

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS - UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ANGELA WATERKEMPER VIEIRA

**COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS PARA
DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA EM PLACAS
CERÂMICAS DE REVESTIMENTO - PORCELANATO**

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

Orientador: Prof. Dr. Elidio Angioletto
Coorientador: Oscar Rubem Klegues Montedo

**CRICIÚMA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

V658c Vieira, Angela Waterkemper.

Comparação entre método para determinação da absorção de água em placas cerâmicas de revestimento – porcelanato. / Angela Waterkemper Vieira ; orientador: Elidio Angioletto ; Coorientador: Oscar Rubem Klegues Montedo – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016.

147 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2016.

1. Porcelanato – Propriedades físicas. 2. Revestimento em cerâmica. 3. Absorção de água - Testes. 4. Porosidade. 5. Porcelanato – Permeabilidade. 6. Massa – Transferência.
I. Título.

CDD. 22. ed. 620.140287

Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

ANGELA WATERKEMPER VIEIRA

**COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS PARA
DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA EM PLACAS
CERÂMICAS DE REVESTIMENTO - PORCELANATO**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do Grau de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais no Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais na área de Tecnologia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 19 de dezembro de 2016

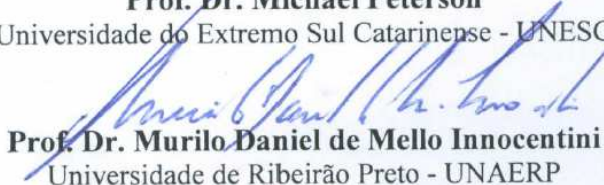
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Michael Peterson
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Dedico este trabalho às pessoas mais presentes em minha vida: Minha mãe, pelo exemplo de vida que é. Meu pai, que me ensinou ter caráter. Minha irmã Silvia, pelo incentivo direto ou indireto. Meu grande amor, Cesar, por estar ao meu lado nos melhores e piores momentos de minha vida. E ao Vinícius, meu maior PRESENTE! AMO MUITO VOCÊS.

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos a DEUS, já que Ele colocou pessoas tão especiais ao meu lado, sem as quais certamente não teria dado conta!

Aos meus pais, Lúcio e Clara, meu agradecimento especial, pois, a seu modo, sempre se orgulharam de mim e confiaram em meu trabalho. Obrigada pelo amor incondicional!

Ao meu marido, Cesar, por seu companheirismo, amizade, paciência, compreensão, apoio, alegria e amor, este trabalho pôde ser concretizado. Obrigada por ter feito do meu sonho o nosso sonho!

Ao pequeno Vinícius, meu maior presente, que me inspira a querer ser mais que fui até hoje!

Aos meus irmãos, Silvia e Paulo.

Meu agradecimento especial, a Aline Demarch, Djeisa Pasini, Fernando Zanelatto e Tairini Barbosa, que sempre me ajudaram e confiaram em meu trabalho. Obrigada pela confiança!

Agradeço também à Ana Paula M. Menegazzo pela ideia do título, ao Otmar Josef Müller em possibilitar a execução, à Aurea ao co-orientador Oscar Rubem Klegues Montedo e ao orientador Elidio Angioletto pela paciência e sabedoria que me ensinou, não somente na ciência, mas no respeito ao próximo. Obrigada pela amizade!

“A vida é uma eterna adaptação.”
(Antônio Carlos Althoff)

RESUMO

O processo de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento de pisos e paredes requer o controle das propriedades físicas, tais como a porosidade e absorção de água. A absorção está diretamente relacionada à porosidade residual aberta, e está por sua vez, relacionada ao comportamento de sinterização e da qualidade da cerâmica. O controle é extremamente difícil, porém é de grande importância, uma vez que as normas de revestimentos cerâmicos, nacionais NBR 15463, NBR 13818, e internacionais, ISO 13006 e ANSI o classificam de acordo com o seu percentual de absorção de água, e a sua não conformidade pode acarretar na perda do Selo de Qualidade, ou classificar o produto em outro grupo de absorção, excluindo o produto da classe dos porcelanatos. Assim, justifica-se a realização de um estudo comparativo dos métodos já existentes e do método em pesquisa pela ISO (pelo sistema a vácuo), visto que, nos métodos de ensaios atuais não ocorre a saturação completa do produto. O trabalho consistiu em avaliar o comportamento da absorção de água utilizando o método da fervura especificado pela ISO 10545-3 e ASTM C737, e o método a vácuo que está sendo proposto pela ISO 10545 em substituição ao método de fervura. Para os testes realizados neste trabalho, foram utilizados três produtos classificados como porcelanatos esmaltados produzidos em condições de queima diferentes. O planejamento fatorial estabelecido foi do tipo 2^2 , levando em consideração 2 fatores, o tempo de fervura e o tempo de resfriamento para métodos que envolvem a fervura, e pressão e tempo de imersão para o método que envolve a vácuo). Essas variáveis foram testadas em dois níveis e mais três pontos centrais adicionais que são as condições estabelecidas nas normas. Além do descrito pelo planejamento fatorial também foi determinada a absorvidade dos produtos, avaliando o ganho de massa provocado pela absorção de água ao longo do tempo até se obter a saturação completa da amostra. Os resultados apontaram que, realizando o ensaio de absorção seguindo as condições estabelecidas tanto pela norma ISO 10545-3 quanto pela ASTM C737 não ocorre à saturação das amostras. Analisando a absorvidade, percebe-se que com o tempo há uma tendência a saturação. Constatou-se também, que mesmo o produto possuindo absorção menor que 0,5%, faixa estabelecida para porcelanato, nos testes realizados em condição de norma, quando ele estiver saturado, sua absorção ficará fora da faixa estabelecida para essa tipologia de produto. Tanto nos testes realizados pelo método ASTM C737 quanto nos

realizados pelo método ISO 10545-3, pode-se perceber que a variável tempo de fervura é menos sensível que o tempo de resfriamento e, portanto, este ocasiona uma maior diferença na absorção de água. Comparou-se ainda, os resultados de absorção de água com ensaios de densidade utilizando picnometria com gás hélio. Os resultados apontaram valores absolutos de saturação superiores aos apresentados pelo método da fervura, e uma certa semelhança com o método a vácuo.

Palavras-chave: Cerâmica – Ciência dos materiais, Absorção de água, Porosidade, Permeabilidade, Transferência de Massa.

ABSTRACT

The manufacturing process of floor and wall ceramic tiles requires the control of several physical properties such as porosity and water absorption. The water absorption is directly related to the residual open porosity and is, in turn, related to the quality of the ceramic. The control of water absorption is extremely difficult, but it plays an important role since the Brazilian standards NBR 15463 and NBR 13818, and also the international standards, ISO 13006 and ANSI, classify ceramic tiles according to the value of water absorption. Non-compliance of ceramic tiles may result in the loss of the Quality Seal, or classification of the product into another absorption group or even excluding it of the porcelain ceramic class. Thus, a comparative study of the current methods, including the ISO method (by means of the vacuum system), is justified since the complete saturation of the product does not occur. The work consisted in evaluating the behavior of the water absorption using the boiling method specified by ISO 10545-3 and ASTM C737, and the vacuum method that is being proposed by ISO 10545 instead of the boiling method. For the tests carried out in this work, three products classified as glazed porcelain tiles produced under different firing conditions were used. A 2²-type factorial design was carried out, taking into consideration 2 factors, boiling time and cooling time for methods involving boiling, and pressure and immersion time for the vacuum method. These variables were tested at two levels and three additional central points, which are the conditions established in the standards. In addition to that described by factorial design, the mass gain caused by the water absorption over time until the complete saturation of the sample was also evaluated. The results showed that, by carrying out the absorption test following the conditions established by both ISO 10545-3 and ASTM C737, no sample saturation occurs. The mass gain over time shows any tendency to saturation. It was also found that even the product having water absorption less than 0.5%, when it is saturated, the water absorption under standard conditions will be outside of the range established for this product typology. For both tests carried out by the ASTM C737 method and those performed by the ISO 10545-3 method, it can be seen that the boiling time is less sensitive than the cooling time and, therefore, causes a greater difference in the water absorption. An alternative method by means of pycnometry with helium gas was also used and compared with the standard methods. The results indicated absolute values of saturation higher than those ones presented by the boiling method, and a certain similarity with the vacuum method.

Key words: Ceramic coatings, Water absorption, Porosity, Permeability, Mass transfer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma de Produção de Revestimentos Cerâmicos Via úmida.....	40
Figura 2 – Microestrutura de materiais cerâmicos com diferentes graus de porosidade	47
Figura 3 – Esquema representativo de porosidade.....	48
Figura 4 – Exemplo de diagrama de vitrificação correlacionando retração linear e absorção de água com pressão de compactação	50
Figura 5 – Distribuição do tamanho dos poros de acordo com a temperatura da queima	51
Figura 6 – Evolução da porosidade do porcelanato durante a queima (exemplo geral)	52
Figura 7 – Exemplo de diagrama de vitrificação correlacionando retração linear e absorção de água com temperatura de queima	53
Figura 8 – Corte de peças de tamanho inferior ou igual a 20 cm	59
Figura 9 – Corte de peças de tamanho maior que 20 cm.....	59
Figura 10 – Corte de peças de tamanho maior que 20 cm.....	59
Figura 11 – Corte de peças com apenas um lado menor ou igual a 20 cm	60
Figura 12 – Corte de peças de tamanho inferior ou igual a 20,5 cm.....	62
Figura 13 – Corte de peças de tamanho maior que 20,5 cm e menor ou igual a 41 cm	62
Figura 14 – Corte de peças de tamanho maior que 41 cm.....	63
Figura 15 – Corte de peças com apenas um lado menor ou igual a 20,5	63
Figura 16 – Corte de peças que possuem um lado superior a 20,5 cm e inferior ou igual a 41,0 cm e um lado maior do que 41,0 cm.....	64
Figura 17 – Representação porosidade aberta e fechada.....	67
Figura 18 – Intervalo de dimensões dos poros nas quais ocorre cada tipo de fenômeno de transporte	68
Figura 19 – Modelo diagramado da teoria de Weisz	69
Figura 20 – Fenômeno de capilaridade	75
Figura 21 – Fases do Processo de Absorção	79
Figura 22 – Fluxograma experimental	81
Figura 23 – Corte da amostra	87
Figura 24 – Corte de peças de tamanho maior que 20 cm.....	88
Figura 25 – Mapeamento dos corpos de prova do ensaio de densidade aparente	91
Figura 26 – Representação da base e esmalte cerâmico da peça.....	95

Figura 27 – Gráficos de Difração de Raios X	101
Figura 28 – Gráfico de 1 hora de fervura – Metodologia ISO	102
Figura 29 – Gráfico de 2 horas de fervura – Metodologia ISO	102
Figura 30 – Gráfico de 5 horas de fervura – Metodologia ISO	103
Figura 31 - Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 1 h de fervura – Metodologia ISO	107
Figura 32 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 2 horas de fervura – Metodologia ISO.....	107
Figura 33 – Gráfico de representação aproximada para 2 horas de fervura – Metodologia ISO	108
Figura 34 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 5 horas de fervura – Metodologia ISO.....	109
Figura 35 – Gráfico de 2 horas de fervura – Metodologia ASTM	110
Figura 36 – Gráfico de 5 horas de fervura – Metodologia ASTM	111
Figura 37 – Gráfico de 8 horas de fervura – Metodologia ASTM	111
Figura 38 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 2 horas de fervura – Metodologia ASTM.	115
Figura 39 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 5 horas de fervura – Metodologia ASTM.	115
Figura 40 – Gráfico de representação aproximada para 5 horas de fervura – Metodologia ASTM	116
Figura 41 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 8 horas de fervura – Metodologia ASTM.	117
Figura 42 – Gráfico de 6 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo	118
Figura 43 – Gráfico de 10 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo	118
Figura 44 – Gráfico de 40 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo	119
Figura 45 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 6 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo.	123
Figura 46 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 10 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo	123
Figura 47 – Gráfico de representação aproximada para 10 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo ISO.....	124
Figura 48 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 40 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo ISO	125
Figura 49 – Representação da porosidade do revestimento cerâmico.	127
Figura 50 – Densidade Aparente dos produtos A, B e C.....	127
Figura 51 – Microscopia eletrônica de varredura.....	130
Figura 52 – Resultados experimentais e simulação para produto A....	132
Figura 53 – Resultados experimentais e simulação para produto B....	132
Figura 54 – Resultados experimentais e simulação para produto C....	133

Figura 55 – Simulação do processo de absorção..... 134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de revestimentos cerâmicos por absorção de água	37
Tabela 2. Representação dos Níveis e Fatores de ensaio – Procedimento ISO 10545	83
Tabela 3. Planejamento fatorial ISO 10545	84
Tabela 4. Representação dos Níveis e Fatores de ensaio – Procedimento a Vácuo.....	84
Tabela 5. Planejamento fatorial a Vácuo.....	85
Tabela 6. Representação dos Níveis e Fatores de ensaio – Procedimento ASTM C737	85
Tabela 7. Planejamento fatorial a ASTM C737	86
Tabela 8. Análise química das amostras investigadas (% em peso).....	99
Tabela 9. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto A com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)	104
Tabela 10. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto A	104
Tabela 11. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto B com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)	105
Tabela 12. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto B	105
Tabela 13. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto C com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)	106
Tabela 14. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto C	106
Tabela 15. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de % de absorção de água no produto A com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)	112
Tabela 16. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto A	112
Tabela 17. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto B com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)	113
Tabela 18. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto B	113

Tabela 19. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto C com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)	114
Tabela 20 Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto C	114
Tabela 21. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto A com relação a pressão de vácuo e com o tempo de resfriamento (h)	120
Tabela 22. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto A	120
Tabela 23. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto B com relação a pressão e com o tempo de resfriamento (h)	121
Tabela 24. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto B	121
Tabela 25. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto C com relação a pressão e com o tempo de resfriamento (h)	121
Tabela 26. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto C	122
Tabela 27. Comparativo entre métodos e tempos de saturação.....	126
Tabela 28. Comparativo de absorção de água obtido a partir do método de picnometria a gás hélio modificado.....	128
Tabela 29. Comparativo de absorção de água de diferentes métodos .	129
Tabela 30. Porosidade e diâmetro médio do poro	131
Tabela 31. Porosidade, Densidade, Concentração, e Coeficiente de difusão da água para validação da modelagem matemática	132

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
3.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS	35
3.1.1 Classificação	36
3.1.2 Porcelanato	38
3.1.3 Processo de Fabricação	40
3.2 NORMAS	43
3.2.1 Organismos Internacionais de Normalização (ISO)	44
3.2.2 Organismos Regionais de Normalização (CEN)	44
3.2.3 Organismos Nacionais de Normalização (IPQ)	45
3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA	46
3.3.1 Influência da Moagem	48
3.3.2 Influência da distribuição granulométrica do pó	48
3.3.3 Influência da pressão de compactação	49
3.3.4 Influência da porosidade a verde	50
3.3.5 Influência da temperatura de queima	51
3.3.6 Porosidade	53
3.3.7 Identificação da porosidade	56
3.4 NORMAS DE ABSORÇÃO	57
3.4.1 Absorção por ebulição – metodologia ISO 10545 Parte 4	57
3.4.2 Absorção por Vácuo – (metodologia ISO em estudo)	58
Preparação das amostras	58
3.4.3 Absorção por ebulição – metodologia ASTM	61
Equipamentos, materiais e reagentes	61
Preparação das amostras	61
3.4.4 Absortividade	65
3.4.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio	65
3.4.6 Análise dos métodos	65
3.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MEIOS POROSOS	66
3.5.1 Difusão	72
3.5.2 Capilaridade	74
3.5.3 Permeabilidade	77
3.5.4 Fenômeno de absorção	78
4 METODOLOGIA	81
4.1 COLETA DOS PRODUTOS	82
4.2 AVALIAÇÃO PRÉVIA DAS AMOSTRAS	82

4.3 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO	82
4.4 ENSAIOS DE ABSORÇÃO	86
4.4.1 Procedimento Para Teste de Absorção de Água Norma ISO	86
4.4.2 Procedimento Para Teste de Absorção de Água Norma ASTM	87
4.4.3 Procedimento de Absorção de Água a Vácuo 10545-3	88
4.4.4 Procedimento Absortividade	89
4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA	89
4.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	89
4.5.2 Difratometria de raios X (DRX).....	90
4.5.3 Análise Microestrutural.....	90
4.5.4 Densidade aparente por empuxo com água	91
4.5.5 Determinação da absorção de água por meio do ensaio modificado de picnometria a gás Hélio.....	92
4.5 EQUACIONAMENTO DO MODELO	93
4.5.1 Meio Poroso Saturado.....	94
4.5.2 Fluxo	95
4.5.3 Condição de Parede (Ausência de Fluxo).....	95
4.5.4 Transferência de calor em meios porosos	96
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	99
5.1 ANÁLISE QUÍMICA	99
5.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA	101
5.1.1 Método ISO.....	101
5.1.1 Método ASTM	109
Figura 35 – Gráfico de 2 horas de fervura – Metodologia ASTM	110
5.1.2 Método a Vácuo.....	117
5.2 DENSIDADE APARENTE	127
5.2.1 Empuxo com Água	127
5.2.1 Determinação da absorção de água por meio do ensaio modificado de picnometria a gás Hélio.....	128
5.3 MICROSCOPIA.....	129
5.4 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO	131
6 CONCLUSÃO	135
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
REFERÊNCIAS	139

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos cobrem uma enorme variedade de aplicações, sendo utilizados em diversos ramos da ciência e tecnologia. (CALLISTER, 2002). O processo de fabricação de materiais cerâmicos para revestimento de pisos e parede requer o controle das propriedades físicas (tais como a porosidade e absorção de água). Quando utilizados os métodos tradicionais de controle de qualidade, esse controle é extremamente difícil (EREN, KURAMA, SLODOV, 2012), porém de extrema importância, uma vez que as normas de revestimentos cerâmicos, nacionais NBR 15463, NBR 13818, e internacionais, ISO 13006 e ASTM o classificam de acordo com o seu percentual de absorção de água.

Em resumo a absorção de água é uma medida indireta dos poros abertos do corpo cerâmico e em outras palavras é a razão entre a massa de água presente nos poros de determinada massa do produto queimado. A absorção está diretamente relacionada à porosidade residual aberta, e está, por sua vez relacionada ao comportamento de sinterização e da qualidade da cerâmica. (CHEN, et al., 2013).

O material cerâmico empregado no estudo foi o porcelanato esmaltado, pois se trata da tipologia de produto mais nobre dentre os revestimentos cerâmicos. Possui, portanto, maior valor agregado, e é um material altamente vitrificado com uma estrutura muito compacta, baixa porosidade e alta performance técnica (CARBAJAL, et al., 2007). Exige desse modo, grande controle de suas características técnicas em seu processo de fabricação.

De acordo com a Anfacer, o Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial de revestimentos cerâmicos, ocupando a segunda posição em produção e consumo. O porcelanato brasileiro é uma referência internacional em padrão de qualidade. A Anfacer, Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para revestimentos de louças sanitárias e congêneres, com o objetivo de orientar clientes e consumidores sobre as características do porcelanato e diferenciar os produtos que atendam aos requisitos da norma ABNT NBR 15463, criou o Selo da Qualidade para Porcelanato, que está inserido no Programa de Qualidade para Porcelanato desenvolvido pela associação. Esse selo teve como um dos principais objetivos combater a não conformidade intencional. Neste contexto, o ensaio de absorção de água é considerado de grande importância, pois é este que classifica o revestimento cerâmico, e a sua não conformidade pode acarretar na perda do Selo de Qualidade, ou classificar o produto em outro grupo de absorção, excluindo o produto

da classe de porcelanato. Torna-se assim necessário realizar um estudo dos métodos já existentes e do método em pesquisa pela ISO (pelo sistema a vácuo), visto que, nos métodos de ensaios atuais não ocorre a saturação do produto. Se um novo procedimento conseguir reproduzir esta condição, talvez todo o processo produtivo terá que sofrer alterações, desde o ciclo de queima, temperatura de queima, prensagem, enfim, todos os itens que possam influenciar na obtenção da absorção de água desejada para que o produto possa ser classificado como porcelanato.

Para as indústrias cerâmicas é importante manter o selo de qualidade e continuar alinhadas aos padrões de qualidade e às normas técnicas vigentes, pois se implantado o novo método (ainda que mais rigoroso, e que apresente uma nova saturação comparado aos outros métodos), é necessário continuar garantindo a qualidade dos produtos aos clientes.

Existem diferentes metodologias para a determinação da absorção de água de revestimentos cerâmicos, que também são definidas por normas nacionais e internacionais, NBR 13818, ISO 10545 e ASTM. Cada uma delas fornece valores diferentes de absorção, no entanto aparentemente nenhuma metodologia proporciona saturação completa da porosidade aberta. Em virtude das divergências entre os resultados de absorção de água encontrados, o trabalho objetiva identificar as diferenças nos métodos de ensaio e verificar quando ocorre a saturação da sua porosidade aberta.

De acordo com a NBR 15463, norma brasileira de porcelanato, estes devem possuir absorção de água máxima de 0,5%. Esse valor permitido pela norma de absorção de água é muito pequeno, qualquer problema relacionado ao método de ensaio poderá gerar resultados pouco confiáveis, tornando necessário o estudo de todos os diferentes métodos de determinação da absorção de água, a fim de verificar se algum proporciona saturação completa da amostra com o preenchimento de toda a porosidade aberta, revelando, portanto, o grau de absorção real do produto.

Além de identificar as diferenças entre os métodos de determinação da absorção de água, foram realizadas análises para a avaliação da microestrutura porosa das amostras de porcelanato estudadas, com a finalidade de identificar e quantificar a porosidade aberta e fechada do material cerâmico.

Outro ponto que foi avaliado no decorrer dos estudos é o mecanismo físico envolvido no processo de absorção de água e o transporte de massa para o interior do poro do corpo cerâmico, pois esse

mecanismo é pouco conhecido. A simulação computacional proporcionou um indicativo sobre a importância das variáveis testadas no estudo e a sua contribuição na absorção de água.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os desvios na mensuração dos percentuais de absorção de água em placas cerâmicas quando utilizadas diferentes metodologias de medição.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral do trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Verificar qual o método de absorção de água proporciona a saturação completa das placas cerâmicas, para o ensaio por fervura variando o tempo de fervura, resfriamento e tempo de imersão e para o ensaio a vácuo variando a pressão e tempo de imersão;
- Verificar para os três produtos em estudo qual das três metodologias ISO (fervura e vácuo) e ASTM (fervura) é mais sensível para mensurar a saturação de água em peças de porcelanato;
- Avaliar qual a metodologia de determinação de absorção de água que melhor expressa a saturação da amostra e a consequente classificação do produto;
- Estabelecer uma correlação da porosidade/densidade e outros aspectos morfológicos da amostra com a absorção de água, utilizando o ensaio de picnometria de gás Hélio e outras técnicas de caracterização;
- Desenvolver um modelo matemático e realizar a validação com dados experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

De acordo com Novaes e Hotza (2010), a origem da cerâmica de revestimento pode ser localizada nos países mediterrâneos do Oriente Médio. Em 3000 a.C., os egípcios fabricaram placas cerâmicas esmaltadas de composição quartzosa, com os seus típicos esmaltes de coloração azul, obtidos a partir da extração do cobre. Entre os séculos IX a VI a.C., os assírios e babilônicos fabricavam placas cerâmicas para revestimentos de paredes e também telhas esmaltadas com esmaltes policromáticos.

De acordo com Peinado apud Vaz (2013), o desenvolvimento de revestimentos cerâmicos remonta a 4000 a.C., no Egito, com a utilização de placas cerâmicas, como elemento decorativo, nas paredes interiores das câmaras funerárias dos faraós egípcios.

De acordo com Monte (2008), a cerâmica no Brasil tem seus primórdios nas regiões banhadas pelos rios Amazonas e Paraná com a cultura indígena na Ilha de Marajó. Os artefatos típicos da cerâmica marajoara eram altamente elaborados, de modelagem basicamente antropomorfa, com técnicas artesanais que compreendia: raspagem, incisão, excisão e pintura. As cores utilizadas eram com frequência, o vermelho e o marrom. São destacados outros objetos cerâmicos como estátuas, adornos auriculares e labiais, colheres, vasos entre outros.

Callister (2002) afirma que os materiais cerâmicos cobrem uma enorme variedade de aplicações, sendo utilizados em diversos ramos da ciência e tecnologia. A maioria dos materiais cerâmicos são classificados conforme a utilização em: vidros, produtos estruturais à base de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos, e as recentes cerâmicas avançadas. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos quando comparados aos metais e aos polímeros, por exemplo.

Na definição moderna, materiais cerâmicos são compostos sólidos formados pela aplicação do calor, algumas vezes calor e pressão, constituídos por ao menos: um metal e um sólido elementar não metálico ou um não metal; dois sólidos elementares não metálicos;

ou um sólido elementar não metálico e um não metal. (BARSOUM, 1997)

Segundo Callister (2002), uma das matérias-primas principais da cerâmica é a argila, por ser abundante, de baixo custo e devido a sua facilidade de conformação. A composição dos materiais cerâmicos pode variar de acordo com a sua classificação.

Grande parte dos materiais cerâmicos são combinações entre elementos metálicos e não metálicos para as quais as ligações interatômicas são ou totalmente iônicas ou predominantemente iônicas mas tendo algum caráter covalente. O termo cerâmica provém da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", ou seja, para obter as desejáveis propriedades destes materiais deve-se submeter a um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima. (CALLISTER, 2002)

O controle das propriedades físicas de materiais cerâmicos (tais como a porosidade e absorção de água) utilizando os métodos tradicionais de controle de qualidade é extremamente difícil. Três principais falhas, atualmente encontradas em cerâmica são: rachaduras, porosidade, e inclusões; densidade e variações estruturais também podem prejudicar o desempenho dos componentes em situações particulares. (EREN, KURAMA, SLODOV, 2011)

3.1.1 Classificação

A produção de revestimentos cerâmicos se caracteriza pela diversidade tanto de seus formatos quanto de suas características técnicas (absorção de água, resistência mecânica, resistência à abrasão do esmalte, etc.) e características de decoração. (BARBA et al. apud ALVEZ, 2009)

Como o nome sugere, os revestimentos cerâmicos são usados para recobrimento do chão, paredes, ou mesmo tetos, tanto em ambientes internos como externos. Quando utilizados como revestimento de chão são chamados normalmente de pisos, quando usados como revestimentos

de parede, são conhecidos popularmente como azulejos. (NOVAES, HOTZA, 2012)

De acordo com a ABNT NBR 13817, os revestimentos cerâmicos podem ser classificados em função de seu acabamento superficial, em esmaltados e não esmaltados, pelo modo de conformação, em prensados, extrudados ou fabricados por outras técnicas, e ainda pelo grupo de absorção.

De acordo com a ISO 13006: 2012, no que diz respeito aos processos de conformação, os materiais cerâmicos são usualmente conformados por extrusão (Método A) ou prensagem a seco (Método B), à temperatura ambiente, podendo, no entanto, ser moldados por outros processos. Os processos de fabricação dos grupos A e B, diferem apenas na fase da conformação, já que no processo de fabricação por extrusão a pasta é extrudada em fieiras, enquanto que no processo de fabricação por prensagem a seco, a pasta é prensada através de equipamentos hidráulicos. As peças de ambos os grupos podem ainda ser vidradas (GL) ou não vidradas (UGL), sendo incombustíveis e não afetadas pela luz. A porosidade aberta é medida através da percentagem de absorção de água. Considera-se a existência de peças com baixa absorção de água ($AA \leq 3\%$); peças com média absorção de água ($3\% < AA \leq 10\%$); e peças com elevada absorção de água ($AA > 10\%$).

