

Propriedades Superficiais de Peças de Grês Porcelanato: Influência de Diferentes Recobrimentos Protetores

M. Raimondo, C. Zanelli, M. Dondi*, G. Guarini, F. Matteucci, V. Biasini, D. Gardini

CNR – Institute of Science and Technology for Ceramics, Faenza, Itália

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

Resumo: Nos últimos anos a demanda de peças de grês porcelanato, inclusive com um aspecto estético melhorado, tem passado a ser muito importante, de modo que se tem desenvolvido diferentes tipologias do produto, em função de suas propriedades da massa e de superfície. Na verdade, o processo de polimento, que proporciona superfícies lisas e muito brilhantes comparadas com as superfícies obtidas por queima, atribui ao produto um valor estético muito elevado. Entretanto, o processo de polimento industrial gera defeitos e heterogeneidades superficiais, levando a uma piora do comportamento do produto em condições de uso. O presente trabalho analisa o papel desempenhado pelos diferentes recobrimentos químicos frente às características microestruturais superficiais das diferentes tipologias do produto, através da investigação de seu comportamento em função da resistência ao manchamento e de sua vida útil.

Palavras-chave: grês porcelanato, resistência ao manchamento, recobrimentos superficiais

1. Introdução

Dentre os produtos comerciais no mercado, o grês porcelanato se destaca como um material no qual as propriedades físico-mecânicas determinam um comportamento e uma vida útil excelentes¹; além disso, a superfície obtida por queima se caracteriza por apresentar elevada dureza, alta tenacidade à fratura e resistência ao manchamento². Nos últimos anos, o grande êxito comercial das peças de grês porcelanato tem permitido concentrar consideráveis recursos no desenvolvimento de distintos tipos de produto, que podem classificar-se em função de suas diferentes superfícies (rugosa, com textura, polida, esmaltada, etc.) ou de suas propriedades mássicas (ou seja, translucidez, brancura, etc.)^{3,4}.

Entre estas diferentes tipologias, nos últimos anos se tem registrado um avanço significativo na produção dos revestimentos polidos, com superfícies lisas e muito brilhantes, comparadas com as obtidas diretamente por queima. Entretanto, o processo de polimento, realizado de forma industrial para melhorar o aspecto estético do produto, pode promover danos irreversíveis, principalmente devido à abertura da porosidade fechada e à formação de defeitos superficiais⁵. Estas desvantagens levam a uma degradação da resistência da superfície processada, acompanhada pela piora conseqüente das propriedades funcionais nas condições de uso, especialmente em função da resistência ao manchamento^{6,7} e do comportamento perante o desgaste^{8,9}. Para reduzir estas desvantagens, se tem investigado recentemente a possibilidade do uso de um recobrimento superficial com películas orgânicas, com uma das soluções mais interessantes. Estas servem para preencher e, ao mesmo tempo, impermeabilizar a superfície contra os agentes manchantes. Entre os compostos orgânicos, estão sendo utilizados diferentes tipos de resinas para melhorar os comportamentos no uso dos produtos comerciais, inclusive quando falta uma clara compreensão da interação entre a superfície e a camada de recobrimento. A compreensão da interação com a camada de recobrimento é fundamental para poder avaliar o comportamento do material e otimizar a seleção dos compostos apropriados e, portanto, desenvolver materiais que apresentem propriedades inovadoras. O objetivo deste trabalho é avaliar as características de duas tipologias principais de grês porcelanato, o esmaltado e o não esmaltado, que são polidos de forma industrial, e recobertos posteriormente com resinas de fluorocarbono, resinas a base de silício e resinas termoendurecidas

por UV. Foram investigados exaustivamente o papel desempenhado por cada uma delas na resistência ao manchamento e a vida útil dos revestimentos.

2. Materiais e Métodos

Para este propósito, foram consideradas duas diferentes tipologias de peças comerciais de grês porcelanato, o esmaltado (G) e o de dupla-carga não esmaltado (UG). Ambas tipologias foram polidas de forma industrial e recobertas posteriormente com os diferentes tipos de resina, para obter as seguintes diferentes superfícies de trabalho:

- Polida (GP e UGP);
- Polida e tratada com a resina do fluorocarbono (GP1 e UGP1);
- Polida e tratada com resinas de silício em meio não aquoso (GP2 e UGP2);
- Polida e tratada com resinas de silício em meio aquoso (GP3 e UGP3); e
- Polida e tratada com resina termoendurecida por UV (GP4 e UGP4).

