

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA – PROACAD
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

CAMILA DE MOURA STRIEDER

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE SELAGEM DA
SUPERFÍCIE DE PORCELANATO TÉCNICO POLIDO PARA
AUMENTO DA RESISTÊNCIA AO MANCHAMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar R. K. Montedo

Coorientador: Prof. Dr. Milton Pereira

**CRICIÚMA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S917d Strieder, Camila de Moura.

Desenvolvimento de processo de selagem da superfície de porcelanato técnico polido para aumento da resistência ao manchamento / Camila de Moura Strieder. - 2019.

111 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2019.

Orientação: Oscar R. K. Montedo.

Coorientação: Milton Pereira.

1. Revestimento cerâmico. 2. Porcelanato técnico. 3. Porcelanato técnico - Resistência ao manchamento. 4. Porosidade. 5. Processamento a laser. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.14

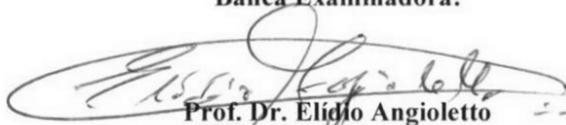
Camila de Moura Strieder

Desenvolvimento de processo de selagem da superfície de porcelanato técnico polido para aumento da resistência ao manchamento.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 29 de março de 2019.

Banca Examinadora:



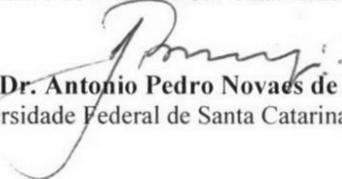
Prof. Dr. Elídio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof.ª Dr.ª Sabrina Arcaro

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Aos meus pais, Flávio e Marli.
Ao meu irmão, Artur.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Flávio e Marli, pelo amor e apoio incondicional. Ao meu irmão Artur por alegrar a minha vida.

Ao Marco Antônio pelo carinho, compreensão e companheirismo que o faz acreditar junto comigo nas minhas escolhas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo, pelo exemplo, confiança e conhecimento compartilhado no decorrer de todo o trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Milton Pereira, pela disponibilidade para execução das atividades no Laboratório de Mecânica de Precisão – LMP, e em especial ao aluno de mestrado Francisco Ratusznei, pelo tempo despendido na realização dos ensaios e pelos conhecimentos compartilhados.

À CAPES pelos recursos financeiros e por fomentar a pesquisa em nosso país, e a UNESCO por disponibilizar a estrutura para a realização do projeto.

À Cecrisa Revestimentos Cerâmicos e em especial ao supervisor técnico Dilor Evaldo Guessi, pela compreensão e auxílio nos momentos em que foi necessário conciliar as atividades profissionais e as atividades acadêmicas relacionadas ao mestrado.

Aos amigos de diferentes fases da vida, que são fonte de inspiração e coragem, e sabem que o são, dispensando citações.

Aos professores e colaboradores do PPGCEM, em especial a Vivian, e do Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT, pelo conhecimento compartilhado e pelo auxílio ao longo das atividades do mestrado.

A vocês os meus sinceros agradecimentos!

“Nada na vida é para ser temido,
apenas compreendido.”

Marie Curie

RESUMO

Dentre os revestimentos cerâmicos, os porcelanatos técnicos polidos destacam-se por possuírem estética valorizada e características técnicas superiores. No entanto, o processo de polimento da superfície expõe poros que previamente estavam aprisionados no substrato cerâmico. Estes poros na superfície facilitam a impregnação de agentes manchantes, limitando a aplicação do revestimento polido e rebaixando a sua classificação segundo a NBR 13818 (1997). Por esta razão, são utilizados diversos processos para incrementar a resistência ao manchamento dos produtos polidos, dentre os quais a aplicação de resinas poliméricas para preenchimento dos poros está entre os mais empregados. Entretanto, devido aos polímeros não possuírem a mesma resistência ao desgaste que os materiais cerâmicos, o tratamento aplicado pode não ser eficiente ao longo de toda a vida útil do revestimento. Neste sentido, o presente trabalho visa desenvolver uma nova abordagem para a selagem permanente dos poros susceptíveis ao manchamento, através da utilização de fritas cerâmicas para o preenchimento destes poros, seguida de selagem a laser para assegurar a fixação do material aplicado. Para as condições adequadas do processamento a laser, os parâmetros compatíveis com o substrato cerâmico foram: posição de foco ($z = 105$ mm), velocidade de varredura ($v = 2640$ mm/min) e valores de potência (750, 800 e 850 W). Também foram ajustados parâmetros de moagem e de aplicação das fritas cerâmicas. Foram testadas três fritas cerâmicas, nos teores de 30, 50 e 70% de sólidos, com selagem nas três potências citadas. Os melhores resultados foram obtidos com teores de sólidos de 50 e 70% de frita. As melhores condições obtidas resultaram em uma redução superior a 99% da área superficial com a impregnação do agente manchante líquido para calçados na cor preta. Utilizando o procedimento proposto, o porcelanato técnico polido apresentou incremento na resistência ao manchamento e classe máxima, de acordo com a NBR 13818 (1997), indicando grande facilidade de limpeza. O tratamento proposto também se mostrou mais eficiente que o tratamento convencional frente ao desgaste da superfície, indicando que é adequado para incrementar a resistência ao manchamento de porcelanatos técnicos polidos, e atender as exigências da NBR 15463 (2013).

Palavras-chave: Resistência ao manchamento. Porosidade. Porcelanato técnico. Revestimentos cerâmicos. Processamento a laser.

ABSTRACT

Among the ceramic tiles, the polished porcelain tiles stand out due to the high aesthetic value and superior technical characteristics. However, the surface polishing process exposes pores that were previously closed inside the substrate. These pores on the surface enable the impregnation of staining agents, limiting the application of the polished porcelain tiles and lowering its classification according to NBR 13818 (1997). For this reason, several processes are used to increase the staining resistance of the polished products and one of the most common methods is the polymers resins applications to fill these pores. However, due to the polymers lower abrasion resistance than ceramic materials, the treatment applied may not be efficient throughout the life cycle of the ceramic tile. Therefore, the present work aims to develop a new approach for the permanent sealing of pores susceptible to stain, using ceramic frits to fill these pores, followed by laser sealing to ensure the fixation of the applied material. For the appropriate conditions for laser processing system, conditions compatible with the ceramic substrate were: focus position ($z = 105 \text{ mm}$), scan speed ($v = 2640 \text{ mm / min}$) and laser power (750, 800 and 850 W). The milling and application parameters of ceramic frits also were adjusted. Three ceramic frits were tested with solid contents of 30, 50 and 70%, and sealing in the three lasers powers mentioned. The best results were obtained using the frits with 50 and 70% of solid content. The best conditions obtained resulted in a reduction of 99% of the surface area with impregnation of stain agent (liquid black for shoes). Using this proposed procedure, the polished porcelain tile presented an increase in staining resistance and maximum classification according to NBR 13818 – G (1997), that demonstrate a great ease of cleaning. The proposed treatment was more efficient than conventional one, indicating that it is suitable to increase the resistance to staining of polished porcelain tiles, complying the requirements of NBR 15463 (2013).

Keywords: Resistance to staining. Porosity. Porcelain tiles. Ceramic tiles. Laser processing. Resumo na língua inglesa.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos..... | 36 |
| Figura 2 – Exposição de poros fechados durante o processo de polimento | 38 |
| Figura 3 – Superfícies: (a) sem tratamento; (b) com aplicação do ácido fosfórico; (c) com aplicação de ácido fosfórico e Fila FT 1239 Plus; e (d) com aplicação de ácido fosfórico, Fila FT 1239 Plus e Fila PD 15..... | 42 |
| Figura 4 – Superfície esquemática do poro após a selagem | 43 |
| Figura 5 – Processo de fabricação de fritas cerâmicas | 44 |
| Figura 6 – Diâmetro do feixe de laser em função da posição focal do laser em (a) e distribuição de energia no feixe em (b)..... | 48 |
| Figura 7 – Obtenção dos corpos de prova para determinação da Tg, Ts e α , antes (a) e após a queima (b), e antes e após a conformação manual por lixamento em (c)..... | 53 |
| Figura 8 – Processo de aplicação manual da camada vítrea para preenchimento dos poros..... | 56 |
| Figura 9 – Processo de definição das variáveis..... | 58 |
| Figura 10 – Corpo de prova submetido a ensaio de manchamento com (a) líquido para calçados na cor preta, (b) terra vermelha, (c) óleo de oliva e (d) verde cromo | 58 |
| Figura 11 – Procedimento para definição das variáveis do processo de selagem dos poros | 59 |
| Figura 12 – Classe de resistência ao manchamento de acordo com a NBR 131818 - G, 1997..... | 62 |
| Figura 13 – Distribuição para análise dos parâmetros da análise estatística em um teste bicaudal | 63 |
| Figura 14 – Comportamento gráfico das curvas dilatométricas das fritas | 66 |
| Figura 15 – Curva de viscosidade em função da temperatura | 68 |
| Figura 16 – Difratogramas de raios X para as fritas utilizadas, em pó.. | 69 |
| Figura 17 – Variação do parâmetro z para o cabeçote de aplicação da radiação laser..... | 72 |
| Figura 18 – Formação de microtrincas na superfície para a potência de 900 W: (a) a olho nu e (b) com aumento de 100x em MO..... | 74 |
| Figura 19 – Imagens capturadas das fritas: (a) antes da selagem, aumento de 50x em MO; (b) após a selagem com potência de 750 W, com aumento de 500x em MO..... | 75 |
| Figura 20 – Esquema da movimentação do cabeçote do laser sobre uma superfície para teste da potência de selagem | 76 |

| | |
|---|-----|
| Figura 21 – Ensaio de colorimetria para avaliação da mancha residual, após tratamento da superfície com fritas obtidas por três processos diferentes de moagem..... | 79 |
| Figura 22 – Comparação entre superfície sem tratamento (a), com aplicação da frita moída sem a selagem (b) e após a selagem com o laser (c, d), com aumento de 500x em MO..... | 81 |
| Figura 23 – Ensaio de colorimetria para avaliação da mancha residual, após tratamento da superfície com as fritas (a) 1, (b) 2 e (c) 3..... | 82 |
| Figura 24 – Corpos de prova após o ensaio de manchamento: (a) sem aplicação de frita cerâmica; (b) com a aplicação da frita 3 a 30% de sólidos; e (c) com aplicação da frita 3 a 70% de sólidos | 84 |
| Figura 25 – Comparação de superfícies após o manchamento: (a) sem tratamento e (b) com o tratamento com a frita 3 a 70% de sólidos. Aumento de 500x em MO..... | 85 |
| Figura 26 – Comparação de superfícies após o manchamento (a) sem tratamento e (b) com tratamento da frita 3 a 30% de sólidos. Aumento de 500x em MO..... | 85 |
| Figura 27 – Ensaio de colorimetria para os melhores resultados de cada uma das fritas utilizadas | 86 |
| Figura 28 – Imagem capturada em MO antes (à esquerda) e após (à direita) o tratamento para análise quantitativa da superfície | 91 |
| Figura 29 – Percentual da área superficial com retenção de agentes de manchamento, obtida pela análise quantitativa das imagens de MO para a superfície com e sem tratamento | 91 |
| Figura 30 – Número de poros por mm ² com retenção de agentes de manchamento, obtida pela análise quantitativa das imagens de MO para a superfície com e sem tratamento | 92 |
| Figura 31 – Área dos poros com retenção de agentes de manchamento, obtida pela análise quantitativa das imagens de MO para superfícies com e sem tratamento..... | 93 |
| Figura 32 – Análise microestrutural de poros presentes na superfície (a) sem tratamento, (b) com tratamento utilizando frita 3 a 70% de sólidos e (c) com a frita 3 a 30% de sólidos. Aumento de 5000x | 97 |
| Figura 33 – Análise microestrutural da superfície (a) sem tratamento, (b) com tratamento com a frita 1 a 50% de sólidos, (c) com a frita 3 a 70% de sólidos e (d) frita 3 a 30% de sólidos. Aumento de 500x | 97 |
| Figura 34 – Processo de impermeabilização pelo método convencional (a) e pelo método proposto (b)..... | 102 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Função e temperatura de fusão de fritas utilizadas em esmaltes cerâmicos..... | 45 |
| Tabela 2 – Composição química de fritas utilizadas para a preparação de esmaltes cerâmicos para processos de monoqueima | 46 |
| Tabela 3 – Métodos de ensaio para caracterização das fritas cerâmicas..... | 52 |
| Tabela 4 – Métodos para caracterização dos corpos de prova..... | 57 |
| Tabela 5 – Parâmetros do método CIELAB | 60 |
| Tabela 6 – Teste diferença entre as médias, bicaudal | 64 |
| Tabela 7 – Composição química das fritas utilizadas, % em massa..... | 65 |
| Tabela 8 – Análise térmica das fritas utilizadas..... | 66 |
| Tabela 9 – Temperaturas características de vidros | 67 |
| Tabela 10 – Ângulo de contato das fritas cerâmicas com a superfície do porcelanato em função da temperatura | 70 |
| Tabela 11 – Influência da velocidade de varredura (v), altura do foco (z) e potência (P) no tratamento da superfície com radiação laser | 73 |
| Tabela 12 – Condições de moagem para a definição de parâmetros operacionais..... | 77 |
| Tabela 13 – Condições utilizadas para a definição da moagem | 78 |
| Tabela 14 – Distribuição granulométrica para as condições de moagem testadas..... | 78 |
| Tabela 15 – Teste de significância para as condições de moagem 1 e 2, presumindo variâncias equivalentes e um nível de significância $\alpha=0,05$ | 79 |
| Tabela 16 – Distribuição granulométrica das fritas após moagem com álcool | 80 |
| Tabela 17 – Teste de significância para selagem a 750, 800 e 850 W, presumindo-se variâncias equivalentes..... | 88 |
| Tabela 18 – Teste de significância para teor de sólidos de 30, 50 e 70%, presumindo-se variâncias equivalentes..... | 89 |
| Tabela 19 – Teste de significância para os melhores resultados obtidos para cada uma das fritas, presumindo-se variâncias equivalentes | 90 |
| Tabela 20 – Teste de significância dos parâmetros da análise quantitativa, comparando-se os resultados de tratamento com uma mesma frita nos três teores de sólidos (30,50 e 70%), e com a superfície sem tratamento | 94 |
| Tabela 21 – Teste de significância dos parâmetros da análise quantitativa, comparando-se os valores para o mesmo teor de sólidos e diferentes fritas | 95 |

| | |
|---|----|
| Tabela 22 – Teste de significância dos parâmetros da análise quantitativa, comparando-se os melhores resultados para cada uma das fritas utilizadas | 96 |
| Tabela 23 – Comparativo para a classe de resistência ao manchamento para o substrato tratado..... | 98 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| DRX | Difração de raios x |
| FRX | Fluorescência de raios x |
| INPM | Fração em massa de teor alcoólico de uma solução aquosa |
| MO | Microscópio óptico |
| T _g | Temperatura de transição vítrea |
| D ₁₀ | Diâmetro acumulado para 10% das partículas |
| D ₅₀ | Mediana do diâmetro |
| D ₉₀ | Diâmetro acumulado para 90% das partículas |
| D _m | Diâmetro médio |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 29 |
| 2 OBJETIVOS | 31 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 31 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 31 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 33 |
| 3.1 MATERIAIS CERÂMICOS..... | 33 |
| 3.1.1 Tipologia das cerâmicas de revestimento | 34 |
| 3.1.2 Composição e processamento dos revestimentos cerâmicos... .. | 35 |
| 3.1.2.1 Polimento..... | 38 |
| 3.1.2.2 Influência de parâmetros do processo na manchabilidade | 39 |
| 3.1.2.3 Técnicas para aumentar a resistência ao manchamento..... | 40 |
| 3.2 FRITAS CERÂMICAS | 43 |
| 3.3 AQUECIMENTO COM RADIAÇÃO LASER | 47 |
| 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 51 |
| 4.1 MATERIAIS | 51 |
| 4.2 MÉTODOS..... | 51 |
| 4.2.1 Caracterização das fritas cerâmicas..... | 51 |
| 4.2.2 Planejamento experimental..... | 53 |
| 4.2.3 Obtenção dos corpos de prova | 54 |
| 4.2.4 Caracterização dos corpos de prova..... | 57 |
| 4.2.4.1 Colorimetria..... | 60 |
| 4.2.4.2 Classe de resistência ao manchamento | 61 |
| 4.2.4.3 Análise estatística | 62 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS CERÂMICAS | 65 |
| 5.1.1 Análise química..... | 65 |
| 5.1.2 Análise térmica | 66 |
| 5.1.3 Viscosidade da frita | 67 |
| 5.1.4 Análise cristalográfica..... | 68 |
| 5.1.5 Molhabilidade das fritas | 69 |
| 5.2 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA | 71 |
| 5.2.1 Condições operacionais do laser | 71 |
| 5.2.2 Condições de moagem..... | 77 |
| 5.2.3 Condições de aplicação das fritas cerâmicas | 80 |
| 5.2.4 Definição da frita e do teor de sólidos | 81 |
| 5.2.4.1 Análise estatística | 87 |
| 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA..... | 90 |
| 5.3.1 Análise quantitativa da superfície após a selagem..... | 90 |

| | |
|---|------------|
| 5.3.1.1 Análise estatística | 93 |
| 5.3.2 Análise microestrutural | 96 |
| 5.3.3 Comparativo com o método de impermeabilização convencional | 98 |
| 6 CONCLUSÃO | 103 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 105 |
| REFERÊNCIAS | 107 |

1 INTRODUÇÃO

Dentre as diversas aplicações dos materiais cerâmicos, as cerâmicas de revestimento se destacam pelos grandes volumes comercializados. Neste cenário, o Brasil é o terceiro maior produtor e consumidor de placas de revestimentos cerâmicos. No ano de 2016, a produção interna foi de 792 milhões de m², sendo que o país possui capacidade instalada para a produção de 1.048 milhões de m² anuais (ANFACER, 2017).

Em função do crescimento da demanda ao longo das duas últimas décadas (ACIMAC, 2016), os fabricantes encontraram no desenvolvimento de produtos diferenciados uma oportunidade para se destacar no mercado, aumentando assim, a lucratividade do negócio. Dentre esses produtos, o porcelanato polido distingue-se pela baixa absorção de água, o que lhe confere a característica técnica de resistência superior, e pela superfície lisa e com elevado brilho, aspecto este muito valorizado por se assemelhar ao das pedras naturais polidas (SÁNCHEZ et al., 2010).

Entretanto, apesar da estética superior obtida durante o polimento do porcelanato, esse processo induz o surgimento de defeitos na peça, uma vez que poros antes fechados no interior da peça acabam sendo expostos (ARANTES et al., 2001). Os poros internos expostos por meio do processo de polimento facilitam a penetração e a impregnação de agentes manchantes, limitando a aplicação do revestimento polido e rebaixando a sua classificação segundo a NBR 13818 (1997). Ademais, a porosidade superficial elevada nestes produtos representa um risco para possíveis gastos futuros por parte dos fabricantes, em função de reclamações dos clientes por alterações de características estéticas causadas pelo manchamento (ALVES, 2009).

Desta forma, para aumentar a resistência do porcelanato polido ao manchamento, resinas poliméricas têm sido empregadas para dificultar a impregnação dos agentes de manchamento. Essas resinas têm o intuito de preencher os poros expostos e criar uma camada hidrofóbica, dificultando assim, a penetração de agentes de manchamento e repelindo-os (ARANTES et al., 2001). No entanto, devido à resina e o suporte cerâmico serem materiais com naturezas e resistências diferentes, o desgaste durante o uso dos revestimentos pode remover a camada polimérica protetora, tornando a utilização dessas resinas apenas uma solução temporária para o problema (AKARSU et al., 2014).

Sendo assim, diversos estudos têm sido propostos na literatura para melhor compreender as variáveis do processo que afetam a

manchabilidade dos produtos polidos (ALVES, 2009; DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2008; ESCARDINO et al., 2002; MARIA et al., 2004). Além disso, são apresentados estudos avaliando-se resinas à base de silanos e siloxanos, partículas nanométricas, resinas de fluoro-carbono, dentre outras (AKARSU et al., 2014; RAIMONDO et al., 2006; RAMBALDI, 2017). Utilizando-se outra linha de materiais, porém também com o intuito de aumentar a resistência ao manchamento do porcelanato polido, Medeiros et al. (2010) propuseram a utilização de fritas e vidrados para o preenchimento dos poros com posterior tratamento térmico em forno mufla. No entanto, o tratamento térmico por mufla pode ser inviável em maior escala, uma vez que é necessário realizar um novo processo de queima. Este novo processo pode gerar problemas operacionais, bem como demandar uma grande estrutura, dificultando a aplicabilidade do mesmo em escala industrial.

Tendo em vista os bons resultados obtidos na direção de encontrar uma solução definitiva para aumentar a resistência ao manchamento, o presente trabalho segue a mesma linha empregada por Medeiros et al. (2010), utilizando materiais da mesma natureza do suporte cerâmico para aumentar a resistência ao manchamento do porcelanato técnico polido, e uma fonte alternativa de aquecimento. Logo, serão utilizadas fritas cerâmicas com baixo ponto de amolecimento para o preenchimento dos poros e, posteriormente, a selagem deste material é realizada com a utilização de aquecimento com radiação laser, tendo em vista que o aquecimento pode ser realizado de modo localizado, apenas na superfície da peça.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver o processo de selagem da superfície do porcelanato técnico polido, aplicando-se uma fritas cerâmica para o preenchimento dos poros e tratando termicamente a superfície com radiação laser, visando o aumento da resistência ao manchamento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos:

- realizar um estudo de caracterização das fritas utilizadas no presente trabalho;
- analisar a influência da moagem das fritas na obtenção de partículas finas o suficiente para o preenchimento dos poros susceptíveis ao manchamento;
- definir condições operacionais do equipamento de laser compatíveis com o substrato cerâmico e adequadas para selar as fritas no interior dos poros;
- avaliar a influência do teor de sólidos e da potência de selagem no incremento da resistência ao manchamento; e
- caracterizar os corpos de prova com o intuito de verificar a resistência ao manchamento do substrato polido sem tratamento, com impermeabilização convencional e com a melhor condição de selagem definida no presente trabalho, para corpos de prova com e sem desgaste.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos compreendem o grupo de materiais inorgânicos e não metálicos sendo que, em sua maioria, são constituídos por átomos metálicos ligados ionicamente a átomos de não metais, formando óxidos, nitretos e carbeto (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). Dentre os materiais cerâmicos estão as cerâmicas vermelhas, os materiais de revestimento, as cerâmicas brancas, os materiais refratários, os vidros e vitrocerâmicos, os abrasivos, os cimentos e as cerâmicas avançadas (ANFACER, 2017). Apesar das cerâmicas tradicionais apresentarem um grau relativamente baixo de tecnologia empregada, observa-se um grande avanço tecnológico nas máquinas, equipamentos, processos e técnicas empregadas para a sua fabricação, sendo esta evolução estimulada pela concorrência para a produção de produtos com melhor relação custo-benefício (CARTER; NORTON, 2007).

