

## Porosidade Susceptível ao Manchamento em Porcelanato Polido

**Helton J. Alves, Fernando B. Minussi, Fábio G. Melchades, Anselmo O. Boschi\***

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,  
Rodovia Washington Luís, km 235, CP 2068, 13574-970 São Carlos - SP, Brasil  
\*e-mail: daob@ufscar.br*

**Resumo:** A susceptibilidade ao manchamento de placas de porcelanato polido é um tema abordado por vários autores ao longo de mais de uma década. Entretanto, pouco se encontra na literatura sobre as características que o produto acabado deve apresentar em relação à porosidade final alcançada, de modo que o manchamento seja evitado. Além de buscar soluções práticas para eliminar o problema, retomar a discussão sobre a origem do mesmo, ou seja, a porosidade final, pode ser uma alternativa capaz de levar a um maior entendimento do fenômeno. Neste trabalho são apresentados os resultados de uma análise comparativa da porosidade final apresentada por dois tipos de produtos polidos comerciais sem resina impermeabilizante, que possuem diferentes desempenhos frente ao manchamento. A abordagem utilizada para tratar do tema é distinta dos demais trabalhos encontrados na literatura e permitiu identificar com clareza quais são os principais tipos de poros responsáveis pelo manchamento, nas condições avaliadas.

**Palavras-chave:** *resistência ao manchamento, porcelanato polido, porosidade, microscopia eletrônica de varredura.*

### 1. Introdução

Os porcelanatos ocuparam rapidamente uma fração significativa do mercado de revestimentos cerâmicos. Uma das tipologias mais apreciadas por seu aspecto estético é o porcelanato polido. Infelizmente, entretanto, essa tipologia apresentou tantos problemas durante o uso que os próprios fabricantes procuraram desestimular a demanda desse tipo de produto. Os principais problemas estão relacionados à resistência ao risco e manchamento. Nesse cenário o objetivo geral do presente trabalho é contribuir para a eliminação do manchamento de porcelanatos polidos.

Uma das formas de se alcançar o objetivo apresentado acima é o preenchimento dos poros com materiais poliméricos para impedir a penetração dos agentes manchantes. Esses polímeros, entretanto, possuem propriedades consideravelmente diferentes dos materiais cerâmicos e podem não apresentar a mesma durabilidade, o que seria então uma solução temporária. Assim, o presente trabalho não estudará essa rota. No Brasil, a criação de uma norma técnica específica para os porcelanatos (NBR 15463)<sup>5</sup> foi uma medida adotada com a finalidade de obrigar os fabricantes a produzirem produtos com porosidade ainda mais reduzida (absorção de água <0,5% para o porcelanato esmaltado e <0,1 para o porcelanato técnico (polido)), o que garantiria a qualidade do produto através do incremento de suas propriedades, como a resistência ao manchamento.

Todos os estudos sobre o manchamento de porcelanatos polidos mostram que os poros presentes na superfície polida são os principais responsáveis por esse fenômeno<sup>1,2,6-8</sup>. Esses poros estão originalmente situados no interior da peça, como poros fechados, e são expostos, como poros abertos, durante o polimento. Assim sendo, para eliminar a tendência ao manchamento é preciso eliminar os poros fechados próximos à superfície das peças (0,5 - 1,5 mm). Dadas as dificuldades práticas em se atingir esse objetivo em processos industriais, seria importante identificar as características dos poros que mais contribuem para o manchamento para que se possam direcionar os esforços para a eliminação desses poros.

Segundo a literatura, o tamanho ou diâmetro dos poros é uma das principais características que define sua contribuição para o manchamento. Dessa forma, o objetivo específico do presente trabalho é identificar a faixa de tamanho dos poros que mais contribui para o manchamento de porcelanatos polidos.

Existe certa divergência na literatura em relação às características dos poros responsáveis pelo manchamento. Para alguns autores a ocorrência do manchamento está relacionada à presença de poros com diâmetros entre 30 e 60  $\mu\text{m}^2$ . Para outros, somente os poros inferiores a 10  $\mu\text{m}$  não contribuem para o manchamento<sup>7,8</sup>. Outras características dos poros, como formato, textura e natureza da superfície interna, também podem influenciar a tendência ao manchamento. Este trabalho limita-se em avaliar a influência das variáveis: diâmetro, formato (razão de aspecto) e área de cobertura dos poros.

