

Resistência ao Manchamento de Revestimentos Cerâmicos

M. Dondi*, M. Raimondo, C. Zanelli

*CNR-ISTEC, Instituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici
Via Granarolo 64, 48018, Faenza, Italia*

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

Resumo: A resistência ao manchamento de revestimentos cerâmicos é um dos requisitos mais difíceis de ser alcançado devido à complexidade das interações químicas e físicas que ocorrem entre os agentes manchantes e a superfície do revestimento, tanto durante o processo de manchamento propriamente dito, como durante a limpeza. Além disso, uma gama extremamente ampla de substâncias é capaz de manchar a superfície do revestimento por meio de diferentes mecanismos. Algumas características da superfície do revestimento também podem mudar durante o seu uso, devido ao desgaste por abrasão, ataque químico, etc.

Palavras-chave: *resistência ao manchamento, porcelanato, porosidade, resinas protetivas.*

1. Manchamento e Limpeza

O processo de manchamento de revestimentos cerâmicos depende dos aspectos químicos e físicos da superfície do revestimento e do agente manchante.

Os aspectos químicos essencialmente dizem respeito à capacidade da substância manchante em molhar a superfície do revestimento e à sua afinidade química com o esmalte ou o suporte.

Esta molhabilidade pode ser medida com base no ângulo de contato, o qual está relacionado à tensão superficial: quanto mais baixo este contato, maior é a capacidade de molhamento.

Soluções aquosas geralmente possuem valores entre 30-50°, já substâncias oleosas têm valores maiores, normalmente entre 50-60°. A afinidade química é expressa pela polaridade e pela componente de dispersão da tensão superficial.

Os aspectos físicos estão relacionados à estrutura da superfície do revestimento, em particular à presença de minúsculas irregularidades que permitem a adesão de sujeira.

Em geral estas irregularidades são constituídas por poros e pequenas ondulações, que derivam das etapas de prensagem e sinterização, assim como arranhões, trincas e incisões, introduzidas pelo polimento ou através do uso do produto (por exemplo, abrasão por tráfego ou operações de limpeza).

Estes elementos microestruturais podem ser medidos através da rugosidade apresentada: quanto mais rugosa a superfície, mais facilmente se torna suja, e conseqüentemente, mais difícil de limpar.

Os valores de rugosidade de revestimentos cerâmicos variam consideravelmente de 0,1 µm em superfícies lisas até mais que 2,0 µm em superfícies texturizadas (expressa como rugosidade média).

As operações de limpeza dos revestimentos dependem de aspectos físicos e químicos. Por exemplo, detergentes podem conter surfactantes, os quais alteram a molhabilidade da superfície e facilitam a remoção da sujeira – ou ácidos e bases que são capazes de dissolver a sujeira.

Os abrasivos são usados para remover partículas manchantes durante a ação física da limpeza da superfície cerâmica.

O propósito dos testes previstos pelas normas consiste em simular várias ações químicas e físicas de manchamento e limpeza, abrangendo os diversos tipos de manchas que o produto pode estar exposto.

Por exemplo, a norma ISO 10545-14 propõe os ensaios com três substâncias manchantes diferentes:

- pigmento verde Cr₂O₃ (ou Fe₂O₃ para revestimentos verdes) em óleo leve;
- óleo de oliva como agente formador de filme; e
- solução de iodo em álcool (tintura de iodo) como agente oxidante.

As manchas são limpas através de uma seqüência de quatro operações, envolvendo o aumento da potência das ações físicas e químicas para remover a sujeira dos poros e de outras irregularidades da superfície (Figura 1). Isso possibilita cinco classes de resistência ao manchamento, definidas na Figura 2.

Outras normas tratam de diferentes tipos de manchas. A norma ASTM C-1378, por exemplo, indica como agentes manchantes soluções aquosas de azul de metileno e permanganato de potássio, e vários tipos de tintas (lavável, insolúvel em água, etc) e *toner*.

Em muitos casos, essas substâncias não são comumente usadas no meio doméstico e têm um poder de manchamento muito forte (como o azul de metileno) ou muito fraco (como o verde-cromo), impossibilitando uma avaliação efetiva do comportamento do revestimento em casos reais de exposição às manchas.

Por essas razões, costuma-se realizar testes adicionais usando outros agentes manchantes, como café, vinho tinto, caneta marcadora de texto, cera de engraxar sapatos, mostarda, etc, que simulam as situações encontradas no dia-a-dia.

2. Fatores que Afetam a Resistência ao Manchamento

Os principais fatores que afetam a susceptibilidade ao manchamento e a facilidade de limpeza de revestimentos cerâmicos são:

- tipo de substância manchante;
- aparência da superfície do revestimento;
- tratamento da superfície; e
- microestrutura superficial.

Os agentes manchantes exibem diferentes mecanismos de interação com a superfície ou de penetração dentro das pequenas irregularidades superficiais, o que determina o grau de dificuldade de limpeza (Figura 3). A cor do produto pode aumentar a facilidade de visualização da mancha. Um líquido com alto molhamento, como uma solução aquosa de azul de metileno, penetrará facilmente em algumas depressões na superfície cerâmica, se tornando altamente visível e impossível de ser removido com agentes de limpeza convencionais. Já um líquido com menor molhamento, como o óleo de oliva, pode ser facilmente limpo com ajuda de surfactantes, embora possa formar filmes e manchas persistentes em alguns casos.