O Brasil é o terceiro maior produtor e consumidor de placas de revestimento cerâmico no mundo, ficando atrás apenas da China e da Índia, sendo que em 2016 foram produzidos 792 milhões de m² no território brasileiro. Neste sentido, o setor brasileiro de revestimentos cerâmicos é constituído por mais de 90 empresas, sendo a maior concentração nas regiões Sul e Sudeste do país. Na região Sul do país, o polo produtivo concentra-se na região da cidade de Criciúma, no Estado de Santa Catarina (ANFACER, 2017).

No cenário de produção nacional, em 2015 houve uma leve desaceleração após mais de 20 anos de crescimento constante. Em contrapartida, as exportações apresentaram recuperação nos anos de 2013, 2014 e 2015. Em 2012 o volume exportado foi de 59 milhões de m², passando para 63 milhões de m² em 2013, 69 milhões de m² em 2014 e 77 milhões de m² em 2015 (ACIMAC, 2016). No cenário das exportações, a China, a Espanha e a Itália totalizam 65,2% do volume total exportado. De todos os países exportadores, a Itália e a Espanha mantiveram a maior participação de exportações por parcela de produção, com valores que chegam a 80 e 86%, respectivamente. Ademais, o preço médio de venda confirma a liderança da Itália perante ao mercado mundial: são 13,7 €/m², comparado com 6,5 €/m² para a Espanha e valores entre 3,4 e 5,9 €/m² para os demais países (ACIMAC, 2016).

No que se refere às tipologias produzidas, a produção de porcelanato ainda se apresenta pequena frente à de pisos e paredes,

entretanto representa uma classe de produtos promissores tendo em vista as suas características técnicas superiores (CABRAL JUNIOR et al., 2008). Além disso, a crescente demanda tem estimulado também o desenvolvimento de produtos de melhor qualidade técnica e com estética diferenciada (ACIMAC, 2016; CABRAL JUNIOR et al., 2008). Esses novos produtos podem ser diferenciados em função das propriedades da superfície ou da base da placa (RAIMONDO et al., 2006). No entanto, esses novos produtos inseridos no mercado também devem atender às normas correspondentes para sua classificação e aplicabilidade adequada. Desta forma, de acordo com o destino final do revestimento cerâmico, os produtos podem ser classificados de diferentes formas de acordo com a NBR 13817 (1997).

3.1.1 Tipologia das cerâmicas de revestimento

De acordo com a NBR 13817 (1997), a qual aborda a classificação das cerâmicas de revestimento, essas podem ser classificadas de acordo com os diferentes critérios. São eles:

- a) a cobertura da superfície: esmaltada ou não esmaltada;
- b) o método de fabricação: prensado, extrudado e outros;
- c) os grupos de absorção de água;
- d) as classes de resistência à abrasão superficial;
- e) as classes de resistência ao manchamento;
- f) as classes de resistência ao ataque de agentes químicos;
- g) o aspecto superficial ou análise visual.

Cada um dos aspectos anteriormente citados é crucial para a correta aplicação dos revestimentos cerâmicos, sendo que a determinação dos parâmetros de absorção de água, resistência à abrasão superficial, resistência ao manchamento e a resistência ao ataque de agentes químicos deve ser realizada de acordo com os anexos B, D, G e H, respectivamente, da NBR 13818 (1997).

Uma das classificações mais usuais é realizada em função da absorção de água do material, sendo que os materiais com absorção de água inferior a 0,5% são denominados porcelanatos (NBR 13817, 1997), enquanto aqueles não esmaltados e com absorção de água inferior a 0,1% são denominados porcelanatos técnicos (NBR 15463, 2013). Ainda de acordo com a NBR 13818 (1997), os revestimentos podem ser classificados de acordo com a classe de resistência ao manchamento na escala de 1 a 5. Esta classificação é realizada de acordo com a facilidade de remoção da mancha, sendo: 5 - mancha removida com água morna; 4 - mancha removida com detergente de cozinha; 3 - mancha removida com

pasta abrasiva alcalina; 2 - mancha removida com ácido clorídrico e 1 - mancha irremovível.

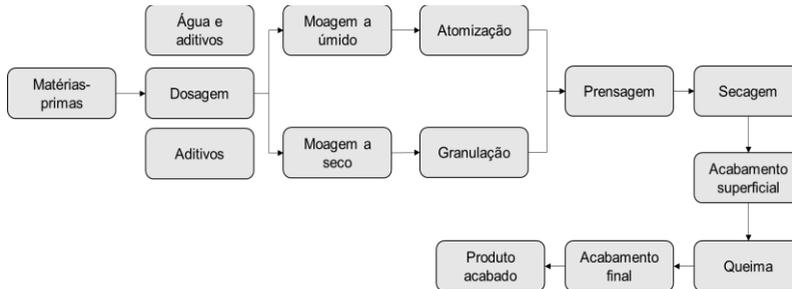
De acordo com a NBR 13818 (1997), os agentes manchantes a serem testados são o óxido de ferro ou verde cromo (Cr_2O_3) em óleo leve (agentes de ação penetrante), o iodo (agente oxidante), e o óleo de oliva (agente de formação de película). De acordo com a NBR 15463 (2013), para o porcelanato técnico exige-se grau de remoção maior ou igual a 3 para os agentes de ação penetrante e formador de película. Para o porcelanato esmaltado, exige-se grau maior ou igual a 3 para os agentes formadores de película, de ação penetrante e para o agente oxidante. Entretanto, alguns estudos sugerem também a utilização de outros agentes manchantes, uma vez que são utilizados no cotidiano e podem vir a causar manchas na superfície dos revestimentos (ALVES et al., 2009). São exemplos de agentes de manchamento adicionais: azul de metileno, café, terra vermelha, refrigerante de cola, vinho tinto, *ketchup*, caneta de retroprojeto, pincel atômico e líquido para calçados na cor preta (como o produto de marca comercial Nugget®).

3.1.2 Composição e processamento dos revestimentos cerâmicos

As placas de revestimento cerâmico são compostas por materiais inorgânicos finamente moídos e homogeneizados para a posterior conformação mecânica. Para os revestimentos do tipo porcelanato, o suporte (substrato) da peça apresenta coloração clara e é composto por argilominerais, quartzo (SiO_2) e feldspatos. Desta formulação, após a queima resulta-se de 50 a 65% de fase vítrea, 10 a 25% de quartzo, teores inferiores a 10% de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 0 a 10% de feldspatos não fundidos e 3 a 7% de porosidade fechada (DONDI; RAIMONDO; ZANELLI, 2008). Os argilominerais atribuem ao porcelanato características de plasticidade e resistência mecânica, uma vez que auxiliam na formação da mulita e da fase vítrea durante a sinterização. Os feldspatos compõem a parcela fundente e possuem a função de formar a fase vítrea, facilitando a sinterização e, conseqüentemente, a densificação do produto. O quartzo, por sua vez, é o componente de maior temperatura de fusão e fornece ao porcelanato estabilidade térmica e dimensional (DE NONI, 2007).

O processo de fabricação de porcelanato é dividido nas etapas que são apresentadas no fluxograma da Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos



Fonte: Adaptado de Oliveira e Hotza, 2015.

A dosagem das matérias-primas é realizada para assegurar a utilização de uma formulação da massa previamente desenvolvida em laboratório. De acordo com o tipo de moagem, contínua ou intermitente, o sistema de dosagem de matérias-primas apresenta diferentes níveis de automação. Para a realização da dosagem dos materiais são utilizados equipamentos como pesadores, correias de transporte e, em alguns casos, silos de pré-carga (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Para reduzir o tamanho das partículas e homogeneizar o material, após a dosagem é realizado o processo de moagem, sendo que este pode ser realizado por via úmida ou via seca. A via úmida é seguida pelo processo de atomização em *spray dryer*, enquanto na via seca o processo seguinte é a granulação (LOT et al., 2017). As massas preparadas por via úmida possuem excelentes características granulométricas do pó obtido, um melhor preenchimento das matrizes, resultando em maiores densidades do produto a verde e a seco e, portanto, melhores propriedades mecânicas da placa. Ainda sobre a influência do processo de moagem, Rosso, Cunha e Rojas-Ramírez (2005) citam que uma moagem ineficiente pode comprometer a reatividade da massa durante a queima, podendo ocasionar o arrancamento de partículas maiores durante o polimento, aumentando o afloramento de poros à superfície.

A atomização é realizada para remover a água presente na suspensão formada na moagem por via úmida, e obter um pó granulado. A maior parte da água presente é removida, sendo que o pó atomizado sai deste processo com uma umidade que varia entre 4 e 8%, de acordo com as matérias-primas utilizadas e as faixas adequadas para cada processo. Esta umidade residual, que também é observada no processo de moagem

por via seca, é necessária para conferir a plasticidade adequada para o processo de prensagem (RIBEIRO; VENTURA, 2001).

A etapa seguinte é a prensagem, a qual é realizada para conformar e densificar o pó. As prensas podem possuir sistemas hidráulicos para o ajuste da pressão aplicada durante a conformação, garantindo elevada confiabilidade mecânica com um mínimo de absorção de energia. Após a etapa de prensagem realiza-se a secagem do suporte de pó compactado para remover a umidade em excesso (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Na etapa de acabamento superficial antes da queima, no caso dos porcelanatos técnicos, os quais não possuem a camada esmaltada para a decoração, a estética do produto é obtida por meio da adição de pós com diferentes colorações junto ao suporte da peça por diferentes processos como: granitados, macrogranitados, duplo carregamento, pós micronizados de diferentes cores e pela utilização de sais solúveis (ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMÍREZ, 2005).

A queima ocorre em ciclos rápidos entre 40 e 60 min, com temperaturas máximas entre 1180 e 1220 °C. Durante a etapa da queima ocorre a sinterização dos componentes do suporte com o intuito de densificá-los e conferir-lhes as propriedades de resistência mecânica e baixa porosidade (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). A etapa de resfriamento do ciclo de queima é realizada o mais rapidamente possível, sendo que a única precaução tomada é a de reduzir a velocidade de resfriamento durante a transformação alotrópica do quartzo, para evitar trincas (DE NONI, 2007).

De acordo com a formulação empregada, a densificação ocorre apenas até determinada temperatura, sendo que a partir desta, caso ainda haja incremento da temperatura, a pressão dos gases oclusos nos poros é superior à tensão superficial da fase líquida, o que faz com que os poros aumentem de tamanho, adquirindo forma esférica e produzindo o inchamento das peças, denominada fase de expansão (ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMÍREZ, 2005).

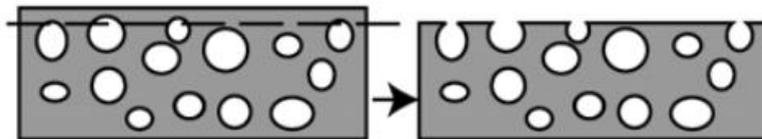
Após o processo de queima podem ou não ser realizadas operações adicionais, sendo que em muitos casos, após esta etapa obtém-se o produto acabado. Após a queima, os produtos podem ser retificados para o ajuste dimensional, sendo que para proporcionar acabamentos diferenciados também são realizados tratamentos na superfície para obtenção de produtos lixados ou desbastados, acetinados e polidos, por exemplo (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Tendo em vista a relevância do processo de polimento para o presente trabalho, este é detalhado a seguir.

3.1.2.1 Polimento

Os porcelanatos polidos apresentam uma superfície lisa e com elevado brilho, características que os tornam produtos de maior valor agregado. O processo de polimento consiste na remoção mecânica de uma fina camada superficial por meio da utilização de abrasivos que giram em alta velocidade. O brilho é obtido pelo desgaste gradual, no qual inicialmente são utilizados abrasivos com maior granulometria para nivelamento da superfície e remoção grosseira, que diminui até que o resultado de elevado brilho, sem riscos, seja obtido (ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMÍREZ, 2005).

Os produtos polidos podem ser esmaltados ou não, de tal forma que, de modo geral, o polimento é realizado em peças com baixa porosidade aberta, que representa valores de absorção de água inferiores a 0,5%. Entretanto, apesar da estética valorizada que o processo de polimento permite obter, durante o polimento os poros que antes estavam no interior da peça, também chamados de poros fechados, são expostos (abertos) e representam risco ao surgimento de defeitos na superfície da peça (ALVES et al., 2011). O processo de exposição dos poros fechados pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Exposição de poros fechados durante o processo de polimento



Fonte: Arantes et al., 2001.

Os poros expostos durante o polimento possuem características oriundas de diversas partes do processo de produção. Estes poros podem ser: esféricos, em função do aprisionamento de gases no último estágio da sinterização; com morfologia irregular, em função de uma má prensagem; com superfície interna irregular, em função da razão entre fase vítrea e fase cristalina; oriundos de descontinuidades em torno de grandes partículas; resultantes de tensões residuais entre fases presentes (principalmente do quartzo quando em transformação alotrópica); e, ainda, em função de defeitos do polimento, como arranhões e trincas (MARIA et al., 2004).

Desta forma, observa-se que, apesar dos produtos polidos possuírem baixa absorção de água e, conseqüentemente, baixa porosidade aberta, o porcelanato apresenta um volume de vazios que pode variar de 5 a 12%, segundo Arantes et al. (2001), e de 3 a 7% de acordo com Dondi, Raimondo e Zanelli (2008). Estes poros que são expostos no polimento facilitam a penetração de sujeiras, dificultam a limpabilidade do produto, podendo rebaixar a classificação do revestimento de acordo com a NBR 13818 (1997). Nesse sentido, diversos trabalhos têm sido realizados para melhor compreender o fenômeno de manchamento e como os parâmetros do processo influenciam a porosidade superficial. Para amenizar o problema de manchamento são realizadas aplicações de produtos impermeabilizantes que, em sua maioria, utilizam resinas poliméricas para preencher os poros e reduzir a penetração dos agentes de manchamento (ARANTES et al., 2001).

3.1.2.2 Influência de parâmetros do processo na manchabilidade

De acordo com as possíveis origens dos poros presentes no interior da peça, estudos têm sido realizados para correlacionar o manchamento das placas polidas com diferentes etapas do processo de produção, como é abordado a seguir.

No que se refere às fases presentes na peça, de acordo com os estudos de Maria et al. (2004), a mulita e o quartzo são as fases mais susceptíveis ao manchamento. Neste sentido, os resultados do trabalho indicam que, quanto maior a quantidade de mulita presente, maior é a resistência às manchas. Para explicar este efeito os autores citam que a fase mulita, sendo mais dura, resultaria em superfícies polidas com menor quantidade de defeitos capazes de reter elementos manchantes. No que se refere à quantidade de quartzo, quanto maior, menor é a resistência às manchas, uma vez que o quartzo favorece a formação de elementos microestruturais adversos, como descontinuidades nos contornos de grão e trincas por transformações alotrópicas.

Com relação ao tamanho dos poros responsáveis pelo manchamento, existem divergências na literatura entre a faixa crítica para os poros que retém as manchas. Esta faixa baseia-se na hipótese de que, em poros grandes os agentes de limpeza são capazes de realizar a remoção do agente manchante, enquanto para os poros muito pequenos os agentes de manchamento não conseguem penetrar. De acordo com Arantes et al. (2001), a faixa crítica está entre 30 e 60 μm , enquanto para Dondi (2008) somente poros inferiores a 10 μm não contribuem para o manchamento. De acordo com os resultados de Alves (2009), deve-se buscar a

eliminação dos poros com diâmetros entre 5 e 20 μm , sendo que este autor também concluiu que os aspectos morfológicos, como o formato dos poros, não influenciaram tanto quanto o tamanho dos poros para o manchamento.

Para uma superfície vidrada, a distribuição dos poros nesta camada não é homogênea e, por isto, a porosidade dependerá da espessura da camada removida durante o polimento (ESCARDINO et al., 2002). De acordo com Alves et al. (2011) a resistência ao manchamento aumenta com o aumento da camada removida no polimento. De acordo com os resultados obtidos para o porcelanato técnico ensaiado, uma melhor condição de resistência ao manchamento foi encontrada para a remoção de 1,5 mm, indicando que os poros desta região possuem diâmetro que favorecem a remoção ou a não impregnação das manchas.

3.1.2.3 Técnicas para aumentar a resistência ao manchamento

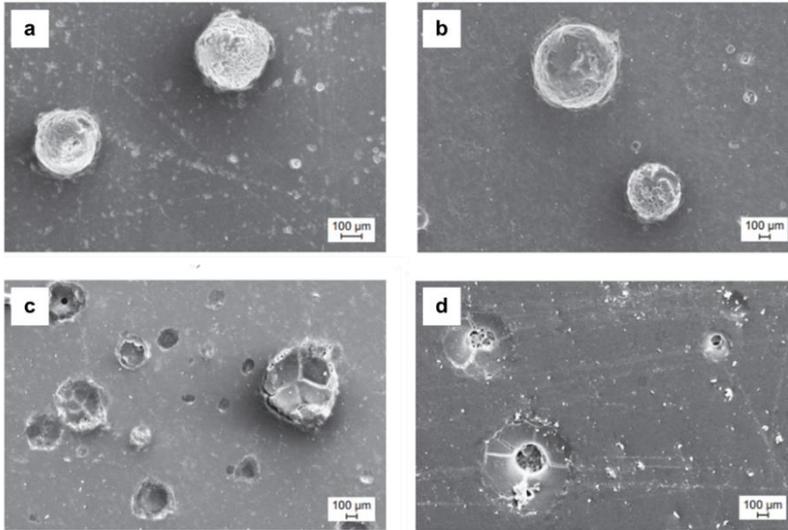
Todos os esforços para minimizar os defeitos dos revestimentos cerâmicos apresentam-se como vantagens competitivas frente ao mercado (MARIA et al., 2004). Sendo assim, a principal alternativa para contornar o problema do manchamento é a aplicação de ceras ou de selantes poliméricos (ARANTES et al., 2001). Este método consiste no preenchimento dos poros com resinas com o intuito repelir e impedir a penetração e a impregnação dos agentes manchantes. Entretanto, as resinas poliméricas utilizadas possuem propriedades diferentes dos materiais cerâmicos, não apresentando a mesma resistência ao desgaste que o substrato cerâmico. Desta forma, em função do desgaste da superfície, pode ocorrer a remoção da camada protetiva tornando o método de impermeabilização com resinas poliméricas uma solução temporária e limitada para os problemas de manchamento (AKARSU et al., 2014; ALVES et al., 2009). A seguir são apresentadas alternativas encontradas na literatura, sendo que os estudos utilizaram diferentes princípios ativos para aumentar a resistência ao manchamento.

Raimondo et al. (2006) estudaram o desempenho de impermeabilizantes para porcelanatos técnicos e esmaltados. Os impermeabilizantes utilizados foram à base de resinas de fluorocarbono (1); compostos de silicone (silanos e siloxanos) solúveis em água (2) e solúveis em solventes orgânicos (3); e resina endurecida por aquecimento UV (ultravioleta) (4). O produto (4) apresentou boa resistência à mancha para os agentes verde cromo (Cr_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), os quais podem ser considerados muito representativos em termos de condições de trabalho, entretanto não se mostrou estável sob a

ação da solução de iodo e mostrou um desempenho negativo quando o azul de metileno foi testado. O tratamento com o produto (2), no geral, forneceu uma melhor proteção média, entretanto o autor concluiu que os estudos não foram suficientes para assegurar desempenhos duráveis em termos de condições reais de utilização.

Rambaldi (2017) para superar os danos causados à superfície de produtos lixados, os quais também possuem um tratamento superficial semelhante ao polimento, utilizou produtos com diferentes finalidades, sendo eles: (1) solução de ácido fosfórico, 10% em peso, para remover os resíduos do processo de lixamento; (2) agente protetivo Fila FT 1239 Plus, baseado em uma suspensão coloidal nanométrica e; (3) agente protetivo Fila PD 15, composto por uma mistura de siloxanos em solvente de hidrocarbonetos. O estudo avaliou a aplicação dos agentes protetivos no modo: 1, 1+2 e 1+2+3. Com a adição de ácido fosfórico, verificou-se a dissolução da fase vítrea, criando uma superfície rugosa. Posteriormente, a utilização do agente Fila FT 1239 Plus cobriu os poros pequenos criados pelo ácido e preencheu quase que completamente os poros maiores que 10 μm . Com a adição do componente em solvente orgânico, apenas poros maiores que 10 μm permaneceram bem visíveis, os quais, por sua vez, foram quase totalmente preenchidos, aparecendo apenas um pequeno círculo no seu interior, enquanto a parte externa apresentou um aspecto de trincas, provavelmente oriundo da evaporação do solvente. O autor concluiu que os resultados foram satisfatórios, porém não foram apresentados estudos sobre a durabilidade dos impermeabilizantes, tendo em vista que resinas poliméricas foram utilizadas no trabalho. A evolução da superfície pode ser observada na Figura 3 –.

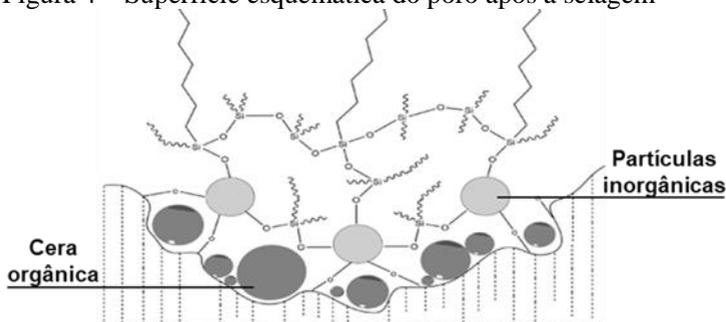
Figura 3 – Superfícies: (a) sem tratamento; (b) com aplicação do ácido fosfórico; (c) com aplicação de ácido fosfórico e Fila FT 1239 Plus; e (d) com aplicação de ácido fosfórico, Fila FT 1239 Plus e Fila PD 15



Fonte: Adaptado de Rambaldi, 2017.