### 2. Materiais e Métodos

A caracterização da susceptibilidade ao manchamento, segundo a norma NBR 13818 – Anexo G<sup>4</sup>, de um considerável número de porcelanatos polidos (produzidos por um dos principais fabricantes brasileiros), permitiu a identificação de produtos que apresentavam comportamentos consideravelmente distintos. Dentre os produtos avaliados foram selecionados dois, denominados “STD” e “A2”, para serem analisados no presente trabalho. As peças utilizadas não tinham sofrido nenhum tratamento superficial, além do polimento industrial, ou seja, não tinham resina impermeabilizante em suas superfícies.

A metodologia utilizada consistiu basicamente na avaliação da tendência ao manchamento e caracterização da porosidade aberta superficial. Dessa forma buscou-se correlacionar essas duas características e atender ao objetivo apresentado anteriormente.

#### 2.1. Avaliação da tendência ao manchamento

As amostras foram submetidas ao ensaio de resistência ao manchamento, de acordo com a norma NBR 13818- Anexo G<sup>4</sup>. Os

reagentes aplicados sobre a superfície das placas de porcelanato são classificados pela norma por apresentarem: ação penetrante (vermelho de metila e verde-cromo), ação oxidante (iodo) e capacidade de formação de película (óleo de oliva). Outros produtos, não constantes da norma, como: azul de metileno, café, terra vermelha, refrigerante de cola, vinho tinto, ketchup e lápis 6B, também foram utilizados. Os agentes manchantes foram aplicados na forma de gotas, de maneira que se espalhassem em uma área circular plana, permanecendo em contato com a superfície do revestimento durante 24 horas. No caso do lápis 6B, o procedimento adotado consistiu em atritar o grafite a uma área circular equivalente à tipicamente recoberta por uma gota de reagente.

Depois de 24 horas os corpos-de-prova foram submetidos sucessivamente aos seguintes processos de limpeza:

- lavagem da superfície com água morna;
- limpeza manual com detergente neutro;
- limpeza manual com pasta abrasiva alcalina; e
- imersão por 24 horas em ácido clorídrico (3% em volume).

Após o primeiro processo de limpeza (a), as placas foram submetidas a um exame visual e caso as manchas não tivessem sido removidas, passava-se para os processos de limpeza seguintes (b, c e d), se necessário. De acordo com a facilidade de remoção das manchas e o teste de limpeza realizado, as placas foram classificadas segundo a limpabilidade:

- mancha irremovível;
- mancha removida com ácido clorídrico;
- mancha removida com pasta abrasiva alcalina;
- mancha removida com detergente de cozinha; e
- mancha removida com água morna.

## 2.2. Caracterização da porosidade

Foram avaliadas as seguintes características físicas das amostras (produto acabado):

- absorção de água ( $A_A$ ) pelo método de fervura em água durante o tempo de duas horas, de acordo com a norma NBR 13818 – Anexo B<sup>3</sup>;
- porosidade aparente ( $\varepsilon_A$ ) pelo princípio de Arquimedes;
- porosidade total ( $\varepsilon$ ) e porosidade fechada ( $\varepsilon_F$ ), através das Equações 1 e 2 respectivamente:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\rho_C}{\rho_R} \right) \quad (1)$$

$$\varepsilon_F = \varepsilon - \varepsilon_A \quad (2)$$

onde  $\rho_C$  é a densidade aparente e  $\rho_R$  corresponde à densidade absoluta.

As porosidades abertas superficiais, especificamente, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Stereoscan 440). Para aumentar a confiabilidade dos resultados e a representatividade das micrografias analisadas, as mesmas foram coletadas em pontos aleatórios utilizando o mesmo aumento, o que permitiu a comparação direta entre as amostras. Com base na análise das imagens digitais, realizada pelo software Image-Pro 4.5 plus, foi possível determinar: o percentual correspondente a área coberta pelos poros em relação à área total das imagens analisadas, a distribuição de seus diâmetros, e ainda, os aspectos relacionados à morfologia (razão de aspecto).