Todos os produtos foram caracterizados extensivamente por meio da determinação das principais propriedades físicas, obtendo-se os dados relacionados à sua massa e as superfícies de trabalho. A porosidade aberta e a densidade aparente foram quantificadas determinando-se o peso a seco, o peso saturado com água, e o peso submerso em água, segundo a norma ISO 10545-3. A porosidade total foi calculada pelo coeficiente entre a densidade aparente e o peso específico, este último medido por picnometria de hélio (Micromeritics, Multivolume Pycnometer 1305); a porosidade fechada foi estimada pela diferença.

Por outro lado, as propriedades umectantes das superfícies foram investigadas medindo a energia superficial e o ângulo de contato com um líquido polar (H₂O) e outro não polar (CH₂I₂) (Data Physics Instrument OCA15).

Foram avaliadas as propriedades funcionais de todas as amostras em função da resistência ao manchamento, segundo a norma ISO 10545-14, com 5 diferentes agentes manchantes: 1) suspensão verde de Cr₂O₃ e 2) suspensão vermelha de Fe₂O₃ em um azeite de baixo

peso molecular; 3) solução alcoólica de iodo; 4) solução de azul de metileno (0,01 N) e 5) tinta resistente à água. A limpabilidade da superfície foi determinada mediante a realização de três diferentes etapas de limpeza: com água quente (WW), com água quente em combinação com um detergente de pH neutro (ND), e com água quente em combinação com um detergente de pH alcalino e uma forte escovação (AD), segundo a norma ISO 10545-14. O manchamento foi avaliado depois de cada etapa de limpeza mediante uma medida colorimétrica (ISO 10545-16, Hunterlab Miniscan XE Plus): a diferença entre a cor superficial antes e depois do teste das manchas e as operações de limpeza se expressam como: $\Delta E = (\Delta L^* + \Delta a^* + \Delta b^*)^{1/2}$, onde ΔL^* , Δa^* e Δb^* são as diferenças dos parâmetros Cie-Lab L^* , a^* e b^* , tomando a superfície obtida por queima e polida como referência.

O comportamento no uso das diferentes superfícies foi simulado mediante: a) ataque químico, utilizando as soluções diluídas de HCl, KOH e NH_4Cl (ISO 10545-13); b) abrasão PEI depois de 50 e 150 ciclos (ISO 10545-7); c) efeito da temperatura (60 °C, 7 dias); e d) escovação durante 5 min (B5) ou 15 min (B15). A resistência ao manchamento e a limpabilidade das superfícies depois de cada um destes tratamentos foram avaliadas utilizando somente a suspensão vermelha de Fe_2O_3 como agente manchante. A microestrutura superficial e a eficiência dos diferentes recobrimentos na redução das heterogeneidades superficiais foram investigadas através das micrografias em MEV obtidas pelo uso de um microscópio Leica Cambridge, modelo Stereoscan 360.

3. Resultados e Discussão

3.1. Características físicas das superfícies obtidas por queima

A absorção de água, porosidade aberta, fechada e total, peso específico e a densidade aparente das peças de grês porcelanato, não esmaltadas e esmaltadas, obtidas após a queima, são apresentadas na

Tabela 1. Todos os dados se referem tanto à superfície de trabalho e à massa. Ambas tipologias do produto mostram valores muito baixos de absorção de água (0,06%) das massa, apresentando esta última uma porosidade fechada no intervalo de 5-6%. Observa-se um grau mais elevado de poros abertos (absorção de água próxima de 0,3%) na superfície de trabalho dos produtos UG e G, cuja composição difere da massa; de fato, sua porosidade total chega a 6% (G) e a 7,5% (UG), respectivamente.