No estudo de Akarsu et al. (2014), foi avaliada a utilização de produto impermeabilizante do tipo sol-gel para peças de porcelanato técnico. Segundo os autores, para se atingir uma selagem completa dos poros, compostos orgânicos e inorgânicos de diferentes tamanhos foram misturados para a formação do sistema híbrido. Os compostos orgânicos utilizados foram do tipo silanos, enquanto os inorgânicos foram partículas de SiO_2 . De acordo com os resultados do trabalho, a melhor composição sela de modo permanente os poros, prevenindo a formação de manchas com agentes tipo azeite de oliva, solução de iodo e verde cromo. De acordo com o autor, a utilização da carga inorgânica de SiO_2 juntamente com a resina orgânica fornecem uma proteção permanente, como esquematicamente apresentado na Figura 4. Ensaios de erosão foram realizados para assegurar os resultados de durabilidade, uma vez que para os produtos sem a carga inorgânica, os ensaios de desgaste comprovaram a eficácia temporária do agente de proteção.

Figura 4 – Superfície esquemática do poro após a selagem



Fonte: Adaptado de Akarsu et al., 2014.

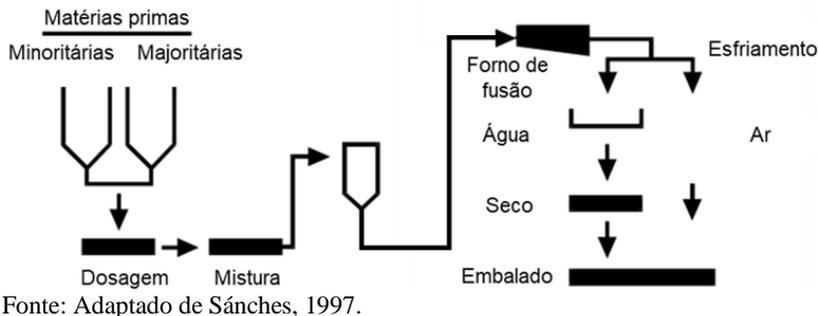
A técnica utilizada por Medeiros et al. (2010), por sua vez, apresentou uma nova proposta para a solução do problema oriundo dos poros de porcelanato técnico. Os autores utilizaram composições de fritas comerciais e vitrocerâmicos como agente de preenchimento de poros, sendo que posteriormente a superfície foi submetida ao tratamento térmico em forno mufla para a selagem do produto. Apesar das superfícies tratadas apresentarem melhora na resistência ao manchar para todos os materiais testados, os autores concluíram que a técnica ainda deveria ser aperfeiçoada, sobretudo devido ao baixo aproveitamento energético obtido com o emprego da energia calorífica.

Tendo em vista o presente estado da arte para o aumento da resistência ao manchar de porcelanatos polidos, observa-se a oportunidade para o desenvolvimento de técnicas que possam oferecer soluções permanentes frente ao problema abordado. Neste sentido, tendo em vista os resultados prévios no trabalho de Medeiros et al. (2010), o intuito do presente trabalho é utilizar fritas cerâmicas para o preenchimento da porosidade dos produtos polidos e, posteriormente, realizar a selagem da camada aplicada por meio do aquecimento via laser. Desta forma, para melhor compreender as características das fritas cerâmicas e o fenômeno de aquecimento via laser, estes tópicos são abordados a seguir.

3.2 FRITAS CERÂMICAS

As fritas são vidros insolúveis obtidos por meio do processo de fritagem, como mostra a Figura 5. Neste processo, os óxidos são fundidos e rapidamente resfriados com água, evitando-se a sua cristalização e auxiliando no processo de moagem (CHITI, 1988).

Figura 5 – Processo de fabricação de fritas cerâmicas



Fonte: Adaptado de Sánches, 1997.

As fritas cerâmicas são utilizadas na composição de esmaltes cerâmicos, que são aplicados para impermeabilizar a superfície da peça, conferindo assim as características estéticas e técnicas necessárias. Dentre estas características técnicas, cita-se a resistência ao desgaste mecânico, ao risco e ao ataque químico (SÁNCHEZ, 1997). Estas propriedades são obtidas utilizando-se, além das fritas, materiais como argilominerais e aditivos moídos com água (CHITI, 1988).

As fritas são, por essência, vidros transparentes e incolores (ou levemente amarelados, se constituídos de chumbo) e sempre brilhantes. Entretanto, apesar do aspecto brilhante original, podem ser adicionadas substâncias opacificantes, bem como substâncias para deixar o aspecto acetinado (mate). A opacificação se baseia na presença de pequenas partículas de materiais que impedem a reflexão da luz, tanto quanto mais numerosas e pequenas forem. São exemplos dessas substâncias o zinco, estanho, titânio, antimônio, cálcio, cromo, zircônio, dentre outros. No entanto, o excesso desses materiais pode levar à saturação, tornando o material gradualmente mate até que ocorra a devitrificação (CHITI, 1988).

As fritas, ou vidros, em temperatura ambiente possuem aparência sólida em função da sua rigidez mecânica e possuem estrutura amorfa. Em função desta característica, não possuem um ponto de fusão determinado, mas sim um intervalo de amolecimento, uma vez que diferentes quantidades de energia são necessárias para romper os diferentes tipos de ligações presentes nestes materiais (CALLISTER, 2007).

Quando na composição de um esmalte, as fritas são classificadas como refratárias, fundentes, corantes e opacificantes. Os materiais refratários são aqueles que, quando adicionados, aumentam a temperatura de fusão do esmalte como, por exemplo, o quartzo. Os materiais fundentes

possuem o efeito contrário e reduzem a temperatura de fusão. São exemplos de materiais fundentes o bórax, o carbonato de sódio e o mínio (Pb_3O_4). Na Tabela 1 é apresentada a temperatura de fusão dos principais óxidos e as suas funções na composição dos esmaltes (CHITI, 1988).

Tabela 1 – Função e temperatura de fusão de fritas utilizadas em esmaltes cerâmicos

| Fórmula | Temperatura de fusão, °C | Função |
|-------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| SiO_2 | 1.710 | Vitrificante |
| MgO | 2.852 | Estabilizante/Devitrificante |
| CaO | 2.572 | Estabilizante/Devitrificante |
| Na_2O | 1.132 | Fundente |
| K_2O | 490 | Fundente |
| Li_2O | 1.427 | Fundente |
| ZnO | 1.975 | Estabilizante/Devitrificante |
| ZrO_2 | 2.715 | Opacificante |
| PbO | 886 | Fundente/Estabilizante |
| Al_2O_3 | 2.072 | Estabilizante |
| TiO_2 | 1.843 | Opacificante/Devitrificante |

Fonte: Adaptado de Chiti, 1988.

Na Tabela 2 são apresentados exemplos de formulações de fritas para diferentes esmaltes cerâmicos, baseado em algumas das propriedades anteriormente mencionadas.

Tabela 2 – Composição química de fritas utilizadas para a preparação de esmaltes cerâmicos para processos de monoqueima

| Óxidos constituintes | Tipo de fritas/ Composição química, % em massa | | | | |
|--------------------------------|--|--------------------|-------------------|---------------|---------------|
| | Transparente brilhante | Brilhante opaca | Fundente ao Pb | Mate ao Ca | Mate ao Zn |
| SiO ₂ | 56,9 | 53,6 | 35,9 | 45,6 | 38,6 |
| B ₂ O ₃ | 4,5 | 4,3 | 5 | 20,5 | 8,5 |
| Al ₂ O ₃ | 7,8 | 7,8 | 5 | 2,2 | 3,1 |
| ZrO ₂ | - | 10,8 | - | - | - |
| CaO | 9 | 9,2 | | 26,6 | 4,5 |
| BaO | 5,2 | - | - | - | - |
| ZnO | 12,3 | 9,8 | 7,6 | - | 28,5 |
| Na ₂ O | 3,3 | 1,7 | 2,7 | 3,5 | 4,5 |
| K ₂ O | 1 | 2,8 | 2,4 | 1,6 | 1,1 |
| PbO | - | - | 43,5 | - | 11,3 |

Fonte: Adaptado de Chiti, 1988.

Além da temperatura de fusão mencionada anteriormente, outras propriedades das fritas são fundamentais para a utilização destas nos esmaltes cerâmicos. Dentre elas estão a viscosidade do material (frita) na temperatura de operação, o coeficiente de expansão térmica linear, a tensão superficial e a reologia da suspensão.

Com relação ao coeficiente de expansão térmica linear (α), durante o processo de resfriamento das placas cerâmicas ocorre a formação de tensões entre o substrato cerâmico e o vidrado (esmalte cerâmico, que contém as fritas em sua composição), que possuem diferentes valores de α . O valor de α é medido pela dilatação linear do vidrado em uma determinada faixa de temperatura, usualmente 25 a 325 °C. Em função da diferença de dilatação entre o substrato e o vidrado, podem ocorrer alterações na curvatura no material (DAL BÓ et al., 2012) e trincas por gretagem. Quando $\alpha_{\text{vidrado}} > \alpha_{\text{substrato}}$, o vidrado fica em tração no momento do resfriamento, podendo causar trincas por gretamento. Quando $\alpha_{\text{vidrado}} < \alpha_{\text{substrato}}$, o vidrado fica em compressão durante o resfriamento e defeitos na placa cerâmica são menos propensos a ocorrer (PETTERSON, 2002; PRACIDELLI, 2008). Assim, se o gretamento ocorrer na interface

vidrado/substrato ou no vidro, possivelmente haverá penetração de agentes manchantes.

A viscosidade do vidro fundido depende da temperatura e de sua composição química. Os óxidos alcalinos reduzem a viscosidade na seguinte ordem: $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$. BaO e PbO também reduzem a viscosidade. O CaO aumenta a viscosidade para temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. MgO causa aumento da viscosidade em todas as temperaturas, assim como SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO . O B_2O_3 reduz a viscosidade em altas temperaturas e aumenta a viscosidade em baixas temperaturas (PRACIDELLI, 2008). A presença de ZnO também reduz a viscosidade das fritas em altas temperaturas.

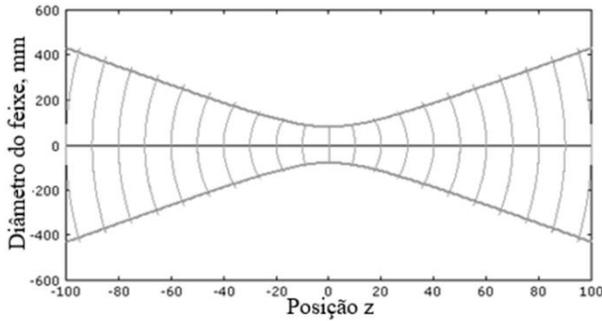
A tensão superficial, por sua vez, ocorre devido à atração que sofrem as moléculas superficiais pelas demais e é de grande importância nos vidros fundidos, a fim de se obter superfícies lisas e brilhantes, isentas de defeitos. Valores baixos para essa propriedade facilitam o nivelamento e fechamento de furos. São óxidos que aumentam a tensão superficial do vidro fundido: SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 . O K_2O , PbO e B_2O_3 diminuem significativamente a tensão superficial dos vidros, enquanto V_2O_5 e Cr_2O_3 diminuem a tensão superficial de modo menos significativo (PRACIDELLI, 2008).

3.3 AQUECIMENTO COM RADIAÇÃO LASER

Do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, que significa Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação, o laser compreende uma fonte de energia oriunda da produção de radiação eletromagnética, a qual utiliza a emissão estimulada para que as partículas de luz tenham o mesmo comportamento e se propaguem na mesma direção. O feixe formado é coerente, estreito, concentrado, monocromático e bastante intenso. A energia fornecida pelo laser é absorvida e convertida em energia térmica (DESBIENS; MASSON, 2007).

No foco do equipamento ($z=0$), a concentração de energia é total. Fora do foco, a energia é distribuída por uma área maior, o que diminui a intensidade localmente, como observa-se na Figura 6 (a). O feixe de laser, além de possuir uma geometria, possui uma distribuição de energia no foco, que é preferencialmente gaussiana, conforme apresentado na Figura 6 (b).

Figura 6 – Diâmetro do feixe de laser em função da posição focal do laser em (a) e distribuição de energia no feixe em (b)



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de Photonics Encyclopedia, 2019.

Em função do aumento da disponibilidade e do uso dos sistemas de processamento a laser, observou-se nos últimos anos um incremento na utilização desta tecnologia, de tal forma que, dentre as inúmeras aplicações, algumas técnicas são consolidadas para materiais poliméricos e metálicos. No que se refere aos materiais cerâmicos, estudos têm sido realizados com o intuito de utilizar o laser para realizar a sinterização, por exemplo (DANEZAN et al., 2017; DESBIENS; MASSON, 2007; GAHLER et al., 2006; KRUTH et al., 2005; QIAN; SHEN, 2013; SUN; GUPTA, 2008).

De modo geral, um sistema de sinterização a laser consiste em uma fonte geradora do laser, um escâner, uma unidade de carga de material a ser tratado e um controlador do fluxo de gás. De acordo com a geração, existem duas fontes comumente usadas para a sinterização: a de CO_2 , com comprimento de onda de 10600 nm, e a de fibra (dopada geralmente com itérbio ou neodímio), com um comprimento de onda de aproximadamente 1100 nm, sendo que o processo de sinterização pode ser realizado a vácuo

ou em atmosfera controlada. O laser de CO₂ de onda contínua pode ser absorvido diretamente pela maioria dos cerâmicos, mas seu diâmetro mínimo de focagem é muito maior que o obtido pelo laser de fibra Nd:YAG, do inglês *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*. Um diâmetro de focagem maior significa uma diminuição proporcional da intensidade de potência e da temperatura local para um pequeno volume de material exposto (QIAN; SHEN, 2013). Além disso, cada material apresenta uma característica diferente de absorvidade da radiação laser para cada comprimento de onda emitido. É necessário haver compatibilidade entre o comprimento de onda utilizado e o material processado. Quanto mais o material absorve, menos energia laser deve ser fornecida para causar o efeito térmico desejado (STEEN; MAZUMDER, 2010).

O mecanismo de sinterização pode ser manipulado pelo ajuste de parâmetros como intensidade, tempo de interação e energia do laser por volume e tempo. A potência, a velocidade de varredura e o diâmetro do feixe laser determinam a densidade de potência. As propriedades dos grânulos, como a distribuição do tamanho de partículas, também devem ser controladas, assim como o uso de uma composição homogênea para evitar variações locais de temperatura. Além disso, contornos de grão ou outros defeitos dentro do pó podem ter maior absorção da energia incidida, tornando essa região mais quente. Devido à natureza complexa do laser para as interações com os materiais, parâmetros de trabalho devem ser estabelecidos, separadamente, para cada produto de interesse, sendo que, como citado, lasers com diferentes comprimentos de onda devem ser selecionados para coincidir com as características de absorção dos grânulos de pó correspondentes (QIAN; SHEN, 2013).

Dentre as vantagens da utilização do laser para a produção de cerâmica está a obtenção de heterogeneidades hierarquicamente estruturadas e a viabilidade para a produção de peças com formas complexas, que dificilmente poderiam ser confeccionadas por métodos de processamento convencionais (DANEZAN et al., 2017; QIAN; SHEN, 2013). No caso da sinterização de cerâmicas com laser, a alta energia é utilizada para fundir os grânulos de pó, camada por camada, onde, repetidamente, um feixe laser varre uma nova camada de grânulos de pó livre, consolidando-os por meio da sinterização ou solidificação por fusão (KRUTH et al., 2005).

A presença de camadas heterogêneas pode ser observada no trabalho de Gahler, Heinrich e Günster (2006), para a sinterização de Al₂O₃-SiO₂, onde foram observados cristais de mulita na forma de agulhas, dispersos em uma matriz vítrea, indicando que foram alcançadas

altas temperaturas pela absorção da energia do laser. Entretanto, em uma região mais profunda do material, onde se alcançou temperatura mais baixa, o material reagiu apenas em partes nas quais, além das fases encontradas na camada superior, também foram encontradas fases de sílica e alumina não fundidas.

Nas técnicas tradicionais de sinterização cerâmica, fornos especiais são necessários para alcançar temperaturas maiores que 2000 °C. No entanto, temperaturas muito superiores a 3000 °C podem ser obtidas localizadamente por meio da interação com um feixe laser (QIAN; SHEN, 2013). No processamento de metais também são utilizadas temperaturas elevadas, como no caso da sinterização do tungstênio, o qual possui temperatura de fusão de 3422 °C. Além disso, a sinterização a laser também já foi descrita para cerâmicas refratárias como o ZrB_2 , visando aplicações de temperaturas ultra altas, na ordem de 3000 °C (SUN; GUPTA, 2008).

Para o presente trabalho, o uso da radiação laser apresenta-se vantajoso pois torna-se possível realizar o aquecimento da região superior do substrato, que é a única que deve ser tratada termicamente nesta etapa do processo de produção de revestimentos cerâmicos polidos, evitando-se o desperdício energético. No próximo tópico apresenta-se o procedimento experimental utilizado para definir os parâmetros operacionais do equipamento de laser, de preenchimento e selagem dos poros susceptíveis ao manchamento.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de compreender a influência das variáveis do procedimento proposto no incremento da resistência ao manchamento de porcelanato técnico polido, são apresentados nos próximos tópicos os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a realização do presente trabalho foram: três fritas cerâmicas comerciais com baixo ponto de amolecimento; álcool comercial 46,2° INPM (marca TUPI); corante líquido orgânico na cor azul (corante têxtil Neoprint D, marca LAMBERTI); espátula emborrachada; placas de revestimento cerâmico no formato 90 cm x 90 cm do tipo porcelanato técnico polido na cor clara, com absorção de água inferior a 0,1% (para a realização dos ensaios as placas foram cortadas em corpos de prova de 15 cm x 15cm); verde cromo em óleo leve; óleo de oliva (marca ANDORINHA); terra vermelha; líquido para calçados na cor preta (marca NUGGET); e sabão abrasivo alcalino (Sapólio Radium, marca BOM BRIL).

Com exceção das fritas cerâmicas, as quais foram fornecidas por coloríficos da região, os demais materiais foram disponibilizados pela empresa Cecrisa Revestimentos Cerâmicos (Criciúma/SC).

4.2 MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho, a metodologia utilizada consistiu em: caracterizar as fritas cerâmicas; realizar o planejamento experimental; obter os corpos de prova; e caracterizar os corpos de prova.

4.2.1 Caracterização das fritas cerâmicas

A caracterização das fritas cerâmicas foi realizada nos laboratórios do Parque Científico e Tecnológico (I-Parque), da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), e em parceria com coloríficos da região e com a empresa Cecrisa Revestimentos Cerâmicos (Criciúma/SC).

Neste sentido, foram realizados ensaios com a finalidade de determinar a composição química, as fases cristalinas presentes, a distribuição granulométrica após a moagem e o comportamento das fritas

frente ao aquecimento. Os métodos utilizados para a caracterização das fritas cerâmicas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Métodos de ensaio para caracterização das fritas cerâmicas

| Caracterização | Método |
|-----------------------------|--|
| Distribuição granulométrica | Difração a laser, marca CILAS, modelo 1064 |
| Composição química | Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), marca Philips, modelo PW 2400 |
| Análise térmica | Dilatômetro de contato, marca Netzsch, modelo DIL 402 Expedis Classic, com taxa de aquecimento de 7 °C.min ⁻¹ para determinação da temperatura de transição vítrea (T _g) e de amolecimento (T _s) e do coeficiente de expansão térmica linear (α) |
| | Dilatômetro óptico, marca Expert System Solutions S.R.L, modelo Misura HSM ODHT 1400) para determinação das temperaturas de esfera, de meia esfera e molhabilidade da frita frente ao aquecimento, com taxa de aquecimento de 40 °C.min ⁻¹ |
| Fases cristalinas | Amostra em pó: Difratometria de raios X (DRX), marca Bruker, modelo D2 Phaser, com fonte KFL-Cu-2K, potência de 2,2 kW e tensão de 60 kV. Intervalo de leitura de 3,5 a 80° (2 θ) e velocidade de 1° .min ⁻¹ |
| | Amostra após selagem: Difratometria de raios X (DRX), marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação incidente de CuK α (1,5406 Å) em um intervalo de leitura de 3 a 80° (2 θ) e velocidade de 2° .min ⁻¹ |

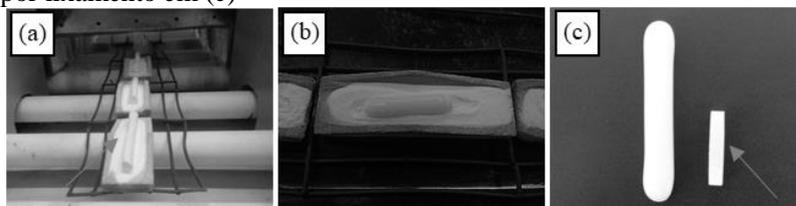
Fonte: Autor, 2019.

Os ensaios para determinação da distribuição granulométrica, composição química e o ensaio de dilatometria óptica foram realizados para as amostras das fritas em pó. Para a análise das fases cristalinas foram realizados os ensaios das fritas em pó e após a selagem de uma fina camada da frita com radiação laser. Essa fina camada foi aplicada sobre a superfície do porcelanato com o auxílio de um binil de 0,4 mm de abertura. O ensaio de DRX para a frita após a selagem foi realizado com o intuito de verificar se houve alteração das fases cristalinas presentes, em função do tratamento térmico proposto.