Além da caracterização dos poros superficiais, utilizou-se para algumas amostras hematita como agente manchante. Esse procedimento, dadas as características técnicas da microscopia eletrônica de varredura, permitiu a identificação dos poros em que o agente manchante não pode ser removido.

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1. Resistência ao manchamento

De maneira geral as Classes de limpabilidade 4 e 5 são as mais desejáveis do ponto de vista do usuário do produto, uma vez que o simples processo de limpeza com água morna ou detergente comum, são suficientes para remover os agentes manchantes. Entretanto, para alguns tipos de agentes manchantes a obtenção da Classe 3 pode ser considerada boa, uma vez que as manchas são removidas sem a necessidade do uso de reagentes fortes, como por exemplo: ácido clorídrico.

Na Tabela 1 são encontrados os resultados do ensaio de resistência ao manchamento, onde se observa comportamentos distintos entre as amostras STD e A2.

A amostra STD foi a que apresentou os melhores resultados, ou seja, maior facilidade de remoção das manchas, uma vez que as classes de limpabilidade obtidas para maioria dos agentes manchantes foram superiores. A amostra A2 possui um número maior de agentes manchantes onde os processos de limpeza não foram capazes de removê-los (Classe 1), ou ainda, só foram removidos por ação de ácido clorídrico (Classe 2), sendo assim classificada como a mais susceptível ao manchamento.

### 3.2. Caracterização da porosidade aberta superficial

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização da porosidade das amostras STD e A2. Nota-se que os valores de  $A$  e  $\varepsilon_A$  das duas amostras são muito baixos e parecidos. A única diferença significativa observada consiste no volume de poros fechados ( $\varepsilon_F$ ) que é maior na amostra A2. Sendo assim, é evidente que os baixíssimos valores de absorção de água apresentados por STD e A2, por si só não garantem ao produto uma elevada resistência ao manchamento.

A Figura 1 mostra algumas micrografias obtidas no MEV da superfície das amostras STD (Figura 1a) e A2 (Figura 1b). Pode-se observar que os poros abertos presentes nas duas superfícies apresentam características consideravelmente distintas. A amostra STD possui alguns poros relativamente grandes, com diâmetros chegando a 80  $\mu\text{m}$ , e uma grande quantidade de poros menores. No caso da amostra A2, a dispersão dos diâmetros dos poros é consideravelmente menor do que na amostra STD e os diâmetros dos maiores poros observados são menores que 40  $\mu\text{m}$ .

Nas Tabelas 3, 4 e 5 são encontrados os resultados da caracterização da porosidade superficial através da análise de imagens digitais realizada pelo software Image-Pro 4.5 plus. Os valores observados correspondem a uma média aritmética de 16 imagens analisadas por amostra. Os gráficos das Figuras 2 e 3 contribuem para uma melhor visualização da distribuição de diâmetros dos poros e do perfil morfológico dos mesmos (razão de aspecto), sendo ambos representados na forma de percentual acumulado.