3.2. Características físicas das superfícies processadas

Na Tabela 2 são detalhados os valores das principais variáveis que influenciam a umectabilidade superficial; na verdade, são apresentados os ângulos de contato com um líquido polar (água) e outro não polar (diiodometano, CH_2I_2), assim como a energia superficial, em função do valor total e do componente disperso ou polar. Estes parâmetros se relacionam diretamente com a afinidade das diferentes superfícies aos agentes manchantes. O efeito dos diferentes tratamentos sobre a energia superficial também é evidente na Figura 1. Da análise dos dados, se destacam as seguintes conclusões:

- O processo de polimento (amostras UGP e GP) reduz ligeiramente a energia superficial, com o aumento do componente polar da superfície não esmaltada comparada com a esmaltada;
- O recobrimento com todas as diferentes tipologias de resinas promove uma razoável redução da energia superficial, sendo a resina de silício nos meios não aquosos a mais eficaz; em seu conjunto, todos os outros tratamentos protetores promovem um aumento do cociente do componente polar/não polar;
- No que diz respeito a umectabilidade superficial expressada pelos valores do ângulo de contato, o silício no tratamento dos meios não aquosos torna as superfícies menos hidrofílicas, enquanto a superfície termoendurecida por UV aumenta o caráter hidrofílico, especialmente no caso da superfície não esmaltada.

Tabela 1. Características físicas das superfícies obtidas por queima.

Propriedade Física	Unidade	Porcelanato não esmaltado (UG)		Porcelanato esmaltado (G)	
		Superfície	Massa	Superfície	Massa
Absorção de água	% em peso	0,28	0,06	0,32	0,06
Porosidade aberta	% em vol.	0,7	0,2	0,8	0,1
Porosidade fechada	% em vol.	6,8	6,0	5,0	5,1
Porosidade total	% em vol.	7,5	6,2	5,8	5,2
Peso específico	g cm ⁻³	2,467	2,414	2,463	2,451
Densidade aparente	g cm ⁻³	2,450	2,410	2,443	2,448

Tabela 2. Características físico-químicas das superfícies processadas.

Amostras	Energia superficial			Ângulo de contato (°)	
	Total (mJ m ⁻²)	Componente disperso (%)	Componente polar (%)	H ₂ O	CH ₂ I ₂
UG	55,8	52,6	47,4	45,3	58,6
UGP	52,0	34,1	65,9	46,3	57,4
UGP1	31,4	20,1	79,9	73,0	89,2
UGP2	19,9	71,9	28,1	91,4	78,7
UGP3	30,4	38,6	61,4	73,4	92,3
UGP4	54,3	38,6	61,4	43,4	50,8
G	58,0	29,9	70,1	38,5	56,0
GP	53,0	40,0	60,0	45,2	50,8
GP1	24,0	14,3	85,7	83,5	101,4
GP2	17,6	86,5	13,5	99,4	79,9
GP3	24,6	29,5	70,5	80,8	89,4
GP4	45,2	41,4	58,6	55,0	58,5

3.3. Microestrutura da superfície processada

As micrografias obtidas por MEV das superfícies processadas de UG e G se apresentam nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

A superfície obtida por queima de ambas tipologias do produto se caracteriza pela rugosidade típica das superfícies sem tratar, inclusive se a superfície não esmaltada apresenta uma porosidade com um grau mais elevado de esfericidade. Todavia, em ambos os casos o processo de polimento não parece promover danos significativos na superfície com exceção das zonas que possuem uma densidade diferente. O tratamento com o recobrimento #1 (amostras de UGP1 e GP1) pode cobrir justamente os defeitos pequenos e não influi sobre o tamanho e a forma dos poros; o desaparecimento dos defeitos menores é mais evidente quando se aplica o recobrimento #2, uma vez que é capaz

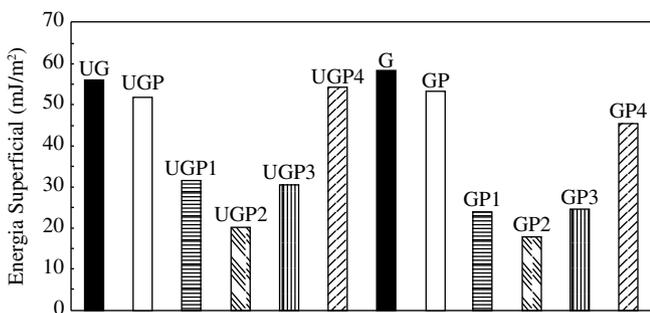


Figura 1. Energia superficial das peças obtidas por queima (UG e G), polidas (UGP e GP) e tratadas com uma resina de fluorocarbono (UGP1 e GP1), resina de silício em meio não aquoso (UGP2 e GP2), resina de silício em meio aquoso (UGP3 e GP3), e resina termoendurecida por UV (UGP4 e GP4).

