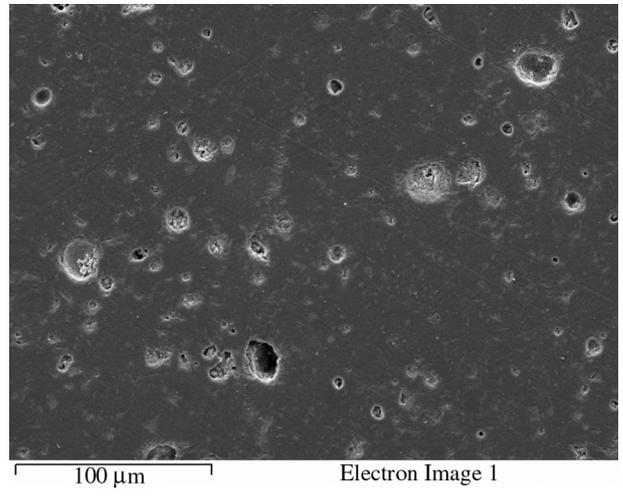
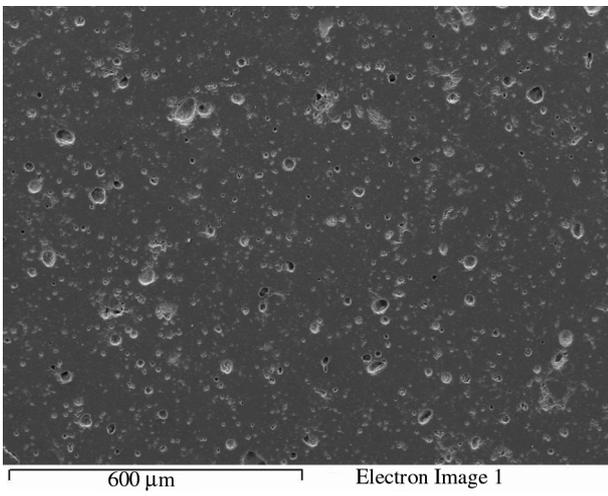
A densidade aparente está envolvida obviamente com a compactidade do corpo; um corpo que apresenta mais poros tem maior possibilidade de que os mesmos sejam expostos à superfície durante o polimento. A razão de aspecto e a microporosidade estão relacionados com o fato de que tipo de poro facilita o surgimento de manchas; isto é: quanto menor é a quantidade de microporos (que não se sujam) e quanto menos esféricos são os macroporos, mais difícil de retirar a sujeira, portanto maior o manchamento.

A quantidade de mulita pode ser interpretada de algumas maneiras: pelo fato de que quanto mais mulita, mais fase amorfa e assim mais densificado o corpo, ou pelo fato de que quanto mais mulita, mais duro é o piso e quanto mais duro o piso, mais fácil de se polir, gerando menos defeitos que provavelmente causarão susceptibilidade a manchas no piso.

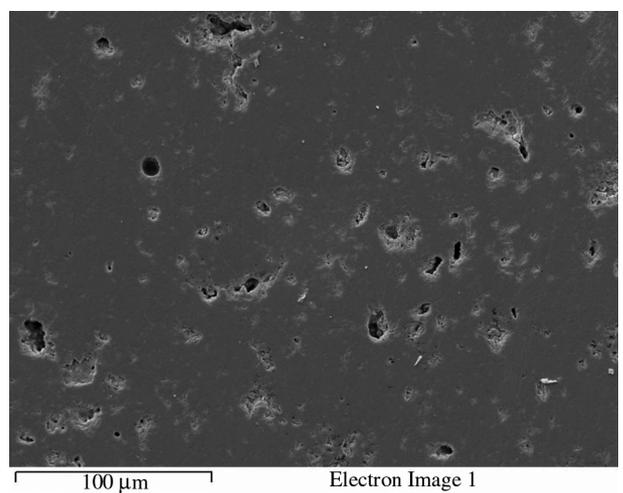
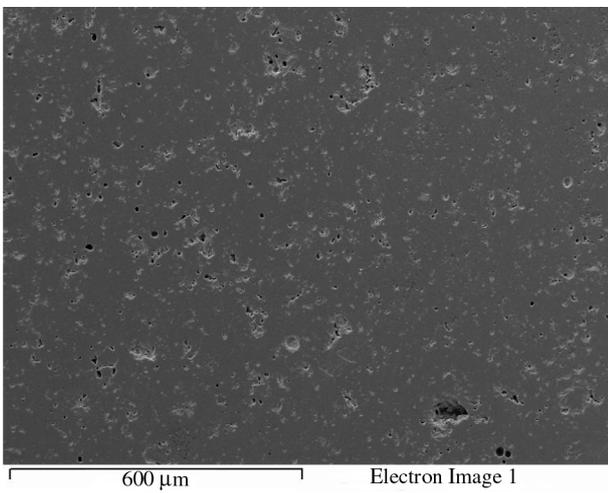
Usando a técnica de regressão linear múltipla, tendo o manchamento como variável dependente e as outras variáveis (mulita, quartzo, zirconita, rugosidade média,