Para realização do ensaio de dilatométrica para a determinação de T_g , T_s e α foram confeccionados corpos de prova, seguindo o procedimento descrito a seguir:

- foram moídas 240 g de frita com 80 g de água em moinho orbital por 15 min, utilizando-se 240 g de esferas de alumina;
- o produto da moagem foi colocado sobre um molde de caulim e seco em estufa por 24 h a 105 °C;
- após secos os corpos de prova foram retirados do molde, o excesso de caulim foi removido e os corpos de prova foram conformados manualmente por lixamento, para obtenção de um corpo de prova em formato cilíndrico, com comprimento entre 60 e 80 mm e peso entre 5 e 8 g, conforme destacado na Figura 7 (a);
- os corpos de prova obtidos foram colocados em barquetas refratárias, sobre uma fina camada de alumina calcinada (para evitar a aderência das fritas no suporte refratário durante a queima), como pode ser observado na Figura 7 (a) e (b), e queimados em forno laboratorial, marca Jung modelo TE0121301, na temperatura de 1150 °C, em um ciclo de 37 min; e
- após a queima os corpos de prova foram manualmente conformados por lixamento para obtenção de um corpo de prova na forma de bloco retangular com dimensões entre 40 e 50 mm de comprimento e arestas entre 4 e 6 mm, conforme destacado na Figura 7 (c).

Figura 7 – Obtenção dos corpos de prova para determinação da T_g , T_s e α , antes (a) e após a queima (b), e antes e após a conformação manual por lixamento em (c)



Fonte: Autor, 2019.

4.2.2 Planejamento experimental

Com o objetivo de se obter uma condição adequada para a selagem da superfície, foram definidos parâmetros referentes às características da frita para o preenchimento dos poros, e parâmetros operacionais do laser. Por esta razão, analisou-se a influência dos seguintes fatores:

- tipo de frita utilizada;
- processo de moagem da frita;
- teor de sólidos da suspensão aplicada no substrato cerâmico; e
- distribuição e densidade de energia no processo de selagem, ajustada pelos parâmetros operacionais do equipamento laser.

As condições testadas foram definidas a partir de um planejamento estatístico, levando em consideração três variáveis: o tipo de frita, o teor de sólidos da suspensão aplicada e a potência usada para selagem da camada vítrea. No entanto, para variar apenas os três parâmetros mencionados, foram realizadas definições prévias, nas quais cita-se:

- o tempo e o veículo da moagem; e
- a velocidade de varredura e altura do foco do laser.

A necessidade de ajuste do foco do laser se dá pelo fato de que o equipamento é projetado com configuração óptica fixa do sistema, para emitir um foco de 0,8 mm sobre a superfície de trabalho. Além deste foco representar uma área de interação muito pequena, também traz problemas com relação a uma concentração muito alta de energia, dificultando a sensibilidade do ajuste dos valores de potência para obtenção de diferentes efeitos sobre o corpo de prova. Por essa razão a solução passou pela desfocagem do sistema, buscando uma altura entre o foco e a superfície de trabalho que gerasse uma área irradiada maior, conseqüentemente, uma menor densidade de energia e melhor controle no ajuste de potência.

Na execução das atividades, foram utilizadas três fritas com diferentes composições químicas, três potências e três teores de sólidos. Deste modo, têm-se três variáveis variando em três níveis de potência, das quais obtêm-se um planejamento fatorial 3^3 . Conforme o planejamento, totalizam-se 27 corridas experimentais sendo que para cada corrida experimental foram confeccionados 3 corpos de prova.

4.2.3 Obtenção dos corpos de prova

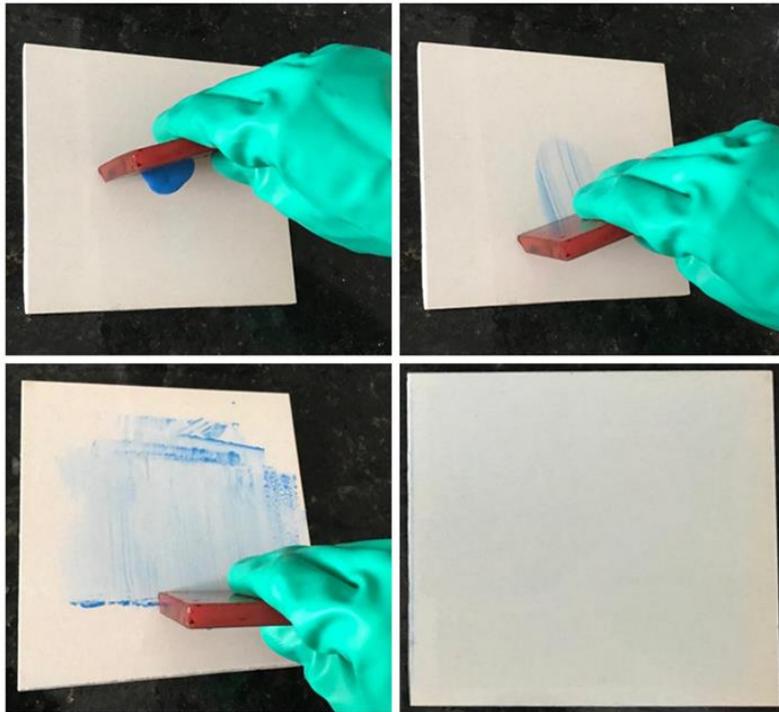
Para a confecção dos corpos de prova, inicialmente as fritas foram moídas com o intuito de se reduzir o diâmetro das partículas, visando a obtenção de um material fino o suficiente para preencher os poros responsáveis pelo manchamento. Para tal, as condições do processo de moagem foram ajustadas. Em função das divergências apresentadas na literatura avaliada com relação ao tamanho crítico dos poros responsáveis pelo manchamento, entre 5 e 60 μm (ALVES, 2009; ARANTES et al.,

2001; DONDI, 2008), definiu-se que o produto da moagem das fritas deve ser passante em malha 400 *mesh Tyler*. Para realizar a moagem, foi utilizado um moinho planetário de esferas Retsch, modelo PM 100, com jarro e esferas de alumina, disponível no CerTec/I-Parque da UNESC, operando na velocidade de 350 rpm. As fritas foram moídas por 45 min a seco e 45 min a úmido.

Após a moagem, o produto obtido, composto pela frita e pelo veículo da moagem, foi passado pela malha 400 *mesh Tyler* (abertura de 37 μm) e, posteriormente, seco em estufa a 105 °C durante 24 h. Com as fritas moídas e secas, preparou-se uma mistura de água, frita e corante orgânico azul. Para cada uma das fritas foram preparadas suspensões com diferentes teores de sólidos: 30, 50 e 70% em massa.

A aplicação da mistura preparada foi realizada manualmente com o auxílio de uma espátula emborrachada. Aplicou-se a quantidade aproximada de 2 g para corpos de prova de dimensões 15 cm x 15 cm. Essa camada não foi controlada rigorosamente pois grande parte do material aplicado sobre a superfície é removido, permanecendo apenas uma quantidade mínima necessária para preencher os poros. Esta aplicação visou assegurar que as fritas ficassem impregnadas apenas nos poros, evitando-se a permanência de resíduos na superfície da peça, os quais poderiam danificar o aspecto estético do produto polido. O corante adicionado teve o intuito de auxiliar no processo de inspeção visual da camada aplicada no substrato, sendo que foi misturado as fritas em todas as condições ensaiadas. Por ser um corante orgânico, esse é degradado termicamente durante a selagem a laser da superfície tratada. O processo de aplicação manual da camada vítrea é mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Processo de aplicação manual da camada vítrea para preenchimento dos poros



Fonte: Autor, 2019.

Após a aplicação da camada vítrea, as peças foram tratadas termicamente com radiação laser para selar as fritas no interior dos poros, evitando-se a remoção da camada protetiva ao longo da vida útil do produto. Para a selagem, utilizou-se o equipamento de laser de fibra (comprimento de onda de 1070 nm devido ao uso do itérbio como meio ativo da fonte), do fabricante IGP, modelo YLS 10000, em parceria com o Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. O equipamento possui potência máxima de trabalho de 10 kW, com possibilidade de ajuste da potência emitida entre 60 W e 10 kW, velocidade máxima de varredura de 10000 mm/min, que opera em modo de emissão contínua. Para realização do presente trabalho a potência foi variada entre 60 W e 2 kW, a altura do foco entre 15 e 105 mm, e a velocidade de varredura entre 250 e 3000 mm/min. Foram utilizadas tais condições uma vez que estas se mostraram compatíveis

para o tratamento do substrato, sem que ocorresse o colapso dos corpos de prova em função da variação térmica durante a selagem.

Após a obtenção dos corpos de prova selados, estes foram caracterizados.

4.2.4 Caracterização dos corpos de prova

Os corpos de prova foram caracterizados com o intuito de se verificar a alteração da resistência ao manchamento, em função do procedimento ao qual foram submetidos. Para tal, foram comparados os resultados para os corpos de prova com o tratamento superficial proposto no presente trabalho, sem o tratamento superficial após o polimento e com a impermeabilização convencional. Neste último caso, utilizou-se um impermeabilizante convencional composto de resinas poliméricas (silanos e siloxanos) em solução com um solvente orgânico.

Desta forma, foram realizados ensaios para se verificar a variação da coloração em função do agente manchante aplicado sobre a superfície. Além disso, realizou-se a inspeção visual dos corpos de prova, a análise microestrutural e da retenção de resíduos sobre a superfície pela análise quantitativa das imagens obtidas por microscopia óptica. Os métodos utilizados na caracterização dos corpos de prova são apresentados na Tabela 4.

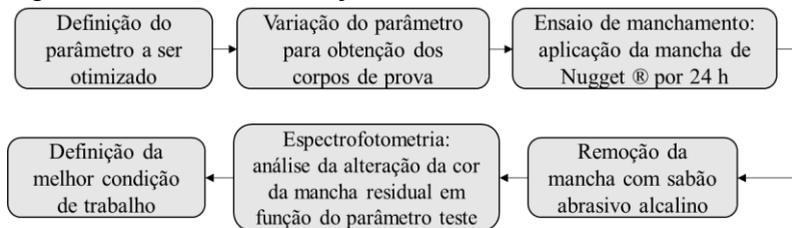
Tabela 4 – Métodos para caracterização dos corpos de prova

| Caracterização | Método |
|--|---|
| Resistência ao manchamento | NBR 13818:1997 – G |
| Variação de coloração | Espectrofotômetro, marca Minolta, modelo CM-508d |
| Análise da porosidade superficial e retenção de agentes de manchamento | Microscópio óptico (MO), marca Leica DM 4000, com câmera DFC 295 e software Leica Application Suite v.4.8 |
| Análise quantitativa das imagens obtidas por MO | Software de domínio público ImageJ |
| Análise microestrutural | Microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Zeiss, modelo EVO-MA10 |

Fonte: Autor, 2019.

Por meio da caracterização dos corpos de prova, foram identificadas as melhores condições para o incremento da resistência ao manchamento. Neste sentido, a Figura 9 apresenta o fluxograma do processo de definição dos parâmetros.

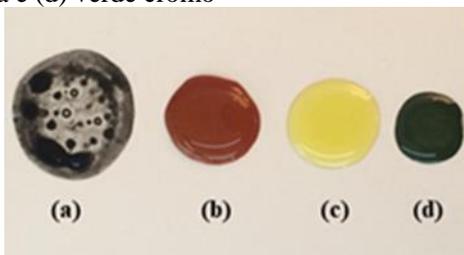
Figura 9 – Processo de definição das variáveis



Fonte: Autor, 2019.

Conforme apresentado, o processo de definição das variáveis consiste em submeter os corpos de prova a uma certa condição de processo, realizar o ensaio de manchamento aplicando-se o agente manchante sobre a superfície, realizar a remoção do agente de manchamento após 24 h com sabão abrasivo alcalino (agente de limpeza recomendado pela norma NBR 13818, 1997 – G), e verificar a variação da coloração da superfície em função do agente manchante utilizado, com a superfície do corpo de prova limpa e seca, por meio do ensaio de colorimetria. Pela análise dos resultados foram verificadas e definidas as melhores condições. A Figura 10 apresenta os corpos de prova em contato com os agentes manchantes utilizados.

Figura 10 – Corpo de prova submetido a ensaio de manchamento com (a) líquido para calçados na cor preta, (b) terra vermelha, (c) óleo de oliva e (d) verde cromo

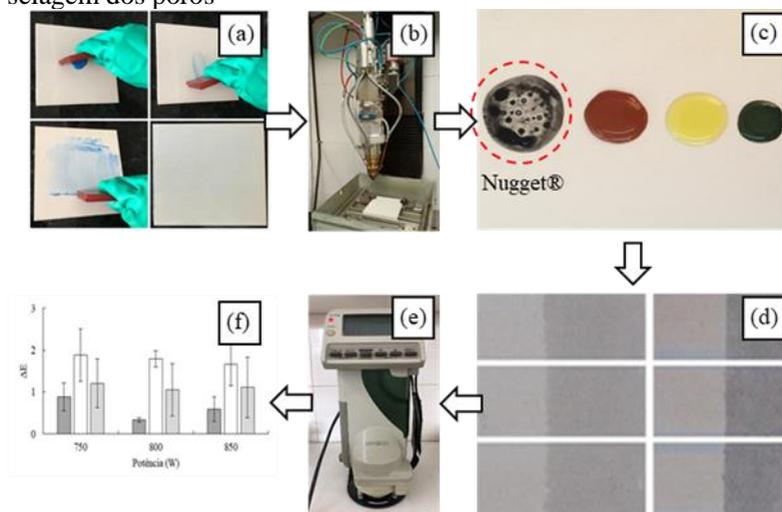


Fonte: Autor, 2019.

A definição do veículo de moagem, da frita, do teor de sólidos e da potência foi realizada seguindo o processo apresentado na Figura 11. Conforme previamente citado, utilizou-se o produto líquido para calçados na cor preta como agente manchante. De acordo com a experiência prática, este agente se mostra adequado para simular as condições reais

de impregnação de resíduos sobre a superfície do revestimento cerâmico polido em uso, após assentado. Além disso, o substrato utilizado não apresentou impregnação significativa para outros agentes manchantes usualmente empregados para testes de resistência ao manchamento. Na Figura 11 é apresentado o exemplo do processo de aplicação da frita em (a), da selagem a laser em (b), da aplicação do agente manchante utilizado em (c), o resultado da impregnação da superfície após a remoção com sabão abrasivo alcalino em (d), da verificação da cor da superfície por espectrofotometria em (e) e da análise dos resultados para definição das melhores condições em (f).

Figura 11 – Procedimento para definição das variáveis do processo de selagem dos poros



Fonte: Autor, 2019.

Para avaliar a resistência dos tratamentos analisados a abrasão, realizou-se o ensaio de desgaste da superfície com 600 giros em um abrasímetro de acordo com a NBR 13818 (1997), seguindo a distribuição e carga de esferas de aço recomendada pela norma, utilizando 3 g de óxido de alumínio branco fundido e 20 mL de água.

Em função da relevância do ensaio de colorimetria para o presente trabalho, este é abordado abaixo.

4.2.4.1 Colorimetria

A colorimetria é utilizada no presente trabalho com a finalidade de se verificar a variação da cor da superfície após o ensaio de manchamento. A importância do ensaio de colorimetria deve-se ao fato de que a cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim oriunda da percepção humana. Por esta razão diversos métodos são utilizados para se quantificar as cores, evitando-se assim interpretações distorcidas de resultados que envolvem a cor de materiais (BERNARDIN; RIELLA, 1999).

Nesse sentido, um dos métodos para quantificar as cores por meio de um espectrofotômetro é o CIELAB. Neste método, é realizado o tratamento matemático das intensidades referentes às radiações das cores vermelho, verde e azul. No espectrofotômetro, a radiação refletida pelo objeto é filtrada e separada nas frações correspondentes aos comprimentos de onda das cores citadas. Desta forma, é realizada a leitura da composição de cores presentes em um material por meio de três parâmetros, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros do método CIELAB

| Parâmetro | Influência na cor |
|-----------|---|
| L | Indica o grau de luminosidade e varia entre 0 (preto) e 100 (branco). |
| A | Indica a participação da cor verde e da cor vermelha. Valores menores de A indicam maior participação da cor verde e valores maiores de A indicam maior participação da cor vermelha. |
| B | Indica a participação da cor azul e da cor amarela. Valores menores de B indicam maior participação da cor azul e valores maiores de B indicam maior participação da cor amarela. |

Fonte: Adaptado de Bernardin e Riella, 1999.

Utilizando-se os parâmetros apresentados, calcula-se a variação de cor referentes a cada um deles (ΔL , ΔA e ΔB) e, por fim, é obtido um valor numérico referente ao distanciamento da cor de uma determinada amostra quando comparada a um padrão, o ΔE , como mostram as Equações 1 a 4.

$$\Delta L = L_{ensaio} - L_{padrão} \quad \text{Equação 1}$$

$$\Delta a = a_{ensaio} - a_{padrão} \quad \text{Equação 2}$$

$$\Delta b = b_{ensaio} - b_{padrão} \quad \text{Equação 3}$$

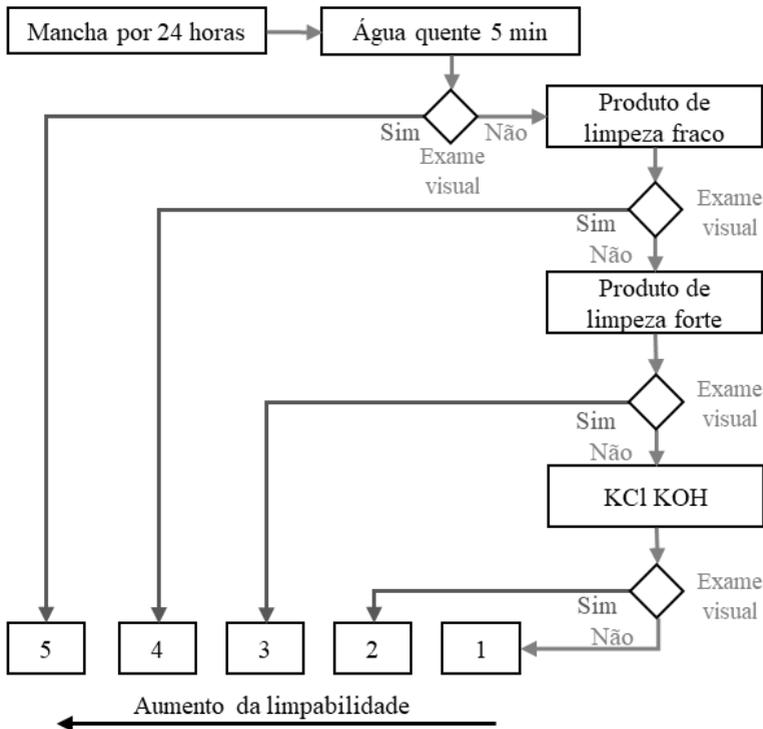
$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad \text{Equação 4}$$

De acordo com a Equação 4, quanto maior o valor de ΔE , maior é a variação de cor de uma amostra comparada a um padrão. Desta forma, no presente trabalho, quanto maior for o valor de ΔE após realizado o ensaio de manchamento, pior a resistência do substrato, uma vez que resíduos do agente manchante impregnados nos poros causaram uma grande alteração na coloração da superfície.

4.2.4.2 Classe de resistência ao manchamento

Segundo a NBR 13818 (1997), anexo G, a classe de resistência ao manchamento é definida de acordo com o agente de limpeza utilizado para a remoção do agente manchante após o contato deste com o substrato por 24 h, conforme apresentado na Figura 12. No caso do porcelanato técnico polido, a classe de resistência ao manchamento do revestimento é a menor obtida para a remoção dos agentes manchantes verde cromo em óleo leve ou óxido de ferro, e óleo de oliva, que são requeridos pela norma. Quanto maior a classe de resistência do produto (de 1 a 5), mais facilmente a mancha foi removida e, portanto, mais resistente é o revestimento ao manchamento.

Figura 12 – Classe de resistência ao manchamento de acordo com a NBR 131818 - G, 1997



Legenda: Sim – mancha removida
 Não – mancha não removida

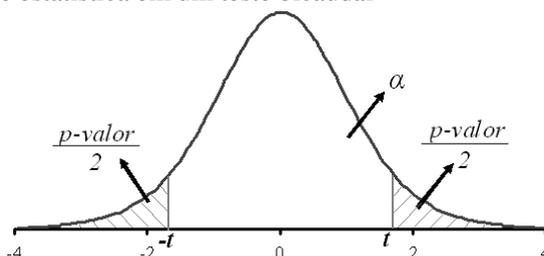
Fonte: Adaptado da NBR 13818 (1997) Anexo G.

4.2.4.3 Análise estatística

Ao desenvolver um estudo sobre a influência de uma variável em determinada situação, é de interesse do pesquisador realizar associações entre os valores obtidos e o que se quer concluir. Neste sentido, a aplicação de um teste estatístico (ou teste de significância) é empregado para verificar se os dados experimentais fornecem evidências suficientes para que se possa aceitar a hipótese da pesquisa, precavendo-se com segurança de que as diferenças entre os dados não são meramente casuais (BARBERTA et al., 2010).

Quando se deseja confirmar ou refutar alguma hipótese é estabelecido o valor da probabilidade tolerável de incorrer no erro de rejeitar H_0 , a hipótese nula, quando H_1 , a hipótese alternativa, é verdadeira. Este valor é conhecido como nível de significância do teste, α . O valor P, por sua vez, é o menor nível de significância que conduz à rejeição de H_0 , com os dados fornecidos. Rejeitando a hipótese nula ($P < \alpha$) a probabilidade de se estar tomando a decisão errada é, no máximo, o nível de significância adotado (α). Aceitando a hipótese nula ($P > \alpha$) diz-se que os dados não mostraram evidências suficientes para rejeitá-la (MONTGOMERY; RUNGER, 2009). Graficamente, conforme mostra a Figura 13, o valor de P é duas vezes a área da extremidade além do valor da estatística do teste t_0 para um teste bilateral.

Figura 13 – Distribuição para análise dos parâmetros da análise estatística em um teste bicaudal



Fonte: Adaptado de Montgomery e Runger, 2009.

Neste sentido, para o presente trabalho realizou-se a comparação entre as médias para os valores obtidos, onde postula-se uma hipótese nula (H_0), na qual as médias são iguais quando variado determinado parâmetro, e uma hipótese alternativa (H_1), na qual as médias são diferentes. Variando-se um parâmetro por vez, verifica-se se a alteração neste parâmetro causa alterações estatisticamente significativas nos resultados de interesse.

A Tabela 6 mostra o resumo da análise estatística a ser realizada, onde: μ e μ_0 são as médias, $X - \mu_0$ é a diferença entre as médias, n é o tamanho da amostra, S é o desvio padrão das diferenças e t_0 o valor observado para a estatística de teste T_0 .