Segundo a NBR 13817 de 1998, os materiais cerâmicos são classificados de acordo com a sua capacidade de absorção de água e o método utilizado no processo de conformação, de acordo com a tabela 1:

Tabela 1. Classificação de revestimentos cerâmicos por absorção de água

Método de Conformação	Extrusão (A)	Prensagem (B)	Colagem (C)
Grupo Ia $AA \leq 0,1\%$ e $AA \leq 0,5\%$	AI	Bla	CI
Grupo Ib $0,5\% < AA \leq 3\%$		BIb	
Grupo IIa $3\% < AA \leq 6\%$	AIla	BIla	CIIa
Grupo IIb $6\% < AA \leq 10\%$	AIlb	BIlb	CIIb
Grupo III $AA > 10\%$	AIII	BIII	CIII

Fonte: NBR 13817, 1997

As placas cerâmicas para revestimentos são, quase que em sua totalidade, produzidas pelo processo de conformação, por prensagem. Analisando apenas revestimentos deste tipo de formação de acordo com a ABNT NBR 13818, a classificação pode ser detalhada da seguinte maneira:

- BIa: Porcelanatos: de baixa absorção e resistência mecânica alta;
- BIb: Grês: de baixa absorção e resistência mecânica alta;
- BIIa: Semi-Grês: de média absorção e resistência mecânica média;
- BIIb: Semi-Porosos: de alta absorção e resistência mecânica baixa;
- BIII: Porosos: de alta absorção e resistência mecânica baixa.

3.1.2 Porcelanato

O grês porcelânico é um produto de última geração, de baixa porosidade aberta e com uma ampla gama de cores, obtido por prensagem, e submetido a uma única queima. Estes materiais são obtidos em temperaturas de queima mais elevadas (1200°C) e são utilizadas argilas vitrificáveis. (VAZ, 2013)

A formulação de porcelanato se baseia em três matérias-primas principais, que contribuem para a plasticidade necessária para o processamento a verde e o grau necessário de moldabilidade, para que no produto final resultem as propriedades desejadas. As principais matérias-primas são: argilas de queima branca, feldspatos de sódio e de sódio-potássio. Outras matérias-primas, usadas em pequenas quantidades, são: sílica, feldspato, caulim, areias e feldspatos potássicos. (AMORÓS et al apud SHU et al., 2011)

A composição típica de porcelanato é de aproximadamente 40% - 50% em peso de caulim, 35% - 45% em peso de feldspato e 10% - 15% em peso de quartzo. (MARTIN-MARQUES, RINCÓN, ROMERO, 2008)

De acordo com Magalhães et al. (2014), como os porcelanatos são produtos de alto grau de vitrificação, naturalmente parte da porosidade aberta se converte em porosidade fechada nos estágios finais do processo de sinterização. As características tecnológicas do porcelanato o tornam adequado para uma ampla gama de aplicações que abrangem muito mais que os usos tradicionais. (AMBROSI et al, 2014)

A família dos grês porcelânicos apresenta uma capacidade de absorção de água quase nula, inferior a 0,5% devido ao elevado grau de

moagem, alto teor de fundentes, e elevada pressão de compactação (MENEGAZZO et al. apud VAZ, 2013). São caracterizadas pela sua alta densidade (2380-2450 kg/m³) e porosidade limitada com pequeno tamanho dos poros (<50 mm) (GARCIA-TEN, et al., 2011). Resiste a uma elevada força de ruptura, com valores superiores a 2 kN, podendo alcançar os 8 kN para peças de espessura superior a 15 mm (CORREIA apud VAZ, 2013). Porcelanatos são materiais cerâmicos altamente vitrificados com uma estrutura muito compacta, baixa porosidade e alta performance técnica. (CARBAJAL et al., 2007).

O porcelanato é um material de construção caracterizado por uma microestrutura muito compacta e características técnicas elevadas (MARTIN-MARQUES, RINCÓN, ROMERO, 2008). Têm uma dureza na escala de Mohs que varia entre 6 e 8 para as peças naturais, e entre 3 e 5 para as peças polidas. (CORREIA apud VAZ, 2013)

Resistem aos ciclos de gelo/degelo; têm um baixo coeficiente de dilatação térmica, com valores inferiores a $6,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$; apresentam baixa expansão por umidade, são resistentes aos choques térmicos; possuem uma boa resistência química, salvo ao ácido fluorídrico e compostos derivados. Estas propriedades fazem do porcelanato um produto particularmente adequado para uso em piso e parede. (EREN, KURAMA, SLODOV, 2012)

Em geral, as propriedades do produto provêm de sua baixa porosidade, devido às condições de processamento (alto grau de moagem de matérias-primas, alta força de compactação e temperatura de sinterização), bem como o potencial das matérias-primas para formar fases líquidas durante a sinterização (alta densificação). (ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2010)

Possui cor clara, que contém uma grande quantidade de fase vítrea, que regula o comportamento de sinterização e afeta as propriedades geométricas, mecânicas e funcionais do produto acabado. (ZANELLI et al., 2011)

Estas características estão intimamente relacionadas com a microestrutura porosa do porcelanato que decorre da evolução da microestrutura da peça verde durante o tratamento térmico. A medida que a temperatura sobe, a formação da fase líquida (começando a cerca de 900°C) aumenta, levando as partículas a se aproximarem, reduzindo a porosidade total, e alterando o tamanho e a forma dos poros. Altas temperaturas (acima de 1180°C) fecham os poros e reduzem a porosidade aparente. Contudo, temperaturas excessivamente elevadas aumentam a pressão de gás nos poros fechados acima da pressão capilar, o que leva à expansão. (SANCHEZ et al. apud SHU et al., 2012)

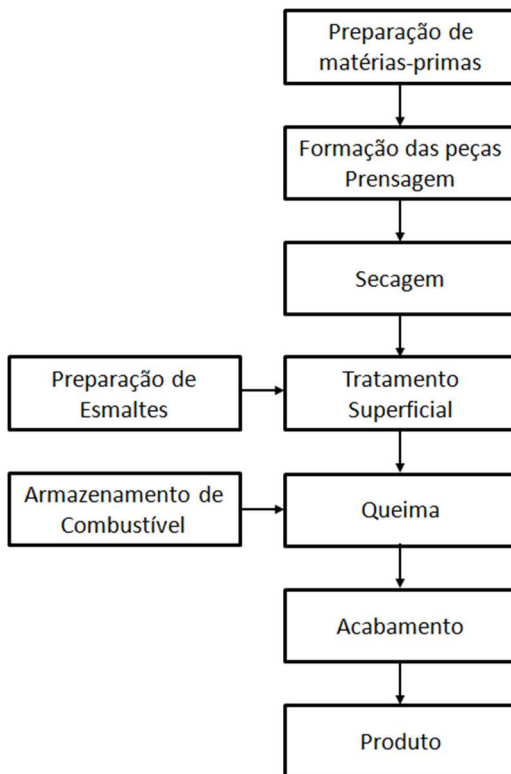
Nos últimos anos, as aplicações de porcelanato se espalharam para outras áreas, como paredes internas e fachadas ventiladas. (GARCIA-TEM et al., 2011), devido as suas propriedades. (SELLI, 2015)

3.1.3 Processo de Fabricação

O processo de fabricação de qualquer produto cerâmico pode ser descrito como uma sequência de operações que visam transformar as matérias-primas em produtos. O processamento cerâmico começa, normalmente, com uma ou mais matérias-primas, líquidos e aditivos de processamento, que visam obter um sistema com a consistência adequada ao processo de conformação utilizado e dependem da complexidade do objeto a ser conformado. (FONSECA, 2002)

Na figura 1 se mostra um dos processos de obtenção da cerâmica de revestimento.

Figura 1 – Fluxograma de Produção de Revestimentos Cerâmicos Via úmida



Fonte: Autor

As matérias-primas empregadas na fabricação de peças cerâmicas são compostas normalmente por diferentes espécies mineralógicas que são misturadas intimamente durante o processo de formação. Devido a isso, suas propriedades dependem da natureza dos minerais presentes e da proporção em que eles se encontram. (BARBA, et al apud ALVES, 2009)

Após a escolha das matérias-primas as mesmas seguem para o processo de dosagem e moagem.

O principal objetivo da etapa de moagem no processo de fabricação é de diminuir o tamanho das partículas dos materiais e com isso aumentar sua área superficial. O aumento da superfície específica irá favorecer a posterior etapa de queima, pois desta forma o material se tornará mais reativo aumentando a sua velocidade de reação. Outra importante função deste processo é o de homogeneizar as matérias-primas

constituintes da formulação de massa, permitindo a obtenção de um pó com características ideais de utilização. (RIBEIRO, ABRANTES, 2001)

A moagem pode ser realizada em duas situações distintas, na presença ou ausência de água. Na presença de água a homogeneização tende a ser muito superior. Na moagem a úmido são utilizados moinhos de bolas; na moagem por via seca as matérias-primas necessitam de uma secagem prévia e devem moer com a umidade entre 4 e 6%. (REED, 1994)

No caso da moagem ser realizada por processo via úmida, a suspensão formada deve passar pelo processo de atomização.

A operação de secagem por atomização visa eliminar o excesso de líquido proveniente do processamento anterior, e assim obter um material granulado com as propriedades mais adequadas à conformação por prensagem. Trata-se de uma operação de secagem, em que a suspensão é pulverizada por bicos de pressão. O spray gerado entra em contato com correntes de ar quente (500-600°C), no interior de uma câmara tronco-cônica, a água se evapora instantaneamente e o sólido se separa na forma de minúsculas partículas aglomeradas, cuja forma depende do sistema de pulverização utilizado. (FONSECA, 1998)

No caso de processos via seca, onde o material se encontra seco, existe a necessidade de realizar a mistura de matérias-primas e água em um estado de granulação, para que se torne apto para realizar o processo de prensagem. (REED, 1994)

Após o processo de atomização, os grânulos são transportados para silos de estocagem. Lá devem permanecer em repouso pelo menos 48 horas para a homogeneização e a estabilização da umidade. (NOVAES, HOTZA, 2012)

Após o repouso do pó atomizado, ocorre a prensagem que é o processo de conformação mais largamente utilizado para as placas cerâmicas e é baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação envolve três etapas: (1)

preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. (ALBERO, 2000)

Em seguida, ocorre a operação de secagem que tem a função de reduzir a umidade presente na peça, necessária para o processo de compactação. A secagem do corpo cerâmico aumenta a resistência mecânica, de forma que o produto possa suportar os impactos mecânicos no decorrer das etapas seguintes. (CALLISTER, 2002)

Conforme afirma Fonseca (2002), devido às operações anteriores, sobre a superfície das peças se depositam pós, que devem ser eliminados, antes de qualquer aplicação de vidrado, a fim de evitar o surgimento de defeitos de aplicação, como má aderência ou, poros na camada do vidrado cozido. A fim de uniformizar a aplicação da película de vidrado, a superfície é umidificada com um spray de água, seguida com a aplicação de uma camada de engobe, que tem a função de opacificar a superfície do suporte. Os efeitos estéticos são conseguidos pela sobreposição de aplicações de vidrados diferentes, por relevo do próprio suporte ou mediante a aplicação de decorações serigráficas.

Após todas as etapas descritas, as peças seguem para a etapa de queima, nesta etapa as peças cerâmicas são submetidas a um tratamento térmico, onde há condições para que aconteçam as reações físico-químicas e as transformações necessárias para resultar em produtos com características técnicas e estéticas desejadas. Estas transformações variam de acordo com a natureza químico-mineralógica das matérias-primas, tal como da temperatura. Faz-se importante, o conhecimento das matérias-primas, que permitirá a determinação da curva ideal de queima do material. (VAN VLACK, 1973)

3.2 NORMAS

De acordo com a norma NP EN 45020:2009 apud Lopes (2012) a normalização é definida como, “atividade destinada a estabelecer, face a problemas reais ou potenciais, disposições para a utilização comum e repetida, tendo em vista a obtenção do grau ótimo de ordem, num determinado contexto. A normalização proporciona importantes benefícios, nomeadamente através da melhoria da adequação dos produtos, processos e serviços aos fins para que fossem concebidos, eliminando obstáculos ao comércio e facilitando a cooperação tecnológica”.

Para Lopes (2012), os objetivos gerais da normalização resultam na procura da definição, unificação e da simplificação, de forma racional,

quer dos produtos acabados, quer dos elementos que se utilizam para os produzir, através do estabelecimento de documentos denominados Normas. O termo definição significa, a pretensão de conseguir apresentar algo de forma precisa por meio de palavras. Já os termos unificação e simplificação tem o objetivo de reduzir as variedades dos materiais, das ferramentas e operações do processo produtivo e ainda dos produtos acabados.

De acordo com a NP EN 45020 apud Lopes (2012), uma norma é um documento, estabelecido por consenso e aprovado por um organismo reconhecido, que define regras, linhas de orientação ou características para atividades ou seus resultados, destinados à utilização comum e repetida, visando atingir um grau ótimo de ordem, num dado contexto.

De acordo com Lopes (2012), a utilização de normas dá, aos consumidores, uma determinada garantia de qualidade dos respectivos bens ou serviços, tornando-se hoje em dia, um documento importante nas relações industriais e comerciais.

3.2.1 Organismos Internacionais de Normalização (ISO)

De acordo com a NP EN 45020, uma Normalização Internacional, resume-se numa “Normalização na qual se podem envolver os organismos relevantes de todos os países”. (LOPES, 2012)

Existem várias Organizações Internacionais de Normalização (OIN), onde a participação é aberta a todos os organismos de normalização nacionais existentes no mundo. Entre as principais Organizações Internacionais de Normalização destacam-se a ISO (International Organization for Standardization) – normas ISO, e a IEC (International Electrotechnical Commission) – normas IEC. (LOPES, 2012)

A Organização Internacional de Normalização (ISO) foi criada em 1947, tornando-se a maior associação mundial de organismos nacionais, onde atualmente estão representados cerca de 163 países (dados de 2012). A ISO, sendo a sua designação derivada do grego isos, que significa “igual”, consiste numa organização não governamental, que em regime voluntário se dedica à produção de normas técnicas, com sede em Genebra – Suíça. (LOPES, 2012)

3.2.2 Organismos Regionais de Normalização (CEN)

Segundo a NP EN 45020, uma Normalização Regional, resume-se numa “Normalização na qual se podem envolver os organismos relevantes de países de uma única área geográfica, política ou econômica do mundo”. Tal como nos Organismos Internacionais de Normalização, existem vários Organismos Europeus de Normalização (OEN), destacando-se a CEN (Comité Européen de Normalisation) – normas EN. (LOPES, 2012)

3.2.3 Organismos Nacionais de Normalização (IPQ)

De acordo com a NP EN 45020, um “Organismo Nacional de Normalização (ONN) é um organismo de normalização reconhecido a nível nacional, que reúne as condições para se tornar o membro nacional das correspondentes organizações internacionais e regionais de normalização”. (LOPES, 2012)

No Brasil, o organismo responsável pela normalização é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

- As normas para revestimentos cerâmicos são descritas a seguir:
NBR 13816 – Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia: Define termos relativos às placas cerâmicas para revestimento, esmaltadas e não esmaltadas.
- NBR 13817 – Placas cerâmicas para revestimento – Classificação: Classifica placas cerâmicas para revestimentos, visando promover a especificação correta para o uso.
- NBR 13818 – Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e Métodos de ensaios: Fixa características exigíveis para a fabricação, marcação, declarações em catálogos, recebimento, inspeção, amostragem, ensaios opcionais complementares, métodos de ensaios e aceitação de placas cerâmicas para revestimento.
- NBR 15463 – Porcelanatos – Especificações. Fixa as especificações para revestimentos da tipologia porcelanato.

Para revestimentos cerâmicos existem diversos organismos de certificação, dentre os mais importantes, pode-se citar a ISO - *International Organization for Standardization*, ABNT NBR – Associação Brasileira de Normas Técnicas, ASTM - *American Society for Testing and Material*.

3.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A absorção de água é a razão entre a massa de água nos poros para a massa do produto queimado, é uma função fundamental do comportamento de sinterização e da qualidade de cerâmica que estão diretamente relacionados com a porosidade residual aberta. (CHEN et al., 2013)

O suporte cerâmico tem por finalidade conferir resistência mecânica ao conjunto, para tanto é relativamente mais espesso que as outras camadas. Uma de suas características mais importantes é a sua porosidade expressa através da absorção de água que é a razão entre o peso de água absorvida pelos poros abertos da peça e seu peso seco. (MELCHIADES, 2003)

A absorção de água é uma das propriedades físicas a se levar em conta para os revestimentos cerâmicos, sendo inclusive uma das características para a sua classificação, conforme ISO 13006:2012.

Este parâmetro está diretamente relacionado com a porosidade aberta dos revestimentos cerâmicos. Quanto menor for a porosidade do revestimento cerâmico e menor for a absorção de água, melhores serão as seguintes características: resistência mecânica, resistência ao desgaste, resistência ao gelo/degelo e resistência química. (VAZ, 2013)

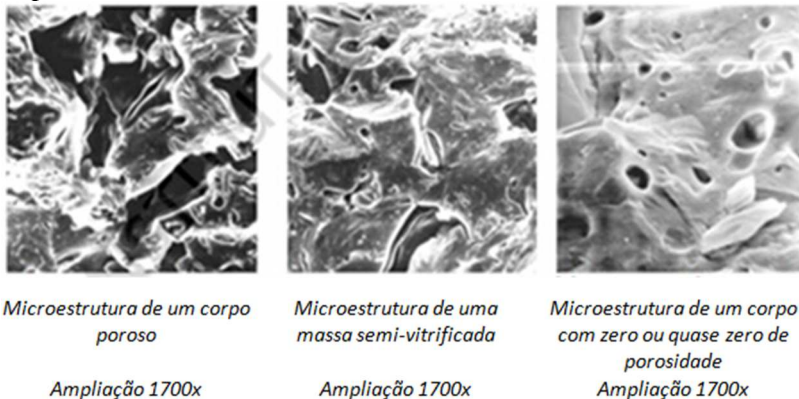
A presença de poros no corpo de um revestimento cerâmico está relacionada com a tecnologia de fabricação utilizada. Em grande parte, a porosidade final do produto (volume total, distribuição de tamanhos e morfologia), uma vez utilizada uma composição adequada em sua formulação, será definida pelas características físicas da massa empregada, e pelas condições em que são realizadas as operações de prensagem e sinterização das peças. (ARANTES et al. apud ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2010)

De acordo com o Institut de Promoció Ceràmica (2015), a absorção de água de um revestimento cerâmico é um parâmetro essencial, não apenas para identificar o tipo de revestimento cerâmico, mas também para avaliar algumas características fundamentais:

- Maior ou menor resistência a manchas em azulejos vidrados (UGL);
- Coeficiente de expansão maior ou menor;
- Resistência aos ciclos de gelo / degelo;
- Resistência mecânica, sendo esta maior nos revestimentos com baixa absorção, considerando uma mesma espessura;
- A possibilidade de eflorescências que aparecem nos revestimentos não esmaltados do grupo III, se a estrutura não for a prova d'água;
- A escolha da técnica/argamassa de instalação do revestimento, que poderá ser de camada de argamassa cimentícia C1 ou C2.
- De acordo com Dondi (1999), quanto mais baixa a absorção de água, maior será a retração linear após a queima e maior será a resistência à flexão no pós queima.

Na figura 2 são apresentadas as diferentes microestruturas dos materiais cerâmicos de acordo com o grau de porosidade.

Figura 2 – Microestrutura de materiais cerâmicos com diferentes graus de porosidade

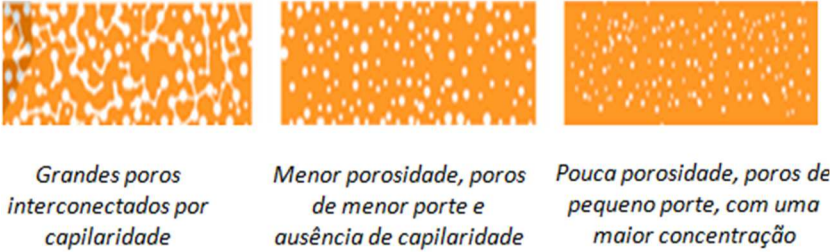


Fonte: Institut de Promició Ceràmica , 2015

De acordo com o Institut de Promició Ceràmica, a capacidade de absorção de água identifica a natureza do corpo cerâmico no que diz respeito à estrutura interna, a qual está diretamente relacionada com a resistência mecânica (medida pelo módulo de ruptura e resistência à ruptura) e de outras características que afetam a durabilidade do

revestimento cerâmico (especialmente em azulejos vidrados), tais como a resistência à abrasão profunda, resistência a manchas, resistência a ciclos de congelamento/descongelamento, bem como a qualidade dimensional. A figura 3 ilustra os tipos de porosidade.

Figura 3 – Esquema representativo de porosidade



Fonte: Institut de Promició Ceràmica, 2015.

3.3.1 Influência da Moagem

De acordo com Alves (2009), o processo de moagem desempenha importante papel no processamento de materiais cerâmicos, pois contribui, dentre outros para:

- Diminuição do tamanho das partículas;
- Aumento da superfície específica (contribuindo para o aumento da velocidade de reação);
- Mistura mais eficiente e uniforme das matérias-primas.

Embora as três características citadas sejam importantes para provocar a elevada densificação do material, merece destaque a distribuição do tamanho de partículas, uma vez que influencia diretamente no empacotamento das mesmas no interior do aglomerado. Para que se produzam partículas que sofram um empacotamento eficiente evitando os "Vazios" entre as mesmas, uma moagem controlada é essencial. (ALVES, 2009)

3.3.2 Influência da distribuição granulométrica do pó

De acordo com Arantes et al. (2001), a massa cerâmica pronta para ser prensada apresenta grânulos com características capazes de definir a estrutura dos poros que estarão presentes no corpo cerâmico após a compactação. Estes grânulos são constituídos individualmente por uma

grande quantidade de partículas primárias unidas por ligações secundárias. Devido à variedade de matérias-primas utilizadas na obtenção de um material cerâmico, e o grau de moagem apresentado, as partículas primárias de cada matéria-prima apresentam distintas características morfológicas. A morfologia ideal, do ponto de vista do empacotamento do grânulo, é a forma esférica e compacta, sendo que formatos angulosos e a existência de poros no volume das partículas primárias (porosidade intragranular) prejudicam o empacotamento.

A distribuição granulométrica do pó atomizado irá influenciar na porosidade do material queimado, bem como na porosidade a verde.

Uma composição com alto teor de finos proporciona um arranjo inicial dos grânulos que favorece a formação de uma grande quantidade de poros intergranulares depois da prensagem. Após a sinterização, a microestrutura é composta por um elevado número de poros. (ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2009)

Uma composição com alto teor de médios corresponde à melhor condição de distribuição para um pequeno número de poros. A utilização de um teor elevado de médios em uma composição contribui para reduzir a área que corresponde aos poros de superfície. (ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2009)

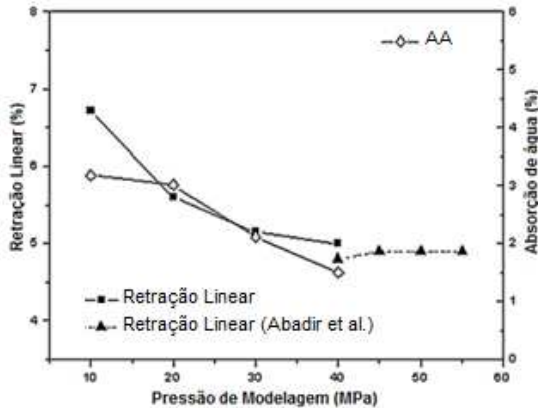
Uma composição com teores elevados de grossos gera grandes volumes de poros após a compactação, porque a morfologia irregular impede a redução do volume do poro. Portanto, o material compactado a verde mostra poros intergranulares com grandes diâmetros, compostos basicamente de poros residuais e grânulos "ocos". A microestrutura final porosa tem características intermediárias entre as composições ricas em finos e médios. (ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2009)

3.3.3 Influência da pressão de compactação

Além do diagrama de vitrificação correlacionando temperatura de queima, em alguns casos são utilizados diagrama que correlacionam pressão de compactação com a retração linear e a absorção de água, conforme ilustra a figura 4.

À medida que a pressão de compactação aumenta, o tamanho dos poros internos diminui, e aumenta o grau de empacotamento, o que resulta em maiores valores de densidade e conseqüentemente menor valor de absorção. A variação na densidade não é linear com a pressão de compactação. (PÉREZ, RINCÓN, ROMERO, 2012)

Figura 4 – Exemplo de diagrama de vitrificação correlacionando retração linear e absorção de água com pressão de compactação



Fonte: PÉREZ, RINCÓN, ROMERO, 2012, p. 320

3.3.4 Influência da porosidade a verde

Estudo recente constatou que a distribuição granulométrica do material seco por pulverização não interfere significativamente na distribuição do tamanho dos poros após a sinterização, uma vez que as composições granulométricas distintas conduziram à mesma porosidade no produto sinterizado. No entanto, uma distribuição de tamanho de poro mais larga implica a presença de poros com diâmetros grandes no corpo cerâmico compactado verde, o que prejudica o processo de sinterização, porque as altas temperaturas são necessárias para atingir o máximo de densificação, resultando num produto com uma baixa densidade aparente. (ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2012)

Os poros da peça verde são eliminados durante a sinterização através de sinterização com fase líquida. A matéria-prima mais importante responsável pela quantidade, natureza e características da fase líquida durante a sinterização, e, conseqüentemente, a capacidade de uma composição para eliminar poros do compacto verde, é o feldspato. (ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2012)

Poros fechados são resultados da densificação incompleta do material durante a sinterização, e dependem basicamente da microestrutura do compactado a verde sobre o ciclo térmico adotado. No que diz respeito ao compacto verde, as principais variáveis que podem

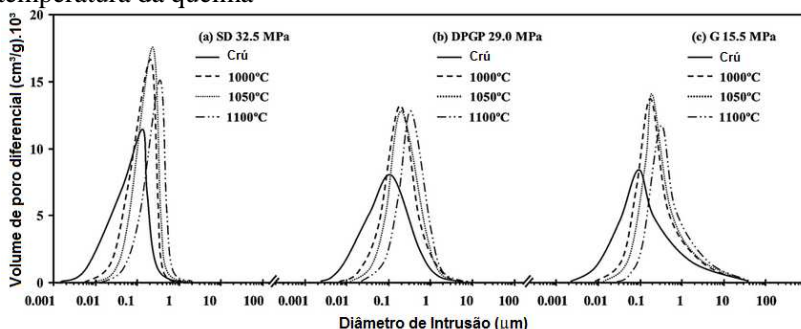
interferir nas características da microestrutura porosa são, partícula e distribuição de tamanho de grão, a morfologia, a umidade e a pressão de prensagem. (ALVES, MELCHIADES, BOSCHI, 2009)

3.3.5 Influência da temperatura de queima

Quando a temperatura de queima aumenta a porosidade do corpo cerâmico diminui, conseqüentemente o percentual de absorção de água é reduzido. A curva apresentada na figura 5, mostra a distribuição da porosidade mudando progressivamente para tamanhos de poros maiores, isto é, apesar da quantidade de poros diminuir o tamanho dos poros aumenta. (SHU et al., 2012)

A sinterização envolve tanto a densificação como o crescimento de grãos que ocorrem basicamente através de movimentos atômicos ou nas interfaces líquido-sólido. (KAMSEU, 2013)

Figura 5 – Distribuição do tamanho dos poros de acordo com a temperatura da queima



Fonte: SHU, et al. 2012, p. 1481

Isto ocorre porque, quando o tamanho dos poros diminui, aumenta a pressão capilar, fazendo com que a fase líquida resultante empurre as partículas sólidas mais próximas em conjunto, eliminando os poros menores e alargando os maiores. (SHU et al., 2012)

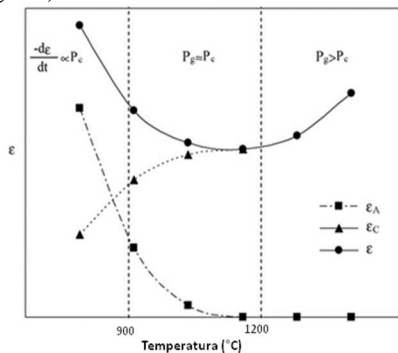
Por outro lado, a temperatura de queima ótima é aquela em que nenhuma porosidade aparente e porosidade fechada permanece. A temperatura de queima ideal para porcelanato geralmente se situa entre 1190°C e 1220°C. (AMORÓS et al., 2007)

A densificação do porcelanato envolve um processo de sinterização e formação de fase líquida. Durante a queima, nas

temperaturas aproximadamente de 900°C a 1000°C, uma quantidade importante de fase líquida começa a se formar em torno das partículas e a produzir uma pressão capilar-condução de processo (PC) com formação de pontos de contato. A pressão capilar leva as partículas a ficarem mais juntas, o encolhimento aumenta e assim diminui a porosidade, enquanto simultaneamente altera o tamanho e a forma dos poros. Aumentando a temperatura, aumenta a quantidade de fase líquida e reduz a porosidade. Em estados intermediários, em torno de 1.180°C, poros começam a se fechar e espaços e conexões entre poros são eliminados. (AMORÓS et al., 2007)

O ar que está retido nos poros oclusos exerce uma pressão (P_g) nas paredes destes, se opondo à densificação. Em estados avançados do processo, acima de 1200°C, a pressão do gás ocluso no poro é tão elevada que neutraliza a pressão capilar, fazendo com que o produto se expanda. (AMORÓS et al., 2007). A figura 6 ilustra a porosidade do porcelanato.

