

Aumento da Resistência ao Manchamento de Placas Cerâmicas do Tipo Porcelanato Técnico Polido

**Morgana de Medeiros Machado^a, Michelle da Silveira Carminat^a,
Bianca Raupp Pereira^a, André Luiz Luza^a, Oscar Rubem Klegues Montedo^{a*}**

^a*Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC,
Av. Universitária, 1105, Bairro Universitário, CEP 88806-000, Criciúma, SC, Brasil
e-mail: oscar.rkm@gmail.com

Resumo: O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo. Em 2010 foram produzidos 753,5 milhões de m², para uma capacidade instalada de 875,2 milhões de m². Entretanto, o aumento da competitividade, sobretudo no mercado interno, neste momento, tem exigido das empresas nacionais respostas rápidas para produtos de melhor qualidade para a demanda existente. Dentre os produtos com maior crescimento na procura, o porcelanato técnico ainda é um desafio. Seu brilho destacado, originário da etapa de polimento, porém, provoca a exposição dos poros internos à intrusão de elementos manchantes, reduzindo sua resistência ao manchamento. Considerando as várias alternativas já estudadas para se elevar a resistência ao manchamento deste material, foi considerada a possibilidade de se preencher os poros superficiais (abertos) com um material vítreo ou vitrocerâmico. Desta forma, quatro composições (duas fritas comerciais e dois vitrocerâmicos) foram escolhidas. A seguir, as placas foram tratadas termicamente em forno mufla a 850 °C por 2 horas e, posteriormente, avaliadas em relação à resistência ao manchamento. Os resultados mostraram que, para todas as composições, houve um aumento na resistência aos elementos manchantes empregados, embora novas perspectivas tenham sido criadas para a obtenção de melhores resultados com o aperfeiçoamento da técnica.

Palavras-chave: *placas cerâmicas, porcelanato técnico polido, norma NBR 13.818/1997, resistência ao manchamento.*

1. Introdução

A indústria cerâmica brasileira vem continuamente se desenvolvendo para atender às demandas internas em termos de volume e qualidade de produto. O aumento da competitividade internacional no mercado de revestimentos cerâmicos cada vez mais vem exigindo das indústrias a busca de novas tecnologias e novos produtos. O Brasil produziu 753,5 milhões de m² em 2010 e vendeu quase 700 milhões de m² no mesmo período no mercado interno.¹ Em 2011, segundo estimativas da Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento – ANFACER, o Brasil deverá produzir cerca de 800 milhões de m² e vender aproximadamente 745 milhões de m² no mercado interno, consolidando sua segunda posição no cenário mundial, liderado nestes dois indicadores de desempenho pela China. Estes números demonstram a importância deste setor produtivo para a indústria nacional.

Uma parcela importante destas vendas está relacionada aos revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato. Em 2010, o Brasil produziu 60 milhões de m² deste revestimento cerâmico, com crescimento de 25% em relação ao ano de 2009¹, e a expectativa é de superação deste número em 2011. O porcelanato técnico, classificado segundo a norma ISO 13.006 como pertencente ao Grupo B1a, destaca-se por suas características técnicas, apresentando absorção d'água inferior a 0,1%, módulo de resistência à flexão superior a 35 MPa e carga de ruptura superior a 1.300 N (para espessuras superiores a 7,5 mm)¹.

O porcelanato técnico polido é o que possui processamento mais bem elaborado, já que requer uma etapa de esquadreamento e polimento durante sua produção, a fim de ajustar as dimensões, nivelar, retirar riscos e defeitos e conferir brilho à superfície. Entretanto, apesar de sua alta resistência à flexão e ao risco e sua

baixíssima absorção d'água, sua porosidade fechada fica exposta na superfície polida quando submetido ao processo de polimento (Figura 1), permitindo a intrusão de sujeira nos poros e reduzindo a resistência ao manchamento². Invariavelmente, isto leva a uma redução na classificação do produto segundo a norma ISO 10.545.

O fenômeno do manchamento de revestimentos cerâmicos é complexo, que depende das interações químicas e físicas entre os diferentes agentes manchantes e a superfície do revestimento, não só durante o contato entre estes, mas também durante a etapa de limpeza³.