de polir os poros maiores e aplaná-los parcialmente. As amostras de UGP3 e GP3 apresentam uma redução significativa de sua rugosidade e uma superfície mais lisa, com a oclusão dos defeitos menores. Foram obtidos efeitos mais efetivos mediante o recobrimento com as resinas termoendurecidas por UV, tanto na quantidade como no tamanho dos poros preenchidos; todavia, ambas as superfícies demonstraram um baixo grau de polimento devido à presença de muitas irregularidades (corcovas) minúsculas com dimensão inferior a 1 μm .

3.4. Resistência ao manchamento da nova superfície

A superfície manchada depois das três testes de limpeza (WW, ND, AD) foi avaliada por medidas colorimétricas; como exemplo, na Tabela 3 estão presentes as diferenças colorimétricas referentes aos diferentes agentes manchantes, depois dos testes de limpeza com água quente. A resistência ao agente de azeite vermelho depende tanto da tipologia superficial (UG ou G) como dos diferentes recobrimentos; todavia, resulta sempre maior quando se aplicam as resinas termoendurecidas por UV. Neste sentido, cabe destacar que este comportamento é coerente com a eficácia do tratamento #4 ao preencher uma quantidade significativa da maior porosidade, unida às características mais hidrofílicas da superfície. Pode-se dizer que o melhor comportamento das superfícies quando estão recobertas com as resinas termoendurecidas por UV se fundamenta no bom acordo entre a melhor resistência ao manchamento, devido à microestrutura superficial favorável, e a melhor limpabilidade, também sem utilizar nenhum detergente, devido ao aumento da afinidade superficial pela água. Enquanto aos outros agentes manchantes, as superfícies UG são geralmente mais resistentes que as G em relação à solução alcoólica de iodo; todavia, esta solução apresenta a desvantagem de reagir quimicamente com a resina termoendurecida por UV e, em