Figura 6 – Evolução da porosidade do porcelanato durante a queima (exemplo geral)



Fonte: AMORÓS et al., 2007, p. 2296

Onde:

ϵ : porosidade verdadeira,

ϵ_A : porosidade aparente;

ϵ_C : porosidade fechada.

A taxa de sinterização deste tipo de material é encontrada a partir da equação 1:

$$\frac{-d\varepsilon}{\varepsilon dt} = \frac{3}{4\eta s} (P_c - P_g) \quad (1)$$

Onde:

ε : é a porosidade;

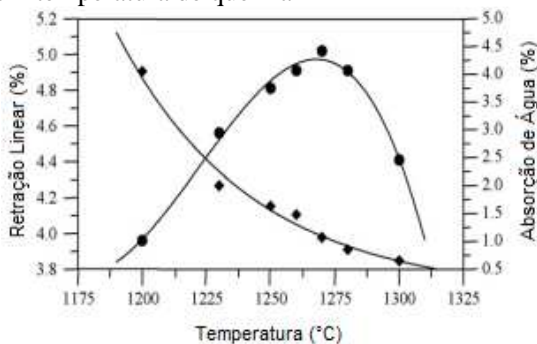
ηs : viscosidade efetiva do sistema;

P_g : pressão de gás ocluso no poro;

P_c : representa a pressão capilar.

Curvas de vitrificação permitem que se determine a temperatura de queima ideal para que se atinja determinado valor de porosidade mínima, que normalmente corresponde aos valores mais elevados de resistência mecânica. Retração linear e absorção de água estão diretamente relacionadas com a porosidade aberta, conforme ilustra a figura 7, e são propriedades fáceis de medir, geralmente usados para representar as curvas de vitrificação.

Figura 7 – Exemplo de diagrama de vitrificação correlacionando retração linear e absorção de água com temperatura de queima



Fonte: MARTIN-MARQUEZ, RINCÓN, ROMERO, 2008, p. 1871.

3.3.6 Porosidade

Gratwick apud Hattge (2004), define porosidade como sendo um espaço tubular fino, situado entre duas partes sólidas de um material, no qual a água pode penetrar. Os poros não devem ser confundidos com espaços intermoleculares, ou seja, aqueles que não podem ser ocupados por nenhum material que represente outro corpo independente.

Em princípio, as partículas orgânicas são queimadas durante o aquecimento à temperatura de queima, deixando espaços vazios no corpo cerâmico. (NOVAIS, SEABRA, LABRINCHA, 2014). Quando o conteúdo poroso do corpo cerâmico aumenta, a densidade e a porosidade fechada diminuem, enquanto os valores de porosidade aberta e absorção de água aumentam. (NOVAIS, SEABRA, LABRINCHA, 2015)

De acordo com Inagaki (2009), os poros em sólidos são classificados da seguinte forma: poros intraparticulares e poros interparticulares com base na sua origem, micro, meso e macroporos com base no seu tamanho, abertos e poros fechados com base no seu estado.

De acordo com Cunha (2013), a porosidade dos materiais depende das características dos poros: tamanho, forma e grau de ligação. No que diz respeito ao grau de ligação dos poros, os materiais podem ser classificados como materiais de porosidade aberta ou com porosidade fechada. Num material com porosidade aberta, situação mais corrente, os vazios comunicam-se, permitindo a circulação e fixação de fluidos na sua estrutura. Um material com porosidade fechada é um material impermeável, ou seja, os vazios não se comunicam. Os poros em materiais cerâmicos são divididos em dois tipos, poros abertos e poros fechados. Um poro aberto é uma cavidade ou canal que se comunica com a superfície do corpo cerâmico. Poros fechados estão localizados no interior do corpo cerâmico e estão completamente isolados a partir da superfície externa. O somatório de porosidade aberta e fechada dá o valor da porosidade total. (SALEM et al., 2003)

Arantes et al. apud Alves, Melchiades, Boschi (2010), afirmam que existem 3 tipos de porosidade em um corpo cerâmico:

- Porosidade aberta - constituída por poros presentes na superfície do produto, podendo apresentar formatos variados e possuírem interconexão;
- Porosidade fechada - formada por poros isolados presentes no interior do revestimento com dimensões geralmente superiores aos poros abertos;
- Porosidade interparticular - tem aspecto irregular e se localiza nos contornos entre os grãos residuais de quartzo e a matriz vítrea.

Uma microestrutura compactada indica um corpo denso que geralmente apresenta uma baixa porosidade total do corpo cerâmico, (REED, 1995). A densificação de corpo no porcelanato na presença de

fase líquida é um passo importante para melhorar as propriedades mecânicas do corpo cerâmico. Este processo é realizado de forma contínua em forno de rolos em altas temperaturas entre 1200 e 1240°C. Durante o processo de sinterização, a porosidade do corpo diminui devido à difusão da fase líquida nos poros interconectados (REED, 1995). Este fenômeno é o mecanismo mais significativo na sinterização do corpo de grês porcelanático, que é dado pela pressão capilar. Durante o tratamento térmico uma quantidade considerável de fase líquida é produzida e se difunde dentro dos poros abertos, reduzindo a porosidade total do corpo cerâmico. (ORTS, et al. apud SALEM et al., 2010). Pode-se dizer que a porosidade dos corpos cerâmicos está diretamente relacionada à quantidade da fase vítrea formada. (KAMSEU et al., 2013)

Essas premissas no desenvolvimento de modelos matemáticos foram baseadas em simplificações da microestrutura e morfologia dos poros do corpo cerâmico. Existem modelos semi-teóricos simplificados para descrever a taxa de densificação dos corpos de porcelanato. Por isso, estes modelos prevêm a porosidade total do corpo cerâmico usando alguns parâmetros físicos, tais como a tensão superficial e a viscosidade. (SALEM et al., 2010)

Em processo de sinterização do corpo cerâmico de porcelanato, a porosidade total muda continuamente devido às variações na viscosidade e distribuição de tamanho de poro. Uma vez que as variações destes parâmetros são muito complexas, o uso de apenas modelos teóricos propostos na literatura não é aplicável para a estimativa do volume total de poros. (REED, 1995)

A variação da porosidade aberta e fechada está vinculada ao ciclo térmico e seu controle pode ser parâmetro chave para o processamento do grês porcelanato. Durante a sinterização, como as partículas finas densificam, desenvolvem espaços vazios através dos interstícios das partículas de maior dimensão, resultando em um aumento importante no tamanho médio do poro com pequenas alterações na porosidade. Isso acontece em muitos casos, em que a distribuição do tamanho dos poros varia sem qualquer mudança no volume de poro. Essas variações são na maioria das vezes difíceis de serem avaliadas através da absorção de água ou avaliação quantitativa da porosidade aberta e fechada. (KAMSEU et al., 2013)

Nesta investigação, um novo modelo cinético foi proposto para descrever a sinterização isotérmica de composição do grês porcelânico. Os parâmetros cinéticos do modelo foram calculados através de dados experimentais. (SALEM et al., 2010)

Neste estudo, um modelo matemático de densificação para porcelanato foi desenvolvido. De acordo com pesquisa previamente realizada, a equação 2 foi obtida para a taxa de remoção de porosidade total com base em balanços de massa e de movimento: (SALEM et al., 2010)

$$-\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{9\gamma}{\eta} n^{1/3} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \varepsilon^{2/3} (1 - \varepsilon)^{1/3} \quad (2)$$

Onde:

ε : porosidade total,

γ : tensão superficial,

η : viscosidade do sistema:

n : número de poros por unidade de volume do material.

3.3.7 Identificação da porosidade

De acordo com Inagaki (2009), os poros com dimensões de nano metros, isto é, microporos e mesoporos, são identificados por análises de isotermas de adsorção de gás, na sua maioria de N₂ a 77 K. Outros gases, tais como CO₂, H₂, H₂O, Ar, e CH₄, também são utilizados. Para a análise das isotermas de adsorção / dessorção de gases, foram propostos diferentes métodos para extrair parâmetros porosos, nomeados como BET, DFT, t-plot, BJH, HK, etc. Esses poros detectados pela adsorção de gás são apenas poros abertos. Se alguns poros são muito pequenos para aceitar as moléculas de gás, eles não podem ser detectadas como poros pelas moléculas de gás de adsorsão. Em outras palavras, esses poros são poros fechados, os quais são algumas vezes chamados poros latentes. Raios X têm a vantagem de identificar os poros fechados e poros abertos em conjunto. Para macroporos, porosimetria de mercúrio tem sido frequentemente aplicada. Identificação de poros intrínsecos entre as camadas de carbono hexagonais, espaço interlamelar, em materiais de carbono, podem ser determinados por difração de raios X.

Inagaki (2009) cita que recentemente a observação direta de poros na superfície de materiais de carbono foi realizada usando técnicas de microscopia, tais como microscopia de tunelamento (STM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para observação de microporos e mesoporos, e microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia óptica para observação de macroporos.

Quando se objetiva a avaliação de poros, um grande número de observações e tratamento estatístico são essenciais, juntamente com a técnica de processamento de imagem. Com estas técnicas, não só o tamanho dos poros e a sua distribuição, mas também a forma e a área de secção transversal dos poros e suavidade (dimensão fractal) de parede do poro podem ser avaliadas. A observação STM dá apenas uma informação à entrada dos poros da superfície física das amostras. Para uma avaliação quantitativa destes poros, os critérios para a definição de poros têm de ser configurados de modo a distingui-los das depressões na superfície.

3.4 NORMAS DE ABSORÇÃO

De acordo com Appan e Seng (2001), dois métodos são os mais utilizados para determinação da absorção de água em revestimentos, o método de imersão em água fervente e imersão a vácuo. O primeiro garantirá a absorção de alguns poros abertos, e o método a vácuo assegurará que praticamente todos os poros serão preenchidos por água, o que pode ser utilizado para determinar a porosidade aparente, densidade relativa aparente e absorção de água. A seguir serão resumidos os principais pontos das normas de absorção de água para placas de revestimentos cerâmicos.

3.4.1 Absorção por ebulição – metodologia ISO 10545 Parte 4

Equipamentos, materiais e reagentes

- Estufa com temperatura de (110 ± 5) °C.
- Aparelho para absorção, capaz de manter a água em ebulição.
- Balança com incremento digital de no mínimo 0,01g.
- Dessecador.
- Pano de algodão.

Execução

Se a área da superfície for maior que $0,04 \text{ m}^2$ ($20 \times 20 \text{ cm}$), devem ser utilizadas somente 5 peças inteiras para o ensaio. Se a massa de cada peça for inferior a 50 g, deve-se utilizar um número de peças suficientes para que cada amostra atinja uma massa entre 50 e 100 g. Caso não haja peças suficientes, pesar individualmente utilizando uma balança com incremento digital de, no mínimo 0,01 g. As peças com um lado maior que 200 mm podem ser cortadas, porém todos os pedaços devem ser incluídos na medição.

Secar as peças em estufa por no mínimo 24h, após esfriar as peças em um dessecador (quando possível) e deixá-las esfriar até temperatura ambiente. Pesar cada peça e anotar o resultado (m_1). Colocar as peças verticalmente, sem contato entre si, dentro de água contida no aparelho para absorção, de forma que a capa de água acima e abaixo das peças seja de aproximadamente 5 cm. Aquecer a água até a ebulição e manter as peças durante 2h. Manter uma capa de água de aproximadamente 5 cm acima das peças durante todo o ensaio. Desligar o banho de absorção e deixar as peças dentro do equipamento com água corrente por $4h \pm 15$ min, mantendo sempre 5 cm de água acima das peças. Utilizar um pano de algodão umedecido para retirar o excesso de água. Se as peças tiverem relevo, bater com o pano nas reentrâncias. Depois desta operação, pesar cada peça e anotar os resultados (m_2).

Expressão dos resultados do ensaio

Calcular a absorção de água para cada peça, em percentual, usando a equação 3:

$$Abs = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

Abs = absorção de água, (%);

m_2 = massa final, (g);

m_1 = massa inicial, (g).

3.4.2 Absorção por Vácuo – (metodologia ISO em estudo)

Equipamentos, materiais e reagentes

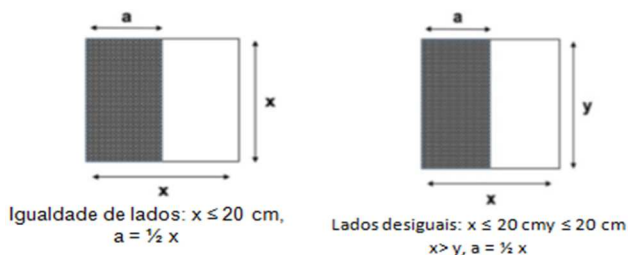
- Estufa com temperatura de $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$.
- Aparelho para absorção com câmara de vácuo.
- Balança com incremento digital de no mínimo 0,01g.
- Dessecador.
- Pano de algodão.
- Máquina de corte.

Preparação das amostras

Cortar as amostras com cortador Fermat conforme as seguintes regras:

Para peças inferiores ou iguais a 400 cm^2 , as amostras devem ser cortadas pela metade conforme mostrado na figura 8. As amostras serão cortadas perpendicularmente ao seu lado mais longo se a amostra tem lados desiguais.

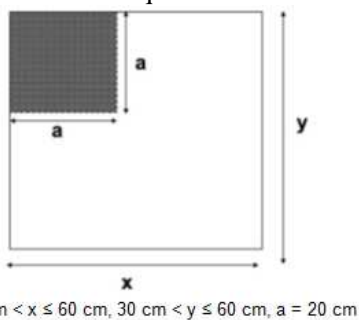
Figura 8 – Corte de peças de tamanho inferior ou igual a 20 cm



Fonte: ISO,2016

Para peças maiores do que 400 cm^2 e inferiores a 3600 cm^2 , uma parcela de $20 \times 20 \text{ cm}$, deve ser cortada a partir de um canto de cada amostra para o teste conforme apresentado na figura 9.

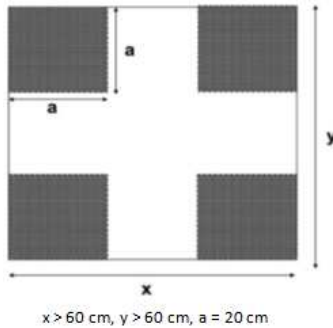
Figura 9 – Corte de peças de tamanho maior que 20 cm



Fonte: ISO,2016

Para peças maiores do que 3600 cm^2 uma porção de $20 \times 20 \text{ cm}$, deve ser cortada a partir dos quatro cantos de cada amostra para testes, de acordo com o mostrado na figura 10:

Figura 10 – Corte de peças de tamanho maior que 20 cm

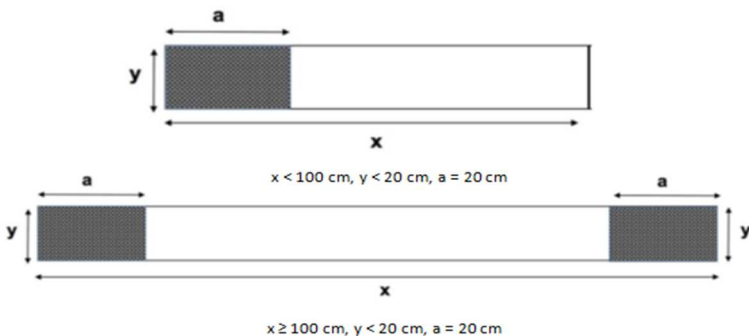


Fonte: ISO, 2016

Quando y é inferior a 20 cm, deve-se fazer o seguinte procedimento mostrado na figura 11:

- Se $x < 100$ centímetros, uma porção onde uma dimensão é igual a Y e a outra dimensão é igual a 20 cm, devem ser cortadas de cada amostra para realização dos testes;
- Com $x \geq 100$ cm, duas porções onde uma dimensão é igual a y e a outra dimensão é igual a 20 cm, devem ser cortadas de cada amostra para o teste.

Figura 11 – Corte de peças com apenas um lado menor ou igual a 20 cm



Fonte: ISO, 2016

Execução

Colocar as peças verticalmente com um dos lados cortados virado para a parte inferior, com nenhum contato entre as amostras e a câmara. Evacuar a uma pressão de 10 ± 5 kPa (91 ± 5 kPa abaixo da pressão atmosférica normal de 101 kPa) e mantê-lo durante 30 ± 2 minutos. Em

seguida, enquanto se mantém o vácuo, lentamente admitir água suficiente em 10 ± 2 min para cobrir as peças por 5 cm. Quebrar a condição de vácuo e permitir que as peças permaneçam submersas por 15 ± 2 min. Após os 15 ± 2 min, passar uma flanela úmida molhando e espremendo manualmente.

Colocar a amostra sobre uma superfície plana e secar as amostras com a flanela. O processo deve ser executado batendo levemente a amostra em todas as bordas e superfícies com a flanela úmida, a fim de remover todas as gotas de água visíveis presentes na superfície da amostra. Tomar cuidado para não secar excessivamente, pois isso pode introduzir um erro, retirando água dos poros da amostra. Imediatamente após este procedimento, determinar a massa m_2 .

Expressão dos resultados do ensaio

A absorção de água para cada peça, em percentual, deve ser calculada usando a equação 3:

$$Abs = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

Abs = absorção de água, (%);

m_2 = massa final, (g);

m_1 = massa inicial, (g).

3.4.3 Absorção por ebulição – metodologia ASTM

Equipamentos, materiais e reagentes

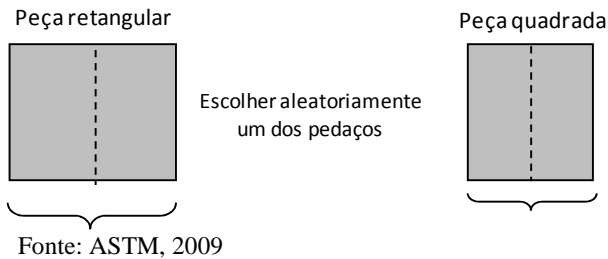
- Estufa com temperatura de (110 ± 5) °C.
- Aparelho para absorção, capaz de manter a água em ebulição.
- Balança com incremento digital de no mínimo 0,01g.
- Dessecador.
- Máquina de corte Fermat
- Pano de algodão.

Preparação das amostras

Cortar as amostras com cortador Fermat conforme as seguintes regras:

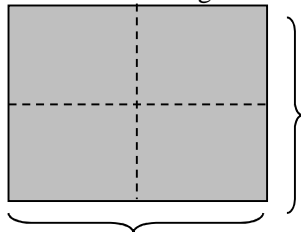
Para peças de tamanho inferior ou igual a 20,5 x 20,5 cm, as amostras devem ser cortadas ao meio assim como mostrado na figura 12. As amostras serão cortadas perpendicularmente ao lado mais longo se a amostra tiver lados diferentes, no caso de peças quadradas, escolher um lado ao acaso para realizar o corte. Escolher uma metade ao acaso de cada amostra para análise:

Figura 12 – Corte de peças de tamanho inferior ou igual a 20,5 cm



Para peças de tamanho superior a 20,5 x 20,5 cm e menor ou igual a 41,0 x 41,0 cm, conforme apresentado na figura 13, cada amostra deve ser cortada em quatro quadrantes iguais. Escolher um quadrante ao acaso de cada amostra para análise:

Figura 13 – Corte de peças de tamanho maior que 20,5 cm e menor ou igual a 41 cm



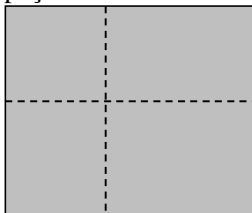
Escolher aleatoriamente um dos quatro pedaços

Fonte: ASTM, 2009

Para peças de tamanho superior a 41,0 x 41,0 cm, cortar uma parte de 20,5 x 20,5 cm a partir de um canto aleatório de acordo com o mostrado na figura 14:

Figura 14 – Corte de peças de tamanho maior que 41 cm

Pedaço de
20,5 cm x 20,5 cm



Fonte: ASTM, 2009

Para peças não quadradas, que têm um lado inferior ou igual a 20,5 cm e um lado superior a 20,5 cm, cada amostra deve ser cortada uma vez perpendicularmente ao lado mais comprido, de tal modo que uma porção de 20,5 cm a partir da extremidade se mantenha para o teste de acordo com a figura 15:

Figura 15 – Corte de peças com apenas um lado menor ou igual a 20,5

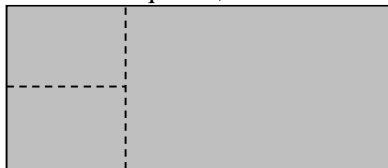


Escolher aleatoriamente um dos lados
para realizar o corte.

Fonte: ASTM, 2009

Para peças retangulares que possuem um lado superior a 20,5 cm e inferior ou igual a 41,0 cm e um lado maior do que 41,0 cm, cada amostra deve ser cortada uma vez perpendicularmente ao lado mais longo, de tal modo que se tenha ao final uma porção de 20,5 cm. A porção de 20,5 cm deve ser cortada pela segunda vez no meio, perpendicularmente ao primeiro corte. Escolher uma metade ao acaso de cada amostra para análise:

Figura 16 – Corte de peças que possuem um lado superior a 20,5 cm e inferior ou igual a 41,0 cm e um lado maior do que 41,0 cm



Fonte: ASTM, 2009

Procedimento de ensaio

Secar as peças em estufa por no mínimo 24h ou até peso constante, após colocá-las em um dessecador (quando possível) e deixá-las resfriar até temperatura ambiente. Pesar cada peça em balança e anotar o resultado (m_1). Colocar as peças verticalmente, sem contato entre si, dentro de água contida no aparelho para absorção, de forma que a capa de água acima e abaixo das peças seja de aproximadamente 5 cm. Aquecer a água até a ebulição e manter as peças no banho durante 5h (± 5 min). Manter uma capa de água de aproximadamente 5 cm acima das peças durante todo o ensaio. Desligar o banho de absorção e deixar as peças dentro do equipamento na mesma água em que ficaram fervendo, garantindo que as amostras estejam sempre submersas. As amostras devem ficar submersas em água por 24horas (± 30 min) a contar do momento em que o banho de absorção foi desligado. Utilizar um pano de algodão umedecido para retirar o excesso de água da superfície das amostras. Se as peças tiverem relevo, bater com o pano nas reentrâncias. Depois desta operação, pesar cada peça e anotar os resultados (m_2).

Expressão dos resultados do ensaio

Calcular a absorção de água para cada peça, em percentual, usando a equação 3:

$$Abs = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde:

Abs = absorção de água, (%);

m_2 = massa final, (g);

m_1 = massa inicial, (g).

3.4.4 Absortividade

De acordo com Pimenta e Cascudo (2003), o ensaio de absorptividade tem como objetivo analisar o comportamento da absorção da placa cerâmica ao longo do tempo. Não existe uma norma específica para esse tipo de ensaio, mas consiste em secar a peça cerâmica até peso constante, resfriá-las em dessecador, tendo-se em seguida suas massas determinadas por meio de uma balança de precisão. Ao final, as amostras devem ser colocadas no suporte, dentro de um recipiente metálico preenchido com água destilada, ao longo do tempo a massa da amostra é determinada.

A absorção dos períodos de medição deve ser determinada utilizando a equação 4:

$$Abs = \frac{m_t - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde:

Abs = absorção de água (%);

m_t = massa no período, (g);

m_1 = massa inicial, (g).

3.4.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

De acordo com Pimenta e Cascudo (2003), o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio não possui procedimento normalizado, mas consiste no seguinte procedimento, as amostras devem ser cortadas e secas em estufa, a 40°C, até obtenção de massa constante e após resfriadas no dessecador. Em seguida, as amostras são colocadas no porta-amostra do porosímetro. A massa do conjunto deve ser determinada em balança de alta precisão, e na sequência a amostra é introduzida no porosímetro que é previamente calibrado para a retirada do ar, formando um vácuo no porta-amostra, em seguida é preenchido com mercúrio, e o conjunto é retirado do porosímetro, então o novo conjunto é pesado (amostra, mercúrio e porta- amostra).

3.4.6 Análise dos métodos

A Norma ISO 10545-3 estabelece os métodos de ensaio para a determinação da absorção de revestimentos cerâmicos e prevê dois

métodos de impregnação dos poros abertos de peças de teste com água, conforme já citado anteriormente, por ebulição e sob vácuo:

- Método de ebulição: permite a impregnação dos poros abertos que podem ser facilmente preenchidos. Ele só é usado para caracterizar e classificar os revestimentos cerâmicos.
- Método de vácuo: permite que quase todos os poros abertos sejam preenchidos. Ele serve para determinar porosidade aparente, densidade relativa aparente e absorção de água aparentemente com maior precisão. Este método determina a porosidade aparente mais próxima da porosidade real já que a água ocupa maior quantidade de poros abertos.

De acordo com o Institut de Promició Cerámica, estima-se que a absorção de água especificada pelo fabricante de acordo com a ISO 10545 – parte 3 seja 1% menor do que a porosidade aparente verdadeira do revestimento. Assim, por exemplo, um porcelanato com um valor declarado de absorção igual a 0,1% na verdade tem um valor de absorção de 1% a mais.

3.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MEIOS POROSOS

Existem na literatura diversas orientações sobre como ocorre o fenômeno de transferência de massa e de energia em meios porosos (Sentone, 2011, Weisz 1973). Dentre esses, escolheu-se para este trabalho a abordagem colocada por Páscoa, 2012 e por Weisz, (1973) cujos modelos são diferenciados em uma etapa intermediária considerada por Weisz e não considerada por Páscoa.