P1

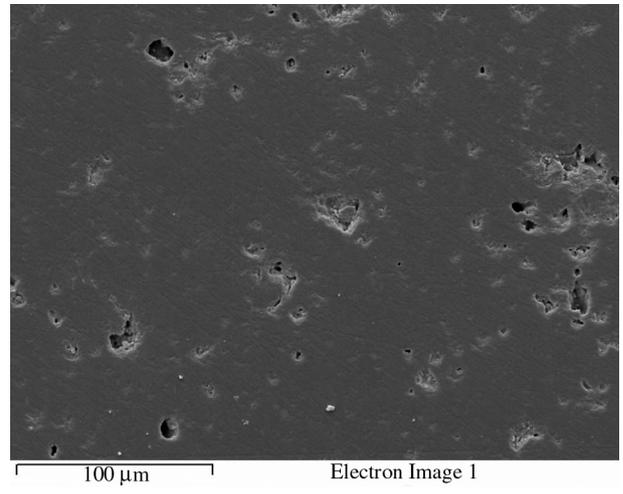
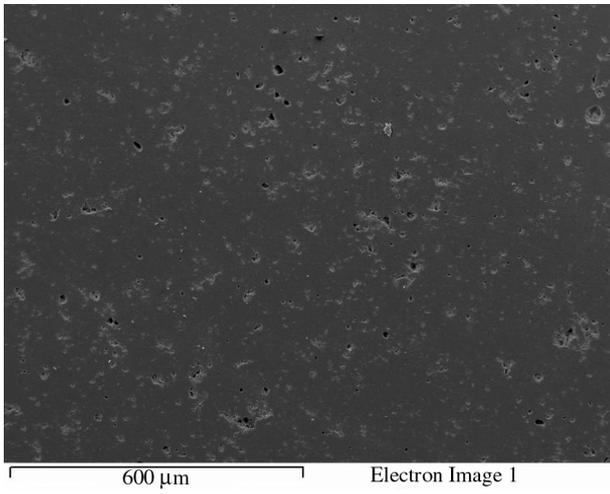


P2

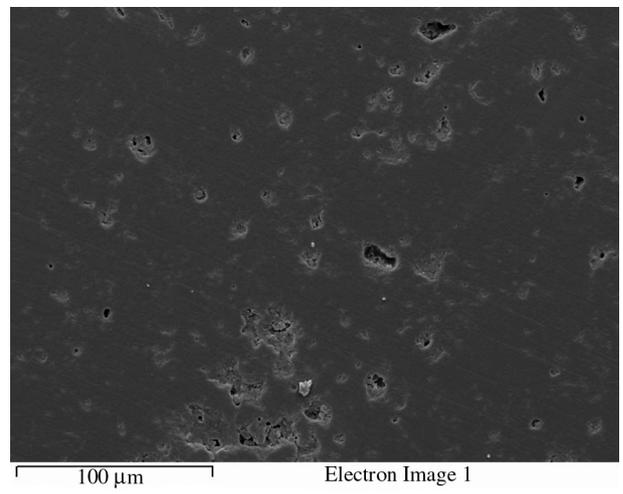
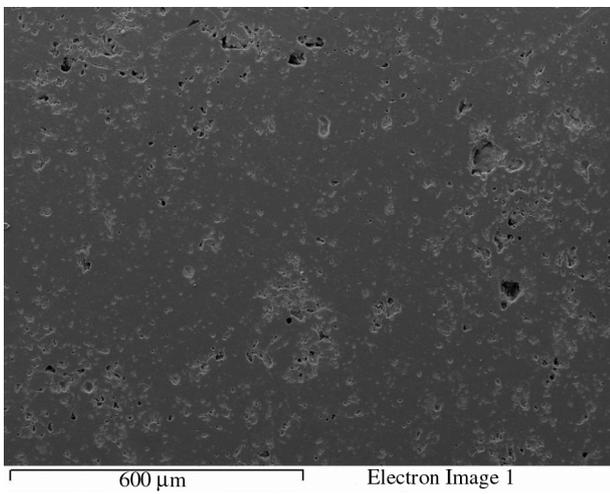