Tabela 6 – Teste diferença entre as médias, bicaudal

| | |
|-----------------------------|---|
| Hipótese nula: | $H_0: \mu = \mu_0$ |
| Estatística do teste: | $T_0 = \frac{\bar{X} - \mu_0}{S/\sqrt{n}}$ |
| Hipótese alternativa | Crítério de rejeição |
| $H_1: \mu \neq \mu_1$ | $t_0 > t_{\alpha/2, n-1}$ ou $t_0 < -t_{\alpha/2, n-1}$ |

Fonte: Adaptado de Montgomery e Runger, 2009.

O valor de $t_{\alpha/2, n-1}$ é tabelado e varia de acordo com o α definido para o processo e com o tamanho da amostra (n). Conforme indica a Tabela 6, caso o valor absoluto de t_0 calculado seja maior que $t_{\alpha/2, n-1}$, rejeita-se a hipótese nula, que indicando que as médias analisadas apresentam diferença estatisticamente significativa entre si.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FRITAS CERÂMICAS

5.1.1 Análise química

Na Tabela 7 é apresentada a composição química das fritas ensaiadas, obtida por espectrofotometria de fluorescência de raios (FRX), em percentual mássico (w/w).

Tabela 7 – Composição química das fritas utilizadas, % em massa

| Componente | Frita 1 | Frita 2 | Frita 3 |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| Na ₂ O | 7,56 | - | - |
| MgO | - | 1,35 | 0,35 |
| Al ₂ O ₃ | 6,43 | 6,42 | 9,53 |
| SiO ₂ | 83,93 | 61,51 | 58,12 |
| K ₂ O | - | 2,64 | 6,90 |
| CaO | 1,74 | 17,10 | 11,54 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,05 | 0,09 | 0,10 |
| ZnO | 0,30 | 10,90 | 11,59 |
| BaO | - | - | 1,86 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 7,56 | 2,64 | 6,9 |
| CaO + MgO | 1,74 | 18,45 | 11,89 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Fonte: Autor, 2019.

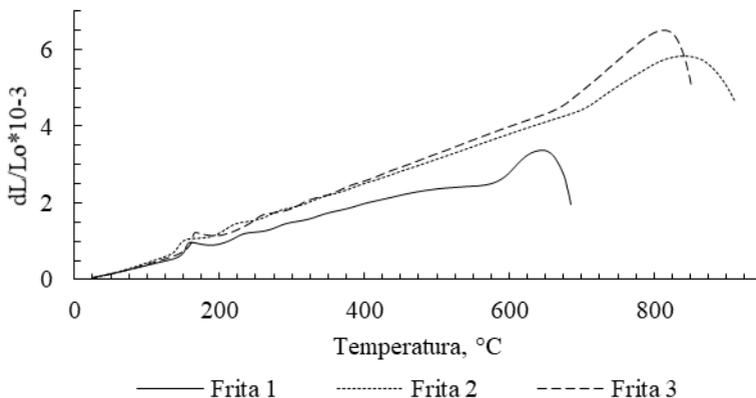
Observa-se que as fritas são compostas majoritariamente por material vitrificante, o SiO₂. A frita 1 distingue-se por apresentar 7,56% do agente fundente Na₂O, enquanto as demais não possuem esse composto em suas composições. A frita 2 por sua vez, apresenta um teor elevado de CaO, enquanto a frita 3 possui teores elevados de materiais devitrificantes (11,59% de ZnO e 11,54% de CaO), de agentes estabilizantes (Al₂O₃) e fundentes (K₂O e BaO). De acordo com a composição química, em função do maior teor de Na₂O + K₂O para a frita 1, espera-se que essa apresente a menor temperatura de fusão, seguida pela frita 3, e a frita 2 deveria apresentar a maior temperatura de fusão tendo em vista o teor reduzido de materiais fundentes (Na₂O+ K₂O) e o

teor elevado de materiais com temperatura de fusão mais elevada (CaO + MgO).

5.1.2 Análise térmica

A Figura 14 apresenta o comportamento gráfico da dilatação das fritas frente ao aquecimento.

Figura 14 – Comportamento gráfico das curvas dilatométricas das fritas



Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Figura 14 a frita 1 possui a menor temperatura de amolecimento seguida pela frita 3, enquanto a frita 2 possui a maior temperatura correspondente ao ponto de amolecimento. A frita 1 também possui a menor temperatura de transição vítrea, T_g , enquanto a frita 2 apresenta o maior valor de T_g . A Tabela 8 sintetiza os resultados da análise térmica das fritas utilizadas.

Tabela 8 – Análise térmica das fritas utilizadas

| Propriedade | Frita 1 | Frita 2 | Frita 3 |
|--|--------------|--------------|--------------|
| Coefficientes de expansão térmica, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ | 52.10^{-7} | 67.10^{-7} | 68.10^{-7} |
| Temperaturas de transição vítrea, $^{\circ}\text{C}$ | 590,2 | 703,8 | 676,4 |
| Ponto de amolecimento, $^{\circ}\text{C}$ | 646,4 | 841,5 | 814,5 |

Fonte: Autor, 2019.

O substrato cerâmico, por sua vez, apresenta coeficiente de expansão térmica de $63.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Este valor foi obtido experimentalmente através do mesmo procedimento utilizado para as fritas cerâmicas, porém nesse caso foi utilizado o pó atomizado para confecção dos corpos de prova. Desta forma, apenas a frita 1 possui coeficiente de expansão térmico inferior ao do substrato. As fritas 2 e 3, em função dos maiores valores para a expansão térmica, tendem a ficar em tração em relação ao substrato no resfriamento, aumentando a possibilidade da formação de trincas por gretagem. A formação desse tipo de trinca no resfriamento pode ser prejudicial no interior dos poros preenchidos, pois representam o surgimento de superfícies irregulares, com tendência a retenção de agentes de manchamento.

A composição química e a análise térmica por dilatometria das fritas apresentaram resultados coerentes entre si. Os valores mais baixos para o ponto de amolecimento e Tg da frita 1 relacionam-se com a presença de óxidos fundentes como o Na_2O e K_2O . A frita 3, no entanto, apresenta elevado teor de K_2O mas também apresenta óxidos com temperatura de fusão elevados (CaO e MgO). No caso da frita 2, os maiores valores para o ponto de amolecimento e Tg refletem o elevado teor de $\text{CaO} + \text{MgO}$, que possui propriedades estabilizantes, devitrificantes e elevado ponto de fusão. Apesar da relação da análise térmica com a composição das fritas, devido à complexidade do efeito de cada óxido na viscosidade do fundido, a avaliação da curva de viscosidade é de grande importância para o presente trabalho, conforme apresentado abaixo.

5.1.3 Viscosidade da frita

A Tabela 9 apresenta os valores das temperaturas correspondentes às viscosidades características das fritas utilizadas.

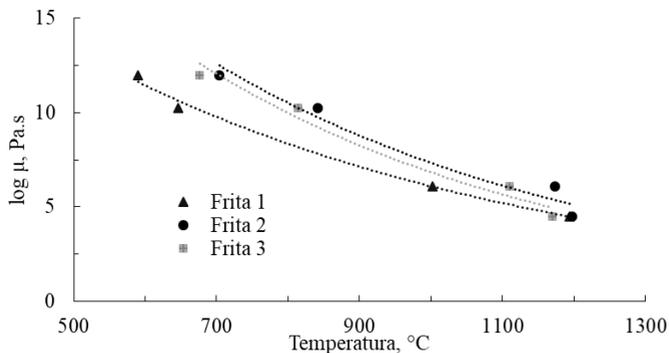
Tabela 9 – Temperaturas características de vidros

| Temperatura, $^{\circ}\text{C}$ | Frita 1 | Frita 2 | Frita 3 | Log μ , Pa.s |
|---------------------------------|---------|---------|---------|------------------|
| Transição vítrea | 590,2 | 703,8 | 676,4 | 12 |
| Amolecimento | 646,4 | 841,5 | 814,5 | 10,25 |
| Sinterização | 744 | 1077 | 909 | 10 |
| Esfera | 1002 | 1173 | 1110 | 6,1 |
| Meia esfera | 1194 | 1197 | 1170 | 4,55 |

Fonte: Autor, 2019.

Para uma determinada temperatura alcançada pelas fritas empregadas em razão da incidência da radiação laser, diferentes valores de viscosidade foram alcançados, como mostrado na Figura 15. Pode-se observar que a frita 1 atinge valores mais baixos de viscosidade, seguida pela frita 3. A frita 2 é a que apresenta as viscosidades mais elevadas.

Figura 15 – Curva de viscosidade em função da temperatura

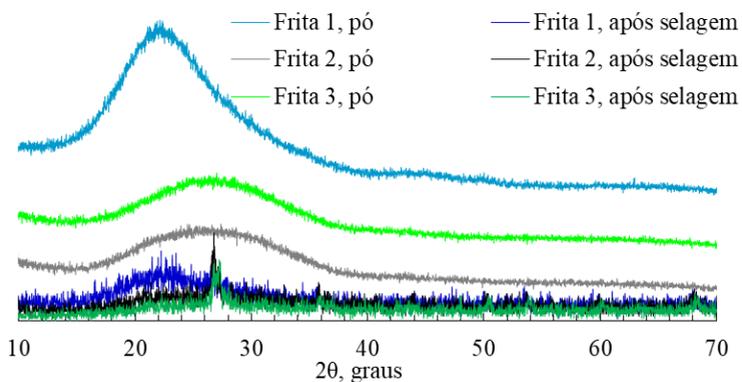


Fonte: Autor, 2019.

5.1.4 Análise cristalográfica

Na Figura 16 é apresentado o resultado do ensaio de difratometria de raios X (DRX), o qual visa avaliar a estrutura das fritas utilizadas antes da selagem (em pó) e após a selagem a laser. A natureza amorfa das fritas foi confirmada pelo ensaio realizado, conforme esperado. Além disso, a selagem das fritas com radiação laser não alterou a estrutura cristalina destas que permaneceram com natureza amorfa, uma vez que os valores dos picos observados são inferiores a 100 contagens, não representando valores significativos para este ensaio.

Figura 16 – Difratogramas de raios X para as fritas utilizadas, em pó



Fonte: Autor, 2019.

5.1.5 Molhabilidade das fritas

Na Tabela 10 é apresentado o resultado do ensaio de dilatometria óptica, realizado com o intuito de verificar o ângulo de contato entre a frita e o substrato cerâmico, em função da temperatura ensaiada.

Tabela 10 – Ângulo de contato das fritas cerâmicas com a superfície do porcelanato em função da temperatura

| | Frita 1 | Frita 2 | Frita 3 |
|---------|---|--|--|
| 900 °C |  80 ° |  115 ° |  96 ° |
| 999 °C |  69 ° |  119 ° |  95 ° |
| 1101 °C |  76 ° |  117 ° |  77 ° |
| 1194 °C |  82 ° |  92 ° |  109 ° |

Fonte: Autor, 2019.

De acordo com o ensaio, pode-se observar que a frita 3 apresenta a melhor molhabilidade, em relação à superfície do porcelanato empregado, para a maior temperatura ensaiada, tendo em vista o maior ângulo de contato formado com a superfície na temperatura de 1194 °C. No entanto, observa-se que o amolecimento da mesma inicia após o da frita 1 e antes ao da frita 2. A frita 1 e a frita 2 apresentam ângulo de contato semelhante na maior temperatura verificada, apesar de a molhabilidade para a frita 2 ser levemente superior ao da frita 1 para a temperatura de 1194 °C. Ressalta-se que não foi possível inferir sobre a molhabilidade na temperatura exata obtida na selagem a laser em função da dificuldade para obtenção da temperatura obtida durante o processamento a laser (MAGALHÃES et al., 2018).

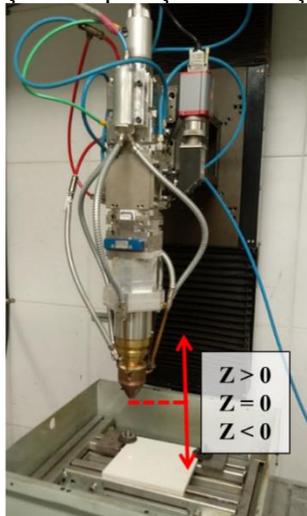
5.2 OBTENÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a obtenção dos corpos de prova, inicialmente foram definidas as condições operacionais do laser e as condições de moagem. Após fixados os parâmetros referentes a esses processos foi executado o planejamento experimental.

5.2.1 Condições operacionais do laser

A selagem das fritas no interior dos poros é realizada por meio da fusão dos óxidos correspondentes, que ocorre pelo aquecimento. O aquecimento gerado pela radiação laser se dá na forma de energia por unidade de tempo (J/min). Para o controle da quantidade de energia fornecida ao substrato cerâmico, o equipamento de emissão da radiação laser possibilita o controle da potência, da distância focal (z) e da velocidade de varredura (v). Quando $z = 0$ a distância da saída da lente e o corpo de prova é de 306,75 mm. Nesse ponto, tem-se o diâmetro mínimo para o feixe, que é de 0,8 mm. No momento em que o equipamento opera no foco ($z = 0$), tem-se a formação da curva de distribuição gaussiana (distribuição normal da energia). À medida que o equipamento opera abaixo ou acima desta posição, a distribuição da energia no feixe é alterada, afetando a forma como essa energia é aplicada sobre a peça. Para realização do presente trabalho, durante os pré-testes, a altura do foco foi variada entre 15 e 105 mm, a potência entre 60 W e 2 kW, e a velocidade de varredura entre 250 e 3000 mm/min. A Figura 17 mostra a variação de z no equipamento.

Figura 17 – Variação do parâmetro z para o cabeçote de aplicação da radiação laser



Fonte: Autor, 2019.

Quando o equipamento opera em posições mais próximas ao foco, o diâmetro do feixe atinge seu valor mínimo (para a configuração óptica deste equipamento, 0,8 mm). À medida que o valor de z aumenta, o diâmetro do feixe sobre a peça aumenta. Desta forma, tendo em vista que, para o equipamento aplicar o laser sobre uma superfície desejada, necessita emitir a radiação na forma de linhas paralelas com sobreposição relativa, diâmetros maiores do feixe emitido são de interesse para a presente pesquisa, uma vez que o intuito é realizar a selagem de uma superfície mais ampla. A Tabela 11 mostra a variação do tratamento da superfície de acordo com as condições empregadas. A relação entre potência emitida, velocidade de varredura (que indica o tempo de interação entre o laser e o material processado), e a altura de foco (que ajusta o diâmetro da área emitida), fornecem condições diferentes de densidade de energia sobre a superfície. Energia de mais ou de menos não geram o efeito térmico desejado. Portanto, existe uma janela ótima de processamento que deve ser buscada para garantir o processamento desejado nos materiais.

Tabela 11 – Influência da velocidade de varredura (v), altura do foco (z) e potência (P) no tratamento da superfície com radiação laser

| Parâmetros | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | (g) | (h) |
|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| |  |  |  |  |  |  |  |  |
| P, W | 60 | 60 | 60 | 180 | 180 | 180 | 450 | 450 |
| z, mm | 15 | 15 | 25 | 45 | 65 | 85 | 85 | 105 |
| v, mm.min ⁻¹ | 1000 | 500 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| Observações | a, d | a, d | a, d | b, d | c, d | c, d | b, d | b, d |
| Legenda: | (a) Feixe estreito. | | | (c) Tratamento adequado. | | | | |
| | (b) Degradação do substrato | | | (d) velocidade varredura reduzida | | | | |
| Fonte: Autor, 2019. | | | | | | | | |

Comparando-se as condições “d” e “e” mostradas na Tabela 11, observa-se que foi utilizada a mesma potência e velocidade de varredura e variou-se z, e tem-se que:

- em “d”, que opera mais próximo do foco, ocorre a danificação do substrato cerâmico no centro do feixe formado, indicando uma maior quantidade de energia nesta região; e
- em “e”, condição na qual z é afastado mais 20 mm do foco, a alteração na superfície não ocorre, já que a distribuição da energia foi alterada.

Logo, em função das vantagens observadas para a operação com maiores valores de z, definiu-se este parâmetro como o maior valor testado, que foi 105 mm.

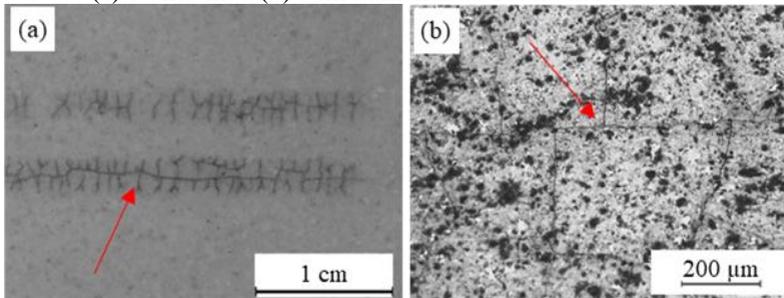
De acordo com o observado na Tabela 11, as condições “d”, “g” e “h” danificaram o substrato cerâmico. Para as condições onde não houve dano ao substrato, os valores de velocidade de varredura empregados foram baixos, como nas situações “c”, “e” e “f”, ou não formaram um feixe suficientemente largo, como na situação “a” e “b”. Para a selagem de uma superfície, muitas linhas são necessárias e, por esta razão, é interessante que as condições operacionais proporcionem a formação de feixes mais largos e que apliquem a radiação com uma maior velocidade de varredura.

Neste sentido, para o aumento da velocidade de varredura, deve-se considerar que este parâmetro é inversamente proporcional à quantidade de energia fornecida por unidade de tempo, enquanto a potência é diretamente proporcional à mesma. Sendo assim, apesar de a relação entre as variáveis não ser linear, à medida que a velocidade de varredura é

aumentada, a potência também deve ser incrementada para que a energia por unidade de tempo mantenha-se constante.

Para a velocidade de varredura de 2.640 mm/min, velocidade esta considerada adequada para a operação, e $z = 105$ mm, utilizando potências iguais ou superiores a 900 W, observou-se a formação de microtrincas na superfície do substrato cerâmico, conforme é mostrado na Figura 18. A formação das microtrincas na superfície reduz a resistência ao manchamento, uma vez que esse defeito representa o surgimento de pontos de acúmulo de resíduos dos agentes de manchamento, como também pode ser observado na Figura 18 (a).

Figura 18 – Formação de microtrincas na superfície para a potência de 900 W: (a) a olho nu e (b) com aumento de 100x em MO



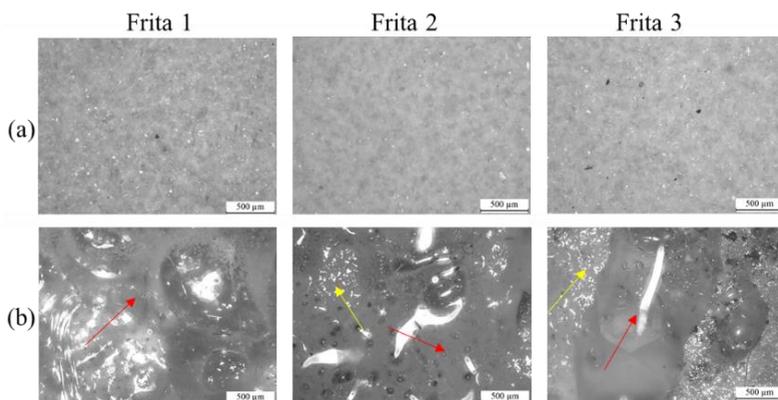
Fonte: Autor, 2019.

Além disso, as trincas do substrato (colapso do corpo de prova) também ocorreram em maior número quando potências superiores a 900 W foram utilizadas, considerando as mesmas condições de v e z . A quebra dos corpos de prova, quando potências maiores são aplicadas, relacionam-se ao surgimento de trincas de resfriamento, em função do polimorfismo do quartzo. Potências mais elevadas também tendem a causar o escurecimento do substrato; a causa deste defeito não foi identificada. Por esta razão, considerando as desvantagens do uso de potências superiores a 900 W, definiu-se a potência máxima para ajuste das condições posteriores como 850 W.

Apesar das desvantagens do uso de potências demasiadamente altas, conforme citado anteriormente, potências muito baixas podem não selar completamente as fritas no interior dos poros. Além disso, potências baixas podem causar a formação de resíduos da queima incompleta de material orgânico sobre o substrato, como o corante utilizado para verificar a aplicação da frita.

Sendo assim, para a definição da fritagem e do teor de sólidos a ser empregado, foram selecionadas 3 potências: 750, 800 e 850 W. Como mostra a Figura 19, a menor potência utilizada é capaz de fundir as fritas testadas, sem deixar resíduos da degradação do corante azul utilizado. As fritas foram aplicadas na forma de uma fina camada sobre um substrato cerâmico. Na Figura 19 (a) são observadas as partículas das fritas com cantos vivos, por exemplo. Após a aplicação da radiação laser, as fritas apresentaram superfície lisas, seladas e com a presença de bolhas em seu interior, que asseguram que ocorreu a fusão do material como mostra a Figura 19 (b). Na Figura 19 (b) as setas em vermelho indicam a fritagem fundida, enquanto as setas amarelas indicam a região onde o substrato foi exposto em função da retração das fritas.

Figura 19 – Imagens capturadas das fritas: (a) antes da selagem, aumento de 50x em MO; (b) após a selagem com potência de 750 W, com aumento de 500x em MO



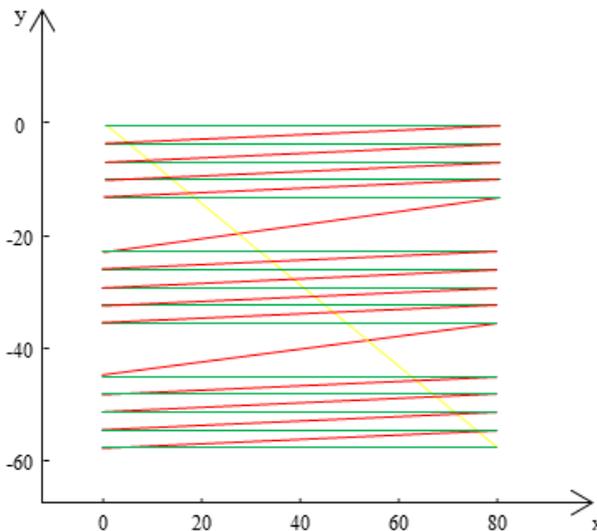
Fonte: Autor, 2019.