Produtos como o agente manchante verde-cromo da norma ISO 10545 ou cera de engraxar sapatos, penetram com maior dificuldade, porém ligam-se fortemente à superfície e podem ser muito difíceis de limpar. Isso se deve porque substâncias deste tipo não apenas

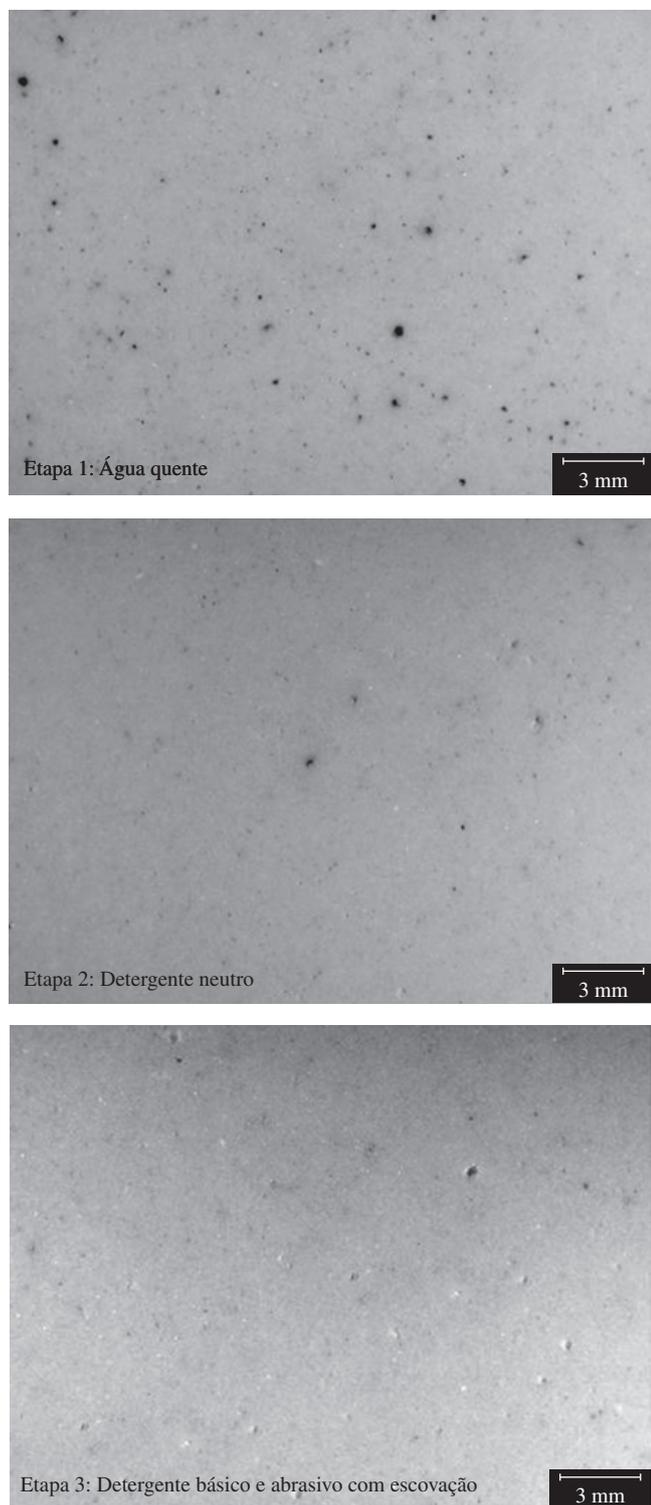


Figura 1. Efeito da operação de limpeza padronizada pela norma ISO 10545-11.

preenchem o fundo das microcavidades como os líquidos, mas tendem a se ligar nas paredes dos poros (por mecanismos eletrostáticos ou de outros tipos), algumas vezes em posições que são difíceis de alcançar durante a limpeza. Menos frequentemente, partículas sólidas podem ser incluídas na microporosidade superficial dos revestimentos.

Este tipo de sujeira é geralmente removida facilmente, exceto no caso de materiais que são quimicamente inertes a ácidos e bases usados na limpeza (por exemplo, sola de sapato, borracha de pneu, aço e alumínio) que podem ser introduzidos nos poros através de arrastamento ou

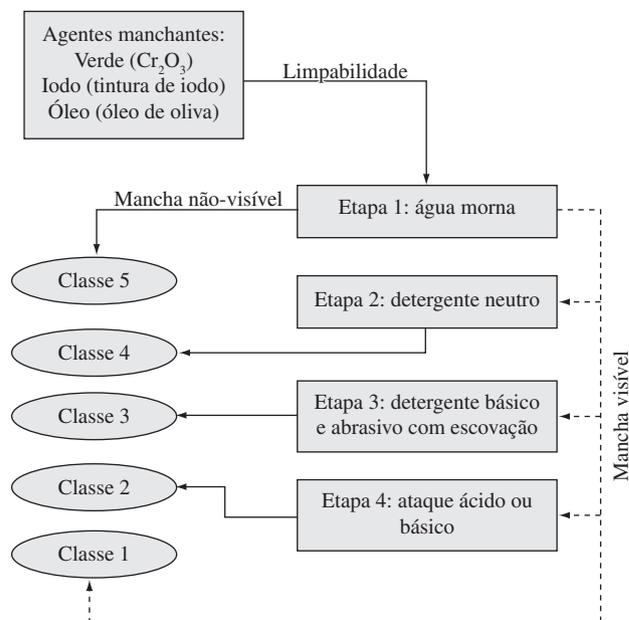


Figura 2. Procedimento padronizado pela norma ISO 10545-11.

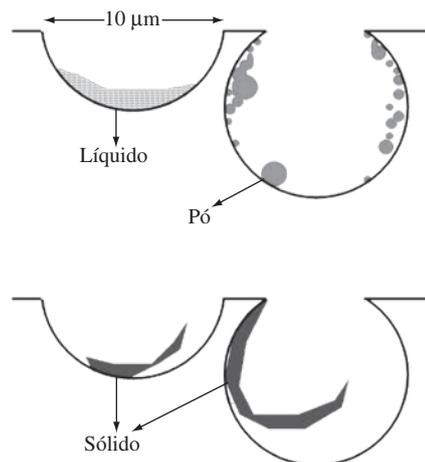


Figura 3. Mecanismo de interação entre a sujeira e o poro na superfície de revestimentos.

fricção de objetos no chão, tornando sua remoção impossível (Figura 3). Um caso especial são as substâncias capazes de atacar quimicamente a superfície do revestimento ou seu recobrimento protetivo. Um exemplo disto é a tintura de iodo que tem uma ação fortemente oxidante capaz de alterar certos pigmentos, resinas ou elementos decorativos.