P3

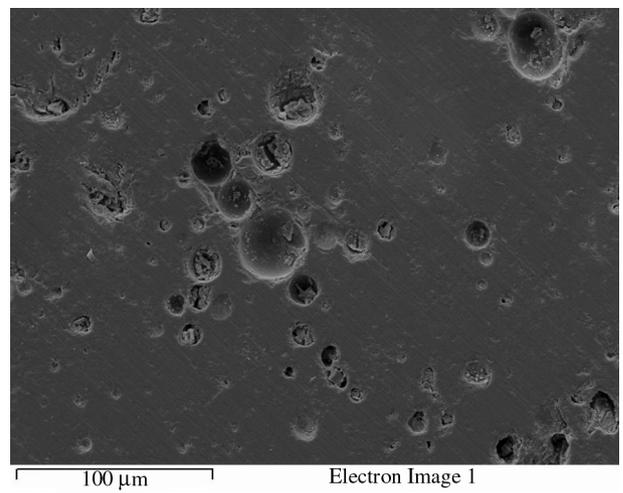
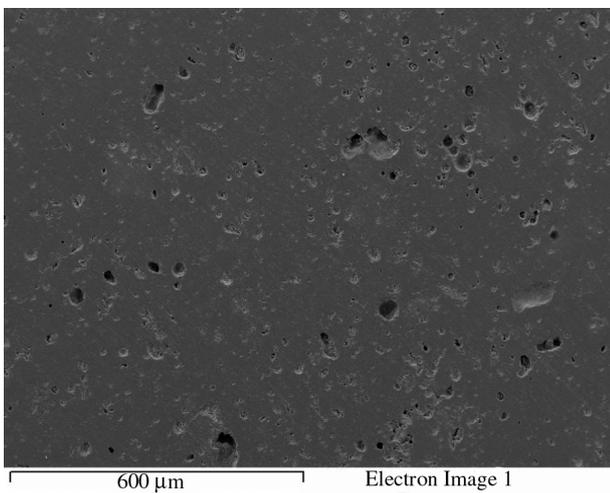
Figura 3. Imagens das superfícies polidas dos pisos industriais P1-P6 adquiridas por MEV. (continua na próxima página)



P4

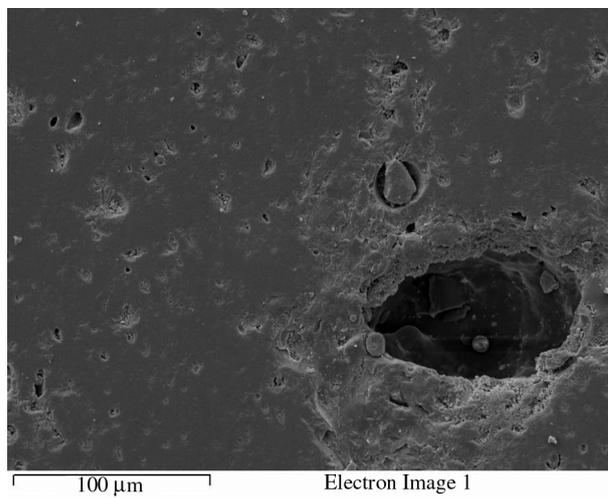
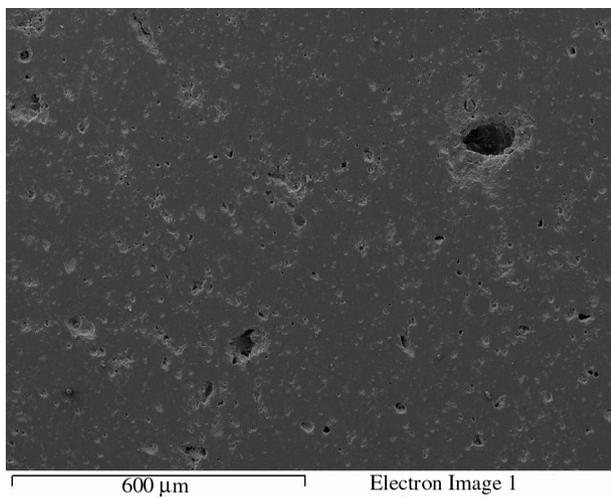


P5

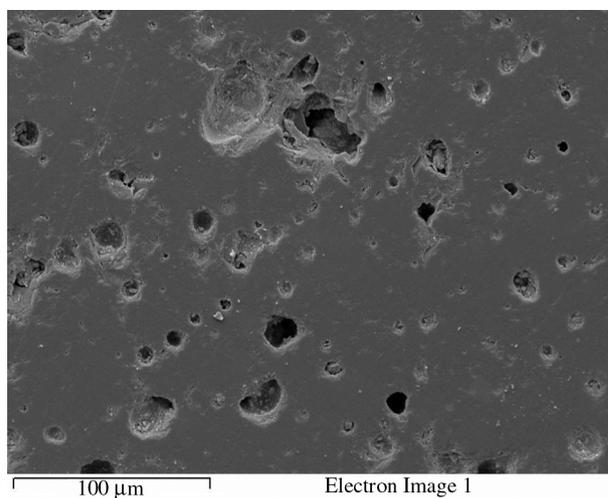
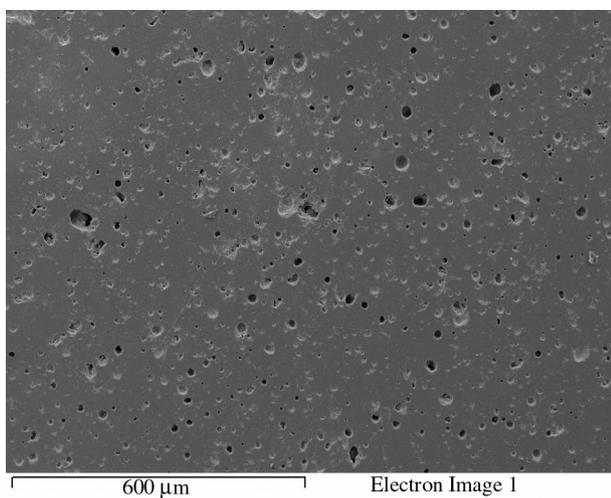