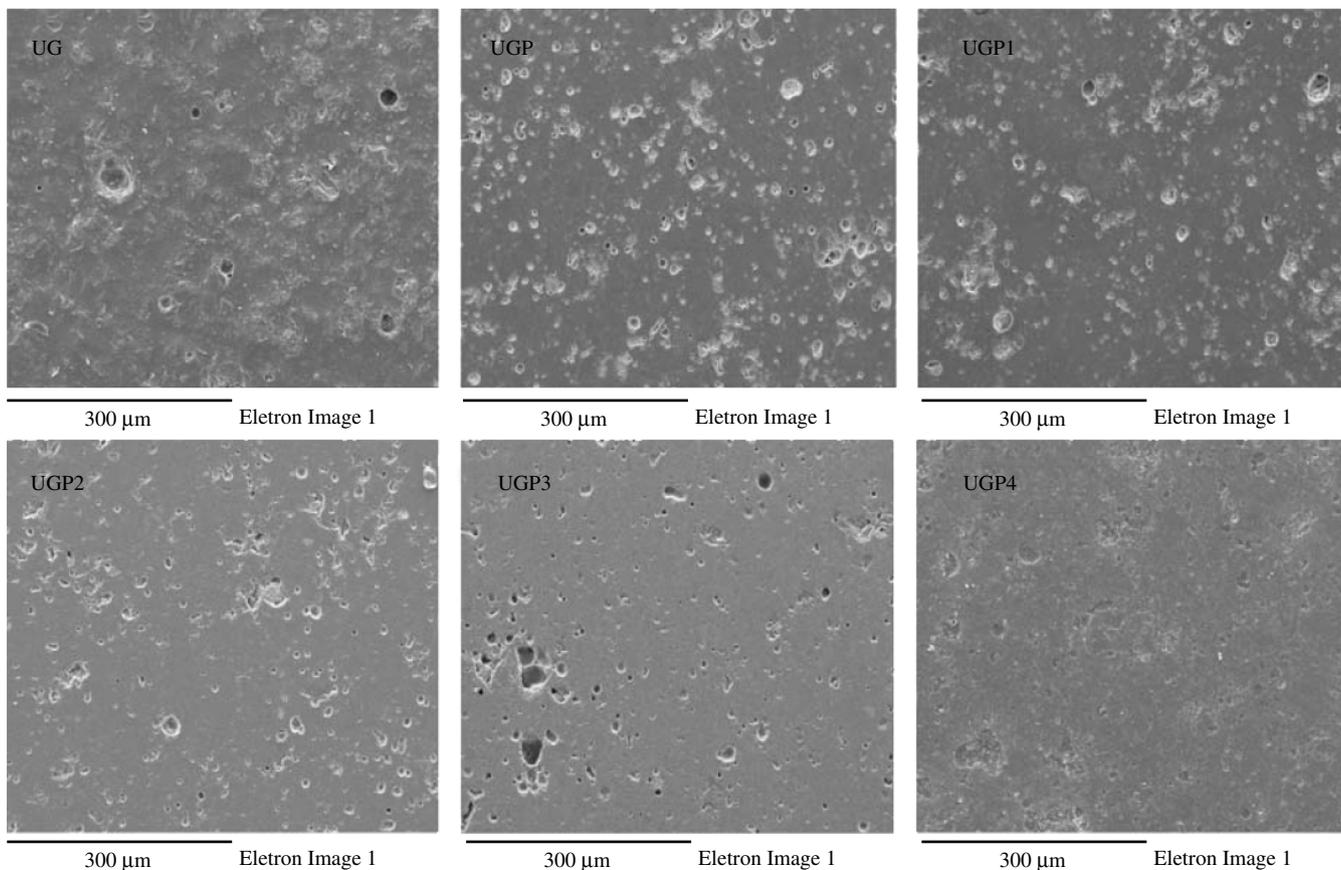


Figura 2. Micrografias de MEV das peças obtidas por queima UG, polidas (UGP), polidas e tratadas com as resinas de fluorocarbono (UGP1), resina de silício em meio não aquoso (UGP2), resina de silício em meio aquoso (UGP3), e resinas termoendurecidas por UV (UGP4).