A aparência do revestimento influencia sua resistência ao manchamento, principalmente porque torna a sujeira mais ou menos perceptível ao observador. Isto está relacionado ao tipo de cor (cores claras geralmente mancham mais que cores escuras), uniformidade da cor e desenho (quanto maior a não-uniformidade, mais difícil será perceber a mancha), e nível de brilho (manchas são frequentemente menos visíveis em superfícies mates). Tratamentos na superfície alteram a resistência ao manchamento, involuntariamente (como no caso do polimento) ou intencionalmente (como a aplicação de recobrimentos protetivos).

Durante o polimento, a camada superficial externa do porcelanato (a qual é mais densa e mais sinterizada) é removida por abrasão a uma profundidade de 0,5-1,5 mm, o que muda completamente as características microestruturais da superfície (Figura 4). A microporosidade

presente dentro do revestimento é revelada e torna-se acessível aos agentes manchantes.

Embora o polimento reduza drasticamente a rugosidade da superfície, muitas vezes introduz novos elementos capazes de modificar sua microestrutura, tais como riscos, sulcos e depressões (Figura 5), que juntamente com os poros tornam-se locais onde a sujeira pode penetrar, reduzindo assim a resistência ao manchamento.

Por menos vigorosos que sejam os tratamentos sabe-se que eles causam alterações na microestrutura da superfície do revestimento. No entanto, os elementos microestruturais afetam a susceptibilidade ao manchamento e a facilidade de limpeza dos revestimentos de diferentes formas. Os parâmetros mais significantes são a quantidade, forma e tamanho dos poros presentes na superfície. Tais parâmetros podem ser medidos com base na porosidade total e rugosidade média (quantidade), rugosidade máxima e diâmetro dos poros (tamanho), esfericidade e razão de aspecto (formato). Estudos com porcelanato polido demonstraram que a resistência ao manchamento é maior quando:

- a superfície é lisa;
- a porosidade total é menor;
- a quantidade de macroporos (diâmetro superior a 10 μm) é menor;
- o tamanho médio dos poros é maior; e
- A esfericidade dos poros é maior.

Para a obtenção de revestimentos polidos com maior resistência ao manchamento, o ideal é que se tenha um pequeno número de poros (e, conseqüentemente, um baixo grau de rugosidade), e que estes sejam esféricos e possuam dimensões relativamente grandes, tornando-os mais fáceis de limpar. Alguns exemplos de casos reais são mostrados na Figura 6. O porcelanato Granulato é menos resistente ao manchamento do que seria esperado no caso de uma superfície lisa com baixa porosidade (Figura 6a). Isto se deve provavelmente à presença de agregados de pequenos poros, que se comportam como se formassem um único poro grande, sendo, porém mais difíceis de limpar (Figura 6b).

Em contrapartida, superfícies polidas são fáceis de limpar, apesar de serem mais porosas do que o porcelanato Granulato, porque seus poros são relativamente grandes e acessíveis nas operações de limpeza, como é o caso do porcelanato Tinta Unita (monocolor) (Figura 6c) – onde pequenos entalhes criados pelo polimento são insignificantes (Figura 6d) – ou do porcelanato Smaltato (Figuras 6e e 6f).

Mais problemáticos são casos em que a superfície interna dos poros é irregular (Figura 6g) devido à presença de agregados ou cristalizações, o que permite que a sujeira seja retida com maior facilidade, dificultando o processo de limpeza (Figura 6h).

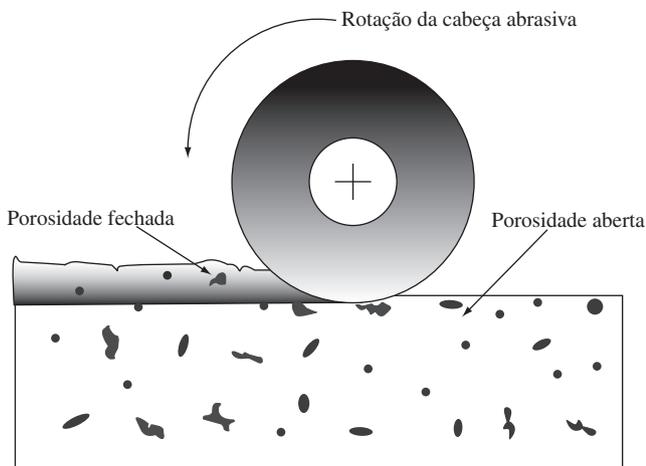
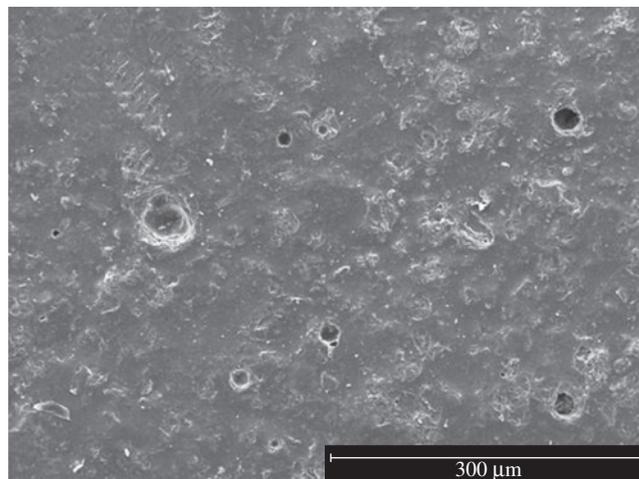
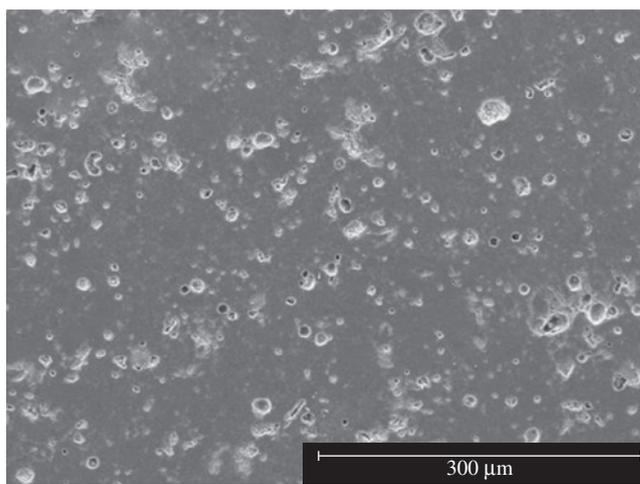