Estes poros susceptíveis à intrusão de sujeiras (manchamento) tem origem na etapa de prensagem e não podem ser totalmente eliminados na etapa de queima. A porosidade residual torna o produto polido vulnerável ao fenômeno do manchamento, especialmente quando o diâmetro dos poros se encontra dentro da faixa crítica de 5 a 20 µm⁴. Segundo Alves et al.⁵, durante a etapa de prensagem ocorre o achatamento dos poros mais superficiais, aumentando o diâmetro destes. Assim, quanto menor a camada extraída na etapa de polimento, maior a intensidade das manchas.

Dessa forma, considerando que a eliminação total dos poros abertos é dificilmente alcançada, várias empresas tem aplicado algum tipo de impermeabilizante na superfície da placa; esta é uma solução paliativa, pois estes produtos sofrem elevado desgaste abrasivo e o produto fica suscetível ao manchamento novamente após certo período de uso. Por outro lado, o mercado nacional ainda apresenta grande interesse pelos produtos com alto brilho², mas para obter um revestimento com esta característica estética e, ao mesmo tempo, elevada resistência ao manchamento, muitas cerâmicas tem optado por aplicar uma camada vítrea sobre a superfície livre da placa para reduzir a porosidade superficial (porcelanato esmaltado), reduzindo as

características estéticas do produto; no entanto, esta camada também apresenta baixa resistência ao risco².

Recentemente foi apresentada uma alternativa relacionada à aplicação de uma camada de proteção na forma de pontos circulares a partir de um material vitrocerâmico sobre a superfície vidrada de um revestimento cerâmico do tipo porcelanato esmaltado⁶. Esta solução elevou a dureza ao risco na escala Mohs de 4 para 9, enquanto o brilho foi reduzido de 96,2 para 71,2 UB. Apesar da solução apresentada representar uma alternativa tecnológica interessante, sua implementação foi dificultada.

Por outro lado, os materiais vitrocerâmicos são candidatos em potencial para aplicação em diversas áreas⁷, inclusive como solução para a obtenção de revestimentos do tipo porcelanato brilhantes, porém resistentes ao risco e ao manchamento. Dentre os vários sistemas conhecidos destaca-se o sistema LZSA, devido a suas interessantes propriedades químicas, mecânicas e térmicas⁷. De fato, em relação a esta última, este sistema tem apresentado relativamente baixos Coeficientes de Expansão Térmica (CET), variando de 46 a $75 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, devido à principal fase cristalina desenvolvida, espodumênio- β_{ss} ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{--}10\text{SiO}_2$). Além disso, este sistema apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 550 °C (dependendo da composição) e baixa temperatura de sinterização (700 °C).

Uma possibilidade interessante seria a aplicação de uma suspensão vitrocerâmica sobre a superfície polida de um revestimento cerâmico do tipo porcelanato técnico (Figura 1), logo após a etapa de secagem posterior ao polimento, de forma a cobrir os poros superficiais desta placa, abertos durante o processo de polimento. O excesso desta suspensão vitrocerâmica seria eliminado e, a seguir, a placa cerâmica seria submetida a uma fonte de aquecimento apenas em sua superfície, cujos poros foram preenchidos pelo material vitrocerâmico, via chama direta ou mesmo laser para o tratamento térmico do material vitrocerâmico.

Devido à baixa temperatura de tratamento térmico deste sistema (temperatura de cristalização de 850 °C) para desenvolver suas fases cristalinas, a fonte de energia não precisaria ser elevada para garantir que o material vitrocerâmico de preenchimento dos poros atingisse elevada cristalinidade e homogeneidade.

Por outro lado, a diferença de CET entre este material e o porcelanato criaria tensões de compressão na superfície do vitrocerâmico, elevando a aderência e, conseqüentemente,

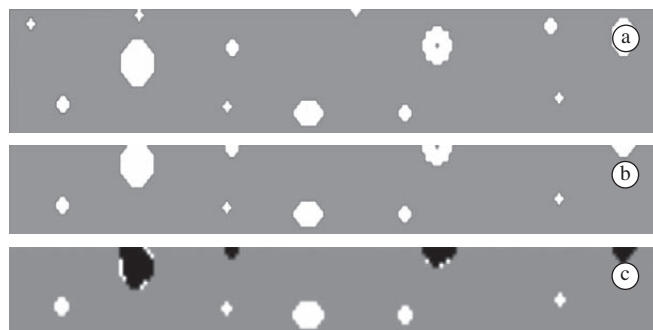


Figura 1. a) Porcelanato técnico após o processo de queima, b) após o processo de polimento, mostrando a porosidade anteriormente fechada que foi exposta, e c) com o preenchimento pela camada de material vitrocerâmico. Fonte: o autor.

dificultando a retirada do material de preenchimento. Além disso, este sistema vitrocerâmico apresenta elevada resistência química, sendo difícil sua solubilidade por agentes químicos normalmente em contato com os revestimentos cerâmicos.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma solução tecnológica para a eliminação da porosidade superficial das placas cerâmicas do tipo porcelanato técnico polido, por meio do preenchimento dos poros abertos com material vitrocerâmico.