De acordo com Liu et al. (2015), quando dois corpos porosos parcialmente saturados estão em contato, o sistema se move para o equilíbrio, onde as pressões capilares do líquido em ambos os corpos são iguais.

A seguir se explana o modelo considerado por Páscoa.

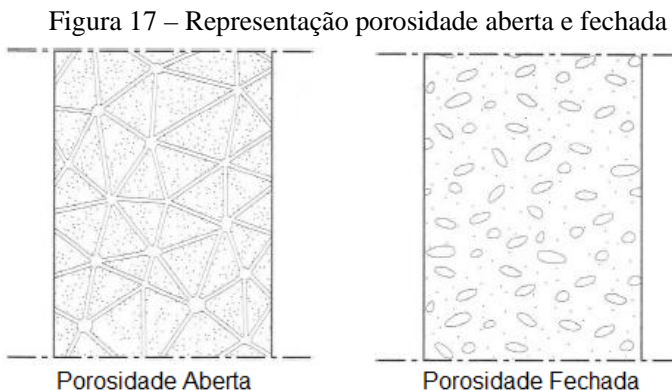
A dinâmica do fluxo de massa através de materiais porosos é definida através da interação entre os meios envolvidos no processo, que são: o fluido percolante e o meio poroso propriamente dito. O tamanho dos poros assim como sua continuidade, influenciam diretamente a ocorrência de todos

os fenômenos de transporte de massa.
(SENTONE, 2011)

De acordo com Liu et al. (2015), os mecanismos de transporte de água em estado líquido em meios de difusão de gás podem ser explicados pela força capilar, permeação hidráulica e efeito da gravidade, bem como a água de condensação e evaporação. O transporte de água líquida é evidentemente influenciado pela condensação e evaporação. A taxa de variação de fase de água é fortemente afetada pelas condições locais, tais como a transferência de massa, calor na célula e diversos fatores, incluindo a pressão, temperatura, e umidificação de gases de entrada, bem como a densidade de corrente e a voltagem da célula. Uma investigação detalhada do processo de condensação e de evaporação é bastante complicada, pois necessita ser realizada na vizinhança da interface líquido / vapor no nível molecular.

Além disso, deve-se destacar ainda a tortuosidade, a qual pode ser definida como a propriedade cinemática equivalente ao tamanho médio efetivo do trajeto percorrido de um fluido de um lado até outro meio poroso. (SCHEIDGER apud SENTONE, 2011). A rede interna de interligação dos vazios é onde ocorre o transporte de fluidos. (PÁSCOA, 2012)

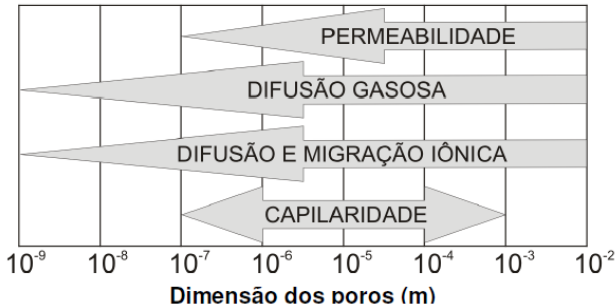
Cada um dos fenômenos de transporte está associado à determinada distribuição e tipo de poros. Além disso, o tamanho vai influenciar também a incidência de cada fenômeno em função do tamanho da molécula do fluido percolante, um exemplo desse fenômeno está exposto na figura 17 (HELENE apud SENTONE, 2011), onde a água é representada como fluido:



Fonte: FREITAS et al. apud PASCOA, 2012, p. 13

A figura 18 representa as dimensões dos poros nas quais ocorre cada tipo de fenômeno de transferência de massa.

Figura 18 – Intervalo de dimensões dos poros nas quais ocorre cada tipo de fenômeno de transporte



Fonte: HELENE apud SENTONE, 2011, p. 21

De acordo com Cunha (2013), os poros podem ser classificados como: microporos, mesoporos e macroporos (COUTO, GUIMARÃES apud CUNHA, 2013)

- Microporos (inferiores a $0,002 \mu\text{m}$), – são os poros menores, nos quais a água não consegue se movimentar devido a elevadas forças capilares.
- Mesoporos ou poros capilares (entre $0,002$ e $0,05 \mu\text{m}$) – são os poros com tamanho intermediário e nos quais se efetua a percolação de água líquida.
- Macroporos (superiores a $0,05 \mu\text{m}$) - são os poros de maior dimensão e os responsáveis pelo transporte de vapor de água.

Quando os poros dos materiais estão preenchidos com água, gelo ou vapor d'água se pode falar que o material apresenta um determinado teor de umidade. Saturação ocorre quando o material possui um teor máximo de umidade, nesse momento os seus poros estão completamente cheios de água. (HATTGE, 2004)

De acordo com Cunha (2013), a absorção máxima é atingida quando o teor de umidade em volume de um material é igual a sua porosidade aberta, ou seja, quando todo o volume não ocupado pelo esqueleto sólido da estrutura porosa está completamente preenchido por água. A umidade máxima dificilmente é atingida, devido à existência de

ar dentro da estrutura porosa, por isso à medida que o material fica em contato com a água, sua absorção tende a aumentar.

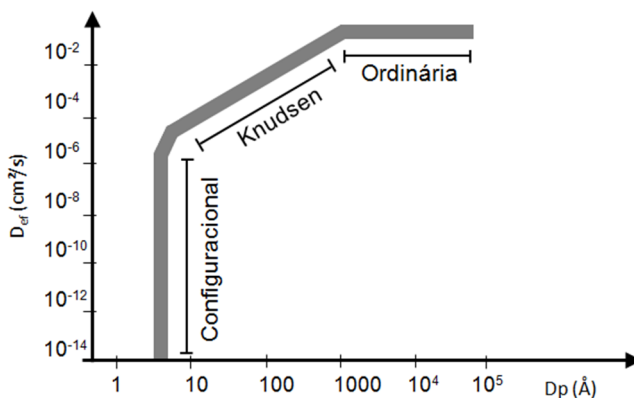
Quanto ao fluido, inicialmente a reologia, somada a algumas condições de contorno, pode determinar parâmetros que influenciam significativamente o transporte de massa. Existem ainda as forças de interação entre fluidos e superfícies sólidas que podem influenciar a ocorrência do fluxo, como por exemplo: absorção e tensão superficial. (SENTONE, 2011)

O transporte de massa em meios porosos pode ocorrer basicamente através de três fenômenos diferentes: difusão, capilaridade e permeabilidade. É importante salientar que na natureza, os três fenômenos aparecem associados, mas para fim de estudo teórico, são explorados e mensurados de formas distintas. Como visto anteriormente, cada fenômeno está relacionado à determinada estrutura e poros. Além disso, o que fundamentalmente os distinguem são as suas forças motrizes, diferentes em cada caso. (RILEM apud SENTONE, 2011)

Os mecanismos que regem o transporte de umidade em uma parede são bastante complexos e podem ocorrer nas fases vapor e líquida. Na fase vapor, o transporte é condicionado pela difusão e pelos movimentos convectivos, enquanto que, na fase líquida, a transferência de umidade é comandada pela capilaridade, gravidade e por forças externas. (TORRES apud HATTGE, 2004)

Segundo Weisz a difusão em sólidos porosos ocorre seguindo três etapas diferenciadas que podem ser visualizadas na figura 19:

Figura 19 – Modelo diagramado da teoria de Weisz



Fonte: WEISZ, 1973.

- a) Difusão de Fick ordinária;
- b) Difusão de Knudsen;
- c) Difusão Configuracional;

Difusão ordinária

De acordo com Luporini (2005), acontece em poros maiores que o livre caminho médio das moléculas difundentes, como descrito na equação 5.

$$J_{A,Z} = -D_{ef} \cdot \frac{dC_A}{dz} \quad (5)$$

Onde:

D_{ef} : coeficiente efetivo que aparece em razão da natureza tortuosa do sólido poroso.

$J_{A,Z}$: fluxo de matéria “a” difundida.

C_a : concentração de “a”.

z : distância.

$$D_{ef} = D_{AB} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (6)$$

Onde:

ε_p : porosidade

τ : tortuosidade

Difusão de Knudsen

Nos poros estreitos da ordem de tamanho do livre caminho médio do difundente ocorrem colisões com as paredes dos poros, ocorre de acordo com a equação 7. (LUPORINI, 2005)

$$D_k = \frac{1}{3} \Omega d_p \quad (7)$$

Onde:

d_p : diâmetro médio dos poros (cm)

Ω : velocidade média molecular (cm/s)

$$D_K = 9,7 \cdot 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$r_p = \frac{2\varepsilon_p}{S\rho_B} = \frac{2V_p}{S} \quad (9)$$

Onde:

ε_p : porosidade do sólido

S : área da matriz porosa

ρ_B : massa específica aparente do sólido

V_p : volume específico do poro da partícula sólida

Quando a tortuosidade do poro é considerada, efetua-se a correção com a equação 10:

$$D_{Kef} = D_K \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (10)$$

De acordo com Luporini (2005), devido à estrutura do sólido poroso, um soluto gasoso, ao se difundir, pode deparar com vários tamanhos de poros, ocorrendo a difusão ordinária e a de Knudsen, como na equação 11:

$$\frac{1}{D_{Aef}} = \frac{1}{D_{ef}} + \frac{1}{D_{Kef}} \quad (11)$$

Efetivo Ordinário Knudsen
segue a 1ª
Lei de Fick

Difusão configuracional

De acordo com Luporini (2005), a difusão configuracional ocorre nos seguintes casos, e segue a equação 12:

- Ocorre em matrizes porosas (zeólitas).
- Macro e microporos.
- Arranjo tipo colméia: peneira molecular.
- A difusão ocorre devido a saltos energéticos do soluto pelos microporos.

$$D_{A_{zeo}} = D_o \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (12)$$

3.5.1 Difusão

Difusão é um fenômeno de transporte de massa a nível molecular, individual e aleatório, impulsionado pela ocorrência de um gradiente de concentração entre dois meios. (CALLISTER, 2002)

Portanto, existe a tendência espontânea das moléculas em migrar de uma região de maior concentração para uma de menor concentração, até que o sistema esteja em equilíbrio. Entretanto, para que esse movimento ocorra, o meio destino deve estar vazio e os átomos migrantes devem possuir energia suficiente para quebrar ligações com os vizinhos, causando assim movimento de arraste. (SENTONE, 2011)

De acordo com Pitts e Sissom (1988), o fenômeno de difusão pode acontecer em estado estacionário ou não-estacionário, no qual os gradientes de concentração podem variar ou se manterem constantes ao longo do tempo. No estado estacionário, a difusão é regida pela 1ª Lei de Fick expressa pela equação 13, no qual o gradiente de concentração não varia com o tempo:

$$Ja = -D_{a,b} \left(\frac{dC_a}{dx}\right) \quad (13)$$

Onde:

Ja : fluxo de matéria “a” difundida por unidade de tempo ($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$);

$D_{a,b}$: coeficiente de Difusão de “a” no meio “b” (cm^2/s);

C_a : concentração de “a” (g/cm^3);

x : distância (cm).

De acordo com Bird, Stewart e Lightfoot (2004), a primeira lei de Fick da difusão é válida para qualquer mistura, sólida, líquida ou

gasosa, desde que já seja definida como o fluxo de massa relativo à velocidade de uma mistura.

O sinal negativo corresponde justamente à indicação de que o movimento acontece do lugar de maior concentração ao de menor.

O estado transiente de acordo com Bird, Stewart e Lightfoot (2004), ocorre quando há variação da concentração do elemento “a” no meio “b” no decorrer do tempo, fato que corresponde à maioria das aplicações práticas de difusão, a equação que rege o transporte de massa é definida pela 2ª Lei de Fick expressa pela equação 14:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_x = D_{a,b} \left(\frac{d^2 C_a}{dx^2}\right) \quad (14)$$

Onde:

C_a : concentração (kg/m³);

t : tempo (s);

$D_{a,b}$: coeficiente de Difusão de “a” no meio “b” (m²/s);

x : distância (m).

Através da observação das leis de Fick, pode-se constatar que alguns fatores podem influenciar diretamente na difusão. O Coeficiente de Difusão D indica o quão susceptível os átomos da espécie difusora são ao movimento difusor. Isto é, o fenômeno pode ocorrer em maior intensidade para algumas substâncias do que em outras. Além disso, a temperatura tem uma influência ainda maior sobre o processo uma vez que é capaz de promover energia suficiente de ativação para que os átomos iniciem o processo de migração. (SENTONE, 2011)

O transporte de vapor em materiais porosos corresponde a um processo de difusão, regido pela lei de Fick. Quando um material está exposto à ambientes com diferentes umidades relativas, ocorre o transporte de vapor de água dentro do material que procura uniformizar a concentração de vapor nos dois ambientes. O fluxo de umidade ocorre no sentido da maior umidade relativa para a menor, ou seja, da maior para a menor pressão. (GARBOCZI apud PASCOA, 2012)

Segundo a teoria de difusão de vapor, as condensações ocorrem quando a pressão de vapor de um ponto no interior do elemento é maior ou igual à pressão de saturação. (CUNHA, 2013)

O transporte de água em fase vapor ocorre quando o material é submetido a um gradiente de pressão de vapor. (COUTO apud CUNHA, 2013). Esta transferência pode ocorrer das seguintes formas (FREITAS, PINTO apud CUNHA, 2013):

- Difusão de vapor através de uma camada de ar - a difusão ocorre através de uma camada de ar móvel;
- Difusão de vapor através de materiais porosos - a difusão ocorre através do mesmo processo que o anterior, mas a resistência ao transporte depende da estrutura do material;
- Convecção - o vapor de água se desloca com o ar seco, devido aos gradientes de pressão e temperatura.

3.5.2 Capilaridade

A absorção capilar é um fenômeno ocasionado por tensões capilares, que ocorre imediatamente após o contato superficial do líquido com o material poroso. Pode-se entender como a tendência natural que os líquidos têm de se movimentar espontaneamente por superfícies sólidas compostas por poros capilares. Está diretamente ligada à energia de molhamento, a qual modifica o equilíbrio da interação entre sólido e ar através da interface sólido e líquido por meio de suas tensões superficiais. (MARTYS, FERRARIS apud SENTONE, 2012)

A capilaridade é a medida do fluxo de um líquido sob pressão em materiais não saturados, ao contrário da permeabilidade que ocorre em poros saturados. (MOREIRA, FIGUEIREDO, HELENE apud SENTONE 2011)

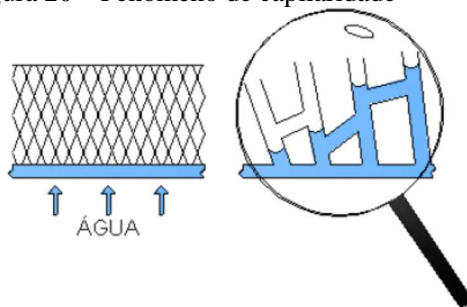
De acordo com Cunha (2013), a capilaridade corresponde à transferência de água líquida através dos mesoporos de um material e ocorre quando as forças de atração entre o material sólido e o líquido são mais fortes que as forças de coesão do líquido. A absorção de água por capilaridade define a capacidade que os materiais porosos têm em absorver água quando estão em contato com a água no estado líquido. Este fenômeno ocorre quando um material poroso é posto em contato com água líquida, absorvendo a mesma, devido às pressões capilares existentes, até que se atinja o seu ponto de saturação. (COUTO, AZEVEDO apud CUNHA, 2013).

Deve-se observar que forças capilares em poros de diâmetro menor são maiores (SATO apud SENTONE, 2011), portanto, à medida que os poros aumentam de diâmetro, têm-se uma queda no fenômeno de capilaridade. Isto quer dizer que transporte capilar prevalece nas camadas mais superficiais, pois nessas camadas é onde se encontram poros mais abertos e conectados. Mesmo que a interconectividade dos poros se estenda até a região mais interna do material o mecanismo de capilaridade acaba sendo interrompido, pois os poros acabam promovendo uma resistência ao escoamento dos fluidos, devido ao seu tamanho. (SENTONE, 2011)

De acordo com Liu et al. (2015), o transporte de água líquida é fortemente afetado pelas paredes dos poros devido às suas pequenas dimensões, e o efeito da adesão da parede, torna-se significativo neste cenário, onde o efeito capilar e molhabilidade da superfície desempenham um papel significativo no transporte de água em estado líquido. Em geral, o transporte de água em estado líquido é impulsionado principalmente pela força capilar, enquanto as forças do corpo, como a gravidade, não afetam significativamente seu dinamismo.

O transporte de água líquida em materiais porosos ocorre essencialmente por capilaridade. A capilaridade é o processo de progressão de água líquida através dos poros capilares do material, que ocorre quando as forças de atração entre o líquido e o material sólido são mais fortes que as forças de coesão do líquido. A superfície da água que ascende pelo interior do capilar forma um menisco côncavo, como ilustra a Figura 20. (PASCOA, 2012)

Figura 20 – Fenômeno de capilaridade



Fonte: FREITAS et al. apud PASCOA, 2012, p. 14

As forças de tensão superficial exercidas no perímetro do menisco podem ser extrapoladas

para uma resultante que atua na superfície da interface no sentido ascendente. Assim, a interface está sujeita a uma pressão maior que a pressão do ar no interior do poro. A diferença de pressão gerada na interface entre as fases líquida e gasosa que provoca a ascensão de líquido no tubo, denomina-se pressão capilar. Esta pressão funciona como uma força de sucção à qual se opõem o peso da coluna de água, o equilíbrio acontece quando as forças de ascensão e o peso da coluna de água são equilibradas. (RATO apud PASCOA, 2012)

Este fenômeno provoca a formação de interfaces curvas entre o fluido e o ar contido nos poros dos materiais através da umidificação da estrutura sólida (GUIMARÃES, TORRES apud CUNHA 2013). Quanto mais finos forem os poros, maiores são as forças capilares e conseqüentemente maior é a altura de água absorvida. Esta pressão depende do teor de umidade, da temperatura, da lei de distribuição do raio dos poros e da sua variação (FREITAS, TORRES, GUIMARÃES apud CUNHA, 2013)

A rede capilar existente nos materiais de construção é muito complexa, por isso a capilaridade não pode ser analisada para cada poro capilar, seguindo equações. Assim as propriedades capilares dos materiais podem ser simplificadaamente definidas através de ensaios de absorção de água por capilaridade. (CUNHA, 2013)

Para Liu et al. (2015), o coeficiente de difusão capilar é o parâmetro mais significativo na equação de conservação de transporte de água líquida e também denominado como a difusividade em água líquida, foi derivado da equação de continuidade e lei de Darcy expressa na equação 15:

$$D_c = \frac{KK_{rl}}{\eta l} \frac{dp_c}{ds} \quad (15)$$

Em que K representa a permeabilidade intrínseca de materiais porosos; p_c denota pressão capilar, que está relacionada com água líquida de saturação s , definida como:

$$p_c = p_l - p_g = f(s) \quad (16)$$

De acordo com Liu et al. (2015), a partir da equação 16, o coeficiente de difusão capilar é determinado por dois fatores importantes que regulam o transporte capilar. A primeira é a relação constitutiva da pressão capilar vs. saturação. A outra é a permeabilidade relativa da água no estado líquido, o que também é uma forte função da saturação de água em estado líquido. Assim, é fundamental escolher expressões empíricas adequadas para a pressão capilar e permeabilidade relativa.

3.5.3 Permeabilidade

Permeabilidade é a medida macroscópica da facilidade com a qual um fluido pode fluir através dos espaços de um meio poroso (SCHEFFLER, COLOMBO apud SENTONE, 2011). Trata-se, portanto da interação entre o meio poroso e o fluido passante, e não de uma propriedade intrínseca de qualquer um dos dois apenas (SCHEIDGER apud SENTONE, 2011). Como comprovado anteriormente, depende do tamanho e continuidade dos poros (MEHTA, MONTEIRO apud SENTONE, 2011). Sua medida está associada a diversas aplicações, sobretudo referente à microestrutura de meios porosos.

A característica principal que indica a ocorrência de um fenômeno de permeabilidade é a existência de um gradiente de pressão entre dois meios, capaz de impulsionar o fluido de uma região de pressão mais elevada até a de menor pressão. Entretanto, dependendo das condições de pressão e características do meio, essa vazão pode apresentar regimes de escoamento que variam do laminar ao turbulento. (SENTONE, 2011)

Para Liu et al. (2015), ao contrário da permeabilidade intrínseca, que é uma propriedade de um meio poroso, e está relacionada com a diferença de pressão necessária para forçar, de uma só fase de fluxo através de uma estrutura porosa, a permeabilidade relativa não é uma propriedade de um meio poroso, mas uma função das propriedades de

fluido, condições de fluxo, propriedades de matriz porosa, história do sistema, etc.

De acordo com Liu et al. (2015), alguns trabalhos de modelagem recentes, que incorporaram medidas experimentais e dados de propriedades capilares e permeabilidade relativa à água, demonstram que ambas propriedades têm efeitos significantes no transporte de água, e a permeabilidade relativa tem ainda um impacto maior do que a pressão capilar.

3.5.4 Fenômeno de absorção

De acordo com Pascoa (2012), a absorção de água capilar em argamassas é expressa pelo coeficiente de capilaridade, que descreve a capacidade que uma argamassa endurecida tem de absorver água, de forma natural, sem se exercer pressão (EMO apud PASCOA, 2012), traduzida pela massa de água absorvida por área de material, devido às forças capilares (LANZINHA apud PASCOA, 2012)

De acordo com Pascoa (2012), o processo de absorção de água por parte das argamassas pode ser distinguido pelo mecanismo de transporte que ocorre ao nível dos poros. A Figura 21 ilustra o traçado comum de curvas de absorção capilar, observando-se que o andamento da primeira fase é bastante distinto da segunda. As duas fases dizem respeito a:

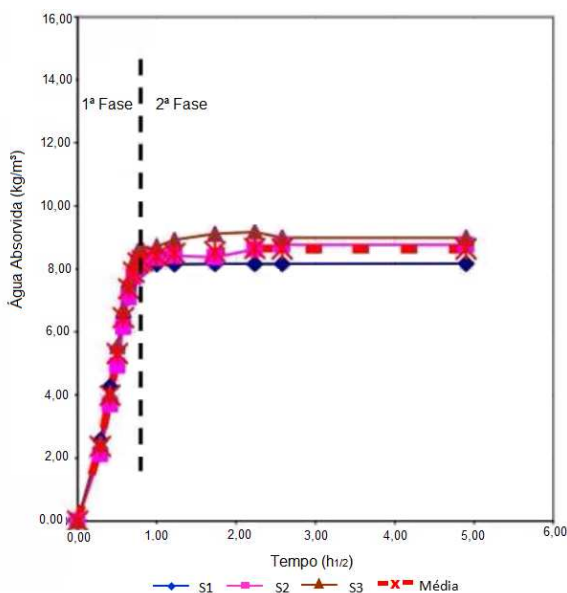
1ª fase – absorção rápida de água capilar

- A penetração da água depende da taxa de absorção da superfície em contato com a água. (BROWN et al. apud PASCOA, 2012);
- O comportamento da argamassa à ação da capilaridade depende das características da sua estrutura porosa, nomeadamente, da quantidade, dimensão e conectividade dos poros. (RATO apud PASCOA, 2012);
- Os poros com maiores dimensões favorecem a absorção de água por capilaridade. (FLORES-COLEN apud PASCOA, 2012);
- Segundo Flores-Colen apud Pascoa (2012), a primeira família de poros a ser preenchida é a representativa do maior volume e não forçosamente por poros de maior dimensão.

2ª fase – absorção lenta de água por difusão:

- O mecanismo de transporte de água é por difusão e é função da quantidade de água absorvida para um determinado período de tempo. (BROWN et al. apud PASCOA, 2012);
- A transferência de massa é resultado da migração simultânea das fases de vapor e líquida que dependem, respectivamente, dos fenômenos de difusão, convecção e da ação da capilaridade associada a gradientes externos de pressão. (RATO apud PASCOA, 2012)

Figura 21 – Fases do Processo de Absorção

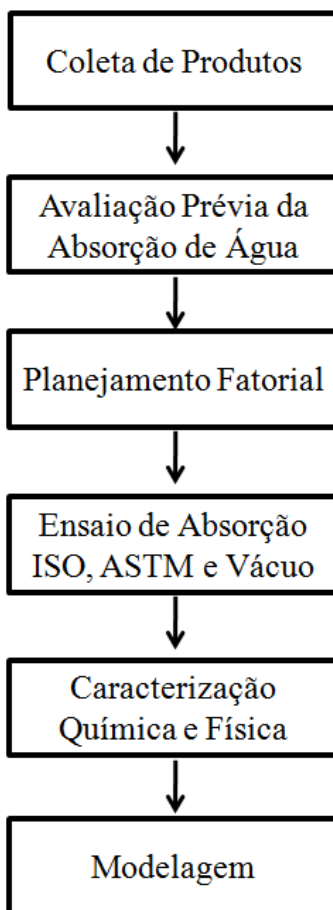


Fonte: MAGALHÃES et al. apud, PASCOA, 2012, p. 20

4 METODOLOGIA

Conforme o objetivo geral e a abordagem da revisão bibliográfica, para a realização deste trabalho foram definidas algumas etapas mostradas no fluxograma da figura 22.

Figura 22 – Fluxograma experimental



Fonte: Autor

Cada uma das etapas será explicada nos subitens a seguir.

4.1 COLETA DOS PRODUTOS

Os produtos selecionados são revestimentos cerâmicos da tipologia porcelanato esmaltado e que devem possuir as especificações de acordo com a NBR 15463, norma brasileira de porcelanato, absorção de água inferior a 0,5%. Essas amostras foram coletadas na Eliane Revestimentos Cerâmicos Unidade II de Cocal do Sul.

As peças foram coletadas logo na saída do forno, e de uma única posição, no caso da fila lateral do forno a fim de diminuir possíveis variáveis de queima que podem existir, como a variação de temperatura entre o centro e as laterais do forno e que pode vir a interferir no processo de sinterização do produto, tendo como resultado peças com características químicas/físicas diferentes entre posições de queima diferentes.

4.2 AVALIAÇÃO PRÉVIA DAS AMOSTRAS

Como o intuito foi de realizar os testes com produtos que tenham percentuais de absorção de água diferentes, para verificar se existe alguma diferença química/física e conseqüentemente variações de absorção de água entre os diferentes métodos de ensaio, foi realizado um ensaio prévio de absorção de água seguindo os procedimentos especificados pela norma ISO 10545.

A partir desses resultados foi possível coletar produtos com absorção de água próximos a 0,15%, 0,25% e 0,5%.

Esse teste prévio é importante para que não sejam realizados testes com produtos semelhantes e, portanto, não seja possível detectar a diferença de comportamento das amostras durante os testes que foram realizados no decorrer do trabalho.

4.3 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

Foi estabelecido o planejamento estatístico, levando em consideração 2 fatores no método de fervura (tempo de aquecimento, tempo de resfriamento para fervura) e no método a vácuo (pressão e tempo de imersão na água) e foram variados em 2 níveis (-1 +1), estabelecendo dessa maneira um planejamento fatorial de 2^2 , com três pontos centrais, sendo este o valor estabelecido por norma.

Métodos que foram testados (comparados):

a) Método ISO 10545-3 Metodologia por fervura; Duas horas de fervura e quatro horas de resfriamento.

b) Método ISO 10545-3 Metodologia a vácuo: vácuo (10kPa) por 30 min e depois imersão em água por 15 minutos.

c) Método ASTM C737 (2014). Método por Fervura; Cinco horas de fervura e 24 h de resfriamento.