Após a selagem a laser das fritas, conforme mostrado na Figura 19 (b), observou-se que a fritagem 1 e a fritagem 2 ficaram aderidas sobre o substrato. A fritagem 3 apresentou uma formação de fragmentos que em alguns pontos se desprenderam da superfície. Considerando que as fritas utilizadas fundiram, isto é, a temperatura local deve ter superado a temperatura de meia esfera, temperaturas na ordem de 1200 °C possivelmente foram obtidas com as condições do laser utilizadas.

A aplicação da radiação do equipamento de laser utilizado no presente trabalho ocorre na forma de linhas e, por esta razão, para selar

uma superfície foram feitas linhas paralelas entre si e separadas por uma distância estabelecida, como mostra a Figura 20.

Figura 20 – Esquema da movimentação do cabeçote do laser sobre uma superfície para teste da potência de selagem



Fonte: Autor, 2019.

As linhas verdes representam o percurso no qual o cabeçote se movimenta aplicando a radiação laser, enquanto nas linhas vermelhas ocorre apenas o deslocamento do cabeçote, sem a aplicação da radiação. Ao longo da linha amarela o cabeçote volta para a posição inicial com x e y $(0,0)$.

O esquema apresentado na Figura 20 também mostra que foram elaborados três grupos compostos por cinco linhas, onde em cada um destes grupos está sendo aplicada uma potência pelo feixe de laser: no primeiro 750 W, no segundo 800 W e no terceiro 850 W. Este esquema foi utilizado para verificar a influência da potência na resistência ao manchamento. As linhas dentro do grupo distam entre si 3 mm, enquanto a distância entre cada um dos grupos é de 10 mm. A distância utilizada entre as linhas foi determinada pela largura do tratamento promovido pela energia aplicada em um único feixe de radiação, no intuito de garantir que não ocorram zonas sem aquecimento com o momento da selagem de uma

área, tampouco zonas com demasiada sobreposição. A velocidade de varredura da linha vermelha, onde ocorre apenas o deslocamento do cabeçote para aplicação do próximo feixe, também se mostrou importante para o presente trabalho, uma vez que influencia no tempo de resfriamento do substrato. Para o presente trabalho foi utilizada a velocidade de 3000 mm/min. Velocidades superiores a esse valor aumentaram a incidência do colapso dos corpos de prova ensaiados.

5.2.2 Condições de moagem

A etapa de moagem é realizada com o intuito de reduzir o diâmetro das partículas da frita para que preencham os poros do substrato. Para esta finalidade, o procedimento de cominuição foi realizado em duas etapas, sendo a primeira a seco e a segunda a úmido. A etapa a seco é realizada com o objetivo de reduzir o diâmetro das partículas mais grosseiras. A Tabela 12, apresenta as condições de moagem às quais as fritas foram submetidas para a definição do veículo de moagem e dos parâmetros de potência e teor de sólidos. A frita 2 foi submetida a duas etapas de moagem a seco pois não possuía nenhuma moagem prévia.

Tabela 12 – Condições de moagem para a definição de parâmetros operacionais

| Condição de moagem | Frita 1 | Frita 2 | Frita 3 |
|--|---------|---------|---------|
| Moagem a seco (1): 200 g de frita, 440 g de esferas de 10 mm por 15 min. | | X | |
| Moagem a seco (2): 200 g de frita, 440 g de esferas de 5 mm por 45 min. | X | X | X |
| Moagem a úmido: 65 g de frita e 65 g veículo de moagem, 400 g de esferas de 0,3 a 0,4 mm por 45 min. | X | X | X |

Fonte: Autor, 2019.

Para a definição do veículo, foi testada a moagem com água e com etanol comercial 46,2° INPM. Utilizando-se água como veículo de moagem, também foi estudada a influência da etapa de secagem do produto da moagem, com o intuito de se verificar a influência de evaporação do veículo na aglomeração das partículas e na perda de finos em função da maior manipulação do material.

Para a etapa de secagem o material permaneceu em estufa a 105 °C durante 24 h e, posteriormente, foi misturado com água na proporção 50% de água e 50% de sólidos. Para o procedimento sem a etapa sem secagem,

utilizou-se o próprio produto da moagem para o preenchimento dos poros. Neste caso, para não alterar o teor de sólidos, que já é de 50% na moagem, não foi realizada a lavagem das esferas, diferentemente do que foi feito para os produtos com etapa posterior de secagem. A Tabela 13 apresenta a síntese das etapas para a definição da moagem.

Tabela 13 – Condições utilizadas para a definição da moagem

| | Veículo de moagem | Lavagem das esferas | Secagem | Elaboração da mistura |
|------------|--------------------------|----------------------------|----------------|------------------------------|
| Condição 1 | Álcool 46,2° INPM | Sim, com álcool 46,2° INPM | Sim | Sim |
| Condição 2 | Água | Sim, com água | Sim | Sim |
| Condição 3 | Água | Não | Não | Não |

Fonte: Autor, 2019.

A Tabela 14 por sua vez apresenta os valores do diâmetro de corte para as condições ensaiadas, referente aos percentuais acumulados de 10, 50 e 90% das partículas (D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente). Também é apresentado o diâmetro médio das partículas (D_m).

Tabela 14 – Distribuição granulométrica para as condições de moagem testadas

| Diâmetro, μm | Condição 1 | Condição 2 | Condição 3 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| D_{10} | 1,07 | 0,92 | 0,91 |
| D_{50} | 3,39 | 2,66 | 2,62 |
| D_{90} | 14,31 | 13,44 | 12,79 |
| D_m | 5,85 | 4,98 | 4,80 |

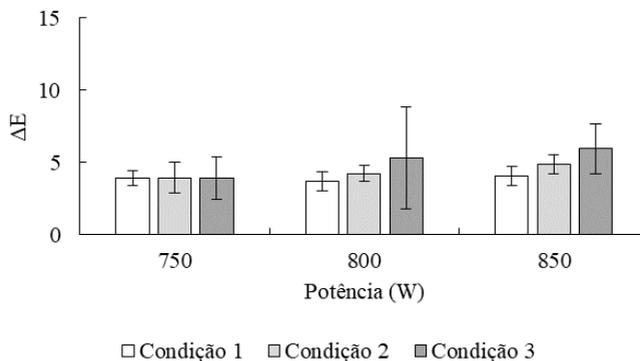
Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Tabela 14, os valores de diâmetros de corte e diâmetro médio para as partículas moídas pelas diferentes condições foram similares. É possível verificar que foram obtidas partículas com diâmetro inferior ao diâmetro dos poros susceptíveis ao manchamento que, conforme a literatura, variam de 5 a 60 μm (ALVES, 2009; ARANTES et al., 2001; DONDI, 2008), indicando que estes poros devem ser efetivamente preenchidos.

Também foram realizados os ensaios de manchamento para peças seladas com materiais moídos nas condições mencionadas. Os resultados de colorimetria após o manchamento das peças impermeabilizadas com

as fritas obtidas pelos diferentes processos de moagem são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Ensaio de colorimetria para avaliação da mancha residual, após tratamento da superfície com fritas obtidas por três processos diferentes de moagem



Fonte: Autor, 2019.

Na Figura 21 observa-se que a condição 3, que não possui a etapa de secagem do produto de moagem, apresentou valores de desvio padrão mais elevados, o que não é interessante para a estabilidade do processo. Por essa razão, definiu-se que o produto de moagem deveria passar pelo processo de secagem. A condição que não possui a etapa de secagem, visava avaliar a possível perda de materiais finos durante o processo de secagem. Pode-se observar que isto não influenciou no preenchimento dos poros, uma vez que resultados inferiores de resistência ao manchamento foram obtidos para a condição 3, que não foi submetida ao processo de secagem.

Comparando-se os resultados da moagem com álcool e com água, condições 1 e 2, respectivamente, os mesmos não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si, conforme mostra a Tabela 15, nas três potências utilizadas, uma vez que o $t_0 < t_{\alpha/2, n-1}$.

Tabela 15 – Teste de significância para as condições de moagem 1 e 2, presumindo variâncias equivalentes e um nível de significância $\alpha=0,05$

| | 750 W | 800 W | 850 W |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| t_0 , calculado | 0,04 | 1,11 | 1,51 |
| $t_{\alpha/2, n-1}$, tabelado | 2,78 | 2,78 | 2,78 |

Fonte: Autor, 2019.

No entanto, em função do valor da média da intensidade da mancha residual ser inferior para a moagem realizada com álcool, conforme apresentado na Figura 21, essa foi definida como a condição adequada para a realização das demais etapas de definição dos parâmetros. Observou-se ainda que pequenas variações no diâmetro dos produtos de moagem não influenciaram o preenchimento dos poros, visto que o D_{90} para a condição 1, por exemplo é de 15,67 μm enquanto para a condição 3 foi de 12,79 μm . A Figura 21 ainda indica que houve a redução da resistência ao manchamento à medida que a potência foi incrementada, uma vez que valores maiores de ΔE foram obtidos.

A Tabela 16 apresenta a distribuição granulométrica para as fritas moídas pela condição 1, que foi utilizada para realizar as definições seguintes do presente estudo.

Tabela 16 – Distribuição granulométrica das fritas após moagem com álcool

| Diâmetro, μm | Frita 1 | Frita 2 | Frita 3 |
|---|----------------|----------------|----------------|
| a 10% | 1,50 | 1,07 | 1,09 |
| a 50% | 3,61 | 3,39 | 4,08 |
| a 90% | 14,97 | 14,31 | 18,77 |
| Médio | 6,06 | 5,85 | 7,52 |

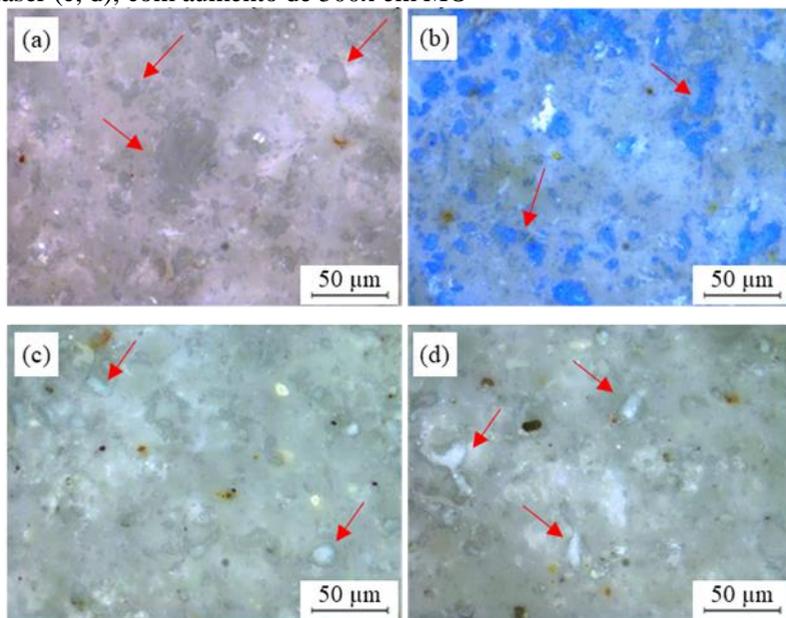
Fonte: Autor, 2019.

A distribuição granulométrica após a moagem das três fritas foi similar. As pequenas variações mostram, de acordo com a Tabela 16, que a frita que apresentou menor diâmetro médio após a moagem foi a frita 2. A frita 3 apresentou maior diâmetro médio. A frita 1, por sua vez, foi a que apresentou o maior diâmetro de corte para o acumulado de 10% das partículas (1,44 μm), enquanto a frita 2 apresentou o menor valor pra D_{10} , equivalente a 1,07 μm .

5.2.3 Condições de aplicação das fritas cerâmicas

Com o intuito de se verificar o preenchimento dos poros com as fritas moídas, foram capturadas imagens por microscopia óptica. A Figura 22 mostra o comparativo das imagens com e sem a aplicação da frita para o preenchimento dos poros, antes e após a selagem com laser. Observa-se que a frita, após passar pelo processo de moagem, seguida pela aplicação manual da mistura preparada sobre a superfície, é capaz de penetrar e preencher os poros responsáveis pelo manchamento, conforme destacado nas imagens.

Figura 22 – Comparação entre superfície sem tratamento (a), com aplicação da frita moída sem a selagem (b) e após a selagem com o laser (c, d), com aumento de 500x em MO

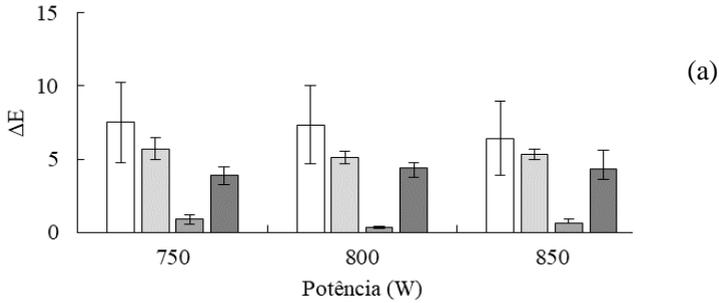


Fonte: Autor, 2019.

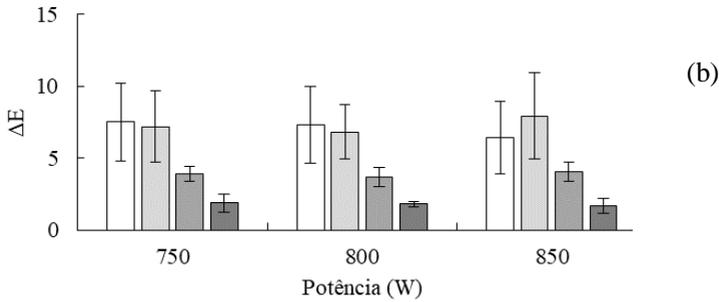
5.2.4 Definição da frita e do teor de sólidos

Os resultados referentes a colorimetria da superfície tratada, após o ensaio de manchamento, são apresentados na Figura 23. Foram testadas três fritas cerâmicas, com teor de sólidos de 30, 50 e 70%, seladas nas potências de 750, 800 e 850 W, com velocidade de varredura de 2.640 mm/min e $z = 105$ mm. O valor de ΔE representa a intensidade da mancha residual após o ensaio de manchamento e, por esta razão, quanto maior for o ΔE , menor é a resistência ao manchamento, uma vez que maior quantidade do agente manchante ficou impregnada na superfície. É de interesse no presente trabalho que o valor de ΔE seja o menor possível, indicando que o tratamento da superfície não permite que resíduos do agente manchante impregnem e causem alterações na coloração do substrato cerâmico polido.

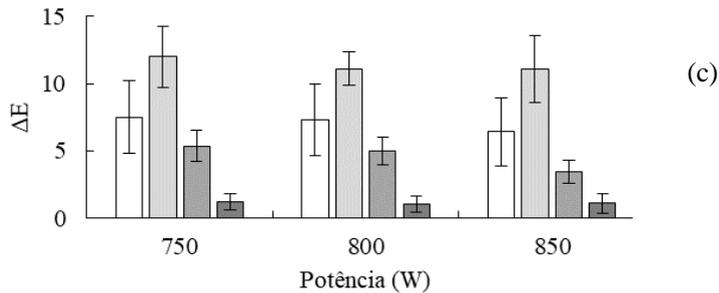
Figura 23 – Ensaio de colorimetria para avaliação da mancha residual, após tratamento da superfície com as fritas (a) 1, (b) 2 e (c) 3



□ Sem frita □ Média 30% ■ Média 50% ■ Média 70%



□ Sem frita □ Média 30% ■ Média 50% ■ Média 70%



□ Sem frita □ Média 30% ■ Média 50% ■ Média 70%

Fonte: Autor, 2019.

Comparando-se os resultados para o tratamento proposto e peças sem impermeabilização, pode-se dizer que ΔE diminui com o aumento do teor de sólidos para as fritas 2 e 3, e é invariável com a faixa de potência do laser utilizada. No entanto, a frita 1 apresentou um comportamento diferente das demais, conforme mostra a Figura 23, uma vez que os melhores resultados foram obtidos para 50% de sólidos na mistura aplicada para o preenchimento dos poros. Utilizando-se as fritas 2 e 3, a resistência ao manchamento foi incrementada à medida que o teor de sólidos foi aumentado e, por essa razão, os melhores resultados foram obtidos para o teor de sólidos de 70%. O comportamento observado para a frita 1 indica que fatores relacionados com a reologia da suspensão podem ser relevantes, pela provável aglomeração dos pós finos e reativos. Ressalta-se que foram utilizadas 3 fritas com composições diferentes, sem ajuste de pH e sem adição de dispersante. No entanto, para se confirmar essa suposição, seria necessário realizar um estudo aprofundado do comportamento reológico das fritas, que não foi o objetivo do presente trabalho.

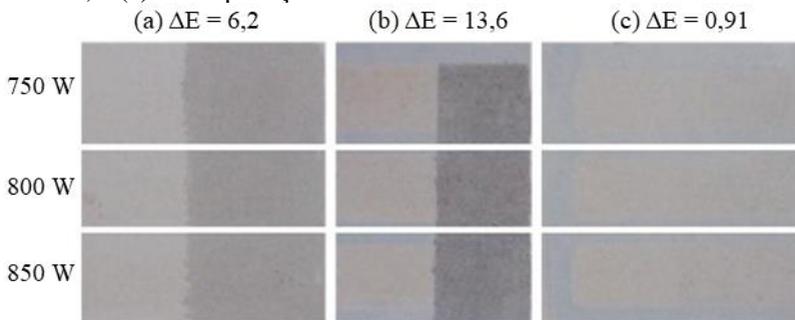
Para o presente trabalho, pretende-se assegurar o máximo preenchimento dos poros, aplicando-se uma mistura de frita com veículo. No caso dos ensaios realizados, foi utilizada água como veículo na preparação da suspensão. A suspensão deve apresentar a menor viscosidade possível, com o intuito de facilitar a penetração dos sólidos nos poros susceptíveis ao manchamento. Neste sentido, o desempenho inferior da frita 1 a 70% de sólidos pode ter ocorrido em função do comportamento reológico desta frita quando foi aumentado o teor de sólidos. É possível que tenha ocorrido o aumento da viscosidade da suspensão com maior teor de sólidos, dificultando a penetração deste material nos poros. No entanto para se confirmar essa suposição seria necessário realizar um estudo aprofundado do comportamento reológico das fritas, que não foi feito no presente trabalho uma vez que não é o objetivo do mesmo.

A frita 1 promoveu a melhora na resistência ao manchamento para todas as potências utilizadas e em especial para 50% de sólidos. A frita 2, por sua vez, na potência de 850 W e 30% de sólidos reduziu a resistência do substrato ao manchamento. No caso da frita 3 e teor de sólidos de 30%, houve uma piora na resistência ao manchamento nas três potências testadas.

Para a frita 3, é observada grande diferença na resistência ao manchamento para os teores de 30, 50 e 70%. Tal resultado indica que o incremento do teor de sólidos exerce forte influência no aumento da resistência ao manchamento para esta frita. Os resíduos impregnados na

superfície após o ensaio de manchamento, para a selagem com a frita 3, também podem ser observados na Figura 24. Para as três situações é mostrada à esquerda da figura a área sem aplicação da mancha, porém com o tratamento laser, e ao lado direito da figura é apresentada a região do corpo de prova que foi ensaiado (aplicada a mancha de líquido para calçados na cor preta durante 24 h) e, então, limpo com sabão abrasivo alcalino. A região com coloração azulada não foi selada com radiação laser.

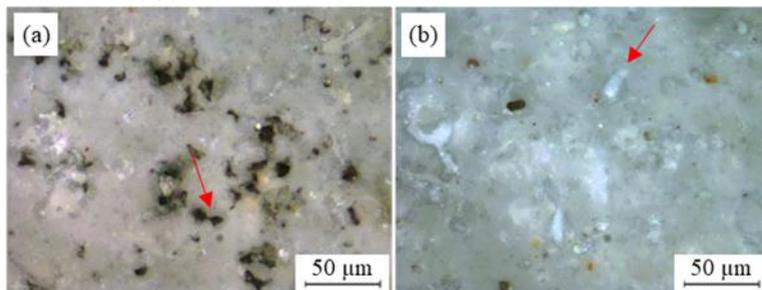
Figura 24 – Corpos de prova após o ensaio de manchamento: (a) sem aplicação de frita cerâmica; (b) com a aplicação da frita 3 a 30% de sólidos; e (c) com aplicação da frita 3 a 70% de sólidos



Fonte: Autor, 2019.

A Figura 25 apresenta a superfície de dois corpos de prova após o manchamento. Pode-se observar que para o corpo de prova impermeabilizado com a frita 3 e 70% de sólidos, Figura 25 (b), os poros preenchidos e selados possuem formato semelhante aos poros que antes apresentaram retenção dos agentes de manchamento, para o substrato sem tratamento, como mostrado na Figura 25 (a).

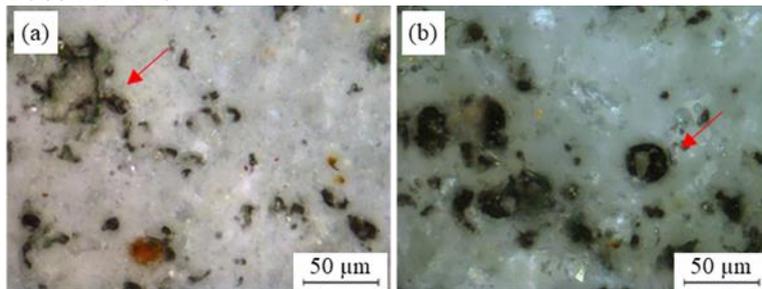
Figura 25 – Comparação de superfícies após o manchamento: (a) sem tratamento e (b) com o tratamento com a frita 3 a 70% de sólidos. Aumento de 500x em MO



Fonte: Autor, 2019.