2. Materiais e Métodos

Placas de revestimento cerâmico do tipo porcelanato técnico polido de massa branca no formato 45 × 45 cm, fabricadas por uma indústria cerâmica do Estado de Santa Catarina, foram empregadas neste estudo. Estas placas foram cortadas no formato 6 × 6 cm. Duas composições vitrocerâmicas do sistema LZSA denominadas A3 e A4, cujas análises químicas são apresentadas na Tabela 1, e duas fritas transparentes comerciais da empresa Esmalglass do Brasil, denominadas 18 e 1213, foram preparadas e aplicadas sobre as peças de porcelanato técnico polido. As análises químicas foram determinadas por espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX, modelo PHILIPS PW2400). Entretanto, a determinação do percentual de lítio foi realizada por espectrometria de absorção atômica em chama UNICAM, modelo SOLAR 969. O caráter amorfo dos vidros e cristalino das vitrocerâmicas A3 e A4 após tratamento térmico foi determinado por difratometria de raio-X (DRX, Shimadzu, XRD-6000). Cada composição foi moída a úmido em moinho rápido do tipo “periquito” por 10 minutos. A seguir, cada barbotina foi peneirada em peneira malha 325 mesh e secada em estufa (100 °C por 2 horas) para obter um pó. Em seguida, uma suspensão aquosa (67% em peso de sólidos) foi preparada com cada uma das composições. Cada suspensão foi, então, aplicada sobre a superfície polida das peças de porcelanato polido (5 peças para cada composição) com a ajuda de uma espátula emborrachada, de forma a garantir o preenchimento dos poros superficiais. Para avaliar a efetividade do preenchimento dos poros superficiais por meio da aplicação das suspensões aquosas, três gotas de tinta para carimbo foram adicionadas às composições. A visualização dos materiais aplicados foi realizada por meio de análise microestrutural (microscópio óptico marca Laica – modelo DMILM). A seguir, as peças foram secadas em estufa de laboratório (marca Inova) a 100 °C por 2 horas e tratadas termicamente em Forno Jung (taxa de aquecimento de 10 °C/min, a 850 °C por 10 minutos). A avaliação da resistência ao manchamento das peças queimadas com e sem aplicação (padrão), foi realizada submetendo-as ao ensaio de resistência ao manchamento. O ensaio de determinação da resistência ao manchamento foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM do SENAI/Criciúma-CTCmat. Os agentes manchantes empregados foram: solução em óleo leve de óxido de cromo III (marca VETEC), solução alcoólica de iodo re-sublimado (marca SYNTH) e óleo de oliva (marca GALLO), enquanto que os agentes de limpeza utilizados foram solvente marca Synth (acetona, ácido clorídrico e hidróxido de potássio), detergente neutro e pasta abrasiva (marca Sapólio).

3. Resultados e Discussão

Primeiramente, a Tabela 1 mostra a composição química das vitrocerâmicas A3 e A4, formadas majoritariamente pelos óxidos de silício, alumínio, zircônio e de lítio. Estas vitrocerâmicas foram

Tabela 1. Análise química das composições vitrocerâmicas empregadas (% em peso).

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	BaO	P ₂ O ₅
A3	54,4	12,3	23,7	6,3	0,3	0,6	0,1	0,5	0,2	0,3	0,4	0,8
A4	56,8	12,4	20,5	7,8	0,3	0,7	0,1	0,6	0,0	0,2	0,0	0,7

escolhidas por apresentarem boa sinterabilidade a baixa temperatura, boa resistência química e boa resistência ao desgaste, devido a sua microestrutura formada por cristais de espodumênio- β_{ss} (solução sólida de espodumênio- β , $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4-10SiO_2$) e de silicato de zircônio ($ZrSiO_4$) de tamanhos micrométricos, além da baixa porosidade⁷. Estas composições cristalizam a baixa temperatura, entre 800 e 850 °C.