Para realizar o planejamento experimental, foi utilizado o programa Statistica Versão, bem como para confecção das tabelas ANOVA para posterior análise de resultados de teste de hipótese.

Para o cálculo do erro experimental foi utilizada a equação 17 descrita por Montgomery e Runger (2009):

$$Erro = \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \cdot z \quad (17)$$

Onde:

n = tamanho da amostra

s = desvio padrão da amostra

z = valor crítico que corresponde ao grau de confiança desejado.

Ao erro calculado foi somado o erro da balança.

Na tabela 2 são representados os níveis e fatores que foram tomados como base para os ensaios seguindo o procedimento da norma ISO fervura, que será posteriormente explicado.

Tabela 2. Representação dos Níveis e Fatores de ensaio – Procedimento ISO 10545

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Tempo de Patamar Fervura (h)	2	5	8
Tempo de Resfriamento (h)	4	24	44

Fonte: Autor

A tabela 3 representa os tempos de fervura e resfriamento que as amostras de teste foram submetidas:

Tabela 3. Planejamento fatorial ISO 10545

Corrida Experimental	Fatores		Níveis	
			Tempo de Patamar Fervura (h)	Tempo de Resfriamento (h)
1	-1	-1	1	2
2	-1	1	1	24
3	1	-1	5	2
4	1	1	5	24
5	0		2	4
6	0		2	4
7	0		2	4

Fonte: Autor

No método ISO 10545-3 a vácuo, faz-se vácuo por 30min e depois se adiciona água que permanece por 15 minutos.

A tabela 4 representa os níveis e fatores de teste para os ensaios realizados com o procedimento a vácuo, cujo procedimento experimental será detalhado posteriormente.

Tabela 4. Representação dos Níveis e Fatores de ensaio – Procedimento a Vácuo

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Pressão Vácuo (kPa)	6	10	40
Tempo de Imersão (min)	5	15	30

Fonte: Autor

A tabela 5 mostra as condições de teste para o procedimento a vácuo.

Tabela 5. Planejamento fatorial a Vácuo

Corrida Experimental	Fatores		Níveis	
			Pressão Vácuo (kPa)	Tempo Imersão (min)
1	-1	-1	6	5
2	-1	1	6	30
3	1	-1	40	5
4	1	1	40	30
5	0		10	15
6	0		10	15
7	0		10	15

Fonte: Autor

A tabela 6 representa os níveis e fatores de teste para o ensaio seguindo o procedimento ASTM C737.

Tabela 6. Representação dos Níveis e Fatores de ensaio – Procedimento ASTM C737

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Tempo de Patamar Fervura (h)	2	5	8
Tempo de Resfriamento (h)	4	24	44

Fonte: Autor

A tabela 7 mostra as condições de teste que foram realizados os ensaios seguindo o procedimento na norma ASTM C737.

Tabela 7. Planejamento fatorial a ASTM C737

Corrida Experimental	Fatores		Níveis	
			Tempo de Patamar Fervura (h)	Tempo de Resfriamento (h)
1	-1	-1	2	4
2	-1	1	2	44
3	1	-1	8	4
4	1	1	8	44
5	0		5	24
6	0		5	24
7	0		5	24

Fonte: Autor

4.4 ENSAIOS DE ABSORÇÃO

Conforme já descrito sucintamente durante a pesquisa bibliográfica, a seguir são descritos os métodos utilizados para realizar cada ensaio.

4.4.1 Procedimento Para Teste de Absorção de Água Norma ISO

Foram ensaiadas 5 peças inteiras, conforme plano de amostragem da norma ISO 10545, para cada condição. As peças foram secas em estufa por 24h. Após a secagem foram resfriadas até temperatura ambiente. A massa da peça seca foi então determinada em uma balança digital com precisão de 0,01g.

Após esse procedimento inicial, as amostras foram colocadas verticalmente, sem contato entre si, dentro de água contida no aparelho para absorção, de forma que a capa de água acima e abaixo das peças foi de aproximadamente 5 cm. A água foi então aquecida até se atingir a fervura. As peças permaneceram na água em ebulição por 2 horas, de acordo com o procedimento padronizado pela ISO 10545. Para esse trabalho foi realizado o ensaio com tempos maiores e menores de fervura e resfriamento, conforme planejamento estatístico, ficando como ponto central o especificado pela norma. Após o tempo de fervura especificado,

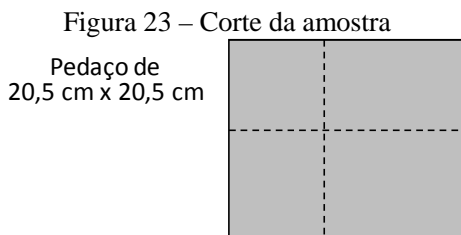
as peças foram resfriadas através da circulação de água à temperatura ambiente.

Após transcorrer o tempo de resfriamento, as peças foram retiradas do equipamento, secadas com um pano de algodão para se retirar o excesso de água. Depois desta operação, a massa da peça foi novamente aferida.

4.4.2 Procedimento Para Teste de Absorção de Água Norma ASTM

Da mesma forma que o procedimento de acordo com a norma ISO 10545, foram analisadas 5 peças para cada condição de teste. Diferentemente da norma ISO 10545 em que as peças são testadas inteiras, na norma ASTM as peças são cortadas em dimensões variadas de acordo com o tamanho original da peça.

Como as amostras testadas são de tamanho 45 x 45 cm, as peças foram cortadas em uma porção de 20,5 x 20,5 cm de um canto aleatório da peça, conforme figura 23:



Fonte: ASTM, 2009

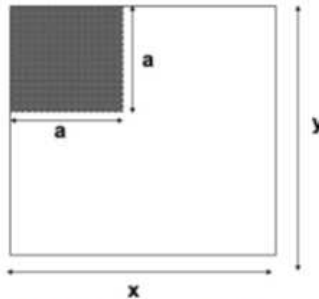
Em seguida do corte, as peças foram secas em estufa por no mínimo 24h, após esse procedimento se deixou resfriar até temperatura ambiente. Após resfriamento se aferiu a massa de cada peça em balança de 0,01 g de precisão. Colocou-se então as peças verticalmente, sem contato entre si, dentro de água contida no aparelho para absorção, de forma que a capa de água acima e abaixo das peças foi de aproximadamente 5 cm. A água foi aquecida até a ebulição e mantidas as peças no banho durante 5h conforme procedimento especificado pela norma ASTM C737 e posteriormente se resfriou as peças através da circulação de água até que se atingiu a temperatura ambiente, este ponto foi considerado o ponto central, também foram utilizados nos ensaios tempos diferenciados de fervura e resfriamento conforme planejamento estatístico.

A seguir as peças foram secas com um pano de algodão e se retirou o excesso de água da superfície das amostras. A massa da peça foi então novamente aferida.

4.4.3 Procedimento de Absorção de Água a Vácuo 10545-3

Assim como os demais procedimentos de absorção de água foram ensaiadas 5 amostras para cada planejamento estatístico, sendo como ponto central o especificado pela norma. As peças foram cortadas em dimensões de 20 x 20 cm conforme figura 24, secas em estufa por 24 horas e após foram resfriadas até temperatura ambiente para que sua massa possa então ser aferida em balança com 0,01 g de precisão.

Figura 24 – Corte de peças de tamanho maior que 20 cm



$30 \text{ cm} < x \leq 60 \text{ cm}$, $30 \text{ cm} < y \leq 60 \text{ cm}$, $a = 20 \text{ cm}$

Fonte: ISO, 2016

Após aferição da massa, colocou-se as amostras no recipiente de pressão verticalmente mantendo espaços entre cada peça. Iniciou-se o ciclo de vácuo até chegar em 10,0kPa a partir da pressão atmosférica, e assim que o sistema atingiu nível de vácuo desejado, manteve-se durante 30 minutos conforme especificação de norma.

Para vácuo de 10,0kPa, evacuou-se 91kPa do equipamento, para a pressão de 6kPa foi evacuado 95kPa e para 40kPa, evacuou-se 61kPa, devido à pressão média ao nível do mar ser de 101,325 kPa.

No final do ciclo do vácuo, abriu-se a válvula que permite a entrada de água ainda com o sistema sob vácuo. Após as amostras serem completamente submersas, o vácuo foi suspenso e as amostras foram mantidas submersas por 15 minutos.

Entretanto foram realizados testes alternando o vácuo e o tempo de permanência de água no mesmo conforme planejamento estatístico. Após esse procedimento as peças foram secas com pano de algodão e sua massa foi aferida novamente.

4.4.4 Procedimento Absortividade

Além do planejamento estatístico, foi analisado o ensaio de absortividade, que tem como objetivo verificar o comportamento da absorção da placa cerâmica ao longo do tempo. Não existe uma norma específica para esse tipo de ensaio. Após aplicado o planejamento estatístico foram colocadas as amostras novamente imersas na água e ao longo do tempo se efetuou a pesagem das placas. O cálculo foi realizado de acordo com a equação 18:

$$Abs = \frac{m_t - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (18)$$

Onde:

Abs = absorção de água, (%);

m_t = massa ao longo do tempo, (g);

m_1 = massa inicial, (g).

4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA

Para caracterização físico-química, utilizou-se:

4.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Utilizou-se espectrômetro de raios X por dispersão de comprimento de onda – OXFORD – Instruments X-Supreme 8000, do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais e Matérias-primas (DETEC/Eliane Revestimentos Cerâmicos/Cocal do Sul).

A preparação das amostras difere quanto a classificação da amostra, que pode ser uma “Matéria Prima Plástica” ou “Matéria Prima Não Plástica”.

Para Matéria Prima Plástica moer as amostras em moinho periquito até obter um resíduo de moagem entre 2,0 e 2,5% na malha 325 mesh. Após secar a barbotina em estufa a 125°C até obter peso constante, triturar a barbotina seca moída conforme com o auxílio do rolo ou

tritador de martelos, moinho gira-jarro ou almofariz e pistilo e umidificar a amostra com 7% de água. Do material umidificado, pesar 12g com a balança de incremento digital de no mínimo 0,01g e prensar os corpos de prova em formato cilíndrico com 40 mm de diâmetro e uma pressão específica de 800kgf/cm². Secar os corpos de prova em estufa a 125°C até obter peso constante.

Para Matéria Prima Não Plástica, moer as amostras em moinho periquito até obter um resíduo de moagem entre 2,0 e 2,5% na malha 325 mesh. Após secar a barbotina em estufa a 125°C até obter peso constante. Triturar a barbotina seca moída conforme com o auxílio do rolo ou triturador de martelos, moinho gira-jarro ou almofariz e pistilo. Do material seco e triturado, pesar 12g com a balança de incremento digital de no mínimo 0,01g. Pesar 2g de Cera Wax com o auxílio de balança com incremento digital de no mínimo 0,01g. Adicionar a Cera Wax ao material a ser analisado e com o auxílio de um saco plástico homogeneizar os dois materiais até que não sejam mais visíveis grãos de cera e prensar os corpos de prova em formato cilíndrico com 40 mm de diâmetro e uma pressão específica de 800kgf/cm².

4.5.2 Difractometria de raios X (DRX)

Realizou-se a retirada da parte esmaltada mecanicamente e posteriormente moeu-se o substrato com gral e pistilo, até passarem em peneira de 200 mesh (0,074mm).

Os ensaios foram realizados utilizando-se um difratômetro de raios X (marca Shimadzu, modelo XRD-6000), goniômetro theta, radiação k- α com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å pertencente ao IDT/UNESC. O passo realizado nas análises foi de 2°/min. O range de medida foi de 10 a 80°, com 30 kV de voltagem e 30 mA de corrente elétrica.

4.5.3 Análise Microestrutural

A análise microestrutural dos corpos de prova cerâmicos investigados foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura – MEV, utilizando-se um equipamento Zeiss EVO-MA10 pertencente ao IDT/UNESC. As amostras utilizadas para a avaliação do tamanho de grão foram cortadas em equipamento da marca Buehler Isomet 1000, lixadas sequencialmente com lixas de grana 320, 400, 500, 600 e 1200 mesh, e polidas com pasta de alumina. Em seguida, as amostras foram deixadas

em ultrassom (Branson 1800) por 10 min, e submetidas a ataque químico em ácido fluorídrico diluído 2% em volume, por 25 s e recobertas com ouro. O objetivo deste teste, utilizando-se imagens de microscopia eletrônica de varredura, foi verificar a presença de componentes clássicos na microestrutura de porcelanatos.

4.5.4 Densidade aparente por empuxo com água

O procedimento para obtenção da densidade aparente foi executado com corpos-de-prova de 3 x 3 cm. Foram testados 9 pedaços por peças, conforme ilustra a figura 25. Após 24h na estufa as peças foram resfriadas até temperatura ambiente, foram então, impermeabilizadas por meio de um impermeabilizante orgânico, que foi seco por meio de exaustão, e então pesadas na balança Tepron, modelo Mark 4100, para determinação do peso da amostra seca (P_1), depois de pesadas as amostras foram colocadas em recipiente com água, mergulhadas para se obter a segunda medida de massa (P_2), pois a densidade com uso de água segue o princípio de Arquimedes.

O valor da densidade foi obtido utilizando-se a equação 19:

$$Dap = \frac{P_1}{P_1 - P_2} \cdot d_{H_2O} \quad (19)$$

Onde:

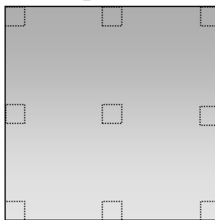
Dap = densidade aparente (g/cm^3);

P_1 = massa do corpo (g);

P_2 = massa do corpo submerso (g);

d_{H_2O} = densidade da água na temperatura do ensaio (g/cm^3);

Figura 25 – Mapeamento dos corpos de prova do ensaio de densidade aparente



Fonte: Autor

4.5.5 Determinação da absorção de água por meio do ensaio modificado de picnometria a gás Hélio

O ensaio de picnometria a gás hélio, realizado em equipamento da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, foi modificado para permitir a determinação da absorção de água ($AA_{hélio}$). Posteriormente, os valores calculados por este método foram empregados para comparação com os valores de absorção de água determinados segundo as normas existentes.

Primeiramente foi medido o volume de poros (V_{poros}) de cada peça (alíquota) testada. Uma alíquota de cada amostra no formato aproximado de 13 x 20 mm foi coletada e seca em estufa de laboratório a 110 ± 2 °C por 4 h. Então cada alíquota foi submetida ao ensaio de picnometria a gás hélio, obtendo-se os valores de volume real (V_{real}) da peça testada (alíquota), fornecidos pelo equipamento. Três medidas para cada alíquota de cada amostra foram realizadas. Em seguida, cada alíquota foi impermeabilizada com oleofugante e imersa em água, usando-se o Princípio de Arquimedes, em uma balança Shimadzu modelo AUY 220. O dispositivo empregado é o mesmo usado para a determinação da densidade aparente. O volume aparente de cada alíquota (volume de água deslocado, $V_{aparente}$, em cm^3) foi obtido por meio da equação 20:

$$V_{aparente} = \frac{empuxo}{d_{água}} \quad (20)$$

Onde *empuxo* é a massa da peça submersa em água (g) e $d_{água}$ é a densidade da água na temperatura de realização do ensaio (g/cm^3). Cinco medidas para cada alíquota de cada amostra foram realizadas.

O volume de poros (V_{poros}) foi calculado por meio da diferença entre $V_{aparente}$ e V_{real} : conforme equação 21:

$$V_{poros} = V_{aparente} - V_{real} \quad (21)$$

Então, a absorção de água ($AA_{hélio}$), a partir do ensaio de picnometria a gás hélio modificado, foi calculada por meio da equação 22:

$$AA_{\text{hélio}} = \frac{V_{\text{poros}} \times d_{\text{água}}}{m_{\text{aliquota}}} \times 100 \quad (22)$$

4.5 EQUACIONAMENTO DO MODELO

As seguintes equações para as concentrações (c_i), descrevem o transporte de solutos num meio poroso saturado variável para o caso mais geral, quando o espaço poroso é preenchido com o líquido, levando em consideração o ar imóvel presente nos poros:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c_i) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho_b c_{P,i}) + \frac{\partial}{\partial t}(a_V c_{G,i}) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot [(D_{D,i} + D_{e,i}) \nabla c_i] + R_i + S_i \quad (23)$$

No lado esquerdo da Equação 23, os três primeiros termos correspondem ao acúmulo de espécies dentro das fases líquida, sólida e gás, enquanto que o último termo descreve a convecção devido ao campo de velocidade. Convecção neste caso é desprezível, pois os efeitos convectivos são pequenos.

Onde:

c_i : concentração de espécies i no líquido;

$c_{P,i}$: quantidade adsorvida nas partículas sólidas;

$c_{G,i}$: concentração de espécies i na fase gasosa.

A equação do transporte de balanço de massa através do meio poroso utiliza a porosidade ($\varepsilon\rho$), a fração do volume do líquido (θ); densidade do sólido drenado $\rho_b = (1 - \varepsilon\rho)\rho$, e a densidade ρ fase sólida.

Para meio poroso saturado, a fração de volume de líquido θ é igual à porosidade $\varepsilon\rho$, mas para meios porosos parcialmente saturados, eles estão relacionados pela saturação como $\theta = s\varepsilon\rho$. A fração de volume de gás resultante é $av = \varepsilon\rho - \theta = (1 - s)\varepsilon\rho$.

No lado direito da Equação 25, o primeiro termo introduz a propagação de espécies devido à mistura mecânica, bem como a partir de

difusão e volatilização para a fase gasosa. O tensor é denotado D_D (m^2/s) e a difusão efetiva por D_e (m^2/s).

Os dois últimos termos no lado direito da Equação 25 descrevem a produção ou o consumo das espécies; R_i é uma expressão da velocidade de reação que pode ser responsável por reações do líquido, sólido, ou fase gasosa, e S_i é um termo arbitrário, por exemplo, devido a uma fonte de fluxo de fluido.

A fim de resolver a concentração do soluto de espécie i , c_i , a massa de soluto sorvido no sólido $c_{P,i}$, I e dissolvido na fase gasosa GC, que são assumidos como funções de c_i . Expandindo os termos dependentes do tempo, tem-se a equação 24:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta c_i) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho_b c_{P,i}) + \frac{\partial}{\partial t}(a_V c_{G,i}) \\ = (\theta + \rho_b k_{P,i} + a_V k_{G,i}) \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - k_{G,i}) c_i \frac{\partial \theta}{\partial t} \\ - (\rho_P c_{P,i} - k_{G,i} c_i) \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} \end{aligned} \quad (24)$$

Onde $k_{P,i} = \frac{\partial c_{P,i}}{\partial c_i}$ é a isotérmica de adsorção e $k_{G,i} = \frac{\partial c_{G,i}}{\partial c_i}$ é a volatilização linear. A equação 25 pode então ser escrita como:

$$(\theta + \rho_b k_{P,i} + a_V k_{G,i}) \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - k_{G,i}) c_i \frac{\partial \theta}{\partial t} - (\rho_P c_{P,i} - k_{G,i} c_i) \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} + u \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot [(D_D + D_e) \nabla c_i] + R_i + S_i \quad (25)$$

4.5.1 Meio Poroso Saturado

No caso do transporte em um meio poroso saturado, $\theta = \varepsilon \rho$ a equação 26 rege o fenômeno:

$$\left(\varepsilon_p + \rho_b k_{P,i}\right) \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(c_i - \rho_P c_{P,i}\right) \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot \left[\left(D_{D,i} + \theta \tau_{F,i} D_{F,i}\right) \nabla c_i \right] + R_i + S_i \quad (26)$$

4.5.2 Fluxo

Este pode ser usado para especificar o fluxo total de espécies através de uma fronteira. Onde N_0 é uma expressão de fluxo especificado pelo usuário arbitrário (mol/(m².s)).

Quando difusão é o único mecanismo de transporte presente, a condição de fluxo é estendida para incluir um termo de transferência de massa para descrever fluxo em um ambiente envolvente, conforme equação 27:

$$-\mathbf{n} \cdot (-D \nabla c) = N_0 + k_c (c_b - c) \quad (27)$$

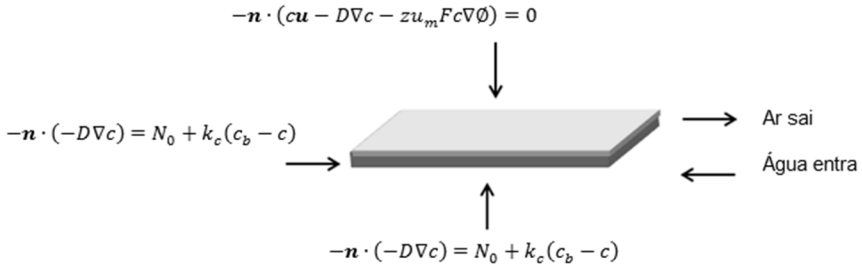
Onde k_c é um coeficiente de transferência de massa (m/s), e c_b é a concentração (mol/m³) nos arredores do sistema modelado (a concentração em massa). O coeficiente de transferência de massa (a especificar) muitas vezes é dado pela teoria da camada limite.

4.5.3 Condição de Parede (Ausência de Fluxo)

Esta é a condição de contorno padrão nos limites exteriores. Ela representa limites onde não há fluxos de massa para dentro ou para fora dos limites. Assim, o fluxo total é zero.

Na figura 26, tem-se a representação das faces de um produto cerâmico por onde ocorre a absorção de água:

Figura 26 – Representação da base e esmalte cerâmico da peça



Fonte: Autor

Para realizar a solução das equações acima descritas foi utilizado o método de elementos finitos por meio de um software comercial.

4.5.4 Transferência de calor em meios porosos

A transferência de calor em meios porosos é usada para especificar as propriedades térmicas de uma matriz porosa. A transferência de calor no modelo em meios porosos utiliza a seguinte versão da equação do calor, equação 28 e 29, para modelar a transferência de calor em fluidos:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = \mathbf{Q} \quad (28)$$

$$\mathbf{q} = -k_{eff} \nabla T \quad (29)$$

Com as seguintes propriedades dos materiais:

ρ : densidade do fluido;

C_p : capacidade calorífica do fluido a uma pressão constante;

$(\rho C_p)_{eff}$: capacidade calorífica efetiva volumétrica à pressão constante;

k_{eff} : condutividade térmica efetiva (um escalar ou um tensor se a condutividade térmica é anisotrópica);

q : condutividade do fluxo de calor;

u : campo de velocidade de fluido é uma expressão analítica ou o campo de velocidade a partir de uma interface de fluxo de fluido. O “ u ” deve ser interpretado como a velocidade de Darcy, que é a taxa de fluxo de volume por unidade de área em corte transversal. A velocidade linear média (a velocidade dentro dos poros) pode ser calculada como $UL = U/\hat{\alpha}L$, onde $\hat{\alpha}L$ é a fração do volume do fluido, ou de forma equivalente à porosidade;

Q : fonte de calor. Podem ser adicionadas uma ou várias fontes de calor com características físicas distintas.

A condutividade térmica efetiva do sistema de fluido sólido, k_{eff} , expressa na equação 30, está relacionada com a condutividade do k_p sólido e à condutividade do fluido, k , e depende de um modo complexo sobre a geometria do meio de:

$$k_{eff} = \theta_p k_p + \theta_L k \quad (30)$$

A capacidade térmica eficaz do sistema de fluido-sólido é dada pela equação 31:

$$(\rho C_p)_{eff} = \theta_p \rho_p C_{p,p} + \theta_L \rho C_p \quad (31)$$

Onde θ_p indica a fração do volume de material sólido, o qual está relacionado com a fração de volume do líquido θ_L (ou porosidade), dada pela equação 32:

$$\theta_L + \theta_p = 1 \quad (32)$$

Para um problema de estado estável a temperatura não muda com o tempo, e o primeiro termo do lado esquerdo da equação 31 desaparece.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste trabalho são apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

A tabela 8 mostra os resultados de análise química das amostras investigadas:

Tabela 8. Análise química das amostras investigadas (% em peso).

Elementos Químicos	Produtos		
	A	B	C
SiO ₂	68,6	68,5	68,9
Al ₂ O ₃	20,4	20,0	19,6
TiO ₂	0,5	0,5	0,5
Fe ₂ O ₃	2,4	2,4	2,4
CaO	2,0	2,1	2,1
MgO	1,6	1,7	1,9
Na ₂ O	1,6	1,7	1,4
K ₂ O	2,5	2,5	2,6
ZnO	0,0	0,1	0,1
ZrO ₂	0,4	0,4	0,4
BaO	0,2	0,3	0,3

Fonte: Autor

De acordo com Zaneli et al. (2011), porcelanato é composto por uma fase vítrea em que os minerais residuais (quartzo e feldspato) e fases recém-formadas (mulita) estão dispersas. Corpos de porcelanato consistem de uma mistura de argilas, por vezes caulim, feldspatos, principalmente feldspato de Sódio e de Potássio, quartzo (areia de sílica) e, frequentemente, outros componentes, por exemplo, pigmentos, opacificantes, talco, vidros e vitro-cerâmica e fritas, em várias quantidades. Formulações típicas, contendo componentes plásticos (argilas) 30-40%, 45-55% fluxantes (feldspatos, por vezes, talco) e 5-20% formador de rede (quartzo).

De acordo com Zanelli et al. (2011), mais de 95% de toda a composição do porcelanato consiste em sílica, alumina, Sódio e Potássio; por conseguinte, este conjunto de elementos pode ser expresso, do ponto de vista químico, no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$.

As matérias-primas básicas utilizadas na composição dos produtos analisados são argila, feldspato potássico (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Nesse grupo, as três últimas têm a função de conferir fundência à massa, permitindo a formação de fase vítrea que irá preencher os poros da peça durante a queima e conseqüentemente reduzir a absorção de água do produto.

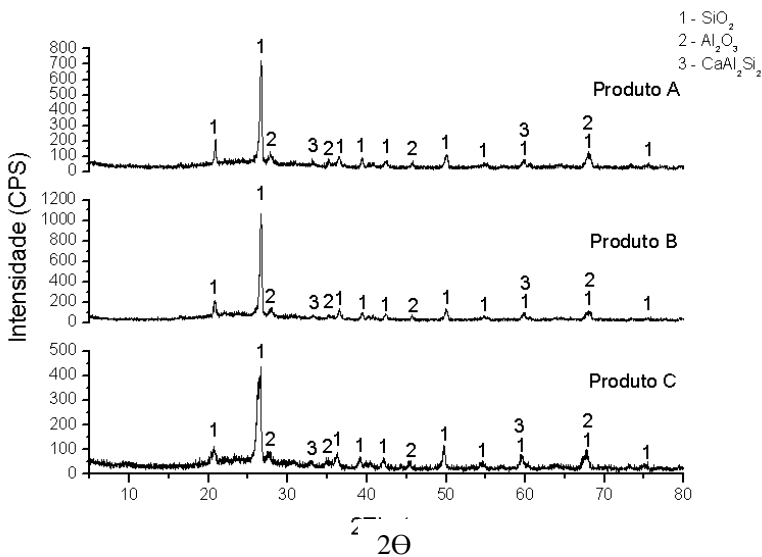
Dentre essas matérias-primas o talco é considerado o fundente mais enérgico, pois ele aporta à massa o óxido de magnésio, que durante a queima irá formar pontos eutéticos com o óxido de potássio, proveniente dos feldspatos, e o óxido de sódio, proveniente das albitas, reduzindo a temperatura de início da formação da fase vítrea e também a viscosidade dessa fase.