Figura 4. Princípio do polimento de porcelanato (MALMUSI et al., 2001).

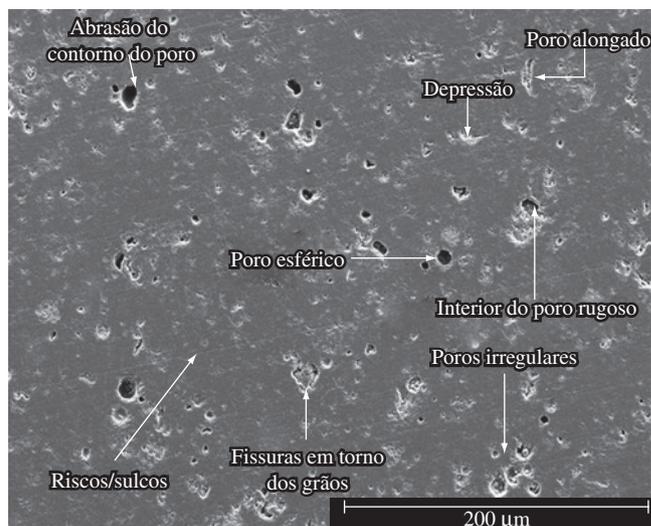
Outro fator que deve ser levado em consideração é a durabilidade dos revestimentos cerâmicos, ou seja, a forma pela qual as propriedades da superfície variam ao longo do tempo. As características da superfície podem ser modificadas durante a utilização do produto, por abrasão mecânica (desgaste por tráfego, limpeza com abrasivos)



(a)

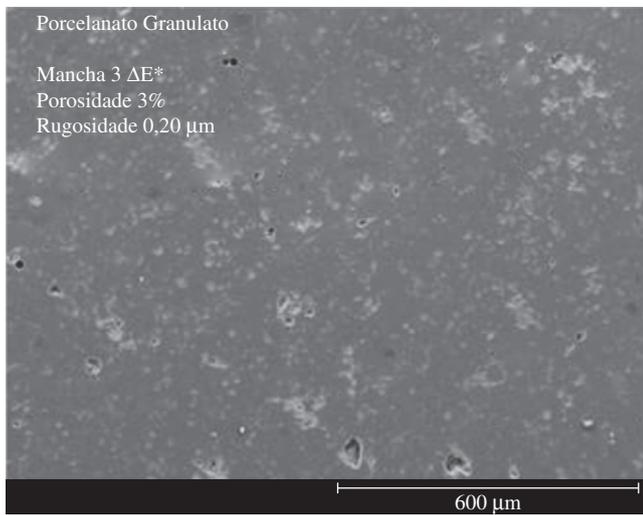


(b)

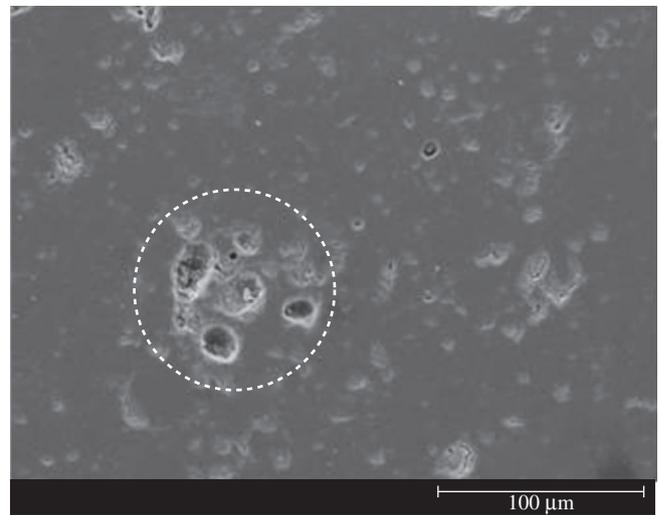


(c)

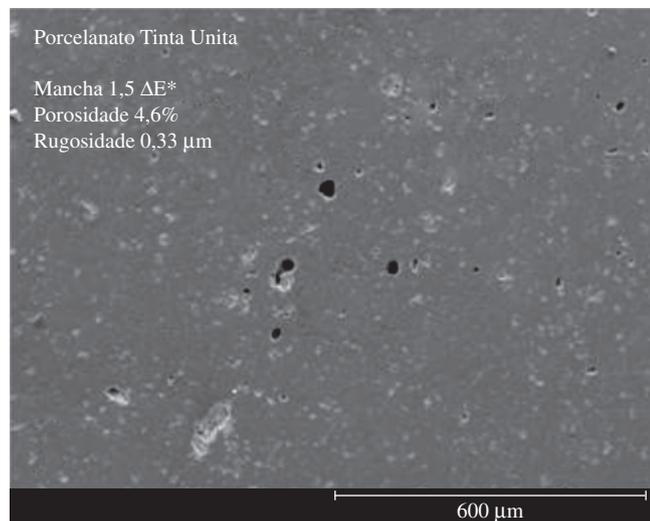
Figura 5. Imagem obtida no MEV mostrando os detalhes da superfície do revestimento. a) antes do polimento; b) depois do polimento; e c) os elementos microestruturais presentes no porcelanato.