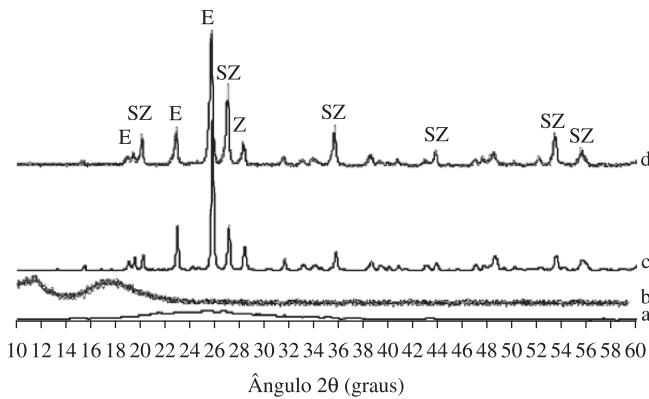


Figura 2. Difratogramas das amostras A3 e A4: a) A3 amorfo; b) A4 amorfo; c) A3 a 850 °C por 10 minutos; d) A4 a 850 °C por 10 minutos. E: espodumênio- β_{ss} , Z: ZrO_2 , ZS: $ZrSiO_4$.

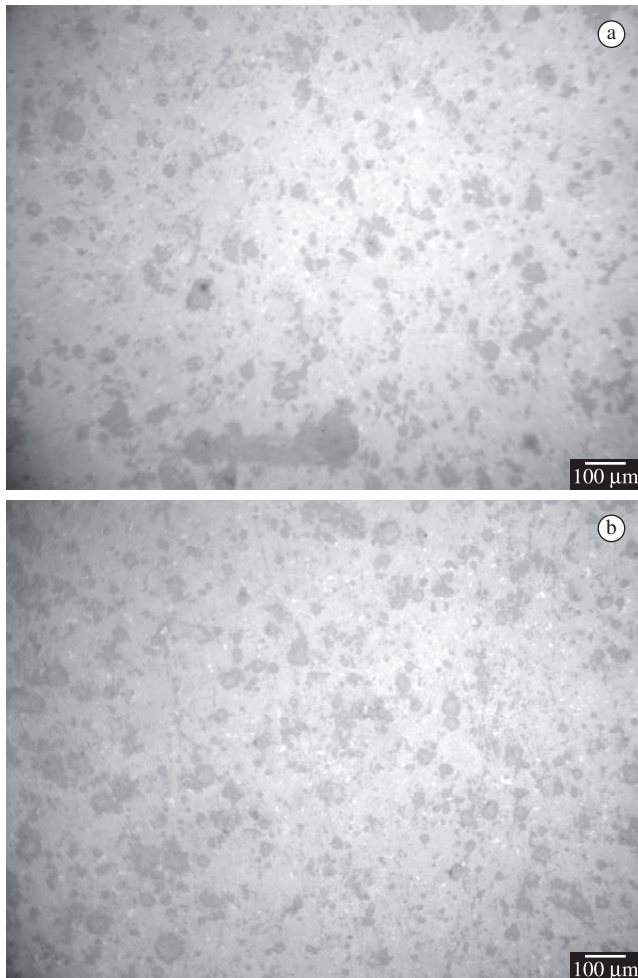


Figura 3. Micrografia (microscopia óptica, aumento de 200 ×) da superfície polida do porcelanato técnico empregado.

A Figura 2 mostra os difratogramas das vitrocerâmicas A3 e A4 antes e após o tratamento térmico para cristalização. Nesta Figura pode-se perceber o caráter amorfo das composições A3 e A4 antes do tratamento térmico e da elevada cristalinidade alcançada após tratamento térmico a 850 °C por 10 minutos.

A Figura 3 mostra as imagens das superfícies polidas de duas peças de porcelanato técnico empregado neste trabalho, que evidencia claramente o grande número de poros superficiais existentes, de formato tipicamente irregular e bem distribuído na superfície da peça polida. A maioria destes poros apresenta tamanhos variando entre 20 e 60 μm .