P6

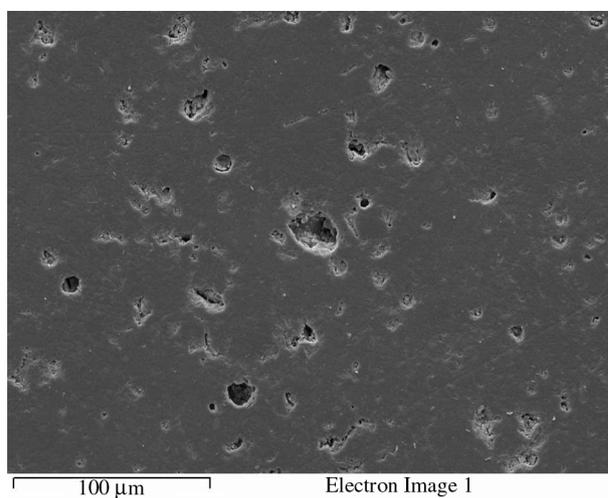
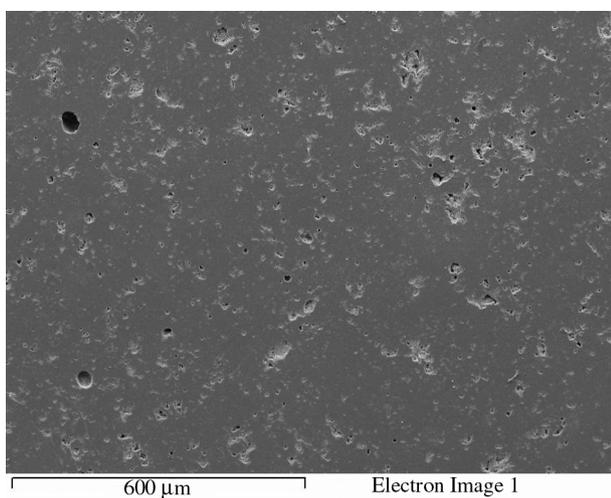
Figura 3. Imagens das superfícies polidas dos pisos industriais P1-P6 adquiridas por MEV.



P7

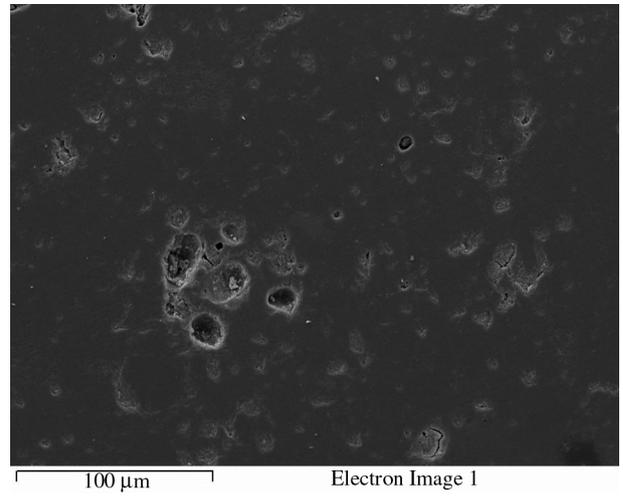
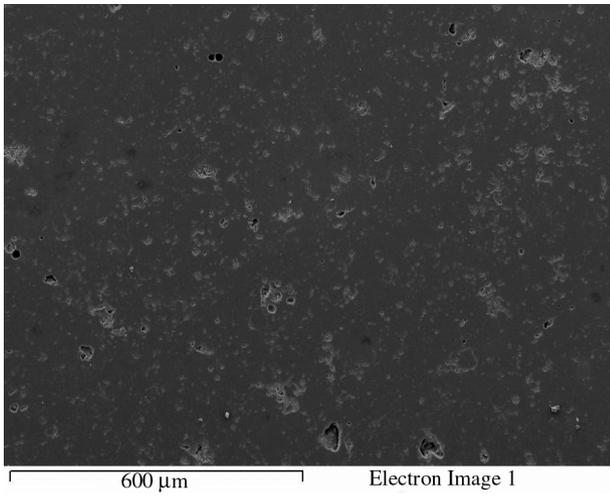