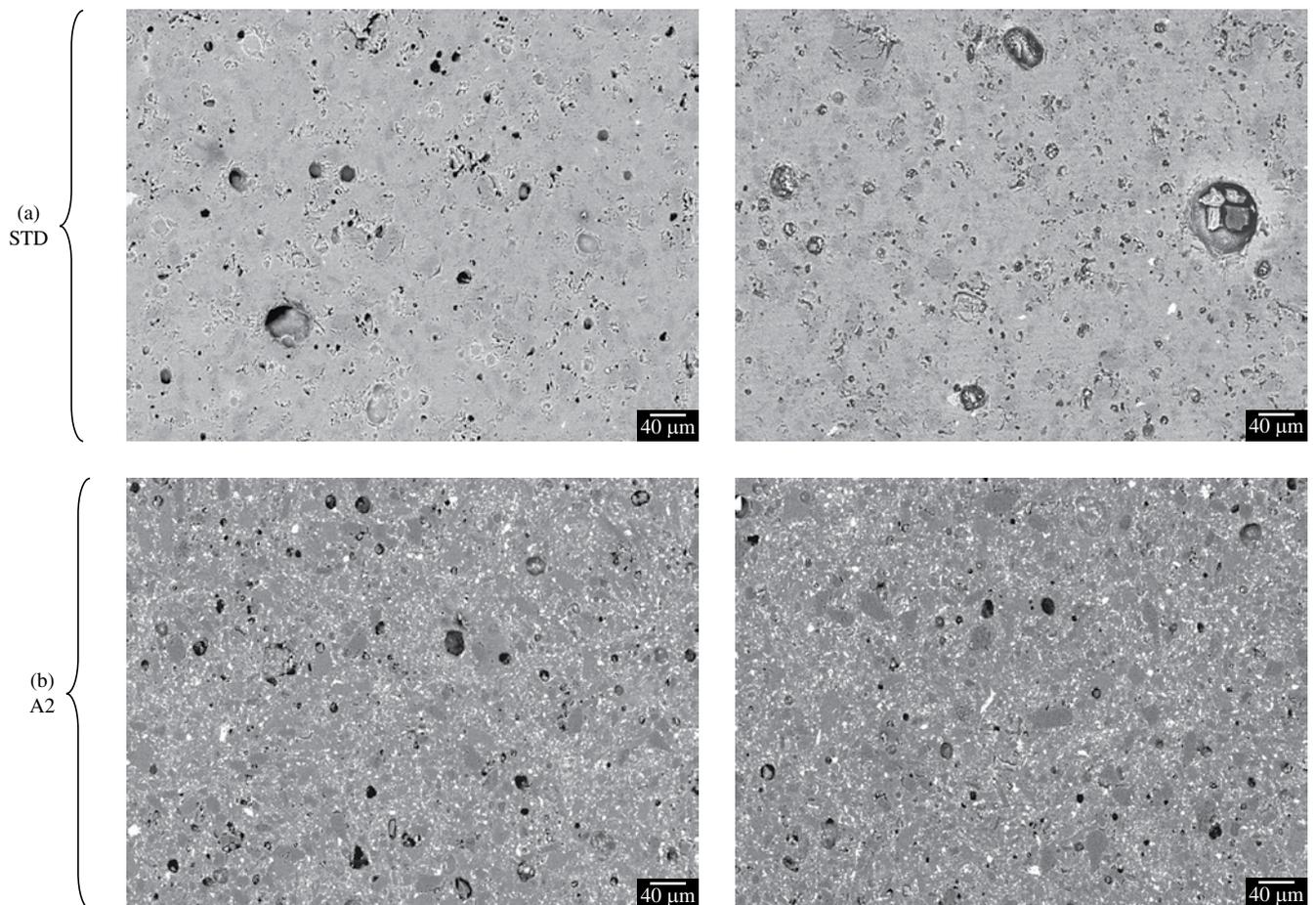
Os resultados da Tabela 3 indicam que as áreas correspondentes aos poros localizados na superfície das amostras STD e A2 são bastante próximas, o que confirma a eficiência do método de análise de imagens, uma vez que a porosidade superficial das duas amostras é semelhante (Tabela 2) e os erros obtidos foram muito pequenos. Dessa forma, pode-se concluir que as diferenças de tendência ao manchamento não estão relacionados à área dos poros superficiais. Vale destacar que a área de poros obtida pela análise de imagens, em alguns casos (onde os poros apresentam morfologia esférica regular e estão distribuídos homogeneamente ao longo da amostra), pode ter certa relação com o volume de poros. Entretanto, para as amostras analisadas, não é possível fazer esta correlação, uma vez que a morfologia dos poros é irregular, e ainda, a profundidade dos mesmos não pode ser determinada por este tipo de análise.

**Tabela 1.** Resultados do ensaio de resistência ao manchamento, conforme a norma ISO 10545-14<sup>3</sup>.

Reagentes recomendados pela norma ISO 10545-14	Tipo de ação	Classe de limpabilidade	
		STD	A2
Verde cromo	Penetrante	1	2
Vermelho de metila	Penetrante	3	2
Iodo	Oxidante	3	2
Azeite de oliva	Formador de película	1	1
<b>Produtos utilizados no dia-a-dia</b>			
Azul de metileno	Penetrante	1	1
Vinho tinto	Penetrante	3	1
Ketchup	Penetrante	3	2
Refrigerante de cola	Oxidante / formador de película	3	1
Café	Penetrante / formador de película	3	2
Terra	Penetrante	3	1
Lápis 6B	Penetrante	1	1