A efetividade da técnica empregada de aplicação das suspensões aquosas pode ser observada na Figura 4. A Figura 4 mostra imagens das superfícies polidas da amostra padrão, sem aplicação de quaisquer das composições testadas, Figura 4a, e da amostra cujos poros foram preenchidos pela suspensão aquosa preparada com a composição A3, Figura 4b. As regiões em azul indicadas nesta Figura são poros

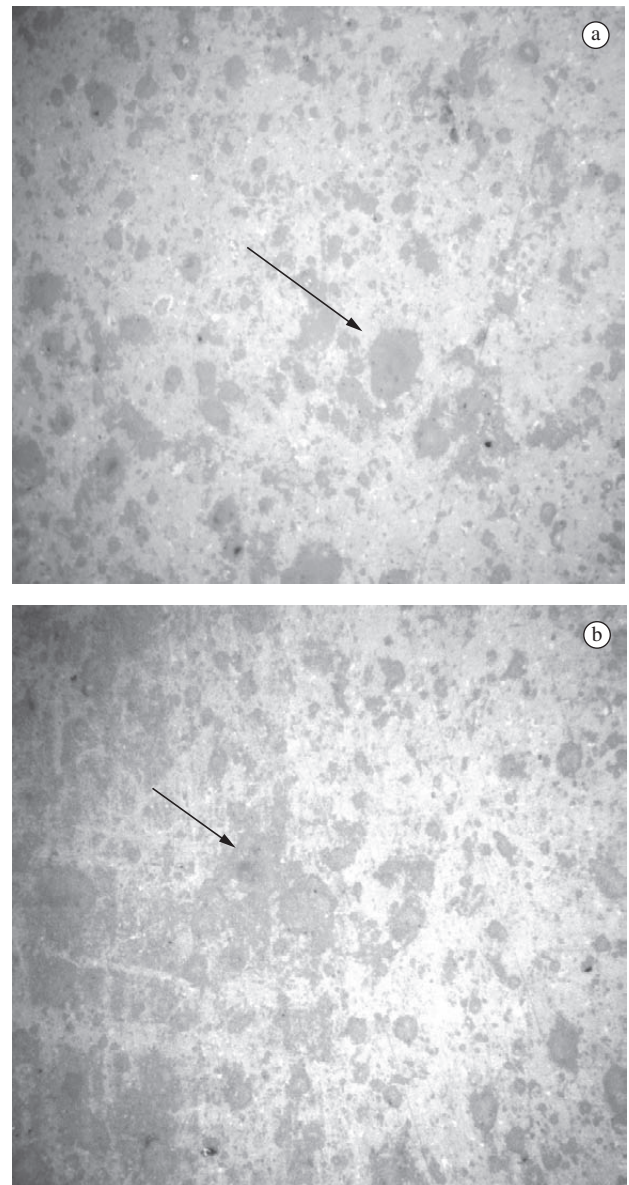


Figura 4. Micrografia (microscopia óptica, aumento de 200 ×) da superfície polida de porcelanato técnico polido: a) sem aplicação de composição vítrea; e b) com aplicação de composição A3.

Tabela 2. Resistência ao manchamento das peças sem aplicação (padrão) e com aplicação.

Agentes manchantes	Amostras				
	Padrão	A3	1213	18	A4
Óxido de cromo verde em óleo leve	3	4	4	4	4
Iodo, solução alcoólica	2	3	2	2	2
Óleo de oliva	2	2	5	5	2