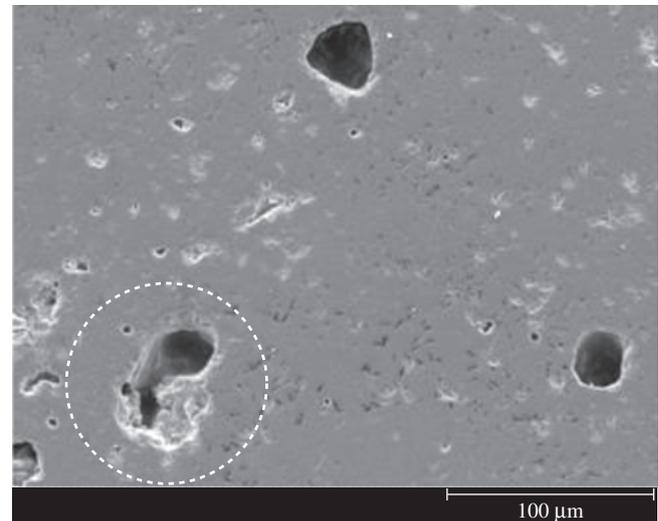
(a)



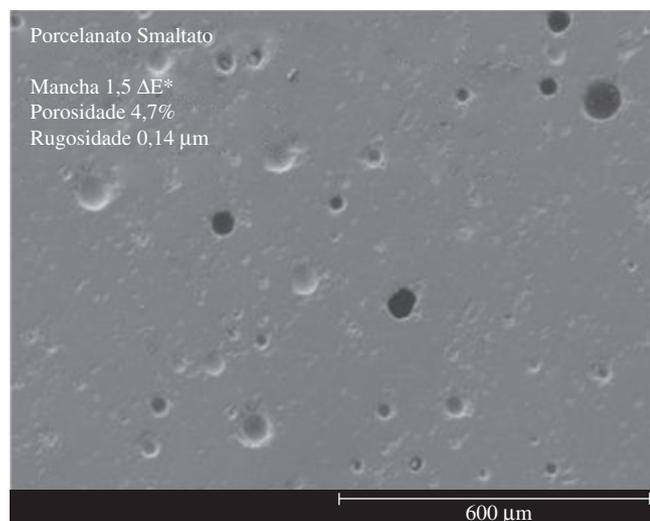
(b)



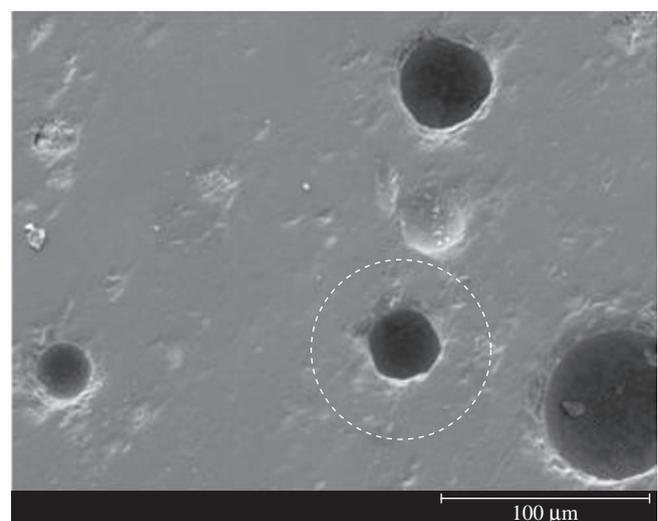
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6. Exemplos de relação entre a microestrutura superficial e a resistência ao manchamento de diversas tipologias de porcelanato polido.

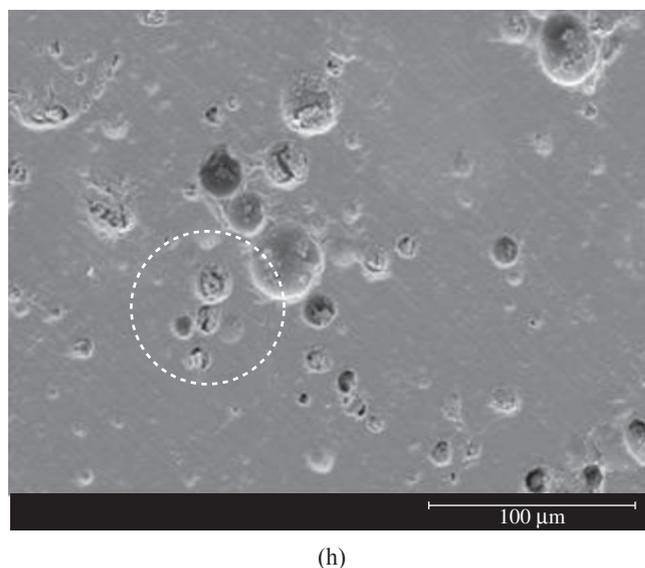
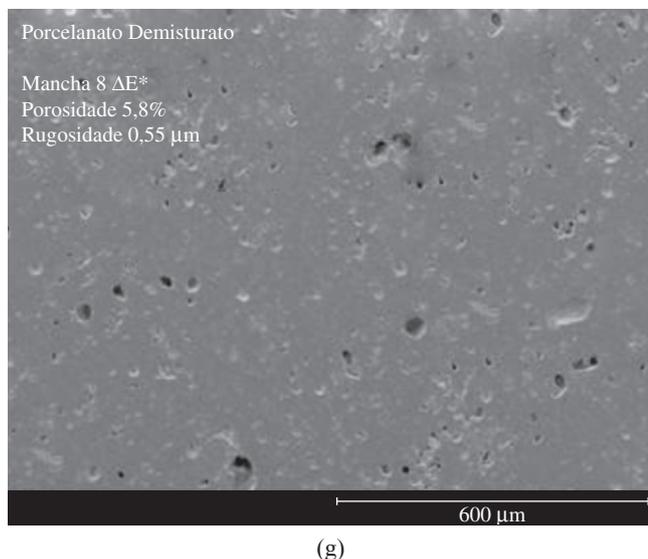