Observando os resultados da análise química apresentados na tabela 9, pode-se perceber que os mesmos evidenciam quantidades de óxidos muito similares. O maior desvio evidenciado é o do óxido de magnésio que apresenta maior valor no produto C, enquanto o óxido de sódio é menor. O resultado indica que o produto C deveria apresentar maior formação de fase vítrea em comparação aos produtos A e B, desde que produzidos dentro das mesmas condições de queima.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Conforme pode ser observado na figura 26, as fases SiO_2 (JCPDS 46-1045), Al_2O_3 (JCPDS 46-1212) e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 20-0452) estão presentes nas três amostras. Existe ainda o indicativo de formação de fase vítrea. Pela análise da figura 28, não é possível se verificar a presença de qualquer fase que pudesse alterar de forma substancial as condições das placas para absorção de água.

Figura 27 – Gráficos de Difração de Raios X



Fonte: Autor

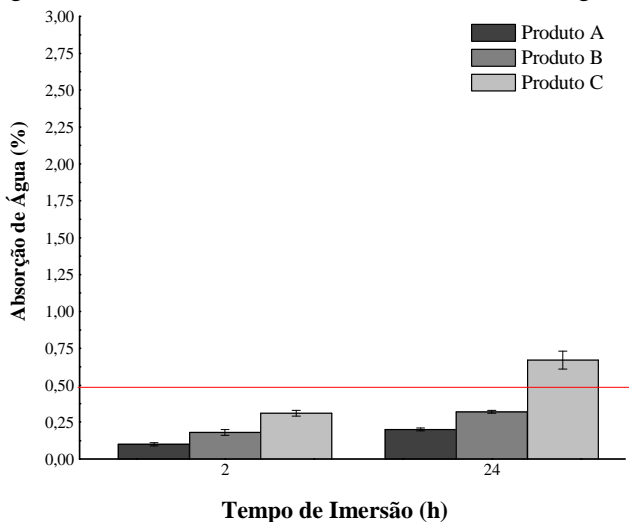
5.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA

5.1.1 Método ISO

As figuras 28, 29 e 30 são referentes aos testes realizados pela norma ISO 10545-3, conforme planejamento fatorial descrito anteriormente, pelo método de fervura.

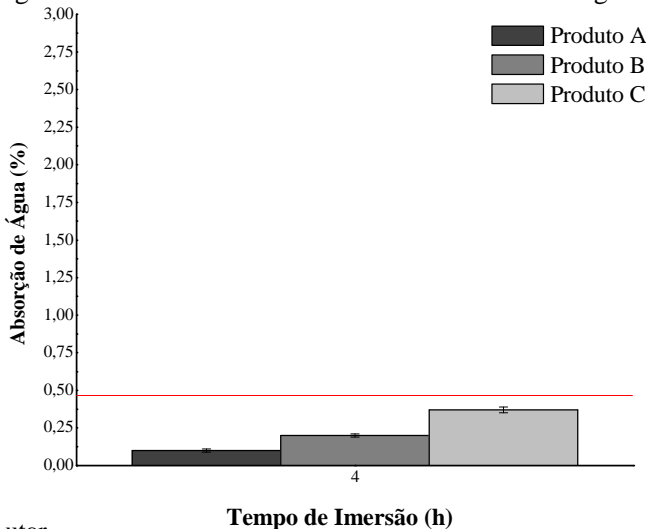
De acordo com a figura 28, que representa o comportamento de absorção de água em função do tempo de resfriamento em imersão de água com o tempo de fervura de 1 h, é possível observar que após 2 h de resfriamento os produtos A, B e C apresentaram resultados de absorção de água abaixo do especificado pela norma NBR 15463 e ISO 13006, que determina valores inferiores a 0,5%. Já para o tempo de resfriamento de 24 h, o produto C apresenta absorção de água de 0,67%, acima do especificado pelas normas que é de 0,5%.

Figura 28 – Gráfico de 1 hora de fervura – Metodologia ISO



Fonte: Autor

Figura 29 – Gráfico de 2 horas de fervura – Metodologia ISO

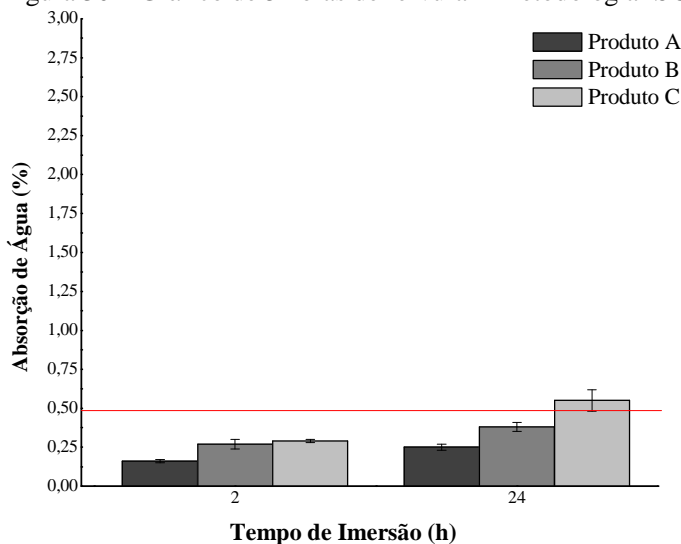


Fonte: Autor

A figura 29, representa o método especificado pela norma ISO 10545-3, que expressa a absorção de água em função do tempo de

resfriamento em imersão de água com o tempo de fervura de 2 h. Os produtos A, B e C apresentaram resultados abaixo do especificado pela norma ($\leq 0,5\%$).

Figura 30 – Gráfico de 5 horas de fervura – Metodologia ISO



Fonte: Autor

A figura 30 representa o comportamento de absorção de água em função do tempo de resfriamento em imersão de água com o tempo de fervura de 5 h. Neste gráfico é possível observar que no tempo de resfriamento de 2 h, os produtos A, B e C apresentaram resultados abaixo do especificado pela norma, porém para o tempo de resfriamento de 24 h o produto C apresentou valor de absorção de água acima do determinado pela norma (0,57%).

Comparando-se as figuras 28 e 30, o produto C apresentou resultados fora da norma de absorção de água para um tempo de 24 h de resfriamento. Constatou-se que a diferença de fervura de 1 h e de 5 h não teve uma interferência significativa, pois com um tempo de fervura de 5 h, o produto C apresentou 0,57%, porém para o mesmo tempo de resfriamento alterando a fervura para 1 h, apresentou absorção de água de 0,67%, comprovando que o tempo de fervura não é o fator que mais influencia na absorção de água. É possível afirmar também perante a

figura 28 e 30 que quanto maior o tempo de resfriamento, maior é a absorção de água para os três produtos (A, B e C).

Através do tratamento estatístico dos dados, com um intervalo de confiança estabelecido de 95%, portanto α igual a 0,05, torna-se possível avaliar quais dos fatores testados influenciam de forma mais significativa na absorção de água do produto.

Tabela 9. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto A com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,001496	1	0,001496	4,34280	0,128518
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,010563	1	0,010563	30,65979	0,011610
1 por 2	0,000052	1	0,000052	0,14968	0,724656
Erro	0,001034	3	0,000345		
Desvio Padrão Total	0,014989	6			

$\alpha = 0,05$ $R^2 = 0,93104$

Fonte: Autor

A tabela 9 demonstra o tratamento estatístico para o produto A testado pela metodologia da ISO pelo método de fervura. Com as análises, é possível afirmar que apenas o tempo de resfriamento possui influência significativa, com um nível de confiança de 95%, no resultado de absorção de água. Nem o tempo de fervura e nem mesmo a interação entre tempo de fervura e de resfriamento tendem a interferir significativamente nos valores de absorção de água do produto.

Tabela 10. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto A

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,037241	-0,019631	0,094112
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,092173	0,039197	0,145149
1 por 2	-0,007003	-0,064611	0,050605

Fonte: Autor

Na tabela 10 é possível reafirmar que apenas o tempo de resfriamento é significativo com um nível de confiança de 95%.

Tabela 11. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto B com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio Padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,005493	1	0,005493	278,4786	0,000468
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,019440	1	0,019440	985,5506	0,000071
1 por 2	0,000300	1	0,000300	15,2335	0,029861
Erro	0,000059	3	0,000020		
Desvio Padrão Total	0,030070	6			

$\alpha=0,05$ $R^2=0,99803$

Fonte: Autor

Na análise da tabela 11, para o produto B, pode-se afirmar que com um nível de 95% de confiança, a absorção de água é influenciada pelo tempo de patamar de fervura, pelo tempo de resfriamento e pela interação entre estes dois fatores.

Tabela 12. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto B

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Tempo de Patamar de Fervura (h)	0,071355	0,057747	0,084963
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,125041	0,112365	0,137717
1 por 2	-0,016905	-0,030689	-0,003121

Fonte: Autor

Novamente foi possível demonstrar na tabela 12, que para o produto B a interação e os fatores individuais influenciam no percentual da absorção de água.

A tabela 13 demonstra a análise estatística do produto C, que com um nível de 95% de confiança é possível afirmar que o tempo de patamar de fervura, o tempo de resfriamento e a interação entre ambos não interfere significativamente no percentual de absorção de água.

Tabela 13. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto C com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio Padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,012075	1	0,012075	1,457768	0,313795
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,078017	1	0,078017	9,418626	0,054606
1 por 2	0,000267	1	0,000267	0,032252	0,868921
Erro	0,024850	3	0,008283		
Desvio Padrão Total	0,109820	6			

$\alpha=0,05$ $R^2=0,77372$

Fonte: Autor

De acordo com a tabela 13, é possível afirmar que o tempo de resfriamento influencia nos valores de absorção de água.

Tabela 14. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto C

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Tempo de Patamar de Fervura (h)	-0,105794	-0,38465	0,173061
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,250493	-0,009261	0,510247
1 por 2	-0,015940	-0,298407	0,266527

Fonte: Autor

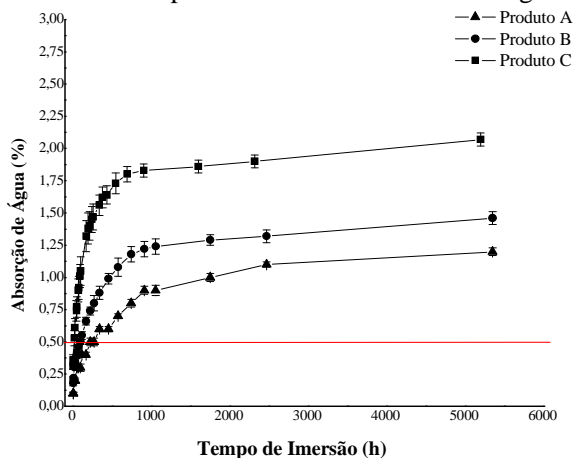
Assim como na tabela 13, na tabela 14 é possível afirmar que, o tempo de resfriamento está influenciando nos valores de absorção de água obtidos.

Como foi possível verificar que o tempo de imersão nos produtos A, B e C estavam influenciando na absorção de água como maior significância, definiu-se verificar se estas amostras que haviam sido ensaiadas pelo planejamento fatorial estavam saturadas, então se continuou com a pesagem para verificar o comportamento destas amostras.

Avaliando-se a figura 31, pode-se observar a variação da absorção de água em relação ao tempo de imersão, utilizando o método de fervura por 1 h. Na figura 28 se verifica que somente o produto C, após 24 h de resfriamento não estava dentro da especificação da norma de absorção de água, mas é possível verificar com a figura 31 que o tempo de imersão nos três produtos A, B e C apresentaram valores fora do

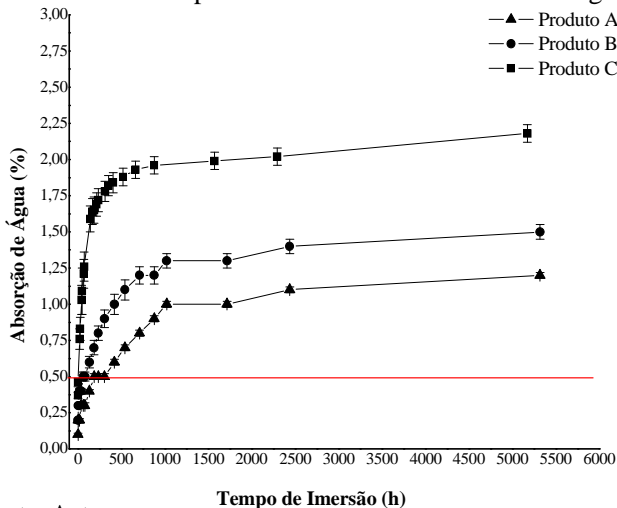
declarado pela norma. Assim como na figura 28, o produto A apresentou menor absorção de água e o produto B apresentou absorção de água entre os produtos A e C até sua saturação.

Figura 31 - Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 1 h de fervura – Metodologia ISO



Fonte: Autor

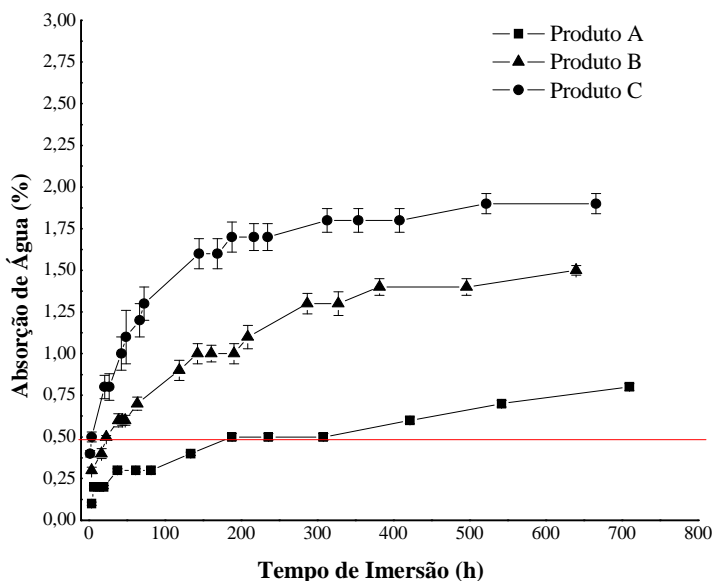
Figura 32 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 2 horas de fervura – Metodologia ISO



Fonte: Autor

Para a figura 32, que apresenta a absorção de água em relação ao tempo de resfriamento para o tempo de fervura de 2 h, conforme procedimento da norma, todos os produtos apresentaram valores de acordo com o especificado pela norma, porém quando estas foram continuamente imersas em água, apresentaram valores acima de 0,5% com o tempo, e consequentemente tiveram o aumento da absorção de água.

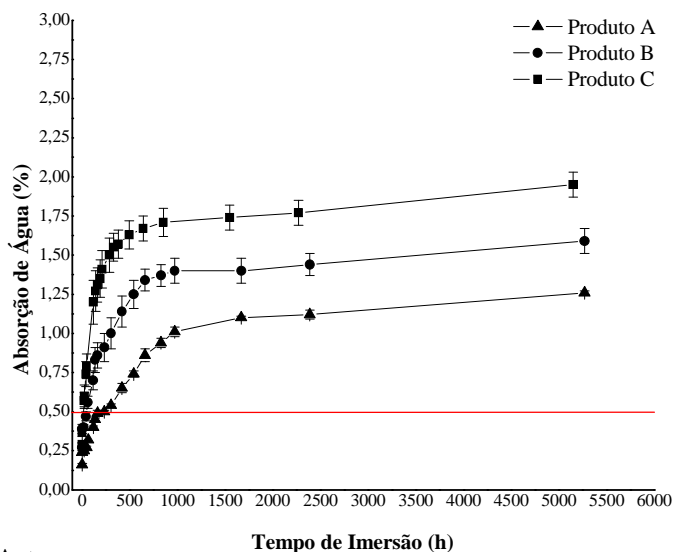
Figura 33 – Gráfico de representação aproximada para 2 horas de fervura – Metodologia ISO



Fonte: Autor

Na figura 33 são mostrados os dados com interrupção no ponto em que já se obtinha uma diminuição na inclinação da curva de absorção de água para melhor avaliação da curva. Nesta, pode-se observar melhor o acréscimo da absorção de água com o tempo. Observa-se também que não há uma saturação nas amostras, mas que a absorção de água está aumentando em uma proporção menor que o valor inicial por um determinado tempo.

Figura 34 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 5 horas de fervura – Metodologia ISO



Fonte: Autor

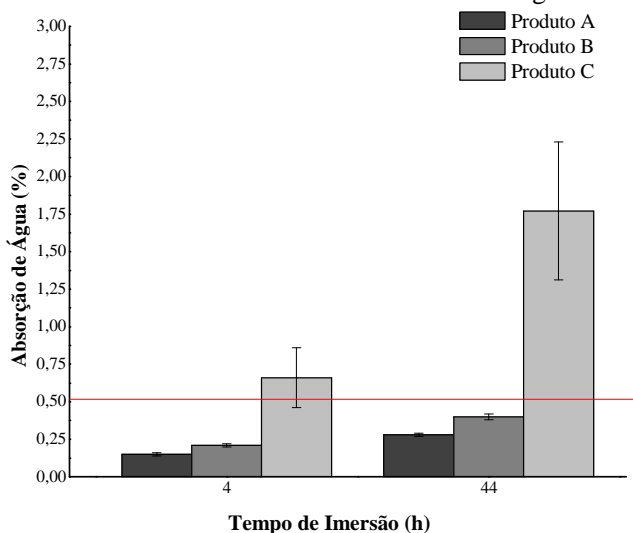
Avaliando-se o gráfico 34, pode-se observar a absorção de água com tempo de imersão na água e com fervura de 5 h. É possível observar que no gráfico 30 somente o produto C com 24 h de resfriamento não estava dentro da especificação da norma, mas é possível verificar que com o tempo de imersão, os três produtos A, B e C apresentaram valores fora do especificado pela norma. Assim como no gráfico 34, o produto A apresentou menor absorção de água e o produto B apresentou absorção de água intermediária entre os produtos A e C.

Diante destes resultados, é possível afirmar que o comportamento de todos os produtos são mais sensíveis ao tempo de imersão do que ao tempo de fervura.

5.1.1 Método ASTM

As figuras 35, 36 e 37 mostram os valores de absorção de água em função do tempo de resfriamento, de acordo com a norma ASTM pelo método de fervura.

Figura 35 – Gráfico de 2 horas de fervura – Metodologia ASTM

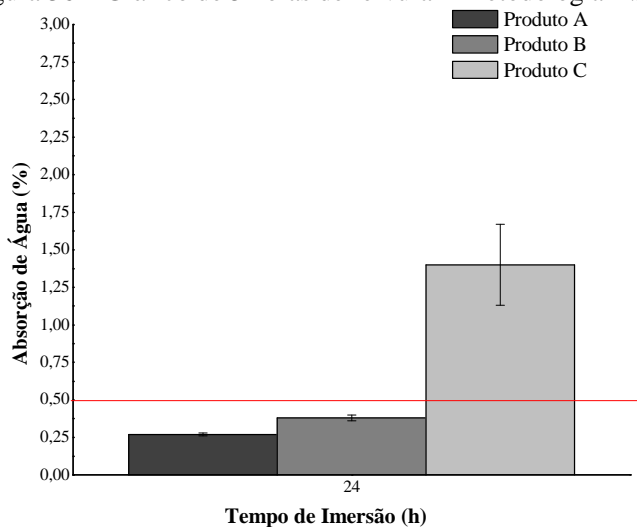


Fonte: Autor

De acordo com a figura 35, para o tempo de fervura de 2 h, é possível observar que nos tempos de resfriamento de 4 e 44 h, os produtos A e B apresentam resultados abaixo do especificado pela norma, porém o produto C apresentou absorção de água acima do declarado pela norma. É possível também perceber que o erro no produto C é muito maior que nos produtos A e B, devido à diferença de absorção de água encontrada no mesmo produto.

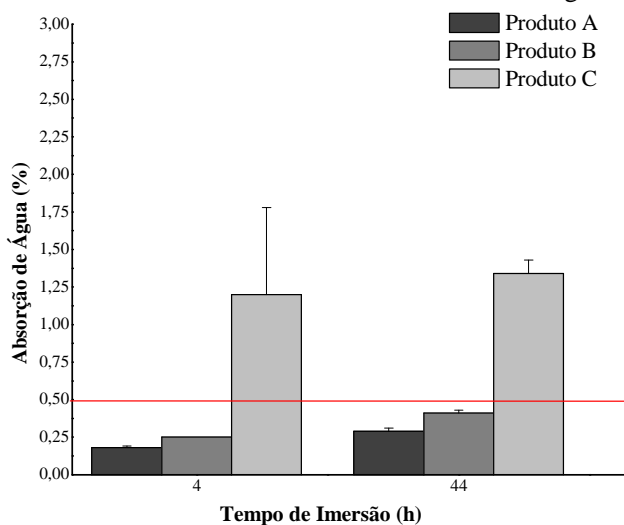
Conforme mostrado na figura 36, que representa o método especificado pela norma ASTM, para o tempo de 24 h e de fervura de 5 h, o produto C apresentou resultado acima do declarado pela norma, enquanto que os produtos A e B apresentaram resultados dentro do mencionado pela norma. Comparativamente a um mesmo tempo de fervura e resfriamento, apesar das diferenças entre as normas ISO com peça inteira e ASTM com peça cortada, somente o produto C continuou com o valor fora da norma. Esta diferença entre a figura 30 no produto C apresentando 0,57% de absorção de água com a figura 36 apresentando 1,40%, deve-se ao fato das peças serem cortadas, em que o corte lateral permite a penetração (absorção) maior de água e também devido ao fato do desvio padrão entre os pesos das peças apresentarem maiores variações entre as amostras testadas.

Figura 36 – Gráfico de 5 horas de fervura – Metodologia ASTM



Fonte: Autor

Figura 37 – Gráfico de 8 horas de fervura – Metodologia ASTM



Fonte: Autor

De acordo com a figura 37, que representa o comportamento de absorção de água em função do tempo de resfriamento em imersão de

água com o tempo de fervura de 8 h, é possível observar que nos tempos de resfriamento de 4 e 44 h, os produtos A e B apresentam valores abaixo do especificado pela norma, porém o produto C apresentou absorção de água acima do declarado pela norma. É possível também perceber que o erro no produto C é muito maior que nos produtos A e B, devido à diferença de absorção de água encontrada entre as peças neste produto. Para um mesmo resfriamento de 44 h com 2 h de fervura, o produto C apresentou 1,51%, e para 8 h de fervura apresentou 1,34% de absorção de água.

Tabela 15. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de % de absorção de água no produto A com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,000292	1	0,000292	0,27087	0,638717
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,014639	1	0,014639	13,56037	0,034698
1 por 2	0,000037	1	0,000037	0,03464	0,864232
Erro	0,003239	3	0,001080		
Desvio Padrão Total	0,018207	6			

$$\alpha = 0,05 \quad R^2 = 0,82213$$

Fonte: Autor

A tabela 15 mostra o teste estatístico realizado com o produto A utilizando o método de ensaio de acordo com a norma ASTM. Assim como observado na análise do produto A testado pelo método ISO, o tempo de resfriamento interfere de forma significativa na absorção de água dos produtos, enquanto o tempo de fervura e a interação entre o tempo de patamar de fervura e resfriamento não tem grande significância.

Tabela 16. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto A

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,017100	-0,087463	0,121663
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,120991	0,016428	0,225553
1 por 2	-0,006115	-0,110678	0,098448

Fonte: Autor

Mais uma vez é possível afirmar que apenas o tempo de resfriamento tem influência no percentual de absorção de água do produto.

Tabela 17. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto B com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio Padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,006293	1	0,006293	31,0951	0,011384
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,079091	1	0,079091	390,834	0,000283
1 por 2	0,014012	1	0,014012	69,2399	0,003638
Erro	0,000607	3	0,000202		
Desvio Padrão Total	0,100002	6			

$\alpha=0,05$ $R^2=0,99393$

Fonte: Autor

A tabela 17 demonstra que o tempo de patamar de fervura, o tempo de resfriamento e a interação entre estes fatores influenciam na absorção de água com um nível de confiança de 95%.

Tabela 18. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto B

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Tempo de Patamar de Fervura (h)	-0,079325	-0,124597	-0,034054
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,281231	0,235959	0,326503
1 por 2	-0,118371	-0,163643	-0,073099

Fonte: Autor

Na tabela 18 é possível reafirmar que os fatores e a interação entre os mesmos influenciam na absorção de água do produto.

A tabela 19 demonstra que a absorção de água do produto C pode sofrer interferência tanto do tempo de resfriamento quanto da interação entre o tempo de resfriamento e tempo de fervura.

Tabela 19. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto C com relação ao tempo de fervura (h) e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,002753	1	0,002753	0,15878	0,716948
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,384044	1	0,384044	22,14641	0,018158
1 por 2	0,236293	1	0,236293	13,62615	0,034484
Erro	0,052023	3	0,017341		
Desvio Padrão Total	0,675113	6			

$\alpha = 0,05$ $R^2 = 0,92294$

Fonte: Autor

Tabela 20 Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto C

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Tempo de patamar de fervura (h)	0,052473	-0,366610	0,471556
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,619713	0,200630	1,038795
1 por 2	-0,486100	-0,905182	-0,067017

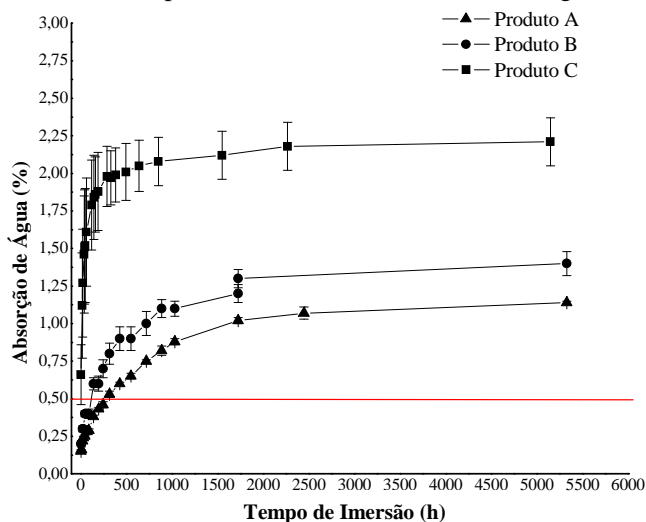
Fonte: Autor

O mesmo pode ser observado na tabela 20, pois o tempo de resfriamento e a interação entre tempo de patamar de fervura e o tempo de resfriamento influenciam na absorção de água. Durante o transcorrer do período de observação, percebeu-se que não havia saturação da amostra e, resolveu-se continuar com a pesagem até saturação.

Avaliando-se a figura 38, pode-se observar a absorção de água com o tempo de imersão em água e com fervura de 2 h; comparando-se com a figura 35, verifica-se que somente o produto C não estava dentro da especificação da norma de absorção de água, mas é possível verificar com a figura 38 que o tempo de imersão dos três produtos A, B e C apresentaram valores fora do mencionado pela norma.

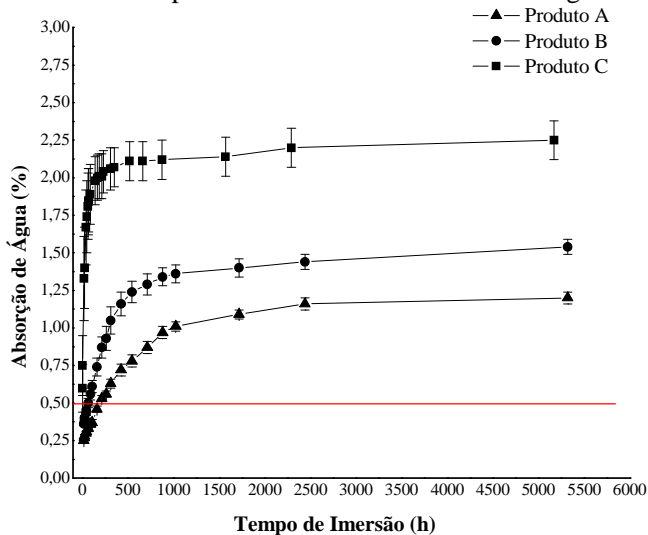
Assim como na figura 28, o produto A apresentou menor absorção de água e o produto B apresentou valor entre os produtos A e C até sua saturação.