P8

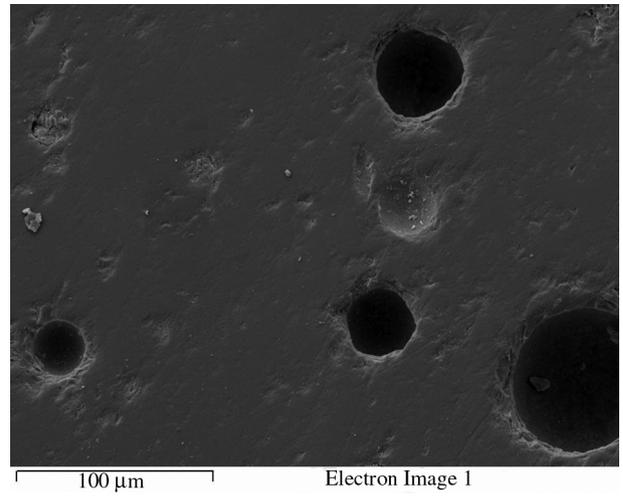
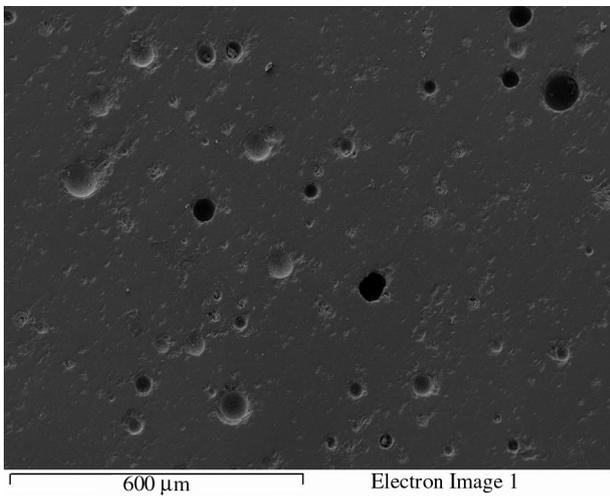


P9

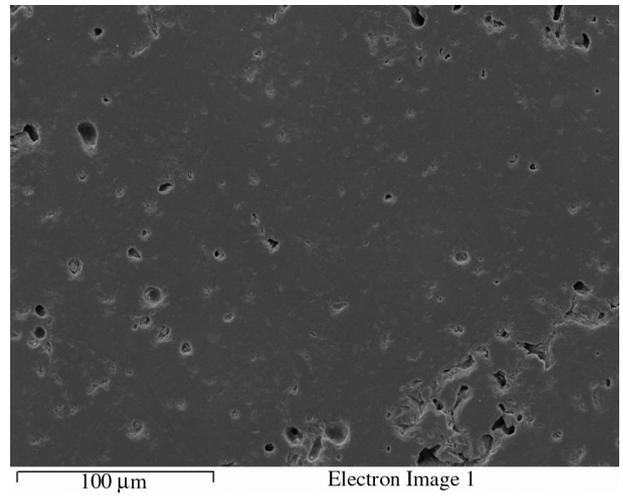
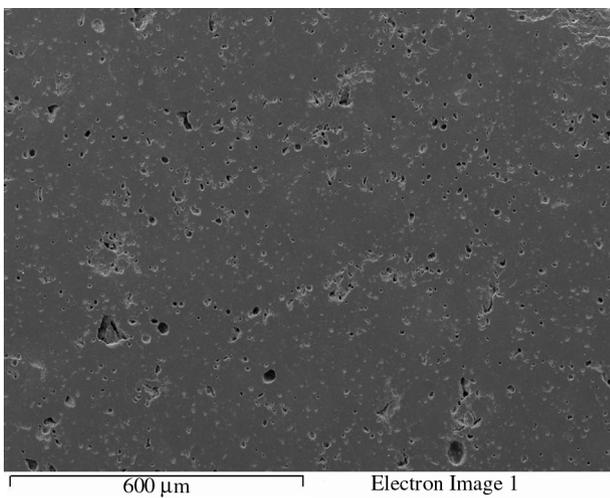
Figura 4. Imagens das superfícies polidas dos pisos industriais P7-P12 adquiridas por MEV. (continua na próxima página)