Figura 6. Continuação...

ou ataque químico (utilização de bases ou ácidos fortes, agentes oxidantes ou redutores). Estas alterações podem afetar significativamente a resistência ao manchamento, como se observa no exemplo apresentado na Figura 7, onde a intensidade da mancha vermelha varia sensivelmente após envelhecimento acelerado realizado de forma a simular as condições de utilização dos revestimentos cerâmicos.

3. Aumento da Resistência ao Manchamento

A resistência ao manchamento de revestimentos cerâmicos, especialmente de porcelanato polido, pode ser melhorada por meio de duas estratégias distintas:

- Aplicação de uma resina protetora sobre a superfície após o polimento; e
- Meticuloso controle do processo, desde a formulação da massa e um adequado ciclo de queima, até o polimento.

O propósito dos tratamentos protetivos realizados após o polimento, consiste em modificar os aspectos químicos e físicos da superfície do revestimento, que exercem influência sobre a resistência ao manchamento. Alguns filmes protetivos tais como os siliconados e as resinas fluorocarbônicas alteram a molhabilidade da superfície cerâmica (ângulo de contato, polaridade e componentes de dispersão da tensão superficial); outros tentam fechar a microporosidade, impedindo assim a entrada de sujeira (por exemplo, UV-endurecida ou resinas termoendurecidas), sem afetar as propriedades químicas. Os tratamentos de “efeito químico” não alteram apreciavelmente a microestrutura superficial, enquanto que os de “efeito físico”, pelo menos preenchem parcialmente os poros maiores (Figura 8).

A real eficácia destas películas protetoras varia muito de acordo com a composição apresentada e espessura aplicada. Em alguns casos observa-se uma rápida deterioração nas condições de uso. Vários tratamentos inovadores que estão sendo lançados no mercado são elaborados com base nas propriedades fotocatalíticas e super-hidrofílicas do dióxido de titânio, quando presente na forma de anatásio com dimensões nanométricas. Modificações na formulação da massa e no ciclo de queima têm o objetivo de melhorar o controle da resistência ao manchamento por parâmetros microestruturais (quantidade, forma e tamanho dos poros) da superfície polida. Estes parâmetros variam de uma forma que pode ser prevista em função do ciclo de queima (temperatura-tempo) e da composição da massa. O comportamento típico de um porcelanato durante a queima é mostrado na Figura 9.

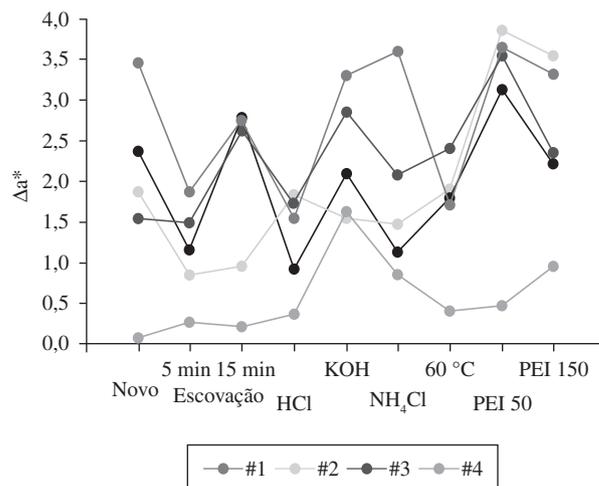


Figura 7. Variação da resistência à mancha vermelha de Fe_2O_3 em condições de envelhecimento acelerado de porcelanato polido.

Desse modo, é importante determinar a temperatura ideal de sinterização para que seja evitada retração reversa (expansão), seguida por uma redução da densificação (ou “excesso de queima”), resultando em um aumento da porosidade total, que por sua vez é um parâmetro crítico que precisa ser controlado para evitar a resistência ao manchamento.

Um efeito similar pode ser provocado de acordo com o tempo de patamar na máxima temperatura. Se o mesmo for excessivo, resulta numa evidente alteração em nível microestrutural (Figura 10), gerando conseqüências extremamente negativas em relação à resistência ao manchamento do porcelanato.

Esta tendência ao aumento do tamanho dos poros - que se manifesta pela expansão e incipiente amolecimento do revestimento - ocorre acompanhada por uma elevada taxa de sinterização. A porosidade total depende de dois mecanismos opostos: redução da porosidade aberta com o aumento da temperatura, e aumento da porosidade fechada, quando acima da temperatura crítica. O formato e o tamanho dos poros também variam em função da temperatura.