Figura 38 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 2 horas de fervura – Metodologia ASTM



Fonte: Autor

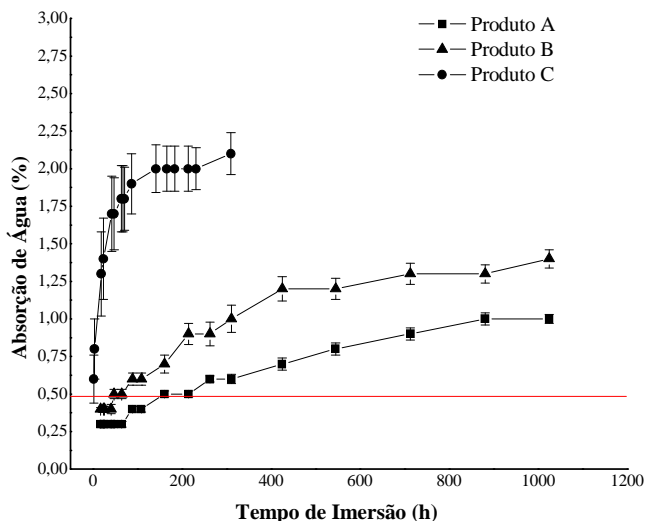
Figura 39 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 5 horas de fervura – Metodologia ASTM



Fonte: Autor

A figura 39 expressa a absorção de água em função do tempo de resfriamento em imersão de água até saturação com 5 h de fervura. Conforme o gráfico 36, somente o produto C apresentou valor acima do especificado pela norma. Os produtos A e B apresentaram resultados dentro do determinado pela norma, porém, conforme a figura 39, ao se deixar o produto em imersão, os três produtos A, B e C apresentaram resultados fora do especificado pela norma, isto é, tiveram saturação fora da norma.

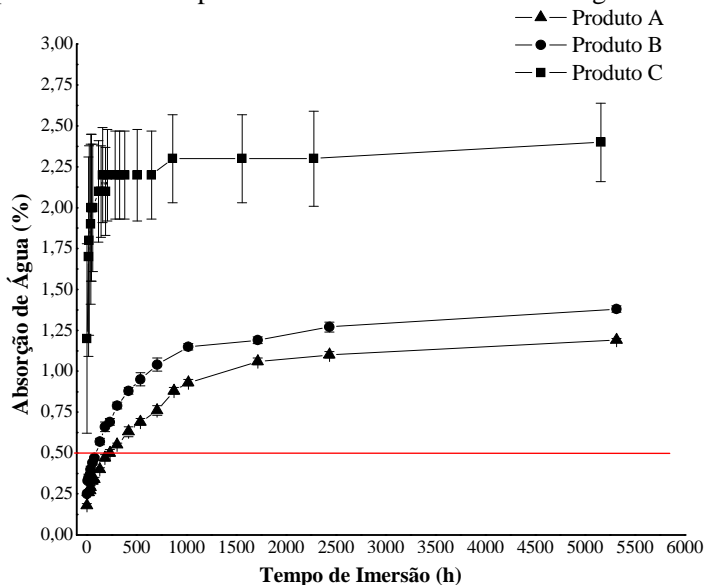
Figura 40 – Gráfico de representação aproximada para 5 horas de fervura – Metodologia ASTM



Fonte: Autor

Na figura 40, que apresenta dados da figura 39, porém com interrupção no ponto onde já se obtinha uma proximidade da saturação, pode-se observar melhor o acréscimo no valor da absorção de água com o tempo. A saturação do produto C ocorreu em um tempo menor comparativamente aos produtos A e B. Ao se comparar com a figura 33, o produto C teve saturação mais rápida. Isto pode ser devido ao corte das peças, onde se faz com que o mesmo tenha a porosidade aberta, fazendo com que a saturação ocorra de forma mais rápida.

Figura 41 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 8 horas de fervura – Metodologia ASTM



Fonte: Autor

No método ASTM, quando se analisa o comportamento de todos os produtos A, B e C, pode-se perceber que a variável tempo de fervura é menos sensível que o tempo de resfriamento e este ocasiona maior diferença na absorção de água.

Os resultados obtidos até o presente momento apontam que ocorreram diferenças significativas no ensaio de absorção entre os produtos analisados e ainda conforme os métodos utilizados para as análises.

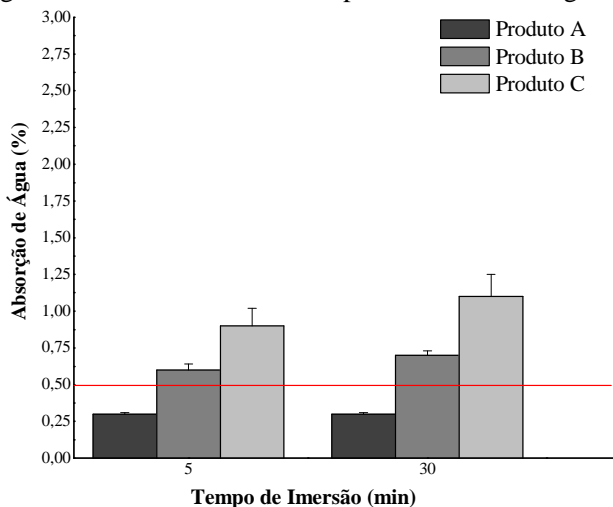
5.1.2 Método a Vácuo

As figuras 42, 43 e 44, referem-se ao planejamento fatorial da norma ISO em estudo pelo método a vácuo.

De acordo com a figura 42, que representa o comportamento de absorção de água em função do tempo de resfriamento em imersão de água com o vácuo de 6 kPa, é possível observar que nos tempos de resfriamento de 5 e 30 min, o produto A apresentou resultados abaixo do especificado pela norma, porém os produtos B e C apresentaram absorção

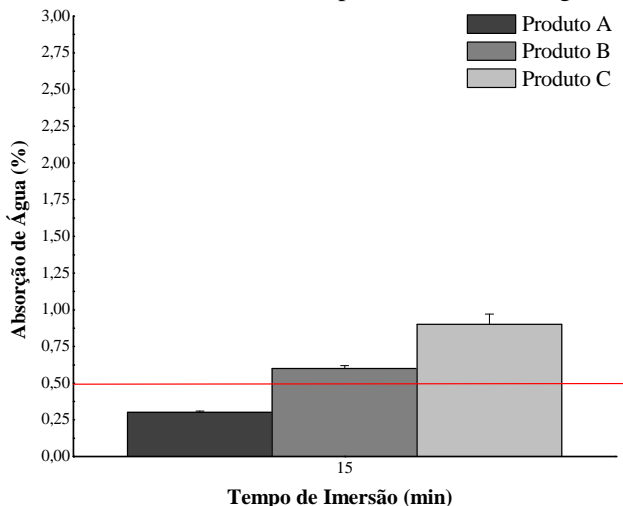
de água acima do mencionado pela norma para o tempo de resfriamento de 5 e 30 min. É possível também perceber que o erro no produto C é muito maior que nos produtos A e B, devido à diferença de absorção de água encontrada nas peças deste produto.

Figura 42 – Gráfico de 6 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo



Fonte: Autor

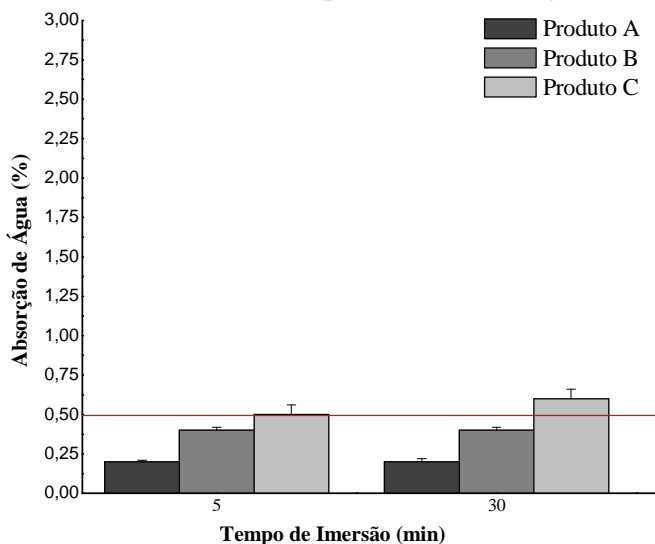
Figura 43 – Gráfico de 10 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo



Fonte: Autor

A figura 43, que representa o método especificado pela norma ISO 10545-3 a vácuo, expressa a absorção de água em função do tempo de resfriamento em imersão de água com 10 kPa. O produto A apresentou resultado abaixo do especificado pela norma, enquanto que os produtos B e C apresentaram resultados fora do declarado pela norma.

Figura 44 – Gráfico de 40 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo



Fonte: Autor

De acordo com a figura 44, que representa o comportamento de absorção de água em função do tempo de resfriamento em imersão de água com o vácuo de 40 kPa, é possível observar que nos tempos de resfriamento de 5 e 30 min, os produtos A e B apresentaram resultados abaixo do declarado pela norma, porém para o produto C com 30 min de imersão, a absorção de água ficou acima do especificado pela norma.

Comparativamente, para um mesmo tempo de resfriamento em água, porém com pressões diferentes, os valores de absorção de água do gráfico 44 são menores do que os do gráfico 42.

Tabela 21. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto A com relação a pressão de vácuo e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Pressão de Vácuo kPa	0,012531	1	0,012531	82,78361	0,002805
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,001241	1	0,001241	8,20040	0,064385
1 por 2	0,000087	1	0,000087	0,57386	0,503799
Erro	0,000454	3	0,000151		
Desvio Padrão Total	0,013839	6			

$\alpha = 0,05$ $R^2 = 0,96719$

Fonte: Autor

A tabela 21 representa a análise estatística dos fatores pressão e tempo de resfriamento para o produto A no teste a vácuo. A análise comprova que a depressão de vácuo possui grande influência na absorção de água do produto em questão. Nesse caso o tempo de resfriamento não influenciou de forma tão significativa quanto nos testes de fervura. O tempo de resfriamento não teve influência tão efetiva, pois com um tempo relativamente reduzido já se consegue impregnar a maioria dos poros com água, uma vez que a depressão causada pela câmara de vácuo já retirou todo o ar retido na porosidade do produto, facilitando a entrada da água.

Quanto maior for a depressão, maior será a absorção de água do produto, já que a depressão maior significa que maior quantidade de ar foi retirada da porosidade da peça.

Tabela 22. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto A

Efeito	-95%	95%
	Limite de confiança	Limite de confiança
(1) Pressão de Vácuo kPa	-0,100366	-0,135471
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,034995	-0,003896
1 por 2	-0,009284	-0,048284

Fonte: Autor

A tabela 22 demonstra que para a amostra A, apenas a pressão está influenciando significativamente em um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 23. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto B com relação à pressão e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Pressão de Vácuo kPa	0,080777	1	0,080777	382,8351	0,000292
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,007207	1	0,007207	34,15586	0,009984
1 por 2	0,000828	1	0,000828	3,92233	0,141990
Erro	0,000633	3	0,000211		
Desvio Padrão Total	0,086416	6			

$\alpha = 0,05$ $R^2 = 0,99268$

Fonte: Autor

A tabela 23 mostra que tanto a pressão quanto o tempo de resfriamento influenciam na absorção de água do produto. Os mesmos efeitos podem ser observados na tabela 25 com um limite de confiança de 95%.

Tabela 24. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto B

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Pressão de Vácuo kPa	-0,254821	-0,296268	-0,213374
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,084321	0,038405	0,130237
1 por 2	-0,028655	-0,074701	0,017391

Fonte: Autor

Tabela 25. Análise de Variância (ANOVA) aplicando os valores de absorção de água no produto C com relação à pressão e com o tempo de resfriamento (h)

	Desvio padrão	Df	MS	Teste F	Teste P
(1) Pressão de Vácuo kPa	0,190541	1	0,190541	20,5543	0,020083
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,019175	1	0,019175	2,06846	0,245950
1 por 2	0,003334	1	0,003334	0,35960	0,590995
Erro	0,027810	3	0,009270		
Desvio Padrão Total	0,232844	6			

$\alpha = 0,05$ $R^2 = 0,88056$

Fonte: Autor

O produto C apresentou comportamento semelhante ao produto A, pois somente a pressão de vácuo interfere de forma significativa na absorção do produto.

Tabela 26. Efeitos estimados dos fatores sobre a absorção de água - Produto C

	Efeito	-95% Limite de confiança	95% Limite de confiança
(1) Pressão de Vácuo kPa	-0,391369	-0,666092	-0,116645
(2) Tempo de Resfriamento (h)	0,137541	-0,166807	0,441890
1 por 2	-0,057510	-0,362717	0,247697

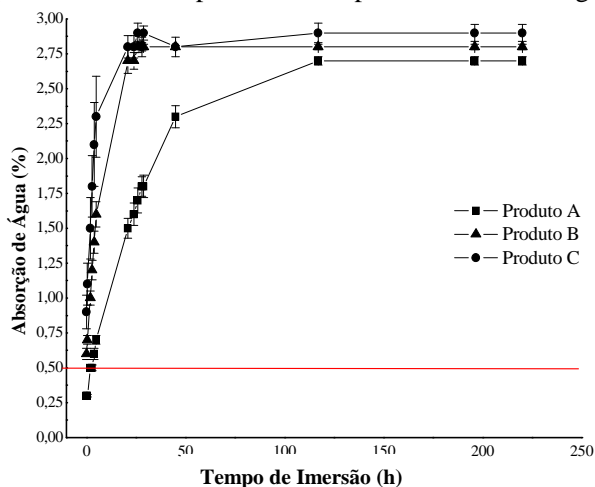
Fonte: Autor

Com 95% de confiança, é possível reafirmar que a pressão interfere na absorção de água.

Como se pode observar, os produtos ensaiados pelo método à fervura não tiveram saturação dentro do intervalo de tempo definido no planejamento experimental executado, então se decidiu continuar com o produto em imersão e pesando com o passar do tempo para verificar se o método a vácuo havia proporcionado saturação dos produtos A, B e C.

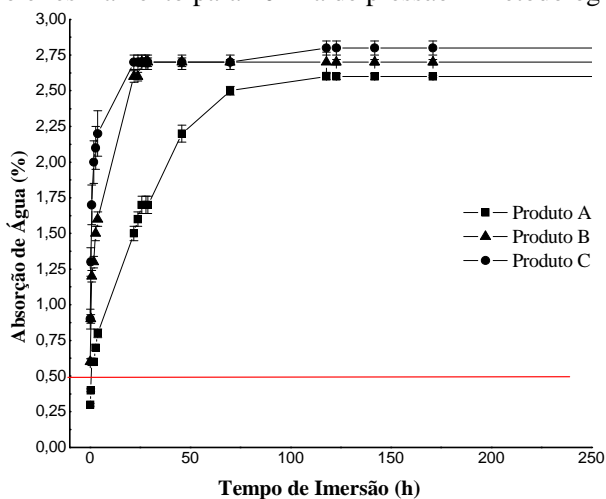
Avaliando-se a figura 45, pode-se observar os valores de absorção de água com o tempo de imersão em água e com vácuo de 6 kPa; comparando-se com a figura 42, verifica-se que somente o produto A estava dentro da especificação da norma (0,5% de absorção de água), mas é possível verificar com a figura 45 que quando a imersão continua, os três produtos A, B e C apresentaram valores fora do declarado pela norma. Assim como na figura 42, o produto A apresentou menor absorção de água que o produto B, apresentando este um valor menor que o produto C até sua saturação.

Figura 45 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 6 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo



Fonte: Autor

Figura 46 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 10 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo

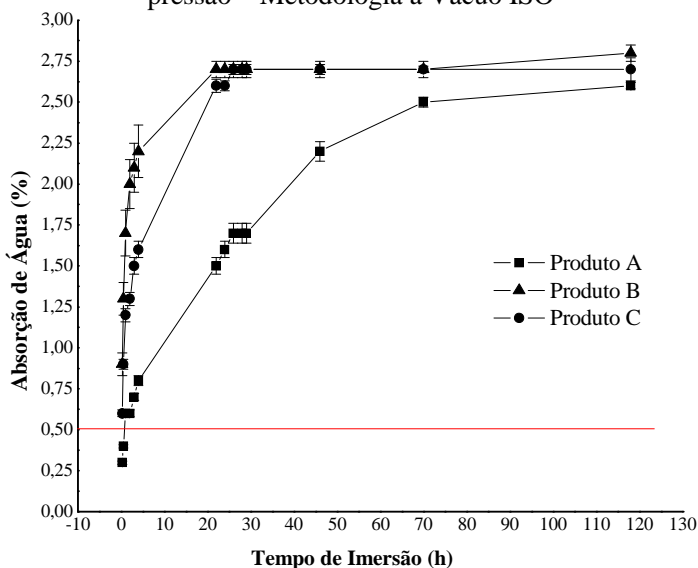


Fonte: Autor

A figura 46 mostra a absorção de água com o tempo de imersão em água e com vácuo de 10 kPa. Comparando-se com a figura 43,

verifica-se que somente o produto A estava dentro da especificação da norma, mas é possível verificar com a figura 46 que os três produtos A, B e C, continuando em imersão, apresentaram valores fora do mencionado pela norma. Assim como na figura 45, o produto A apresentou menor absorção de água que ao produto B, enquanto este apresentou absorção de água menor que o produto C até sua saturação.

Figura 47 – Gráfico de representação aproximada para 10 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo ISO



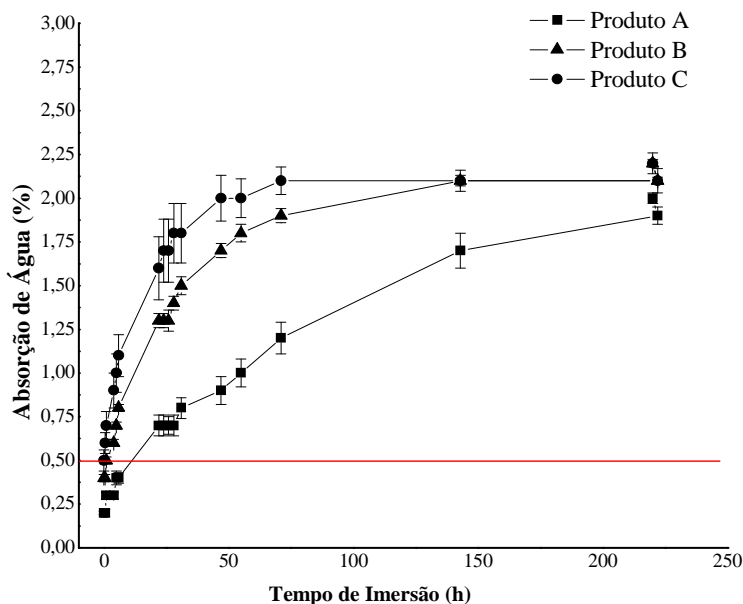
Fonte: Autor

Na figura 47 são mostrados os dados da figura 46, porém com interrupção no ponto onde já se obtinha uma proximidade da saturação. Pode-se observar melhor o acréscimo da absorção de água com o tempo. A saturação do produto C ocorreu em tempo menor comparativamente aos produtos A e B.

A figura 48 mostra os valores de absorção de água com tempo de imersão em água e com vácuo de 40 kPa. Comparando-a com a figura 44, verifica-se que os produtos A e B estavam dentro da especificação da norma, mas é possível verificar na figura 48 que se continuar em imersão, os três produtos A, B e C devem apresentar valores de absorção de água fora do mencionado pela norma. Assim como na figura 46, o produto A

apresentou menor absorção de água que o produto B, que por sua vez apresentou menor absorção de água que o produto C até sua saturação.

Figura 48 – Gráfico do comportamento da absorção de água ao longo do tempo e resfriamento para 40 kPa de pressão – Metodologia a Vácuo ISO



Fonte: Autor

Analisando-se a tabela 27, pode-se verificar que, para os métodos investigados, a absorção de água por fervura ficou fora da especificação apenas para o produto C pelo método ASTM. Pode-se verificar que pelo método da fervura, os três produtos não tiveram saturação com 5000 h imersos em água. Inicialmente, os métodos de fervura pelos métodos ISO e ASTM apresentavam uma diferença significativa de absorção de água entre os três produtos; isto certamente foi devido à diferença entre os métodos, em que pela norma ASTM a peça é cortada, expondo a parte interna e mais porosa do material, mas com o tempo as amostras imersas em água tiveram resultados semelhantes, mostrando que com o tempo a influência do corte da peça desaparece.

Tabela 27. Comparativo entre métodos e tempos de saturação

Produto	Procedimento Padrão					
	ISO				ASTM	
	Fervura	Tempo (h)	Vácuo	Tempo (min)	Fervura	Tempo (h)
A	0,15% ±0,01	4	0,29% ±0,01	15	0,27% ±0,01	24
B	0,22% ±0,01	4	0,60% ±0,02	15	0,38% ±0,02	24
C	0,46% ±0,03	4	0,85% ±0,10	15	1,40% ±0,27	24
Produto	Saturação					
	ISO				ASTM	
	Fervura	Tempo (h)	Vácuo	Tempo (min)	Fervura	Tempo (h)
A	1,22% ±0,02	5318	2,55% ±0,02	118	1,20% ±0,04	5321
B	1,50% ±0,05	5318	2,66% ±0,07	26	1,54% ±0,05	5321
C	2,18% ±0,05	5174	2,71% ±0,05	22	2,25% ±0,13	5171

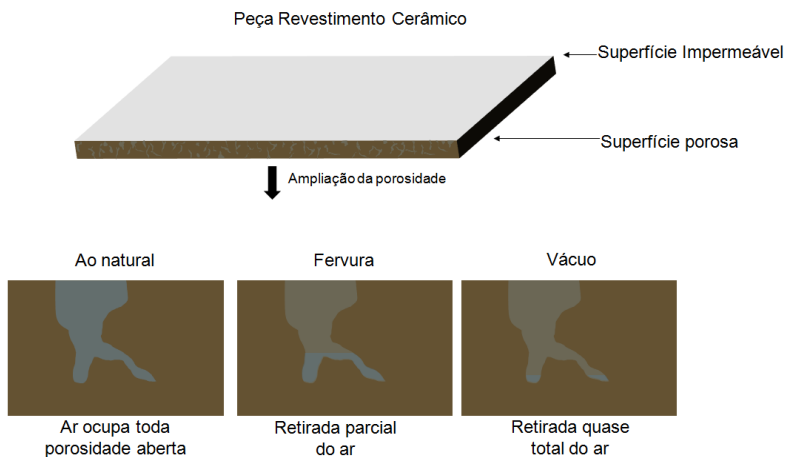
Fonte: Autor

Comparando-se os três métodos, pode-se verificar que o método a vácuo apresenta resultados superiores para o produto A e B em relação ao método de fervura ISO e ASTM, porém o produto C apresentou resultado semelhante à norma ASTM. Em relação ao tempo de saturação, verifica-se que os três produtos A, B e C apresentam resultados de absorção de água acima dos valores obtidos para os métodos de fervura e um tempo de saturação muito inferior, constatando-se que o método a vácuo consegue retirar mais ar de dentro dos poros do que pelo método a fervura; consequentemente apresenta absorção de água maior em um tempo de resfriamento menor. Isso se comprova, pois o fluido penetrante é o mesmo para ambos os ensaios.

Quando se faz a fervura, o ar presente nos poros e canais se expande e o ar é retirado da peça, ficando ainda certa quantidade de ar (pressão de ar). Ao se resfriar a peça dentro de um fluido (água), o ar ainda presente nos poros irá contrair, gerando uma pressão negativa (vácuo), que será a força motora para entrada deste fluido na peça. Assim, é esperado que a variação de tempo de saturação ocorra, principalmente, em função da viscosidade do fluido, do tempo de fervura e do peso molecular do fluido. Em contrapartida, quando é feito um sistema a vácuo, tem-se uma retirada de ar dos poros e dos canais mais efetiva, diminuindo substancialmente a quantidade de ar que restará no interior da peça. Ao se interromper o período de vácuo e imergindo a peça no fluido,

esse mais rapidamente preencherá os vazios, pois não encontrará uma quantidade de ar residual para se contrapor à entrada na peça.

Figura 49 – Representação da porosidade do revestimento cerâmico



Fonte: Autor

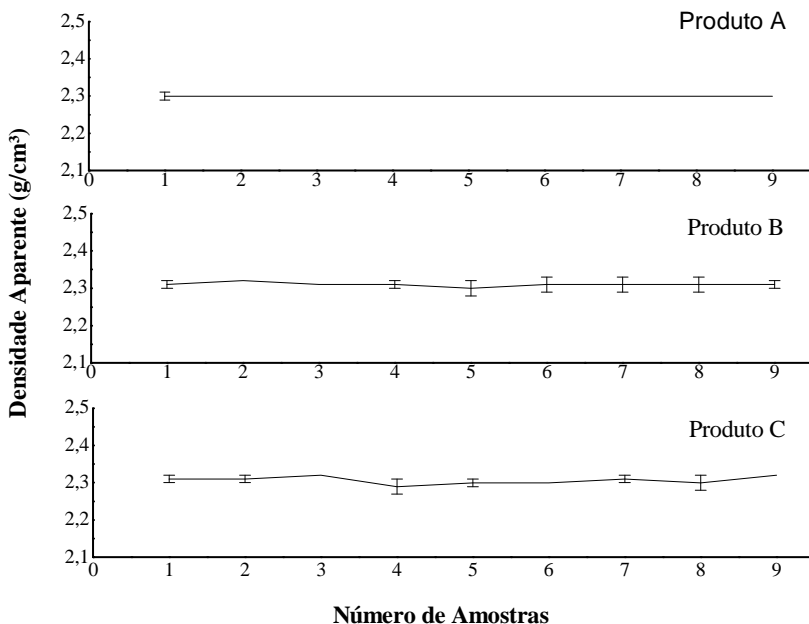
Na comparação entre os métodos de análise, salienta-se que naqueles que utilizam a fervura, a quantidade de ar residual presente nos poros é muito maior que a quantidade de ar presente no método a vácuo. Essa diferença conduz a uma substancial diferença no tempo de saturação.

5.2 DENSIDADE APARENTE

5.2.1 Empuxo com Água

A figura 50 mostra que os três produtos A, B e C possuem densidade média em torno de $2,3 \text{ g/cm}^3$. Por outro lado, Zanelli et al. (2011), apontam valor de densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$ após a sinterização das peças. Apesar dos três produtos testados terem apresentado absorção de água diferente, o gráfico aponta para valores de densidade iguais tendo em vista o erro calculado.

Figura 50 – Densidade Aparente dos produtos A, B e C



Fonte: Autor

5.2.1 Determinação da absorção de água por meio do ensaio modificado de picnometria a gás Hélio

Na tabela 28 se observa o volume da amostra (V_{aparente}) e o volume da amostra obtido por picnometria em gás hélio (V_{real}). Se a peça não tivesse nenhum poro aberto, o volume obtido por picnometria e por imersão em água seriam os mesmos; esta diferença entre os valores representa o volume da porosidade aberta (V_{poros}). Este volume foi convertido em massa de água e o valor obtido foi dividido pela massa do corpo de prova seco (m_{amostra}), obtendo-se o valor medido indiretamente da absorção de água (AA).