P10

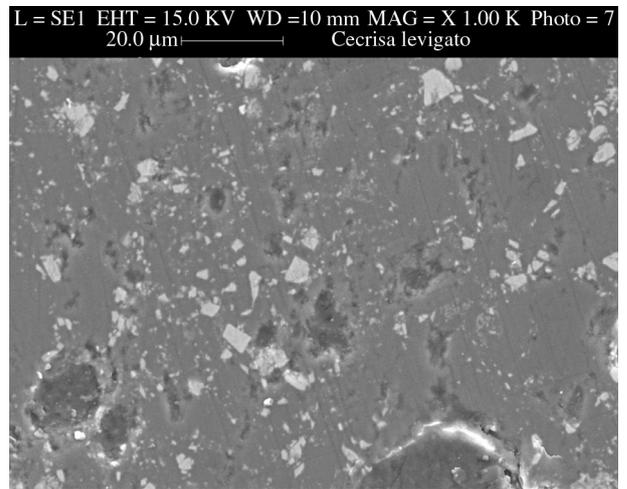
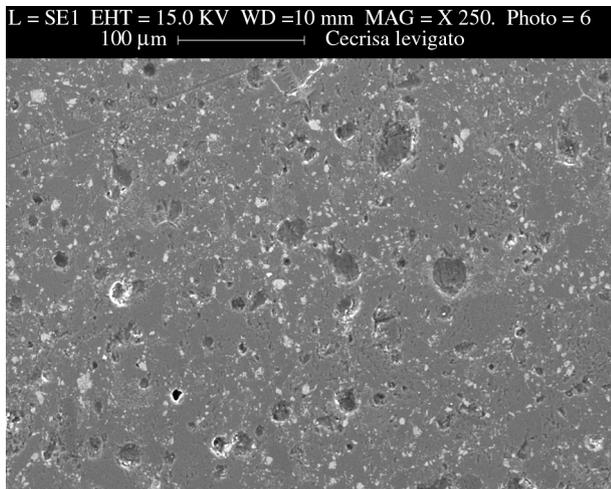


P11

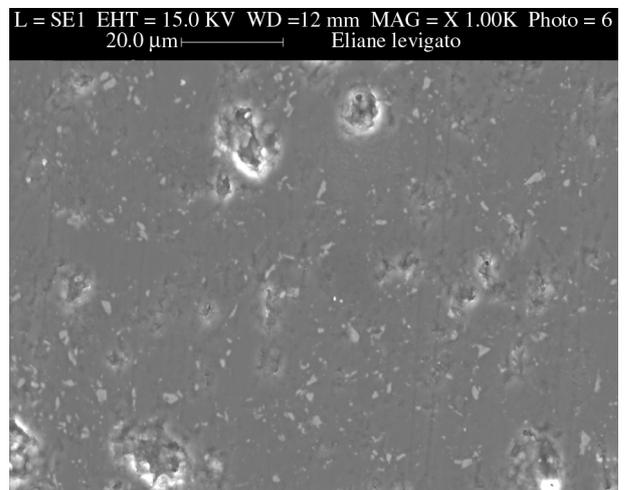
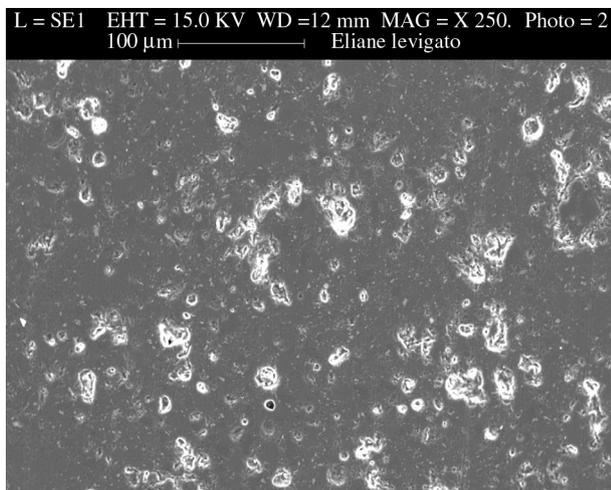


P12

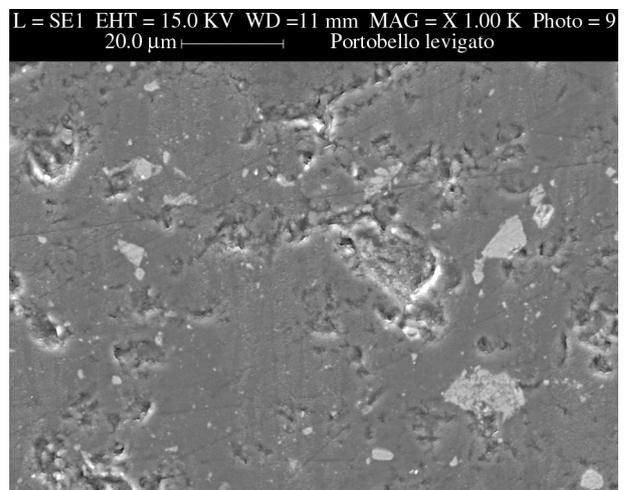
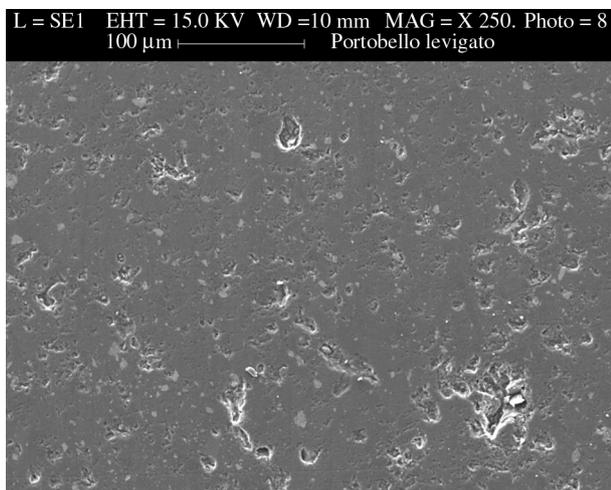
Figura 4. Imagens das superfícies polidas dos pisos industriais P7-P12 adquiridas por MEV.