**Tabela 2.** Caracterização da porosidade das amostras STD e A2.

Amostra	$A$ (%)	$\varepsilon_A$ (%)	$\varepsilon_F$ (%)	$\varepsilon$ (%)
STD	$0,06 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,08$	$10,60 \pm 0,13$	$10,75 \pm 0,19$
A2	$0,03 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,05$	$12,70 \pm 0,08$	$12,78 \pm 0,07$



**Figura 1.** Micrografias obtidas no MEV da superfície das amostras de porcelanato polido: (a) STD e (b) A2.

**Tabela 3.** Área correspondente aos poros.

Área de cobertura dos poros / área total da imagem (%)	
STD	A2
6,20 ± 0,85	5,71 ± 0,67

**Tabela 4.** Diâmetro médio dos poros.

Diâmetro médio dos poros (µm)	% de poros	
	STD	A2
< 5 µm	60,39 ± 2,51	48,19 ± 1,65
5 - 20 µm	37,96 ± 1,28	50,59 ± 1,93
> 20 µm	1,65 ± 0,54	1,22 ± 0,67

**Tabela 5.** Razão de aspecto dos poros.

Razão de aspecto*	% de poros	
	STD	A2
1,0 - 1,5	57,12 ± 0,62	69,39 ± 0,72
1,5 - 2,5	31,30 ± 1,75	25,12 ± 1,29
2,5 - 5,0	11,58 ± 1,44	5,49 ± 1,01

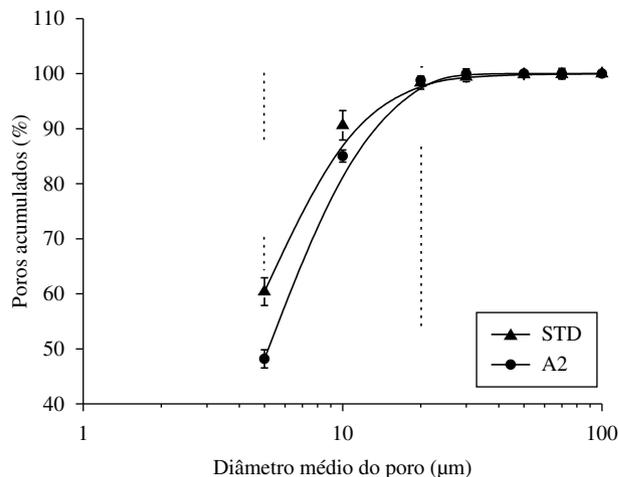
\*quanto mais próximo de 1,0, maior o caráter esférico do poro.

A principal diferença observada entre as amostras STD e A2, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4 e na Figura 2, consiste no tamanho dos poros. A amostra STD possui os maiores percentuais de poros com diâmetro <5 µm e >20 µm, e apresenta poros com até 80 µm de diâmetro. Já a amostra A2 tem o percentual mais elevado de poros com diâmetros entre 5 e 20 µm, e não possui poros >40 µm. Tais resultados indicam que a maior resistência ao manchamento da amostra STD pode estar atrelada à larga distribuição de diâmetros de poros apresentada, na qual, a presença de poros de grandes dimensões (>30 µm) facilita a remoção do agente manchante pelos processos de limpeza, e no caso dos poros muito pequenos (<5 µm) a penetração do agente manchante é dificultada. Dessa forma, o maior percentual de poros entre 5 e 20 µm da amostra A2 pode ser responsável pelo pior desempenho no ensaio de manchamento.