Quanto mais alta a temperatura, maiores e mais esféricos serão os poros. É evidente que se deve tomar uma decisão em relação à tempe-

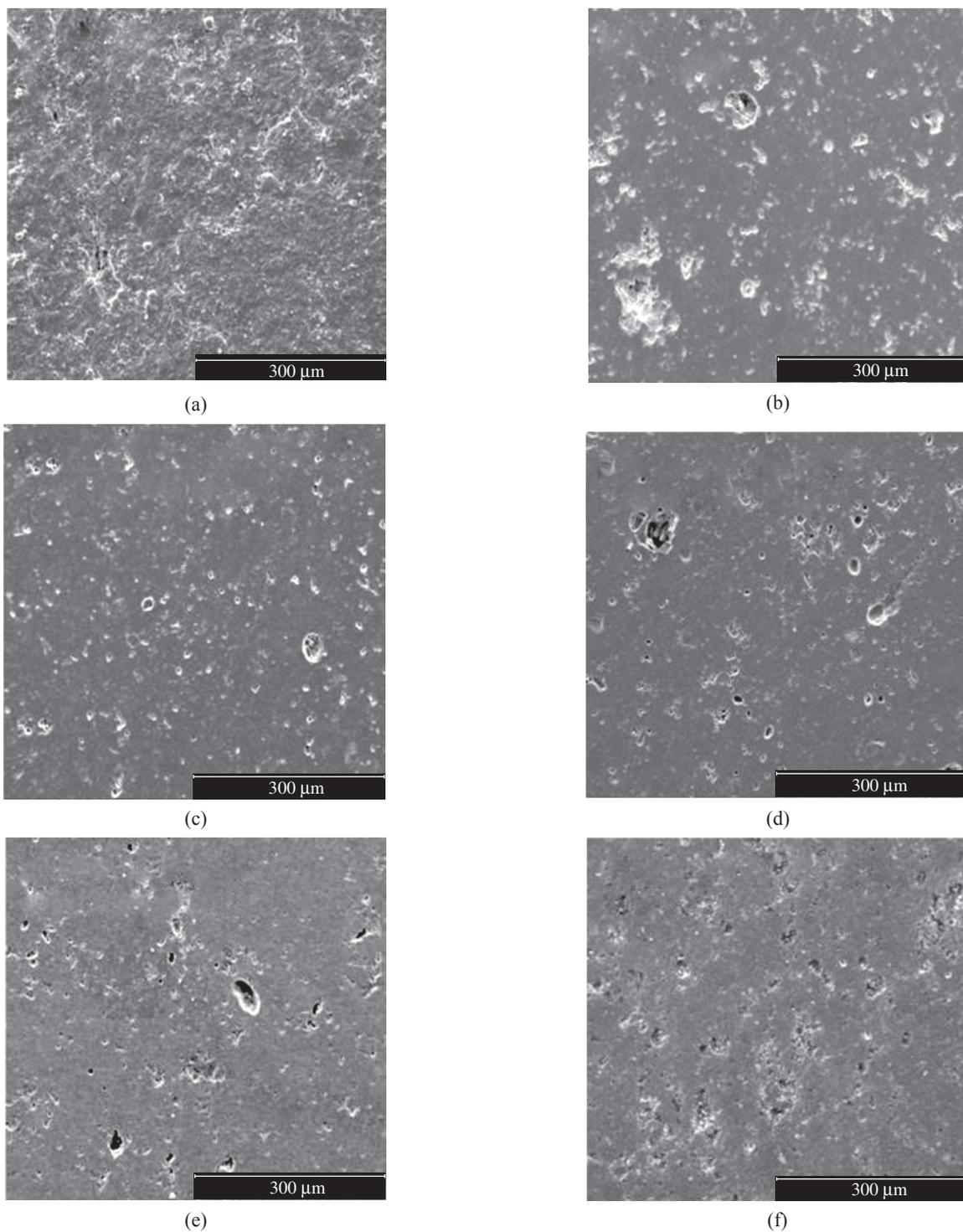


Figura 8. Imagem obtida no MEV da superfície de porcelanato com e sem resina protetiva. a) não-polido; b) polido; c) resina fluorocarbônica; d) resina silicônada I; e) resina silicônada II; e f) resina UV-endurecida.

ratura máxima, o que geralmente não é simples, porque para conseguir um aumento da resistência ao manchamento a porosidade total deve ser baixa e, em especial, deve haver pouquíssimos poros $> 10 \mu\text{m}$. Para isso deve-se utilizar uma temperatura máxima relativamente baixa, o que pode comprometer a obtenção de poros esféricos de tamanho médio grande (alcançada em temperaturas elevadas).

Estas tendências estão associadas ao mecanismo de densificação do porcelanato, que envolve o fluxo viscoso de uma fase amorfa (líquido obtido em altas temperaturas) que reduz a porosidade do

corpo cerâmico. A eficiência e a rapidez com que a fase viscosa preenche os poros dependem da sua quantidade, e principalmente, das propriedades físicas (viscosidade e tensão superficial), que por sua vez variam de acordo com a composição química da fase. Dessa forma, diferentes composições dão origem a distintas cinéticas de densificação, gerando distintas microestruturas e diferentes comportamentos frente ao manchamento.

De modo geral, produtos obtidos com uma maior taxa de sinterização (mas também com maior tendência de expansão e “excesso