C



E



P

Figura 5. Imagens das superfícies polidas dos pisos industriais C, E, P adquiridas por MEV.

porosidade total, densidade aparente, diâmetro médio e razão de aspecto dos poros, micro e macroporosidade) como independentes e requerendo ao programa o modo de regressão múltipla em avanço, para que o mesmo selecione em ordem de importância as variáveis envolvidas, encontramos uma variância de 61%, considerada aceitável, dada a complexidade do sistema (Tabela 6).

Observando o fator de confiabilidade (p-level) de cada componente durante a análise, supusemos que alguns parâmetros não sejam correlacionados linearmente com o manchamento, como é o caso da razão de aspecto e da microporosidade. Tentamos então, um modelo com estimativa não linear, baseado em um polinômio de segundo grau; a variância encontrada foi de 80%, confirmando assim a não linearidade de alguns parâmetros. O modelo proposto baseia-se em um polinômio de segunda ordem onde somente as variáveis com o p-level em torno de 0,2 ou maior apresentam os termos não lineares. A Tabela 7 apresenta os valores dos termos da função proposta, que tem $R^2 = 79,60$:

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

Tabela 5. Valores das correlações binárias entre a intensidade da mancha (ΔE^*AQ) e as principais variáveis físicas e microestruturais.

	Intensidade da mancha (ΔE^*AQ)
Mulita (MU)	-0,53
Quartzo (QZ)	0,34
Zircônia (ZR)	-0,37
Rugosidade média (R_a)	0,27
Porosidade total (PT)	0,23
Densidade aparente (DA)	-0,47
Diâmetro dos macroporos (DM)	0,25
Razão de aspecto (AR)	-0,44
Microporos (MIP)	-0,26
Macroporos (MAP)	0,54

Tabela 6. Coeficientes da regressão linear.

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

Tabela 7. Valores dos termos da função proposta.

	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	B_8	B_9
Estimado	20,16	-1,94	-0,54	-4,05	0,02	0,02	0,06	0,52	0,01

4. Conclusões

O estudo fenomenológico da resistência ao manchamento de grés porcelanato polido permitiu notar comportamentos diferentes tanto na formação das manchas como na operação de limpeza. Em linhas gerais, 3 casos distintos, puderam ser identificados:

- amostras que são limpas após a lavagem com água quente;
- amostras que são limpas após a lavagem com sabão alcalino; e
- amostras que ainda continuam manchadas após limpeza com sabão alcalino.

Foi estabelecido um novo método para quantificar, de modo preciso e não subjetivo, a resistência a manchas, partindo do procedimento descrito pela norma (ISO 10545-14) mas, ao contrário do método visual preconizado por essa norma, foi medida a intensidade da mancha por meio de espectrofotometria do visível. Este método revelou-se essencial para desenvolver uma abordagem quantitativa do problema do manchamento da superfície polida do grés porcelanato.

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

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

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

A dimensão dos poros, ou seja, a quantidade de macroporos (MAP), é a variável que melhor está correlacionada com o manchamento; isso foi evidenciado tanto na correlação binária da estatística mais apurada, quanto pela análise fatorial dos componentes principais e

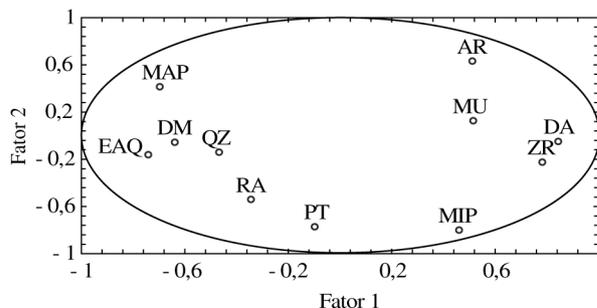


Figura 6. Gráfico dos fatores dos componentes principais.

pela regressão múltipla. Os poros bem pequenos ($< 1\mu\text{m}$) contribuem de forma menos significativa para o manchamento, enquanto aqueles maiores são responsáveis pela maior intensidade de mancha. Poros de grande tamanho, porém, são mais fáceis de limpar.