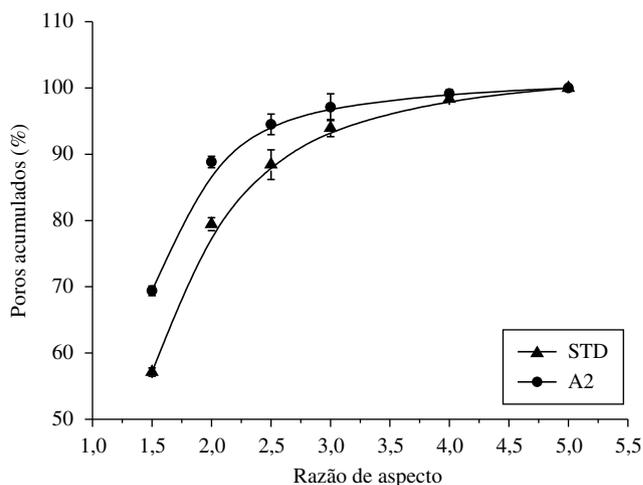
Em relação aos aspectos morfológicos, com base na literatura<sup>7</sup>, quanto mais esféricos forem os poros, maior será a facilidade de limpeza dos mesmos e a resistência ao manchamento apresentada. Porém, os resultados da Tabela 5 e Figura 3 revelaram que a amostra A2 (menor resistência ao manchamento) possui maior percentual de poros com tendência ao caráter esférico do que a amostra STD. Isso indica que, para o caso em estudo, a morfologia dos poros exerce menor influência sobre o manchamento do que a distribuição de seus diâmetros.

### 3.3. Visualização dos poros responsáveis pelo manchamento

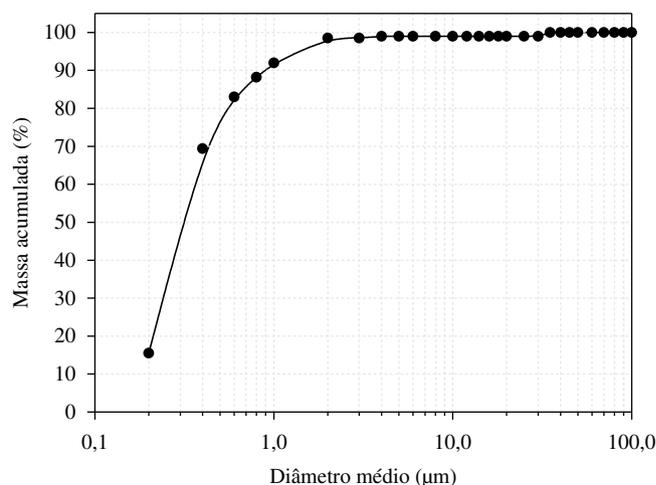
Com o intuito de confirmar os resultados obtidos, foi realizado um ensaio de manchamento em corpos de prova das amostras STD e A2, utilizando hematita como agente manchante. O objetivo do ensaio foi visualizar através de micrografias obtidas no MEV, quais são os poros preferenciais onde as partículas do agente manchante não puderam ser removidas pelos processos de limpeza nos quais o produto foi submetido. Para isso, uma suspensão aquosa concentrada de hematita foi aplicada na superfície das amostras conforme os procedimentos descritos no item 2.1. Em seguida, os corpos de prova manchados (contendo manchas avermelhadas que resistiram aos processos de limpeza) foram observados no MEV. A Figura 4 revela a distribuição



**Figura 2.** Distribuição de diâmetros dos poros superficiais das amostras STD e A2.



**Figura 3.** Distribuição dos valores de razão de aspecto dos poros superficiais das amostras STD e A2.



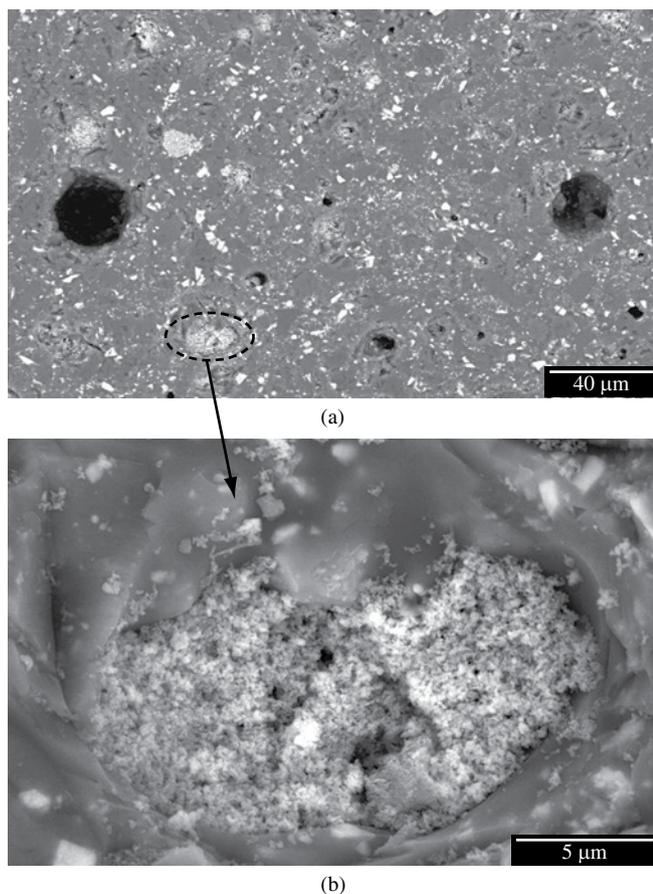
**Figura 4.** Distribuição do tamanho de partículas de hematita.