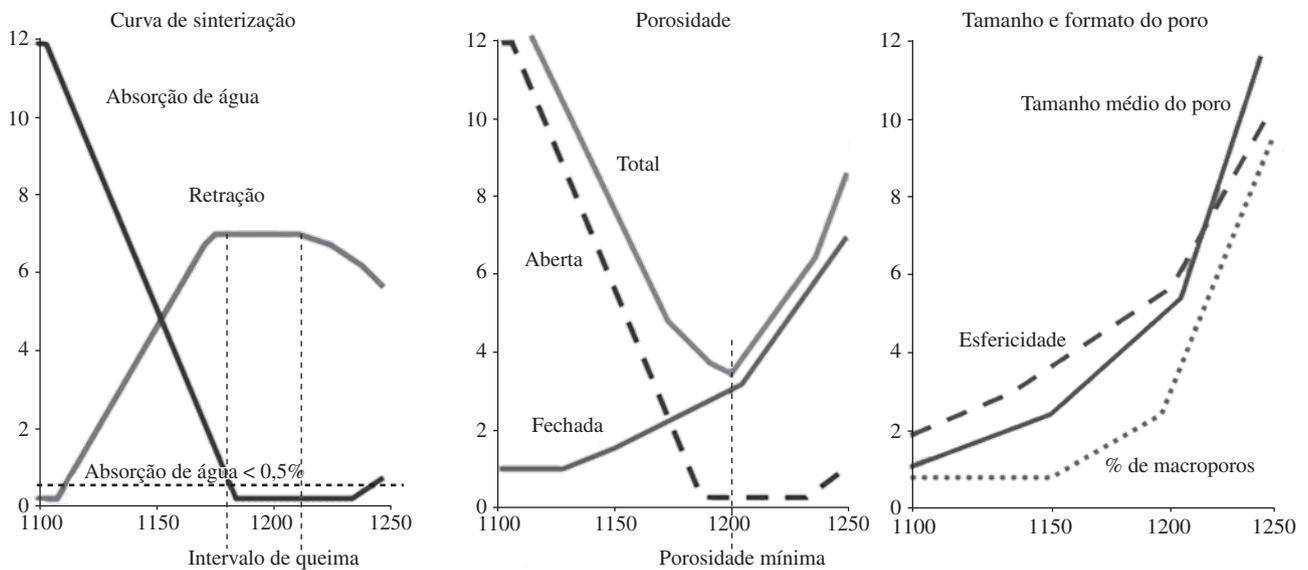


Figura 9. Comportamento durante queima de uma típica massa de porcelanato.

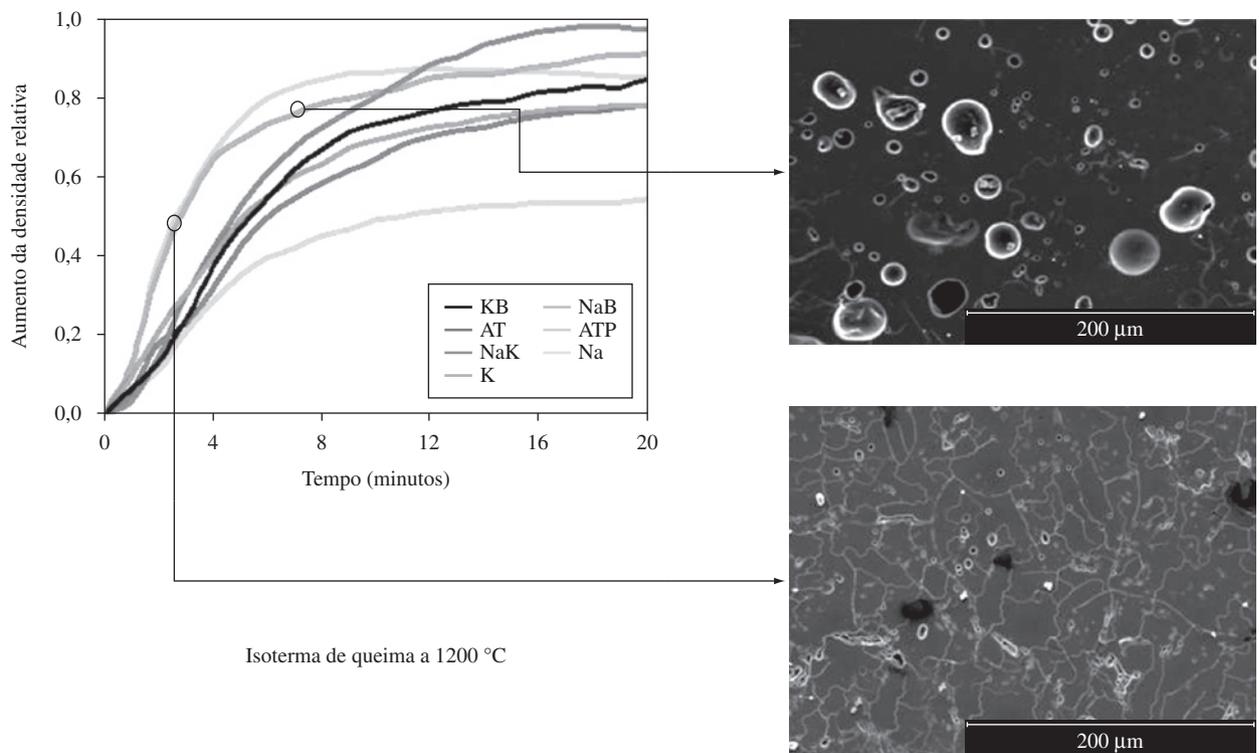


Figura 10. Efeito do tempo de permanência na máxima temperatura sobre a microestrutura do porcelanato.

de queima”) são aqueles que contêm, em ordem decrescente de eficácia:

- Ca e Mg como promotores da sinterização (talco, carbonatos, cloretos, etc);
- Carbonato de cálcio e borossilicatos vítreos;
- Feldspato sódico;
- Feldspato de lítio; e
- geralmente são caracterizados por apresentarem uma baixa relação $\text{SiO}_2/\text{fluxo}$ (onde os fluxos correspondem aos componentes alcalinos, alcalinos terrosos e óxidos de B, Fe, Zn e Pb).

Essas formulações tendem a resultar em uma menor resistência ao manchamento em revestimentos polidos.

Produtos com menor taxa de sinterização e baixa tendência ao “excesso de queima”, contêm:

- Feldspato potássico;
- Fritas com comportamento vitrocerâmico (como $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ e $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$); e
- apresentam uma elevada relação $\text{SiO}_2/\text{fluxo}$. Revestimentos obtidos com estas formulações normalmente possuem uma maior resistência ao manchamento.