Mulita e quartzo são as fases aparentemente mais significativas ao manchamento:

- quanto maior a quantidade de mulita presente maior é a resistência a manchas; a hipótese para explicar esse efeito é que, sendo muito dura, a mulita presente resultaria em superfícies polidas com menor quantidade de defeitos capazes de reter manchas;
- quanto maior a quantidade de quartzo menor é a resistência a manchas; isso poderia se dar devido ao fato de que o quartzo favorece a formação de elementos microestruturais adversos tais como descontinuidades nos contornos de grãos e trincas.

Não se revela uma contribuição clara da fase vítrea, embora seja o componente mais abundante e que provavelmente interfere em muitos parâmetros microestruturais (ex: forma de poros).

Uma tentativa de modelagem do problema, com regressão linear múltipla passo a passo, apresentou como parâmetros mais relevantes, expressos pelos valores da matriz de correlação binária, mulita (coeficiente de correlação = -0,533), densidade aparente (-0,469), razão de aspecto (-0,439) e macroporosidade (0,542). O sinal indica que mulita, densidade aparente e razão de aspecto tendem a melhorar a resistência à mancha, enquanto que a macroporosidade tende a piorar esta propriedade.

Estes resultados consentem indicar aos fabricantes de grés porcelanato que devem intervir tanto na composição da massa como nas condições do processo: na formulação da massa de grés porcelanato, não exceder na quantidade de quartzo e favorecer a formação de mulita, aumenta a resistência a manchas. No processamento cerâmico, deve-se manter sob controle as etapas que influenciam a porosidade total e a macroporosidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Capes, CNR (Itália) pelo apoio financeiro recebido e as Cerâmicas Eliane, Portobello, Cecrisa e Penta pelo material doado para a pesquisa.

Referências

1. Orts, M. J.; Sanchez, E.; Garcia-Ten, J.; Ibañez, M. J.; Sanchez, J.; Soler, C.; Portoles, J. Comportamiento del grés porcelanico durante la operacion de pulido. **Bol.**

- Soc. Esp. Ceram. Vidrio**, v. 40, n. 6, p. 445-453, 2001.
2. Esposito, L.; Tucci, A. Pulimentacion de baldosas de gres porcelanico: aspectos superficiales. **Técnica Ceramica**, n. 288, p. 1268-1275, 2000.
3. Esposito, L.; Tucci, A.; Malmusi, L.; Piccinini, A.; Wear resistance and stain resistance of porcelain stoneware tiles. **Key Engineering Materials**, n. 206-213, p. 1759-1762, 2002.
4. Dondi, M.; Guarini, G.; Raimondo, M.; Almendra, E. R.; Cavalcante Tenorio, P. M. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. **J. Eur. Ceram. Soc.** (2005) in print.
5. Paschoal, J. O. A.; Menegazzo, A. P. M.; Lemos, F. L. N.; Gouvêa, D.; Nóbrega, R. S. N. Study of porcelain tile stain resistance. In: **Proceedings of QUALICER 2000**, Camara de Castellon, p. 213-215, 2000.
6. Menegazzo, A. P. M.; Paschoal, J. O. A.; Andrade, A. M.; Gouvêa, D.; C. Carvalho, J. Evaluation of the technical properties of porcelain tile and granite. In: **Proceedings of QUALICER 2002**, Camara de Castellon, p. 211-230, 2002.
7. Esposito, L.; Tucci, A. Porcelain stoneware tile surfaces. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 79, n. 5, p. 59-63, 2000.
8. Esposito, L.; Tucci, A.; Rastelli, E.; Palmonari, C.; Selli, S. Stain resistance of porcelain stoneware tiles. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 81, n. 10, p. 38-42, 2002.
9. Arantes, F. J. S.; Galesi, D. F.; Quinteiro, E. Manchamento de grés porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 18-25, 2001.
10. Campagnaro, A. El Tratamiento del Gres Porcelanico y Algunos Ejemplos de Manchas de Pavimentos Ceramicos. **Ceramica información**, n. 217, p. 63-67, 1996.
11. Cavalcante, P. M. T., **Estudo da Resistência a Manchas no Grés Porcelanato Polido**. 2004. 170f. Tese de doutorado. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2004.
12. Beltran, V.; Ferrer, C.; Bagan, V.; Sanchez, E.; Garcia, J.; Mestre, S. Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile. **Ceram. Acta**, v. 8, n. 4-5, p. 37-51, 1996.
13. Dondi, M.; Raimondo, M.; Zanelli, C.; Tenorio Cavalcante, P. M. Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. **Proceedings of SINTERING 2003**, International Conference on the Science, Technology & Applications of Sintering, Penn State University, USA, 2003, 7 p.