do tamanho médio das partículas de hematita, determinada por sedimentometria de raios X. Observa-se que praticamente 100% das partículas de hematita possuem diâmetro médio abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , o que permite o preenchimento de poros muito pequenos.

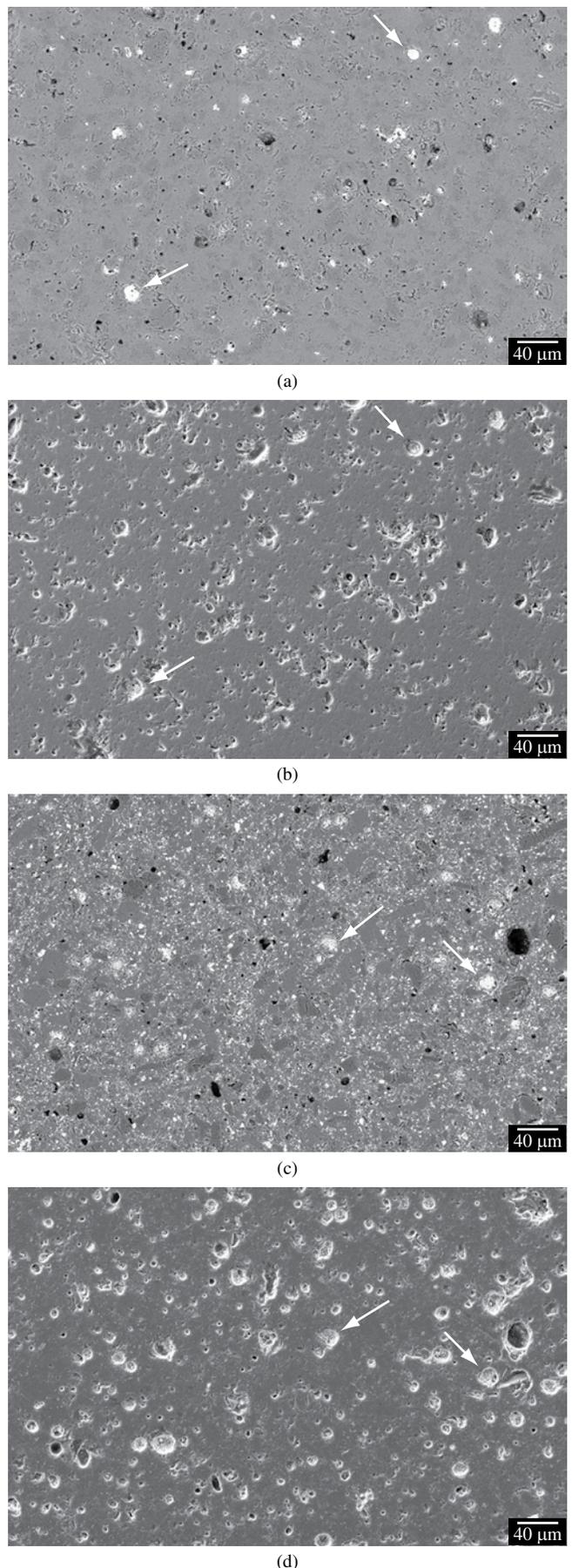
Analisando a micrografia da Figura 5a, nota-se uma gama de poros preenchidas por partículas finas de hematita. Neste caso, como as imagens digitais do MEV possuem contraste químico (módulo BSE / elétrons retro-espalhados), a localização das partículas do agente manchante hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser facilmente percebida, uma vez que as regiões que contêm elementos pesados, como o ferro, são definidas pelas áreas claras observadas. A Figura 5b revela em detalhes (aumento maior) o preenchimento de um poro pelas partículas de hematita.