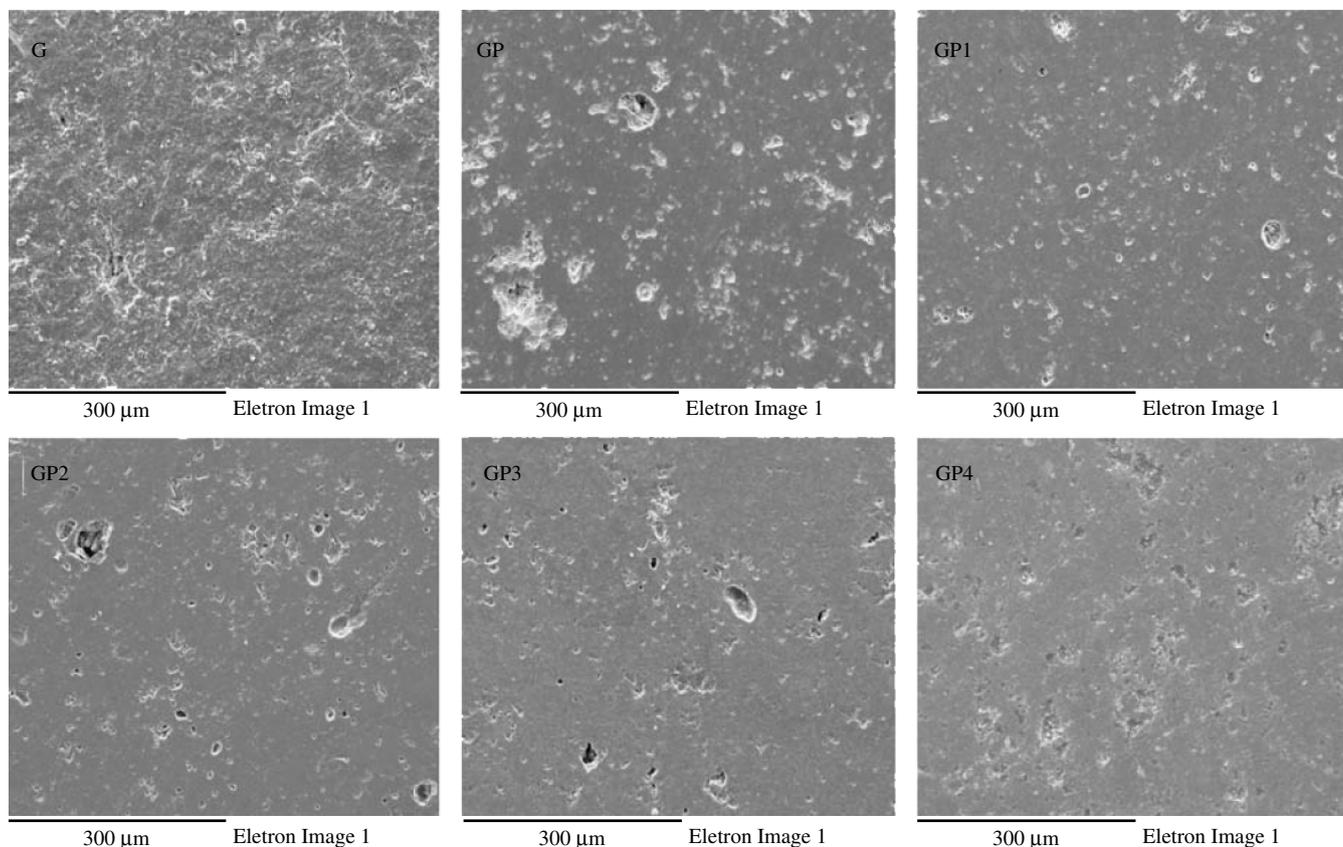


Figura 3. Micrografias de MEV das peças obtidas por queima (G), polidas (GP); polidas e tratadas com as resinas de fluorocarbono (GP1); resina de silício em meio não aquoso (GP2); resina de silício em meio aquoso (GP3); e resina termoendurecida por UV (GP4).

Tabela 3. Resistência ao manchamento das peças UG e G obtidas por queima, polidas (UGP e GP) e tratadas com as diferentes resinas (UGP1-4; GP1-4) depois dos testes de limpeza com água quente (WW).

Amostra	Vermelho (Δa^*)	Verde (Δa^*)	Azul de Metileno (Δb^*)	Iodo (Δe^*)	Tinta Resistente a Água (ΔI^*)
UG	0,19	- 0,23	- 2,35	0,53	- 37,68
UGP	2,36	- 0,59	- 8,08	0,21	- 12,36
UGP1	3,45	- 1,12	- 8,62	0,87	- 9,88
UGP2	1,87	- 0,46	- 2,56	1,38	- 33,09
UGP3	1,53	- 0,72	- 4,66	4,38	- 12,19
UGP4	0,07	- 0,10	- 6,00	11,62	- 18,84
G	0,80	- 0,18	- 3,09	0,56	- 40,26
GP	1,89	0,05	- 9,17	1,16	- 14,58
GP1	1,99	- 0,52	- 9,06	1,31	- 3,72
GP2	1,20	- 0,81	- 2,39	1,96	- 35,06
GP3	2,67	- 0,04	- 5,96	6,60	- 8,93
GP4	- 0,21	- 0,61	- 7,33	10,63	- 38,72

menor intensidade, com as resinas de silício nos meios aquosos que levam a uma piora do comportamento das superfícies correspondentes. Por outro lado, a solução de azul de metileno, com sua alta capacidade de penetração, permite avaliar melhor o efeito negativo do processo de polimento sobre a resistência ao manchamento; as superfícies de G e UG se comportam praticamente da mesma maneira, onde a maior limpabilidade é obtida pelo recobrimento com as resinas de silício em meio não aquoso. De outra forma, para ambas tipologias do produto, as superfícies polidas são mais resistentes à tinta resistente à água que às obtidas por queima. Em geral, observando os resultados, o tratamento com o recobrimento #2 se destaca como o único capaz de proporcionar uma proteção média contra todos os agentes manchantes.