De acordo com os ensaios de colorimetria, para o teor de sólidos de 30% foram observados para as três fritas os piores resultados de resistência ao manchamento para peças tratadas. No caso da frita 3 os resultados foram piores do que para as peças sem tratamento, conforme é apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Comparação de superfícies após o manchamento (a) sem tratamento e (b) com tratamento da frita 3 a 30% de sólidos. Aumento de 500x em MO



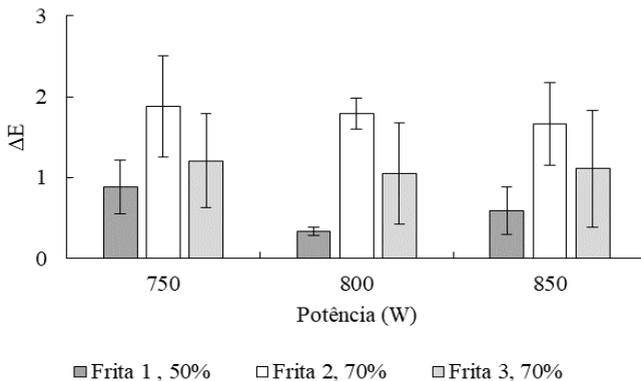
Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Figura 26, verifica-se que, após o ensaio de manchamento, os poros selados com a suspensão a 30% de sólidos da frita 3 e que apresentam resíduos do agente manchante, possuem formato diferente daqueles com resíduos para a peça sem tratamento. Este fato indica que quando uma suspensão com baixo teor de sólidos é aplicada no interior do poro, o seu preenchimento é parcial, propiciando maior retenção de resíduos. Nesse caso, até mesmo nos poros maiores, que não

apresentaram retenção de resíduos para a superfície sem tratamento, houve a impregnação do agente manchante, causando uma grande variação da coloração da superfície após o manchamento.

A Figura 27 mostra os resultados da intensidade da mancha residual, avaliada pela alteração na coloração da superfície, ΔE , considerando as melhores condições obtidas para cada uma das fritas.

Figura 27 – Ensaio de colorimetria para os melhores resultados de cada uma das fritas utilizadas



Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Figura 27, os melhores resultados foram obtidos para a frita 1, para um teor de sólidos de 50%. A potência de selagem não indicou diferenças estatisticamente significativas de aumento da resistência ao manchamento, quando comparados os resultados para uma mesma frita. O segundo melhor resultado foi obtido para a frita 3 com um teor de sólidos de 70%, sendo que para esta frita os resultados obtidos para as três potências foram semelhantes.

O fato de bons resultados terem sido obtidos para a frita 1 podem também ser associados ao coeficiente de expansão térmica (α) desta frita ser compatível com o do substrato, conforme mostrado na Tabela 8. A frita 1 foi a única a apresentar α menor que o do substrato. Para as fritas 2 e 3 os valores do coeficiente de expansão térmica foram similares e superiores ao α do substrato. Por esta razão, é possível que as fritas 2 e 3 fiquem em tração no resfriamento, o que causaria trincas de gretagem e que poderia aumentar a retenção de resíduos, reduzindo a resistência do porcelanato ao manchamento.

Além disso, como mostra a Figura 15, a frita 1 apresentou menor viscosidade de fundido que as demais, indicando que, possivelmente, quando submetida ao aquecimento preencheu com maior facilidade os poros, selando-os. O segundo melhor resultado para o incremento ao manchamento foi obtido com a frita 3, que apresentou viscosidade superior a frita 1 e inferior a frita 2. Este resultado indica que valores mais altos de viscosidade podem prejudicar a selagem da superfície, nesse caso não conseguindo preencher de modo satisfatório o interior poro. Os bons resultados obtidos para a frita 3, por sua vez, podem ser relacionados a sua maior molhabilidade da superfície.

Para os melhores resultados obtidos (frita 1 a 50% de sólidos e frita 3 a 70% de sólidos), a mancha pode ser totalmente removida com sabão abrasivo alcalino, de modo a não ser possível observar resíduos do agente manchante sobre a superfície a olho nu.

As fritas que apresentaram melhores resultados para o incremento na resistência ao manchamento, fritas 1 e 3, apresentaram diâmetro médio superior a frita 2, conforme a Tabela 16. Este dado reforça o que também foi observado na definição da moagem, que indica que as pequenas diferenças na distribuição granulométrica das fritas não comprometem o preenchimento adequado dos poros, e que apenas o tamanho de partícula abaixo do tamanho dos poros responsáveis pelo manchamento não é suficiente para assegurar a eficiência do tratamento. No entanto, quando condições de tratamento inadequadas são utilizadas, como por exemplo um baixo teor de sólidos nos poros, há prejuízo à resistência ao manchamento. Os resultados para a retenção de resíduos observados por microscopia óptica é apresentado posteriormente.

5.2.4.1 Análise estatística

Utilizando os dados apresentados na Figura 23, realizou-se a análise estatística dos resultados com o intuito de se verificar a diferença entre médias de ΔE , quando alterada a potência do laser e o teor de sólidos. Para se analisar a influência da potência de selagem, foram comparados os valores de ΔE para os teores de sólidos de 30, 50 e 70%, para cada uma das fritas, avaliando-se a diferença entre superfícies seladas a 750 e 800 W, 800 e 850 W e 750 e 850 W, conforme mostra a Tabela 17. O teste t bicaudal foi realizado presumindo-se variâncias equivalentes, $n=3$ e $\alpha=0,05$. Para essas condições, o valor $t_{\alpha/2, n-1}$ (tabelado) é de 2,78.

Tabela 17 – Teste de significância para selagem a 750, 800 e 850 W, presumindo-se variâncias equivalentes

| | Teor de sólidos | t_0 para comparativo entre potências | | |
|---------|-----------------|--|-------------|-------------|
| | | 750 e 800 W | 800 e 850 W | 750 e 850 W |
| Frita 1 | 30% | 1,20 | -0,77 | 0,73 |
| Frita 1 | 50% | 2,34 | -1,22 | 0,94 |
| Frita 1 | 70% | -1,04 | 0,10 | -0,43 |
| Frita 2 | 30% | 0,21 | -0,55 | -0,33 |
| Frita 2 | 50% | 0,46 | -0,67 | -0,28 |
| Frita 2 | 70% | 0,23 | 0,41 | 0,46 |
| Frita 3 | 30% | 0,58 | 0,01 | 0,45 |
| Frita 3 | 50% | 0,42 | 2,00 | 2,27 |
| Frita 3 | 70% | 0,33 | -0,11 | 0,19 |

Fonte: Autor, 2019.

Conforme observado na Tabela 17, os valores de ΔE dos corpos de prova selados a 750, 800 e 850 W não apresentam diferença significativa entre si, uma vez que $t_0 < t_{\alpha/2, n-1}$. Logo, pode-se considerar que a selagem dos corpos de prova a 750, 800 ou a 850 W não altera significativamente o resultado da resistência ao manchamento.

Para analisar a influência do teor de sólidos, foram comparadas as médias de ΔE para cada uma das fritas, em cada uma das potências empregadas para selagem, avaliando-se a diferença entre os resultados para o teor de sólido aos pares: 30 e 50%, 50 e 70% e 30 e 70%, conforme mostra a Tabela 18. Os dados das médias de ΔE e de desvio padrão também foram obtidos da Figura 23. Os valores de t_0 maiores que 2,78 ($t_{\alpha/2, n-1}$) estão destacados em cinza e indicam que entre as médias comparadas há diferença significativa.

Tabela 18 – Teste de significância para teor de sólidos de 30, 50 e 70%, presumindo-se variâncias equivalentes

| | Potência | t ₀ para comparativo entre o teor de sólidos | | |
|---------|----------|---|----------|----------|
| | | 30 e 50% | 50 e 70% | 30 e 70% |
| Frita 1 | 750 W | 8,29 | -5,89 | 2,84 |
| Frita 1 | 800 W | 15,36 | -15,17 | 1,92 |
| Frita 1 | 850 W | 15,53 | -3,84 | 1,39 |
| Frita 2 | 750 W | 2,23 | 4,26 | 3,57 |
| Frita 2 | 800 W | 2,71 | 4,91 | 4,56 |
| Frita 2 | 850 W | 2,20 | 4,89 | 3,59 |
| Frita 3 | 750 W | 4,48 | 5,51 | 7,92 |
| Frita 3 | 800 W | 6,60 | 5,75 | 12,39 |
| Frita 3 | 850 W | 5,00 | 3,54 | 6,64 |

Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Tabela 18, observou-se que para a frita 1 há diferença para 30 e 50% de sólidos para preencher os poros. Não se observou diferença para os corpos de prova selados com 30 e 70% de sólidos nas potências de 800 e 850 W. Já para os teores de 50 e 70% foram obtidas diferenças significativas nas três potências. Os resultados da análise estatística enfatizam o desempenho superior desta frita com 50% de sólidos.

Os resultados para a frita 3 empregando-se 30, 50 e 70% de sólidos foram estatisticamente diferentes entre si. Tal resultado indica que o incremento do teor de sólidos exerce forte influência no aumento da resistência ao manchamento para a frita 3. A frita 2, por sua vez, não apresentou resultados diferentes para as médias de ΔE nos teores de 30 e 50%. Para os teores de 50 e 70% foram obtidas diferenças estatisticamente significantes, assim como entre os teores de 30 e 70%, reforçando o desempenho superior da frita 3 a 70% de sólidos.

A análise estatística para os melhores resultados obtidos, conforme mostrado na Figura 27, são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Teste de significância para os melhores resultados obtidos para cada uma das fritas, presumindo-se variâncias equivalentes

| Potência | to para comparativo das fritas ensaiadas nas melhores condições | | |
|----------|---|-------------------------------|-------------------------------|
| | Frita 1 a 50% e Frita 2 a 70% | Frita 2 a 50% e Frita 3 a 70% | Frita 1 a 50% e Frita 3 a 70% |
| 750 W | -2,57 | 1,35 | -0,89 |
| 800 W | -13,09 | 1,97 | -1,97 |
| 850 W | -3,35 | 1,08 | -1,20 |

Fonte: Autor, 2019.

Analisando-se os melhores resultados para cada uma das fritas, conforme mostrado na Tabela 19, foi obtida diferença estatisticamente significativa quando comparados os resultados da frita 1 e 2, nas potências de 800 e 850 W, acentuando-se o melhor desempenho da frita 1 frente a frita 2. Para as demais condições, não foi descartada a hipótese nula, a qual indica que os resultados para a frita 1 a 50% de sólidos e para a frita 3 a 70% de sólidos podem ser estatisticamente iguais, apesar do valor médio da intensidade da mancha residual para a frita 1 a 50% de sólidos ser inferior aos das demais fritas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

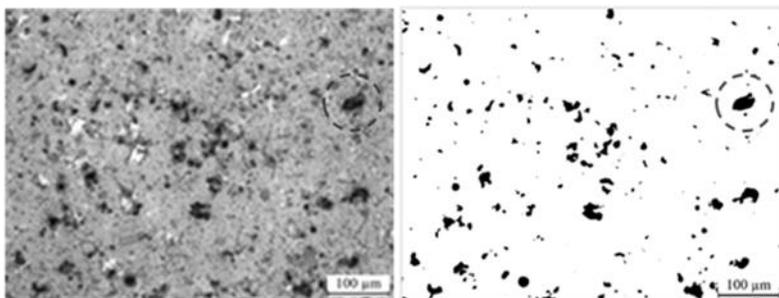
5.3.1 Análise quantitativa da superfície após a selagem

Utilizando-se o software de domínio público Image J, realizou-se a análise quantitativa das imagens capturadas por microscopia óptica. Foram analisadas as imagens referentes aos corpos de prova tratados com as três fritas, nos teores de sólidos de 30, 50 e 70%, e potência de selagem de 800 W. Para cada uma das condições citadas foram analisadas três imagens. Os corpos de prova analisados foram submetidos ao ensaio de manchamento com líquido para calçados na cor preta por 24 horas, com o objetivo de se analisar a área superficial com retenção de resíduos após a limpeza com sabão abrasivo alcalino, agente de limpeza recomendado pela NBR 13818 (1997).

Para realizar a análise quantitativa das imagens obtidas, estas foram editadas utilizando-se o software Image J, com o intuito de aumentar a definição e quantificar as regiões da superfície em que houve retenção de resíduos, nas imagens identificadas pela cor preta. Para tal, o contraste das imagens originais foi aumentado para 95%, e posteriormente as imagens resultantes foram binarizadas. A Figura 28

apresenta exemplos das imagens antes e após o tratamento por software para análise da porosidade superficial.

Figura 28 – Imagem capturada em MO antes (à esquerda) e após (à direita) o tratamento para análise quantitativa da superfície

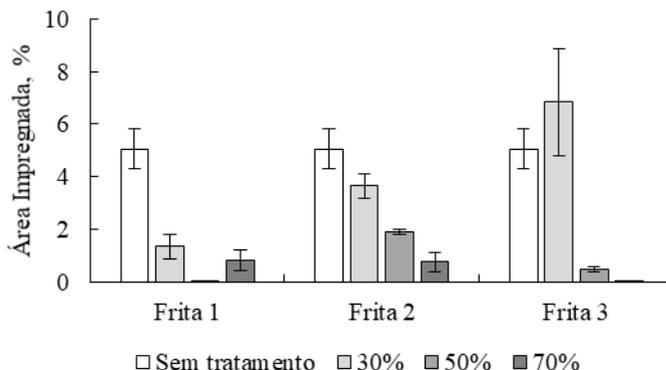


Fonte: Autor, 2019.

Por meio da análise quantitativa das imagens foi possível obter a área percentual com impregnação de resíduos, através da quantificação dos pixels pretos e pixels brancos, a quantidade de poros com retenção de resíduos por mm^2 e a área média destes.

O percentual da superfície que apresentou retenção de resíduos após o ensaio de mancharmento é apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Percentual da área superficial com retenção de agentes de mancharmento, obtida pela análise quantitativa das imagens de MO para a superfície com e sem tratamento

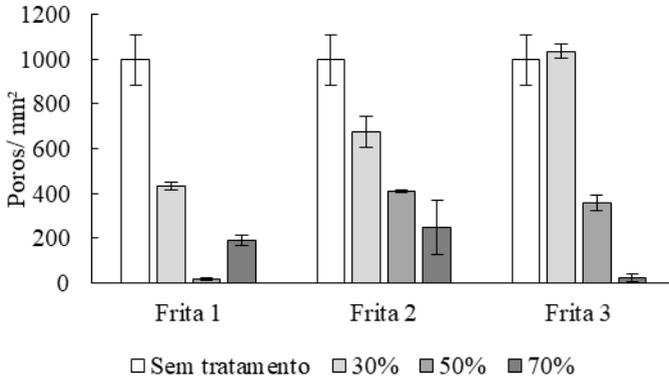


Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Figura 29, observa-se que a frita 1 e a frita 3 apresentaram os melhores resultados de incremento da resistência ao manchamento, para os teores de sólidos de 50 e 70%, respectivamente. A área impregnada para as duas condições citadas indica uma condição de mancha imperceptível a olho nu. Esse resultado se mostrou coerente com os resultados obtidos por espectrometria. Para a frita 1 a 50% de sólidos, a impregnação ocorreu em $0,02 \pm 0,02\%$ da área superficial, enquanto para a frita 3 a 70% de sólidos a impregnação ocorreu em $0,01 \pm 0,01\%$ da área da superfície. A superfície sem tratamento apresentou impregnação em $5,05 \pm 0,77\%$ da área superficial, indicando que para os melhores resultados houve uma redução da impregnação de 99,6% para a frita 1 e 99,8% para a frita 3.

A quantidade de poros por mm^2 quantificado pela análise das imagens obtidas por MO é apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Número de poros por mm^2 com retenção de agentes de manchamento, obtida pela análise quantitativa das imagens de MO para a superfície com e sem tratamento

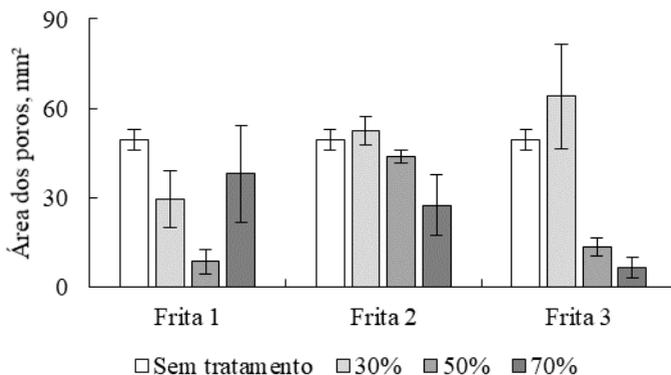


Fonte: Autor, 2019.

O número de poros por mm^2 é coerente com os resultados da impregnação percentual na superfície obtida por MO e espectrometria da superfície, indicando que nas piores condições foi observado um maior número de poros com retenção de resíduos.

A área média dos poros com retenção de resíduos, por sua vez, é apresentada na Figura 31.

Figura 31 – Área dos poros com retenção de agentes de manchamento, obtida pela análise quantitativa das imagens de MO para superfícies com e sem tratamento



Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Figura 31, observa-se que, utilizando-se a frita 2 e a frita 3 a 30% de sólidos, houve um incremento no tamanho médio dos poros. Este dado reforça a suposição que para baixos teores de sólidos, o preenchimento insuficiente dos poros pode reduzir a resistência ao manchamento, uma vez que superfícies irregulares são geradas no interior de grandes poros, que antes não retinham resíduos manchantes.

Os menores tamanhos de poros, e também os melhores resultados de acordo com a análise quantitativa das imagens obtidas por MO, foram obtidos para o tratamento com a frita 1 a 50% de sólidos e a frita 3 a 70% de sólidos, que apresentaram valores de $8,47 \pm 4,27 \mu\text{m}^2$ e $6,46 \pm 3,58 \mu\text{m}^2$, respectivamente. Para a superfície sem tratamento o tamanho médio dos poros foi de $49,41 \pm 3,58 \mu\text{m}^2$. De acordo com os resultados houve uma redução do número e do tamanho dos poros que apresentaram retenção de resíduos, para as melhores condições testadas. Sendo assim, observa-se que tanto poros grandes quanto pequenos foram preenchidos e selados com as melhores condições propostas.

5.3.1.1 Análise estatística

Utilizando-se os dados da Figura 29, Figura 30 e da Figura 31 realizou-se a análise estatística dos resultados com o intuito de se verificar a diferença entre médias dos parâmetros apresentados nas condições avaliadas. Para se analisar a influência do teor de sólidos utilizados, foram comparados os valores dos parâmetros para a superfície sem tratamento e

nos teores de sólidos de 30, 50 e 70%, para cada uma das fritas, conforme apresentado na Tabela 20. Também foram comparados os resultados para um mesmo teor de sólidos e diferentes fritas, como mostra a Tabela 21, e para as melhores condições de cada uma das fritas (Tabela 22). O teste t bicaudal foi realizado presumindo-se variâncias equivalentes, $n=3$ e $\alpha=0,05$. Para essas condições, o valor $t_{\alpha/2, n-1}$ (tabelado) é de 2,78. Os valores de t_0 maiores que 2,78 ($t_{\alpha/2, n-1}$) estão destacados em cinza e indicam que entre as médias comparadas há diferença significativa.

Tabela 20 – Teste de significância dos parâmetros da análise quantitativa, comparando-se os resultados de tratamento com uma mesma frita nos três teores de sólidos (30,50 e 70%), e com a superfície sem tratamento

| | t_0 para comparativo entre os teores de sólidos | | | | | |
|---------|---|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 30 e 50% | 50 e 70% | 30 e 70% | 30% e sem tratamento | 50% e sem tratamento | 70% e sem tratamento |
| | Percentual da área impregnada | | | | | |
| Frita 1 | 4,82 | -3,38 | 1,45 | -7,11 | -11,31 | -8,42 |
| Frita 2 | 6,35 | 5,14 | 8,35 | -2,68 | -7,04 | -8,69 |
| Frita 3 | 5,41 | 8,67 | 5,83 | 1,43 | -10,18 | -11,34 |
| | Número de poros com retenção do agente manchante | | | | | |
| Frita 1 | 37,32 | -14,71 | 15,95 | -8,59 | -15,00 | -12,20 |
| Frita 2 | 6,53 | 2,31 | 5,28 | -4,21 | -8,98 | -7,84 |
| Frita 3 | 24,58 | 14,65 | 49,31 | 0,60 | -9,33 | -14,81 |
| | Tamanho dos poros com retenção do agente manchante | | | | | |
| Frita 1 | 3,48 | -3,00 | -0,77 | -3,39 | -12,72 | -1,18 |
| Frita 2 | 2,77 | 2,70 | 3,82 | 0,86 | -2,27 | -3,51 |
| Frita 3 | 4,91 | 3,10 | 5,62 | 1,42 | -13,21 | -17,32 |

Fonte: Autor, 2019.

Para a frita 1, não foram observadas diferenças significativas quando comparado o tratamento com 30 e 70% de sólidos (percentual da área impregnada e tamanho dos poros com retenção do agente manchante), reforçando-se o desempenho inferior desses teores de sólidos para esta frita. O resultado para a frita 1 a 70% de sólidos também não apresentou diferença significativa para o tamanho dos poros com retenção do agente manchante quando comparada à superfície sem tratamento.

Para a frita 2, o tratamento com 30% de sólidos não apresentou diferença significativa da peça sem tratamento (para o percentual da área impregnada e o tamanho dos poros com retenção do agente manchante), assim como o tratamento a 50% de sólidos quando comparado a superfície sem tratamento (tamanho dos poros com retenção de agentes manchantes). Comparando o tratamento a 30 e 50%, e 50 e 70% de

sólidos, não foram observadas diferenças significativas, indicando que o aumento do teor de sólidos não afetou de modo significativo o tamanho dos poros com impregnação.

Para a frita 3 apenas não foram observadas diferenças significativas quando comparado o tratamento a 30% de sólidos e a peça sem tratamento, para todos os parâmetros avaliados. Comparando-se os valores com diferentes teores de sólidos observa-se que o incremento no teor de sólidos é significativo para o aumento da resistência ao manchamento, uma vez que foram observadas diferenças entre os tratamentos a 30, 50 e 70% de sólidos.