Os resultados mostraram que após os processos de limpeza adotados, as partículas de hematita ficaram retidas exclusivamente nos poros de diâmetro entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ , confirmando a susceptibilidade ao manchamento apresentada por esta faixa de diâmetros, conforme visto no item 3.2. É possível notar na Figura 5a que os poros que se encontram fora desta faixa de diâmetros não aparecem preenchidos por hematita, pois provavelmente são aqueles nos quais o agente manchante encontrou maior dificuldades em ocupá-los (<5  $\mu\text{m}$ ) ou foram facilmente limpos (>20  $\mu\text{m}$ ).

As micrografias da Figura 6 ilustram a superfície “manchada” das amostras STD (Figura 6a e 6b) e A2 (Figura 6c e 6d) em dois módulos distintos de obtenção de imagens digitais pelo MEV: BSE (contraste químico obtido por detecção de elétrons retro-espalhados) e SE (detalhes topográficos obtidos por detecção de elétrons secundários). A comparação entre as imagens digitais em BSE (Figura 6a e 6c) e SE (Figura 6b e 6d), permitiu visualizar com maior definição as



**Figura 5.** Micrografias obtidas no MEV da superfície polida da amostra A2: (a) características da superfície manchada com hematita após processo de limpeza; e (b) detalhe de um poro preenchido com hematita.



**Figura 6.** Micrografias obtidas no MEV da superfície polida das amostras: (a) BSE e (b) SE – amostra STD; (c) BSE e (d) SE – amostra A2.

características topográficas da superfície porosa de cada amostra. Observa-se nestas micrografias que boa parte dos poros distribuídos ao longo da área analisada não aparece preenchida por hematita após o processo de limpeza, entretanto, a mancha pode ser observada nitidamente a olho nu. Dessa maneira, para que o manchamento seja caracterizado visualmente, a retenção do agente manchante por apenas uma fração dos poros superficiais é suficiente.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos sugerem que, para as amostras analisadas, o manchamento é fortemente dependente do diâmetro dos poros abertos presentes na superfície polida do produto e que para minimizar esse fenômeno deve-se buscar a eliminação dos poros com diâmetros entre 5 e 20  $\mu\text{m}$ . Os resultados revelaram ainda que a área total dos poros (área da superfície ocupada pelos poros, que é proporcional ao tamanho e número de poros) e os aspectos morfológicos avaliados, nas condições apresentadas, não influenciam significativamente a tendência ao manchamento. Assim sendo absorções de água inferiores a 0,1%, como consta da norma brasileira (NBR 15463)<sup>5</sup>, por si só, não asseguram baixa tendência ao manchamento.

Em vista dos resultados e conclusões deste trabalho, os esforços no sentido da melhoria da qualidade dos produtos estudados, no que se refere à tendência ao manchamento, devem ter como objetivo a eliminação dos poros com diâmetros nas faixas identificadas como principais responsáveis por esse fenômeno. Esse objetivo pode ser buscado através de alterações da massa (composição e características físicas e mineralógicas), ajustes no processo (comportamento na compactação e queima) e polimento.

#### Referências

1. AMORÓS, J. L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 5, p. 2295-2301, 2007.
2. ARANTES, F. J. S. **Porosidade e Manchamento de Placas de Porcelanato**. São Carlos, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **NBR 13.818**. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio. (Anexo B: “Determinação da Absorção de Água”). Rio de Janeiro, 1997b.
4. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **NBR 13.818**. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio. (Anexo G: “Determinação da Resistência ao Manchamento”). Rio de Janeiro, 1997a.
5. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 15463**. Revestimentos Cerâmicos: Porcelanato. Rio de Janeiro, 2007.
6. BELTRÁN, V. et al. Influence of pressing powder characteristics and firing temperature on the porous microstructure and stain resistance of porcelain tile. In: *WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY*, 4, 1996. *Proceedings...* [s.l.]: Cámara Oficial de Comercio y Navegación, 1996.
7. DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Stain resistance of ceramic tiles. *Ceramic World Review*, v. 77, p. 82-91, 2008.
8. HECK, C. Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, v. 1, n. 4-5, p. 21-24, 1996.