3.5. A resistência ao manchamento após os tratamentos de envelhecimento

A resistência ao manchamento da suspensão de azeite vermelho (valores de Δa^*) das superfícies polidas e recobertas é muito diferente depois da simulação dos tratamentos de envelhecimento (ataques químicos, desgaste mecânico, abrasão PEI e o efeito da temperatura) e a eficácia de alguns dos tratamentos químicos, descritos previamente, necessita ser revisada (Tabela 4). Em todos os casos, o recobrimento com as resinas termoendurecidas por UV parece proporcionar, de novo, a melhor proteção especialmente depois do envelhecimento térmico, e com os ataques ácidos e alcalinos. O fluorocarbono e o silício nas resinas em meios aquosos não podem proteger a superfície

Tabela 4. Resistência ao agente manchante vermelho (Δa^*) dos revestimentos processados UG e G, depois dos tratamentos de envelhecimento (B5 = desgaste de 5 min; B15 = desgaste de 15 min; P50 e P150 = resistência PEI depois de 50 e 150 ciclos, respectivamente).

Amostra	Δa^*							
	B5	B15	P50	P150	HCl	KOH	NH ₄ Cl	T (60 °C)
UGP	1,15	2,77	3,12	2,21	0,91	2,09	1,12	1,80
UGP1	1,87	2,75	3,64	3,31	1,54	3,29	3,58	1,70
UGP2	0,84	0,94	3,85	3,53	1,83	1,54	1,47	1,90
UGP3	1,48	2,61	3,53	2,35	1,73	2,84	2,07	2,39
UGP4	0,26	0,21	0,46	0,95	0,36	1,62	0,85	0,39
GP	2,57	2,22	2,15	2,18	0,98	1,48	1,94	2,05
GP1	1,27	0,69	2,17	2,10	4,69	2,71	3,56	1,91
GP2	1,36	0,83	2,56	2,81	1,19	1,33	1,43	1,87
GP3	1,88	0,36	4,04	4,07	2,06	3,18	2,44	2,44
GP4	0,29	- 0,17	0,58	0,55	0,58	0,56	0,16	1,74

à parte do tratamento de envelhecimento considerado, resultando ambos inapropriados para proteger a superfície cerâmica em condições de uso. Quanto à eficácia do tratamento #2, este proporciona alguns comportamentos bons depois do envelhecimento simulado com o desgaste e os ataques alcalinos, enquanto que não se mostra resistente à ação dos ácidos e ao efeito da temperatura.

Geralmente, comparando a ação dos diferentes recobrimentos químicos, antes e depois do tratamento de envelhecimento, se observa claramente que para as duas amostras UG e G, o recobrimento não proporciona em nenhum caso um melhor comportamento que as superfícies polidas não tratadas; os dados referentes às amostras de UGP são representados na Figura 4.

4. Conclusão

As características dos dois tipos de tipologias de peças de grês porcelanato, esmaltadas e não esmaltadas, polidas de forma industrial, e recobertas posteriormente com resinas de fluorocarbono, resinas a base de silício e resinas termoendurecidas por UV, têm sido investigadas para compreender melhor o efeito de cada tratamento protetor em seu respectivo comportamento e vida útil.

No seu conjunto, o tratamento de recobrimento promove, em geral, uma redução da energia superficial e da rugosidade, com a razoável eliminação dos defeitos que se produzem durante o polimento industrial e o preenchimento da maior porosidade; entretanto, estes efeitos são gerados de uma maneira diferente pelos recobrimentos químicos considerados, e a eficácia de cada um destes depende estritamente da quantidade de modificação física e microestrutural provocada na superfície.

Os ensaios de resistência ao manchamento têm colocado em evidência que todas as superfícies dão origem a uma imagem bastante complexa de seu comportamento em função da diferente composição química das suspensões manchantes.

Todavia, a resina termoendurecida por UV, que muda significativamente a energia superficial total, melhorando seu caráter hidrofílico e reduzindo as desvantagens introduzidas pelo processo de polimento, pode ser selecionada como a mais apropriada para proteger a superfície cerâmica em condições de uso. Estes efeitos positivos se confirmam quando se analisa a resistência superficial ao manchamento, visto que a resina termoendurecida por UV proporciona uma boa resistência contra os agentes manchantes vermelhos e verdes, os quais podem ser considerados muito representativos das condições de uso. Todavia, enquanto o tratamento #4 não é estável perante a ação da solução de iodo e apresenta um comportamento negativo quando se utiliza o azul de metileno, o tratamento #2, em geral, parece proporcionar a melhor proteção média.