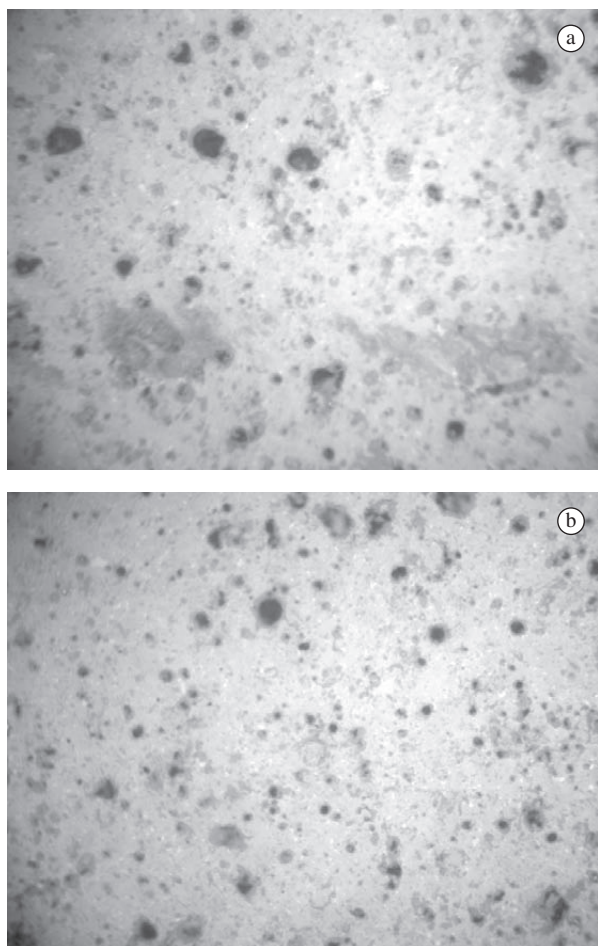


Figura 5. Micrografia (microscopia óptica, aumento de 200 ×) da superfície atacada pelo reagente óxido de cromo verde em óleo leve: a) fritas 18; e b) A4.

preenchidos com a composição A3 contendo tinta azul para facilitar a visualização do material aplicado. A efetividade do preenchimento foi observada também nas demais composições.

A Tabela 2 mostra os resultados do ensaio de resistência ao manchamento realizados nas peças tratadas termicamente. Pode-se observar que, para todos os materiais testados, houve um aumento da classificação da placa para a resistência ao manchamento em relação ao óxido de cromo em comparação à peça padrão. Em relação ao iodo, apenas a composição A3 apresentou significante melhora. Provavelmente, a resistência a este agente manchante

não foi mais elevada por se tratar de uma solução com viscosidade consideravelmente inferior aos demais agentes manchantes testados neste trabalho. Entretanto, com relação ao manchamento obtido nas peças com o óleo de oliva, as composições 1213 e 18 elevaram a classificação da resistência ao manchamento de 2 para 5, índice máximo passível de ser obtido segundo a norma técnica empregada, indicando elevada facilidade de limpeza.

Apesar desta melhora na resistência ao manchamento, esperava-se um aumento mais significativo. A Figura 5 mostra que nas amostras 18 e A4 submetidas ao reagente óxido de cromo verde em óleo leve, os poros mesmo tendo sido preenchidos pelos materiais vítreos ou vitrocerâmicos foram atacados pelo reagente.

Provavelmente, a retração térmica sofrida pelos materiais empregados neste trabalho foi elevada o suficiente para permitir a intrusão das substâncias manchantes. Assim, uma alternativa para corrigir isto seria a modificação da composição química das vitrocerâmicas A3 e A4 para que fosse reduzida a retração térmica. Entretanto, esta redução não poderia elevar significativamente a temperatura de sinterização e de cristalização dos materiais de preenchimento, sob pena de exigir uma temperatura de processamento demasiadamente elevada.

4. Conclusão

A resistência ao manchamento de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato técnico polido foi investigada, por meio do preenchimento dos poros superficiais, abertos durante a etapa de polimento, por composições vítreas (18 e 1213) e vitrocerâmicas (A3 e A4). A técnica empregada para preenchimento dos poros foi encontrada ser efetiva, sobretudo para as fritas 18 e 1213. A redução da retração térmica dos materiais vítreos e vitrocerâmicos poderia melhor preencher os poros e, assim, aumentar a resistência ao manchamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro ao desenvolvimento deste trabalho e à Esmalglass do Brasil pelo fornecimento das fritas 18 e 1213.

Referências

- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO - ANFACER. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/>>. Acesso em: 22 jun. 2010.
- MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N. Relação entre Desgaste Abrasivo Superficial e Brilho em Porcelanato Esmaltado. *Cerâmica Industrial*, v. 12, n. 5, p. 14-21, 2007.
- DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Resistência ao Manchamento de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v. 13, n. 5, p. 39-45, 2008.
- ALVES, H. J. et al. Porosidade Susceptível ao Manchamento em Porcelanato Polido. *Cerâmica Industrial*, v. 14, n. 1, p. 21-26, 2009.
- ALVES, H. J. et al. Polimento em Peças de Porcelanato: Avaliação da Porosidade Final e da Resistência ao Manchamento. *Cerâmica Industrial*, v. 15, n. 2, p. 23-29, 2010.
- MONTEDO, O. R. K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. High performance glazed porcelainized stoneware tiles. In: QUALICER, 8., 2008, Castellón. *Anais...* Castellón: Qualicer'08, 2008. p. 49-55.
- MONTEDO, O. R. K. et al. Low Thermal Expansion Sintered LZSA Glass-Ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 79, n. 7, p. 34-47, 2008.