Tabela 21 – Teste de significância dos parâmetros da análise quantitativa, comparando-se os valores para o mesmo teor de sólidos e diferentes fritas

| Condição | t₀ para comparativo entre as fritas | | |
|---|---|--------------------------|--------------------------|
| | Frita 1 x Frita 2 | Frita 2 x Frita 3 | Frita 1 x Frita 3 |
| | Percentual da área impregnada | | |
| 30% de sólidos | -6,02 | -2,65 | -4,57 |
| 50% de sólidos | -35,06 | 18,67 | 3,42 |
| 70% de sólidos | 0,22 | 3,37 | 3,42 |
| Número de poros com retenção do agente manchante | | | |
| 30% de sólidos | -5,89 | -8,24 | -29,19 |
| 50% de sólidos | -68,20 | 2,44 | -16,05 |
| 70% de sólidos | -0,83 | 3,24 | 11,48 |
| Tamanho dos poros com retenção do agente manchante | | | |
| 30% de sólidos | -3,71 | -1,11 | -3,00 |
| 50% de sólidos | -12,58 | 13,67 | -1,62 |
| 70% de sólidos | 0,94 | 3,48 | 3,28 |

Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Tabela 21, o tratamento utilizando a frita 1 e a frita 2 a 70% foi similar. No entanto, tendo em vista que a 70% de sólidos foi obtida a melhor condição para a frita 2, porém não foi o melhor resultado para a frita 1, reforça-se o desempenho inferior apresentado pela frita 2. A frita 2 e a frita 3 apresentaram desempenho similar para 30% de sólidos (percentual de área impregnada e tamanho dos poros), indicando baixa resistência ao manchamento para o menor teor de sólidos ensaiado.

A Tabela 22 apresenta o comparativo entre os melhores resultados para cada uma das três fritas.

Tabela 22 – Teste de significância dos parâmetros da análise quantitativa, comparando-se os melhores resultados para cada uma das fritas utilizadas

| | t₀ para comparativo entre as fritas | | |
|--|---|------------------------------------|------------------------------------|
| | Frita 1 50% Frita 2 70% | Frita 2 70% Frita 3 70% | Frita 1 50% Frita 3 70% |
| Percentual da área impregnada | -3,32 | 3,37 | 0,59 |
| Número de poros com retenção do agente manchante | -3,32 | 3,24 | -0,32 |
| Tamanho dos poros com retenção do agente manchante | -2,98 | 3,48 | 0,71 |

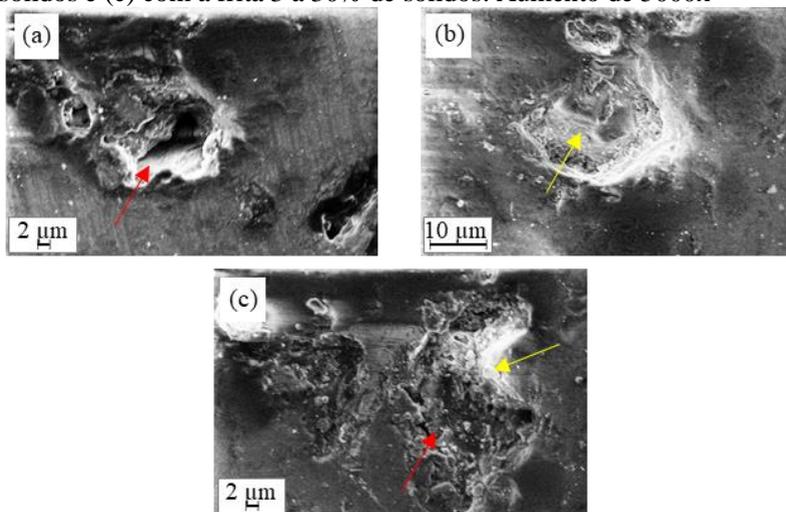
Fonte: Autor, 2019.

Pode-se observar que os resultados da frita 2 apresentam diferença significativa quando comparados aos da frita 1 e frita 3. Os resultados obtidos para a frita 1 e a frita 3, por sua vez, não apresentam diferença estatisticamente significativa, indicando que podem ser estatisticamente iguais.

5.3.2 Análise microestrutural

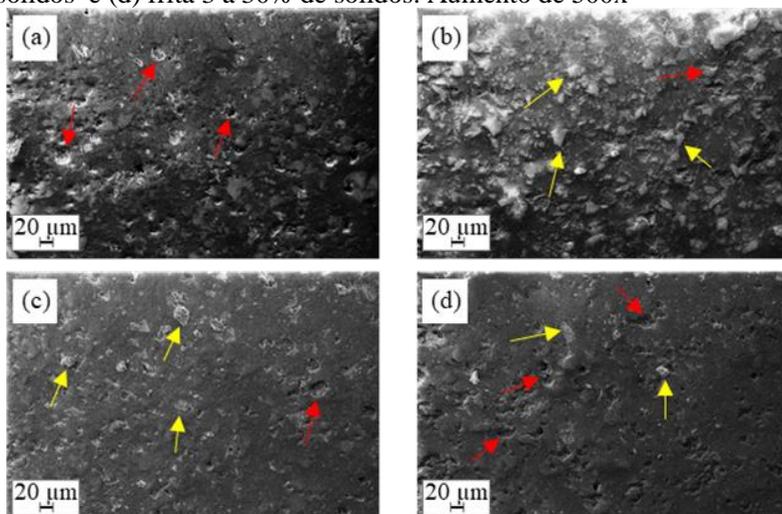
Após a realização do tratamento da superfície analisou-se microestrutura da superfície por MEV. Para a aumento de 5000x as imagens obtidas são apresentadas na Figura 32. As imagens de MEV com aumento de 500x são apresentadas na Figura 33. As setas em amarelo indicam os poros preenchidos e as setas vermelhas indicam os poros abertos.

Figura 32 – Análise microestrutural de poros presentes na superfície (a) sem tratamento, (b) com tratamento utilizando fritta 3 a 70% de sólidos e (c) com a fritta 3 a 30% de sólidos. Aumento de 5000x



Fonte: Autor, 2019.

Figura 33 – Análise microestrutural da superfície (a) sem tratamento, (b) com tratamento com a fritta 1 a 50% de sólidos, (c) com a fritta 3 a 70% de sólidos e (d) fritta 3 a 30% de sólidos. Aumento de 500x



Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Figura 32 e com a Figura 33 observa-se que para as melhores condições de tratamento da superfície, utilizando a frita 1 e a frita 3 a 50 e 70% de sólidos respectivamente, houve o preenchimento dos poros que anteriormente estavam vazios. Além disso pode-se observar que para a superfície tratada com um teor de sólidos insuficiente, uma superfície irregular é observada no interior dos poros, em função do preenchimento parcial.

5.3.3 Comparativo com o método de impermeabilização convencional

Os resultados de resistência ao manchamento para as melhores condições obtidas para o tratamento proposto foram comparados aos obtidos para peças impermeabilizadas pelo método tradicional, que utiliza resinas poliméricas em solventes orgânicos. A Tabela 23 mostra os resultados obtidos de acordo com a classe de resistência ao manchamento segundo a NBR 13818 (1997), onde para classe 5 a mancha é removida com água morna; classe 4 a mancha é removida com detergente de cozinha; classe 3 a mancha é removida com pasta abrasiva alcalina; e classe 1 a mancha irremovível. Observa-se assim que quanto maior a classe, com mais facilidade a mancha pode ser removida.

Tabela 23 – Comparativo para a classe de resistência ao manchamento para o substrato tratado

| Método de tratamento da superfície | Nugget® | Terra vermelha | Óleo de oliva * | Verde cromo * |
|---|----------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| Sem tratamento | 1 | 1 | 1 | 3 |
| Convencional | 3 | 3 | 5 | 4 |
| Proposto | 3 | 4 | 5 | 5 |
| Convencional, com desgaste | 1 | 3 | 5 | 4 |
| Proposto, com desgaste | 1 | 4 | 5 | 5 |

*Agente normativo.

Fonte: Autor, 2019.

De acordo com a Tabela 23, o substrato tratado com o método proposto apresenta desempenho superior ao método convencional de impermeabilização para os agentes terra vermelha, óleo de oliva e verde cromo. Tendo em vista que o óleo de oliva e o verde cromo são agentes normativos, o tratamento proposto incrementa a resistência ao manchamento de classe 4 para classe 5. Com relação ao agente líquido

para calçados na cor preta, o tratamento proposto apresentou desempenho igual ao tratamento convencional.

Quando comparado ao substrato sem impermeabilização, observa-se que o tratamento proposto proporcionou uma significativa melhora na classe de resistência ao manchamento do porcelanato técnico utilizado, que apresentava resistência ao manchamento classe 1, não atendendo às exigências da norma NBR 15463 (2013), e que passa para classe 5, com o tratamento proposto.

Após o ensaio de desgaste, os corpos de prova com tratamento proposto no presente trabalho também apresentaram resistência ao manchamento superior aos tratados pelo método tradicional de impermeabilização. Com relação ao agente manchante líquido para calçados na cor preta, tanto para o método convencional quanto para o método proposto, o substrato apresentou classe 1 de resistência ao manchamento. Considerando-se os agentes normativos, após o desgaste para o procedimento proposto, o substrato manteve classe 5 de resistência ao manchamento, enquanto o método convencional apresentou classe 4.

Ademais, os resultados do presente trabalho mostram que o processo proposto foi mais adequado que o proposto por Medeiros et al. (2010), uma vez que foi possível obter um material com resistência ao manchamento classe 5, considerando os agentes normativos verde cromo em óleo leve e óleo de oliva, utilizando-se as melhores condições obtidas, frente a um material com resistência ao manchamento classe 4, obtido por Medeiros et al. (2010), para a selagem dos poros com aquecimento convencional. O uso da selagem com radiação laser também representa aproveitamento energético superior, uma vez que o aquecimento é realizado de modo localizado na superfície.

Logo, utilizando-se as condições definidas ao longo do presente trabalho, foi possível realizar o preenchimento dos poros susceptíveis ao manchamento, reduzindo-se em mais de 99% a área da superfície com retenção de resíduos do agente manchante no interior dos poros, e indicando que o método é adequado para incrementar a resistência ao manchamento do porcelanato técnico polido ensaiado, atendendo as exigências da NBR 15463 (2013).

As condições definidas para o processo de selagem são descritas abaixo:

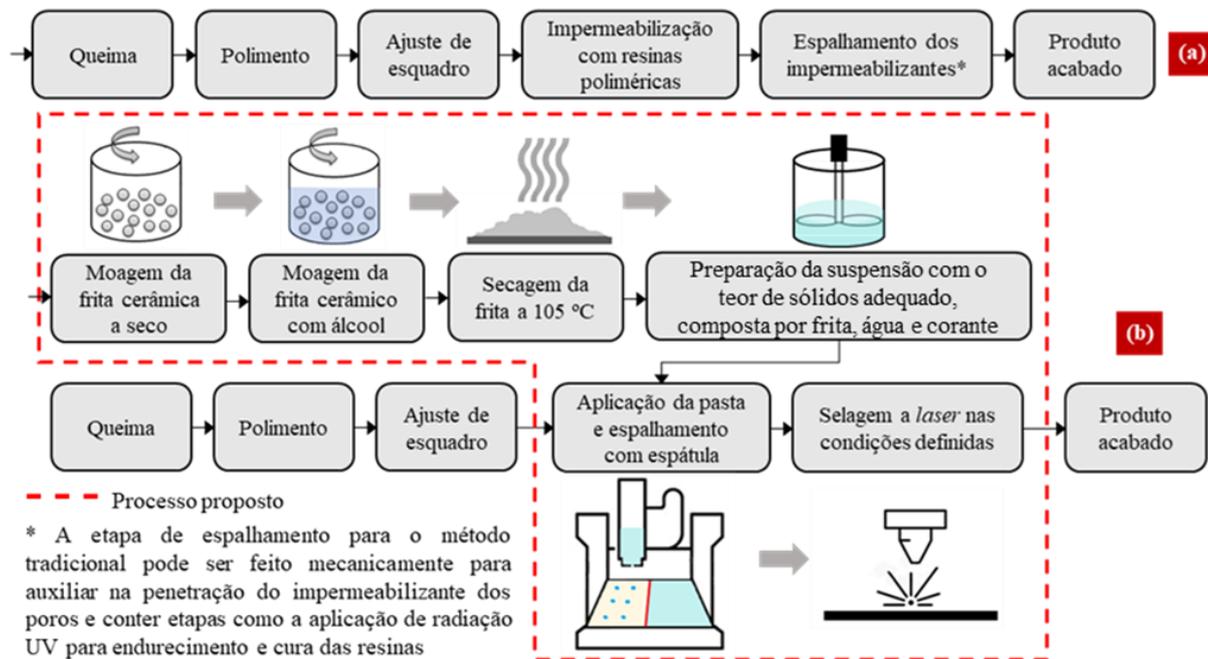
- Utilização de frita com características físico-químicas adequadas (frita 1 a 50% e frita 3 a 70% para o presente trabalho);
- Moagem em moinho de alta energia (350 rpm) por 45 min a seco (esferas de zircônia de 5 mm) e 45 min a úmido, utilizando-se

álcool comercial (46,2 °INPM) e microesferas de zircônia (0,3 a 0,4 mm);

- secagem do produto da moagem estufa por 24 h a 105 °C;
- preparação da suspensão com água, o teor de sólidos adequado para a frita e corante orgânico para visualização da aplicação da suspensão sobre o revestimento polido;
- aplicação da suspensão sobre a superfície do porcelanato polido e espalhamento dessa com auxílio de uma espátula emborrachada;
- e
- selagem a laser utilizando-se altura de foco de 105 mm, velocidade de varredura de 2640 mm/min e potência de 800 W, aplicada em linhas espaçadas entre si de 3 mm.

O fluxograma do processo de produção de porcelanato técnico polido, a partir da etapa de queima das placas prensadas, utilizando-se impermeabilização convencional após o polimento e o procedimento proposto para selagem dos poros susceptíveis ao manchamento é apresentado na Figura 34.

Figura 34 – Processo de impermeabilização pelo método convencional (a) e pelo método proposto (b)



6 CONCLUSÃO

Foi realizado no presente trabalho uma pesquisa a fim de se aumentar a resistência ao manchamento de porcelanatos técnicos polidos, por meio de uma nova abordagem para solucionar o problema. Neste sentido, o preenchimento dos poros foi realizado com fritas cerâmicas e, para fixá-las no interior destes, utilizou-se aquecimento por radiação laser.

As fritas cerâmicas foram caracterizadas e a análise termomecânica mostrou que essas possuem ponto de amolecimento entre 590,2 e 703,8 °C, temperatura de meia esfera entre 1170 e 1194 °C. Os ensaios também confirmaram o caráter amorfo das fritas, antes e após a selagem. A análise química mostrou-se coerente com o comportamento das fritas frente ao aquecimento. Além disso, a frita 1 possui coeficiente de expansão térmica inferior ao do substrato, diferente das fritas 2 e 3. A frita 3, por sua vez, apresentou a melhor molhabilidade do substrato cerâmico para a maior temperatura ensaiada.

Com relação as condições de moagem propostas, estas foram suficientes para reduzir o diâmetro das partículas a valores menores que o diâmetro médio dos poros susceptíveis ao manchamento. Definiu-se o álcool comercial como veículo de moagem, seguido pelo processo de secagem. Após a moagem as partículas apresentaram D_m de 7,1 μm .

O aquecimento via radiação laser foi compatível com o substrato cerâmico, realizando o aquecimento deste, e com as fritas cerâmicas, realizando a selagem dessas nos poros, quando condições adequadas de densidade de energia foram empregadas. A selagem foi realizada com $v = 2640$ mm/min, $z = 105$ mm e P igual a 750, 800 e 850 W.

A utilização de um teor de fritas de 30% prejudicou a resistência ao manchamento. O incremento no teor de sólidos da suspensão aplicada para o preenchimento dos poros proporcionou um aumento na resistência ao manchamento para as fritas 2 e 3. Utilizando-se teores de sólidos de 50 e 70% de frita houve melhora na resistência ao manchamento para todas as fritas ensaiadas. Os melhores resultados foram obtidos para a frita 1 a 50% de sólidos e para a frita 3 a 70% de sólidos.

Realizando-se a análise quantitativa das imagens obtidas por MO, verificou-se que nas melhores condições houve uma redução superior a 99% da área superficial com retenção resíduos do agente manchante testado. Segundo o ensaio de manchamento o substrato sem tratamento não atende as exigências da NBR 15463 (2013), enquanto utilizando-se o método proposto, nas melhores condições obtidas, o substrato apresentou desempenho superior ao método convencional de impermeabilização para

os agentes de manchamento exigidos pela NBR 13818 (1997), para superfície com e sem desgaste.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do desenvolvimento do presente estudo sugere-se a realização dos seguintes trabalhos futuros:

- Avaliar a viabilidade econômica da metodologia proposta em uma linha de produção de revestimentos cerâmicos;
- Avaliar a influência do resfriamento no colapso dos corpos de prova cerâmicos após aplicação da radiação laser sobre a superfície;
- Avaliar a interação da radiação laser para revestimentos cerâmicos de colorações diversas, com texturas e serigrafias;
- Avaliar o uso de equipamento de laser de CO₂ no tratamento de revestimentos cerâmicos;
- Estudar a selagem de materiais cerâmicos utilizando fontes de aquecimento tradicionalmente empregados para soldagem, com a utilização de arcos elétricos.
- Avaliar a influência da reologia e dos métodos de aplicação da suspensão sobre superfície para o preenchimento dos poros.

REFERÊNCIAS

ASSOCIATION OF ITALIAN MANUFACTURERS OF MACHINERY AND EQUIPMENT FOR CERAMICS – ACIMAC, **World production and consumption of ceramic tiles**. 4 ed., Baggiovara, Italia, 2016, 14 p.

AKARSU, M. et al. Enhancement of hybrid sol-gel coating and industrial application on polished porcelain stoneware tiles and investigation of the performance. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6533–6540, 2014.

ALVES, H. J. **Efeito da porosidade sobre o manchamento de porcelanato polido**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 149 f. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

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. Dependence of surface porosity on the polishing depth of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 5, p. 665–671, 2011.

ARANTES, F. J. S. et al. O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 18–25, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Placas cerâmicas: classificação**: NBR 13817. Rio de Janeiro, 1997. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaio**: NBR 13818. Rio de Janeiro, 1997. 78 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Placas cerâmicas para revestimento – Porcelanato**: NBR 15463. Rio de Janeiro, 2013. 7 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO - ANFACER. **Números do Setor**. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 27 nov. 2017.

BARBETTA, P. A.; BORNIA, A. C.; REIS, M. M. **Estatística para Cursos de Engenharia e Informática**, 3ª ed., Atlas, São Paulo, 2010, 416 p.

BERNARDIN, A. M. RIELLA, H. G. Variação de tonalidades em placas cerâmicas e escalas colorimétricas: CMC x CIELAB x CIELCH. **Cerâmica Industrial**. v. 4. p. 43-46, 1999.

CABRAL JUNIOR, M. et al. Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, p. 7–18, 2008.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**, 7ª ed., John Wiley & Sons, New York, 2007.

CARTER, C. B., NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer Science & Business Media, Berlin, 2007.

CHITI, J. F. **Manual de esmaltes cerâmicos**, v. 1, Editora Condorhuasi, Buenos Aires, 1988.

DANEZAN, A. et al. Selective laser sintering of porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, n. September, p. 0–1, 2017.

DAL BO, M. et al. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, São Paulo , v. 58, n. 345, p. 118-125, 2012. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132012000100019&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 01 mar. 2019.

DE NONI, Agenor Junior. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). 125 f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DESBIENS, J. P., MASSON, P. ArF excimer laser micromachining of Pyrex, SiC and PZT for rapid prototyping of MEMS components. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 136, n. 2, p. 554–563, 2007.

DONDI, M., RAIMONDO, M. AND ZANELLI, C., Stain resistance of ceramic tiles. **Ceramic World Review**, v. 77, p. 82-91, 2008. 42.

ESCARDINO, A. et al. Porosidade superficial de vidrados polidos: influência de algumas variáveis. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 14–24, 2002.

GAHLER, A., HEINRICH, J. G., GÜNSTER, J. Direct laser sintering of Al₂O₃-SiO₂ dental ceramic components by layer-wise slurry deposition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 10, p. 3076–3080, 2006.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**, 2 ed., John Wiley and Sons, New York, 1976, 533 p.

KRUTH, J. et al. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. **Rapid Prototyping Journal**, v. 11, n. 1, p. 26–36, 2005.

LOT, A. V. et al. Avaliação comparativa de massas industriais utilizadas na fabricação de revestimentos cerâmicos por via seca. **Cerâmica Industrial**. p. 7–14, 2017.

MAGALHÃES, E. et al. A thermal analysis in laser welding using inverse problems. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, n. 92, p. 112–119, 2018.

MARIA, P. et al. Influência das características superficiais na resistência a manchas do grés porcelanato. **Cerâmica Industrial**. v. 9, p. 29-41, 2004.

MEDEIROS, M. et al. Aumento da resistência ao manchamento de placas cerâmicas do tipo porcelanato técnico polido. **Cerâmica Industrial**. p. 15–18, 2010.

MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**, 4^a ed, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2009. 490 p.

OLIVEIRA, A. P. N., HOTZA, D. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. 2 ed., Editora FGV, Florianópolis, 2015, p. 118.

PETERSON, M. **Avaliação do método steger na determinação do acoplamento esmalte/suporte cerâmico**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). 69 f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

PHOTONICS ENCYCLOPEDIA. **Gaussian Beams**. Disponível em:
< https://www.rp-photonics.com/gaussian_beams.html> Acesso em:
15 mar. 2019.

PRACIDELLI, S. Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 13 1/2, p. 8-20, 2008.

QIAN, B., SHEN, Z. Laser sintering of ceramics. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, n. 4, p. 315–321, 2013.

RAIMONDO, M. et al. Surface properties of porcelain Stoneware tiles: the influence of different protective coatings. **Science and Technology**, n. January, p. 325–334, 2006.

RAMBALDI, E. Protective treatments for lapped porcelain stoneware tiles and evaluation of their cleanability. **Ceramics - Silikaty**, v. 61, n. 4, p. 1–9, 2017.

RIBEIRO, M. J., VENTURA, J. M. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 34–40, 2001.

ROSSO, J., CUNHA, E. D. S., ROJAS-RAMÍREZ, R. A. características técnicas e polimento de porcellanatos. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 11–14, 2005.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos introdução matérias-primas para a fabricação. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 32–40, 1997.

SÁNCHEZ, E. et al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831–845, 2010.

STEEN, W., MAZUMDER, J. **Laser Material Processing**, 4 ed., Springer Science & Business Media, London, 2010, 558 p.

SUN, C. N., GUPTA, M. C. Laser sintering of ZrB_2 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 5, p. 1729–1731, 2008.