No que diz respeito à resistência ao manchamento das superfícies envelhecidas, é importante destacar que para todas as superfícies,

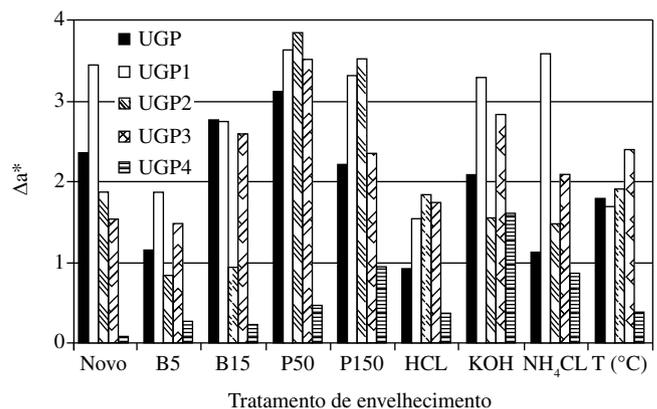


Figura 4. Comparação da resistência ao manchamento (Δa^*) das superfícies processadas UGP antes e depois dos tratamentos de envelhecimento.

esmaltadas e não esmaltadas, os recobrimentos não proporcionam nenhuma melhora do seu comportamento quando se comparam com as polidas não tratadas. Neste sentido, os resultados obtidos neste trabalho, que ressaltam o papel desempenhado por alguns tratamentos químicos na microestrutura superficial, também sugerem que as modificações induzidas devem torná-la plana para assegurar o comportamento duradouro em função da vida útil do produto nas condições de uso real. Em outras palavras, isto significa a necessidade de uma melhor compreensão dos mecanismos de interação entre a natureza superficial e química do recobrimento, para poder desenvolver compostos cerâmicos apropriados que tenham um comportamento duradouro e inovador em condições de uso.

Referências

1. Dondi, M.; Fabbri, B.; Manfredini, T.; Pellacani, G. C. Microstructure and mechanical properties of porcelanized stoneware tiles, em: **Anais do 4º Ecers**, p. 319-326, 1995.
2. Tucci, A.; Esposito, L.; Malmusi, L.; Piccinini, A. Wear resistance and stain resistance of porcelain stoneware tiles, **Key Engineering Materials** p. 206-213/1759-1762, 2002.
3. Menegazzo, A. P. M.; Paschoal, J. O. A.; Andrade, A. M.; Gouvêa, D. Carvalho C. Evaluation of the technical properties of porcelain tile and granite, em: **Anais do Qualicer**, p. 211-230, 2002.
4. Esposito, L.; Tucci, A.; Porcelain stoneware tile surfaces, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 79, n. 5, p. 59-63, 2000.
5. Orts, M. J.; Sanchez, E.; Garcia-Ten Ibañez, M.; Sanchez Soler, C. Portoles Comportamiento del gres porcelánico durante la operación de pulido. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio**, v. 40, n. 6, p. 445-453, 2001.

6. Esposito, L.; Tucci, A.; Rastelli, E.; Palmonari, C.; Sellis Stain resistance of porcelain stoneware tiles, **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 81, n. 10, p. 38-42, 2002.
7. Dondi, M.; Ercolani, G.; Guarini, G.; Melandri, C.; Raimondo, M.; Rocha, E.; Almendra, E.; Tenorio Cavalcante, P. M. The role of surface microstructure on the resistance to stain of porcelain stoneware tiles, j.

- Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, n. 4, p. 357-365, 2005.
8. Silva, G.; Munõz, A.; Feliu, C.; Ibañez, M. J.; Barbera, J.; Soler, C. Abrasion resistance of ceramic flooring in actual heavy traffic conditions, em: **Anais do Qualicer**, 2002, pp. 79-82.
9. Tucci, A.; Esposito, L.; Malmusi, L.; Piccinini, A.; Wear resistance and stain resistance of porcelain stoneware tiles, **Key Engineering Materials** 206 213, 1759-1762, 2002.

cd-rom Cerâmica Industrial



Todos os artigos completos já publicados pela revista Cerâmica Industrial de 1996 a 2005. O cd-rom da revista possibilita uma fácil busca pelos artigos através de palavras-chaves, títulos e autores e possui um prático índice de autores.

Preço de lançamento
R\$ **32,00**
+ frete

Adquira o seu através do site:

www.infocentral.com.br/loja/cerind