Tabela 28. Comparativo de absorção de água obtido a partir do método de picnometria a gás hélio modificado.

Amostra	V_{amostra} (cm³)	V_{picnômetro}(cm³)	V_{poros} (cm³)	m_{amostra} (g)	AA(%)
A	7,209	6,9371	0,2719	16,2944	1,664
B	7,244	6,8435	0,4005	16,3736	2,439
C	7,603	7,0862	0,5168	17,1308	3,008

Fonte: Autor

Os valores teóricos obtidos por picnometria concordam com os valores obtidos na medida de absorção de água pelos métodos de fervura ISO, ASTM e a vácuo.

Quando comparado com a absorção a vácuo, com 30 min com 6 kPa, conforme tabela 29, pode-se dizer que no tempo de 24 h de imersão em água se obtiveram valores semelhantes ao encontrado por picnometria, já para a pressão de 10 kPa, tem-se uma absorção menor comparada ao mesmo tempo de imersão conforme se indica na tabela 29.

Pode-se afirmar que o ensaio por picnometria informou uma tendência de absorção semelhante àquela encontrada no ensaio de absorção de água pelo método em estudo a vácuo. A semelhança foi maior a uma pressão menor (6 kPa) do que a pressão que está em estudo (10 kPa), porém o tempo de imersão para chegar a esta tendência foi um tempo de 24 h de imersão. O resultado por picnometria mostrou os resultados em um tempo muito menor de análise.

Tabela 29. Comparativo de absorção de água de diferentes métodos

Produto	Procedimento		
	ISO Vácuo 6kPa	ISO Vácuo 10kPa	Picnometria
A	1,63% ±0,07	1,56% ±0,05	1,66% ±0,01
B	2,74% ±0,05	2,64% ±0,03	2,44% ±0,01
C	2,84% ±0,08	2,71% ±0,05	3,01% ±0,01

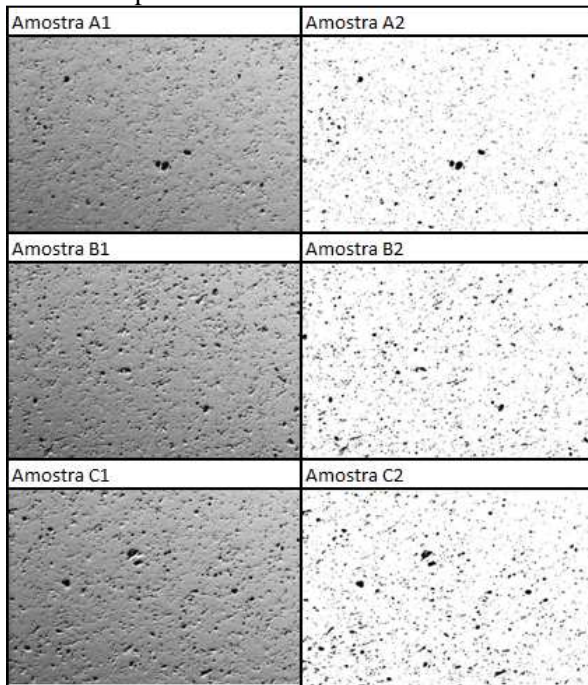
Fonte: Autor

5.3 MICROSCOPIA

A figura 51 mostra a micrografia das amostras analisadas, evidenciando a porosidade. Para a análise da figura 51 foi utilizado o programa Image J com Adjust – Thershold, sendo possível assim binarizar as amostras. Com este efeito foi possível verificar a diferença entre as partes claras e escuras que mostram a mesma tendência observada

na análise de absorção de água. Quanto maior a área escura maior a porosidade e, conseqüentemente, maior a absorção de água. Pode-se dizer que quanto maior o diâmetro médio de poro, maior a influência na absorção de água, entretanto, seria necessário avaliar também outros fatores, como a tortuosidade do meio.

Figura 51 – Microscopia eletrônica de varredura



H
100µm

Fonte: Autor

Uma análise efetuada utilizando o programa Image J evidenciou que a amostra A apresentou menor porosidade do que a amostra B, enquanto que esta tem porosidade menor do que a amostra C, conforme pode ser visualizado na tabela 30. No entanto, o programa Image J indicou que, relativamente à área total analisada, a área dos poros é significativamente menor para a amostra A. Esta tabela também mostra que o diâmetro médio é menor na amostra A, quando comparado às amostras B e C.

Tabela 30. Porosidade e diâmetro médio do poro

Produto	% de área	Diâmetro Médio (µm)	Porosidade (%)
A	2,814	8,74	1,664
B	5,112	10,83	2,439
C	5,065	11,94	3,080

Fonte: Autor

5.4 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO

Para validar o modelo, foram utilizados dados experimentais relativos ao ensaio segundo a norma ISO 10545 por meio da fervura. Este método é mais usado atualmente para avaliar a absorção de água para placas cerâmicas porosas e porcelanatos. Foi escolhido dentre os métodos executados de fervura o de 1 h de fervura com resfriamento e imersão em água dos produtos A, B e C até o tempo de imersão testado, como já mencionado. Três produtos com diferentes valores de absorção de água, definidos em teste preliminar, foram escolhidos.

A tabela 31 apresenta os dados de difusão, porosidade e densidade para cada produto A, B e C. Os parâmetros de densidade e porosidade foram obtidos por procedimentos experimentais dos produtos A, B e C de acordo com os itens 5.2.1 e 5.2.2 deste trabalho. A porosidade foi obtida do percentual de absorção de água calculado pelo método de densidade por picnometria de gás hélio. Escolheu-se esta porosidade, pois no método de picnometria de gás hélio foi o que resultou em maior percentual de absorção de água comparado aos demais, fervura e vácuo.

O modelo em estudo abordou o aspecto difusivo da absorção, por esta razão os efeitos internos de entrada de água e saída de ar estão contidos no coeficiente de difusão. Para isto, estimou-se um coeficiente de difusão médio mencionado na tabela 31. Tais coeficientes se diferenciam entre si, o que caracteriza diferentes absorções de água nos produtos testados. Os gráficos ilustram os dados experimentais comparados ao modelo. Percebe-se que o produto A absorve menos que o produto B e menos que o produto C, em boa concordância com os demais resultados de absorção de água. Os valores de coeficiente de difusão mostrados na tabela 31 corroboram com o comportamento de porosidade e de absorção de água mostrados anteriormente.

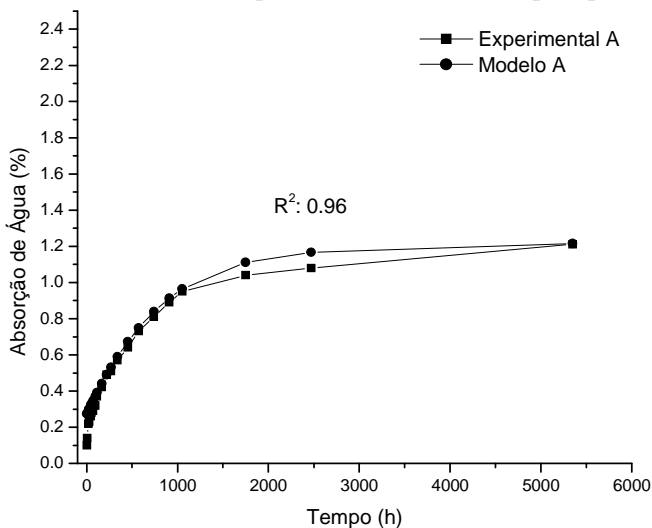
Tabela 31. Porosidade, Densidade, Concentração, e Coeficiente de difusão da água para validação da modelagem matemática

Produto	Porosidade	Densidade (kg/m ³)	D _F água (m ² /s)
A	0,01664	2300	$3,2 \cdot 10^{-11}$
B	0,02439	2310	$4,5 \cdot 10^{-11}$
C	0,03080	2310	$9,9 \cdot 10^{-11}$

Fonte: Autor

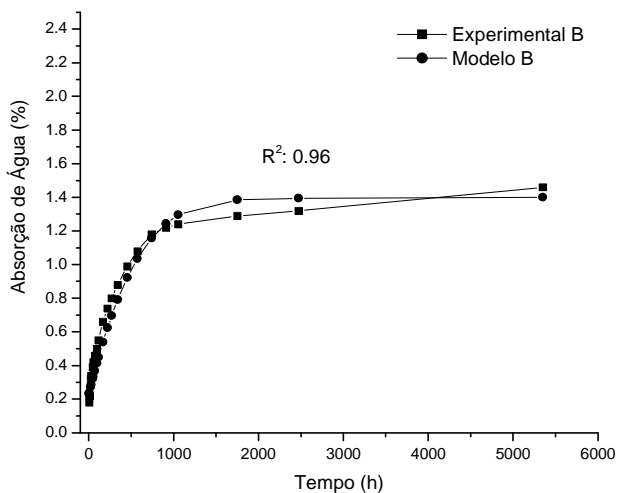
As figuras 52, 53 e 54 representam a evolução da absorção de água com o tempo para o modelo e resultados experimentais. O modelo desenvolvido mostrou concordância com os dados experimentais para o valor de $R^2=0,96$ para os produtos A, B e C.

Figura 52 – Resultados experimentais e simulação para produto A



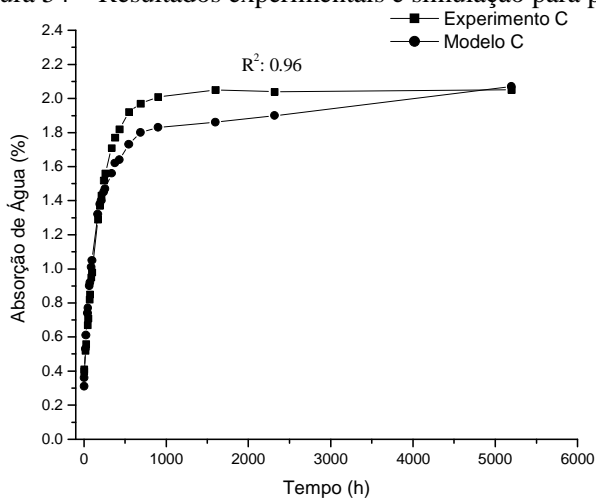
Fonte: Autor

Figura 53 – Resultados experimentais e simulação para produto B



Fonte: Autor

Figura 54 – Resultados experimentais e simulação para produto C

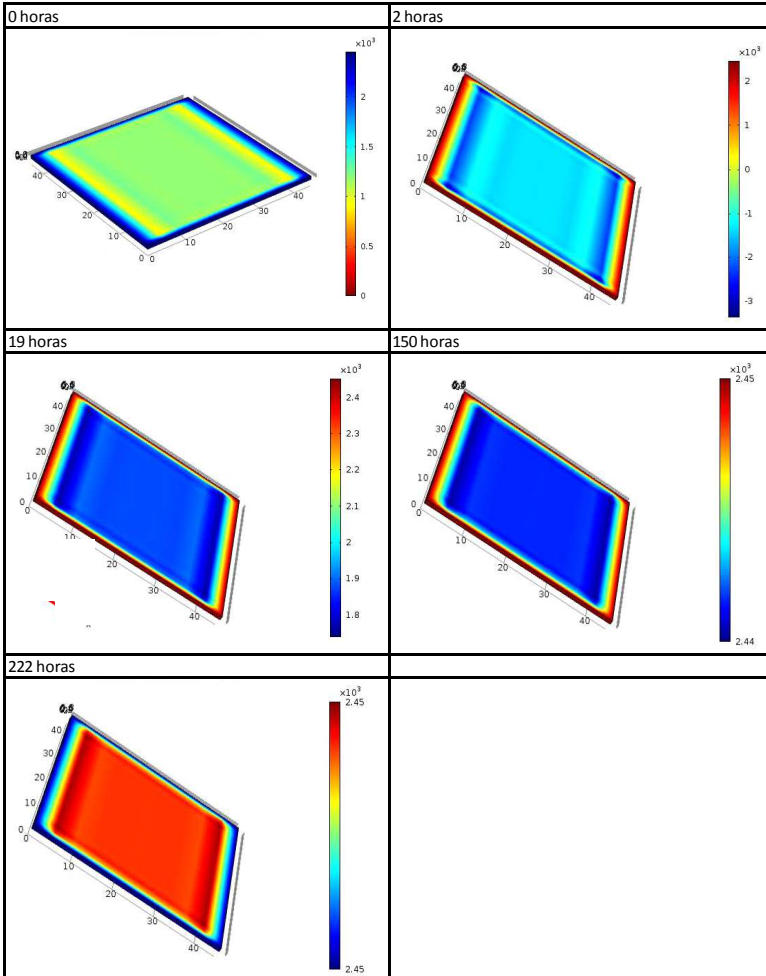


Fonte: Autor

Para a simulação se escolheu o produto C, onde a figura 55 ilustra pelas cores a simulação desde o início do ensaio, no tempo zero de imersão, até a finalização do mesmo. Simulou-se a absorção de água no software em forma de concentração na unidade de mol/m³. A água penetra

na peça pelos lados permeáveis, com exceção da parte superior onde a mesma possui esmalte.

Figura 55 – Simulação do processo de absorção



Fonte: Autor

6 CONCLUSÃO

Os testes de absorção de água realizados pelas metodologias ISO e ASTM pelo método a fervura e a vácuo, não apresentaram saturação das amostras A, B e C, visto que com o tempo as amostras continuaram absorvendo quando imersas em água.

Para os métodos de ensaio de absorção de água foi possível verificar que há uma tendência entre os métodos, em que o produto A apresentou absorção menor que o produto C e o produto B uma absorção intermediária entre os produtos A e C.

Pela metodologia ISO por fervura o produto C apresentou absorção de água, para o tempo de fervura de 1 h e 5 h e com tempo de resfriamento de 24h, fora do especificado pela ISO 13006. Para o método segundo a ISO 10545 o produto C apresentou classe dentro do declarado pela norma.

Na fervura pela norma ASTM o produto C apresentou todos os percentuais fora do declarado pela ANSI independente do planejamento fatorial executado (tempos de patamar de fervura e resfriamento). Os resultados apresentados pelo método ASTM indicaram percentuais de absorção de água superiores aos encontrados pela metodologia ISO, isto se deve principalmente ao fato de cortar a peça em 20,5 x 20,5cm e conseqüentemente abrir os poros, já que no ensaio pela ISO se utiliza a peça inteira.

Com o tempo das peças em imersão, foi possível verificar que esta diferença inicialmente encontrada se extingue e, portanto, os percentuais se tornam iguais. Analisou-se também que o tempo de imersão influenciava mais que o tempo de fervura para os ensaios pela metodologia a fervura.

Dentre as metodologias ensaiadas pelo método de absorção de água a fervura e a vácuo, o ensaio que apresentou maior absorção de água foi pela metodologia ISO a vácuo, porém nem com este ensaio foi possível ter a saturação da amostra, visto que quando continuamente os produtos imersos em água os valores de percentuais de absorção aumentaram. Os produtos B e C apresentaram valores fora do especificado pela norma para a pressão de 6kPa e 10kPa e para a pressão de 40kPa, somente o produto C apresentou percentual fora do declarado pela norma, porém com o tempo os produtos em imersão apresentaram todos os percentuais para todos os produtos fora do especificado pela ISO 13006 (fervura e vácuo) e ANSI (fervura).

O ensaio que expressou maior valor de percentual inicialmente de absorção de água foi o de picnometria com gás Hélio, em que se calculou indiretamente a absorção de água após o cálculo do volume dos poros e com a massa das amostras.

As densidades entre os três produtos não apresentaram diferenças expressivas. Os produtos A, B e C, apresentaram respectivamente valores de média de $2,30 \text{ g/cm}^3$, $2,31 \text{ g/cm}^3$ e $2,31 \text{ g/cm}^3$.

A análise química dos três produtos, A, B e C apresentaram quantidade de óxidos similares, sendo que o produto C apresentou uma maior quantidade de óxido de Magnésio, devendo apresentar menor absorção de água, mas não foi evidenciado no ensaio.

De acordo com a difração de raio X, as fases presentes se repetem nos produtos A, B e C. Não foi possível verificar a presença de fase que apresentasse uma mudança na absorção de água.

Desenvolveu-se o modelo matemático através de elementos finitos e foi possível verificar a validação dos dados experimentais e comprovar que quanto maior o tempo de imersão em água, maior será a concentração da mesma na peça. Como a simulação possui excelente concordância com os pontos experimentais, não se conseguiu verificar o tempo necessário para a saturação completa utilizando o método de fervura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a análise dos resultados do presente trabalho, elencou-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Verificar se o tempo necessário para que se atinja a depressão do vácuo pode interferir nos resultados de absorção de água;
- Testar fluidos diferenciados em substituição à água para verificar se tem uma saturação em um tempo menor;
- Avaliar a absorção de água de outras tipologias de revestimento cerâmico seguindo a metodologia a vácuo como produtos pertencentes aos grupos BIIa, BIIb e BIII;
- Estudar com maior amostragem o ensaio por picnometria, pois o mesmo evidenciou valores significativos de percentual de absorção de água.

REFERÊNCIAS

ALBERO, J.I. Amorós. A Operação de Prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. parte I: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, Sao Paulo, v. 5, p.23-28, 2000.

ALVES, H.j.; MELCHIADES, F.g.; BOSCHI, A.o.. Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 30, n. 6, p.1259-1265, abr. 2010.

ALVES, H.j.; MELCHIADES, F.g.; BOSCHI, A.o.. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 32, n. 10, p.2095-2102, ago. 2012.

ALVES, H. J.. **Efeito da porosidade sobre manchamento de porcelanato polido**. 2009. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

AMBROSI, Moira et al. High-performance and anti-stain coating for porcelain stoneware tiles based on nanostructured zirconium compounds. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 432, p.117-127, out. 2014.

AMORÓS, J. L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal O The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 27, p.2295-2301, 2007.

APPAN, A., SENG, S.W., **Runoff Absorption Potential of Roofing Materials**. Division of Environmental & Water Resources Engineering, School of Civil & Structural Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 2001.

ARANTES, F. J. S. et al. O manchamento e a porosidade fechada do porcelanato. **Cerâmica Industrial**, [s.i.], v. 6, n. 3, p.18-25, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13816**: Placas cerâmicas para revestimentos: Terminologias. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13817**: Placas cerâmicas para revestimentos: Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: Placas cerâmicas para revestimentos: Especificações e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15463**: Porcelanato: Especificações. Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: Placas cerâmicas para revestimentos: Especificações e métodos de ensaio – Anexo B: Determinação da Absorção de água. Rio de Janeiro, 1997.

AZEVEDO, S. C. A.. **Influência do teor de água no comportamento de materiais de construção**. 2011. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

BARBA, Antonio et al. **Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Castellon: ITC, 1997. 291 p.

BARSOUM, M. W.. **Fundamentals of Ceramics**. New York: McGraw Hill, 1997.

BIRD, Byron R.; STEWART, Warren E.; LIGHTFOOT, Edwin N.. **Fenômenos de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2004. 838 p.

BROWN, W. C.; DIETRICH, M.; LATIMER, M.. **Assessing the impact of thickness on the performance of stucco cladding**. Technical Series 04-123. Research Highlight. Ottawa: Canada Mortgage and Housing Corporation. 2004.

CALLISTER JUNIOR, W. D.. **Ciência e engenharia de materiais**: Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2002. 589 p.

CARBAJAL, L. et al. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 27, n. 13-15, p.4065-4069, jan. 2007.

CHEN, Y. et al. Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings. **Construction And Building Materials**, China, v. 38, p.1083-1088, 2013.

CORREIA, M. C.. **Investigação de problemas de colagem de revestimentos cerâmicos e de pedra natural em fachadas**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Curso de Minerais e Rochas Industriais, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.

COUTO, Sandra Cristina Carvalho do. **Utilização de hidrófugos de superfície em materiais cerâmicos: influência na secagem**. 2010. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2010.

CUNHA, Mariana Lopes da. **Influência da interface da cinética de embebição e secagem de paredes com múltiplas camadas**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2013.

DONDI, Michela. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District Northern Apennines, Italy.: Geology, composition and technological properties. **Applied Clay Science**, [s.i], p.337-366, 1999.

EMO (2001) - "**EMOdicó - Dicionário Técnico**". European Mortar Industry Organization. 3º Edição.

EREN, Elif; KURAMA, Semra; SOLODOV, Igor. Characterization of porosity and defect imaging in ceramic tile using ultrasonic inspections. **Ceramics International**, [s.l.], v. 38, n. 3, p.2145-2151, abr. 2012.

FLORES-COLEN, I.. **Metodologia de Avaliação do desempenho em serviço de fachadas rebocadas na óptica da manutenção predictiva**. 2009. 487 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Tecnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

FONSECA, A. T.. **Tecnologia do processo cerâmico**. Lisboa: Graforim, 2002. 554 p.

FREITAS, V.; PINTO, P.. **Permeabilidade ao vapor de materiais de construção- condensações internas**. 2. ed. Porto: Lfc, 1998.

FREITAS, V.. **Transferência de humidade em paredes de edifícios**: análise do fenómeno de interface. 1992. 254 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1992.

FREITAS, V.; TORRES, M.; GUIMARÃES, A.. **Humidade Ascensional**. Porto: Feup Edições, 2008. 116 p.

GARBOCZI, E.J.. **Microstructure and transport properties of concrete**. In Performance Criteria for Concrete Durability. RILEM Report 12. J. Kropp e H. K. Hilsdorf, editors. London: E & F.N. Spon, 1995.

GARCÍA-TEN, J. et al. Development of lightweight porcelain stoneware tiles using foaming agents. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 32, n. 4, p.745-752, abr. 2012.

GRATWICH, R. T.. **La humedad en la construction**: sus causas y remedies. Barcelona: Editores Técnicos Asociados, 1971. 1334 p.

GUIMARÃES, Ana Sofia Moreira dos Santos. **Caracterização experimental do funcionamento de sistemas de ventilação da base das paredes para tratamento da humidade ascensional**. 2007. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade do Porto, Porto, 2007.

HATTGE, A. F.. **Estudo comparativo sobre a permeabilidade das alvenarias em blocos cerâmicos e alvenarias em blocos de concreto**. 2004. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

HELENE, P. R. L.. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 231 f. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de Sao Paulo, Sao Paulo, 1993.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 10545**: Ceramic Tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. p. 1-3, 1995.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 13006**: Ceramic tiles – Definitions Classification, characteristics and marking. p. 1-52, 2012.

INTERNATIONAL STANDARD WORLDWIDE. **ASTM C 373** . Annual book of ASTM Standards Annual book of astm standards – Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whitware Products. United States, 2009.

IPQ – **NP EN 45020:2009** – Normalização e atividades correlacionadas. Vocabulário geral. Lisboa, IPQ, 2009.

KAMSEU, E. et al. Porcelain stoneware with pegmatite and nepheline syenite solid solutions: Pore size distribution and descriptive microstructure. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 33, n. 13-14, p.2775-2784, nov. 2013.

LANZINHA, J.. **Propriedades higrotérmicas de materiais de construção**. 1998. 186 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1998.

LIU, Xunliang et al. Liquid water transport characteristics of porous diffusion media in polymer electrolyte membrane fuel cells: A review. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 299, p.85-96, dez. 2015.

LOPES, V. E. Afonso. **Desenvolvimentos recentes na normalização de revestimentos cerâmicos, colas e argamassas de juntas**. 2012. 196 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

LUPORINI, Samuel. **Transferência de Massa**. Bahia, 2005, 167 p..

MAGALHÃES, A. C., VEIGA, M. R.. **Caracterização da higroscopicidade de argamassas com base em cal.** Relatório 201/2007 - NRI. Lisboa: LNEC, 42p.

MAGALHÃES, M. et al. Efeitos do Ciclo de Queima sobre as Temperaturas de Mínima Absorção de Água e Máxima Densificação de Porcelanatos. **Ceramica Industrial**, [s.i], p.20-25, abr. 2014.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. Ma.; ROMERO, M.. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, [s.l.], v. 34, n. 8, p.1867-1873, dez. 2008

MARTYS, Nicos S.; FERRARIS, Chiara F.. Capillary transport in mortars and concrete. **Cement And Concrete Research**,[s.l.], v. 27, n. 5, p.747-760, maio 1997.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J.. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** Sao Paulo: Pini, 1994. 573 p.

MELCHIADES, F. G.; ROMACHELLI, J. C.; BOSCHI, A. O.. A Mancha D'Água de Revestimentos Cerâmicos: Defeito ou Característica?. **Ceramica Industrial**, [s.i], p.7-10, 2003.

MENEGAZZO, A. Lemos et al. Grés Porcelânico – Parte 1: Uma Abordagem Mercadológica,. **Ceramica Industrial**, Brasil, v. 5, p.7-10, 2000.

MONTE, M. V. R. C.. **Avaliação de engobes no aparecimento da mancha d'água em revestimentos cerâmicos.** 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C.. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros.** 4. ed. Arizona: Ltc, 2009. 464 p.

MOREIRA, Heloísa P.; FIGUEIREDO, Enio P.; HELENE, Paulo. Avaliação da influência de alguns agentes agressivos na resistência à compressão de concretos amassados com diferentes tipos

de cimentos brasileiros. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, São Carlos, n. 286, 20p., 2001.

NOVAES, Antonio Pedro; HOTZA, Dachamir. **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos**. Florianópolis: Ufsc, 2010. 120 p.

NOVAIS, Rui M.; SEABRA, M.p.; LABRINCHA, J.a.. Ceramic tiles with controlled porosity and low thermal conductivity by using pore-forming agents. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 8, p.11637-11648, set. 2014

NOVAIS, Rui M.; SEABRA, M.p.; LABRINCHA, J.a.. Wood waste incorporation for lightweight porcelain stoneware tiles with tailored thermal conductivity. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 90, p.66-72, mar. 2015.

ORTS, M.j. et al. Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 8, n. 2-3, p.193-205, ago. 1993.

PASCOA, L. S. N.. **Índice de secagem como parâmetro em serviço dos rebocos aplicados em paredes exteriores**.2012. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Técnico Lisboa, Lisboa, 2012.

PEINADO, F. L., **Los Grandes Impérios da Mesopotâmia 3**, 2000.

PÉREZ, Juan M.; RINCÓN, Jesús Ma.; ROMERO, Maximina. Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware. **Ceramics International**, [s.l.], v. 38, n. 1, p.317-325, jan. 2012.

PIMENTA, Nathália; CASCUDO, Oswaldo. **Caracterização física de azulejos históricos**. 2003. 15 f. TCC (Graduação) - Universidade Federal de Goiás, Goiania, 2003.

RATO, V.. **Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas**. 2006. 294 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2006.

REED, J.S.. **Introduction to Principles of Ceramic Processing**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

REED, J. S.. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York: Wiley Interscience, 1994.

RIBEIRO, Manuel Joaquim P.m.; ABRANTES, João Carlos Castro. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de Algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, Portugal, v. 6, p.7-11, 2001.

RILEM. **Final report: concrete durability** – a approach towards performance testing. Mater. Struct. 32 217 (1999). p 163-173.

SALEM, A. et al. Kinetic model for isothermal sintering of porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 503-504, p.1-7, maio 2010.

SANCHEZ, E. et al. Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, [s.i.], v. 36, p.831-845, 2010.

SATO, N. M. N.. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concreto**. 1998. 163 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de Sao Paulo, São Paulo, 1998.

SCHEFFLER, Michael; COLOMBO, Paolo. **Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications**. Germany: Wiley-vch, 2005.

SCHEIDEGGER, Adrian e. **The physics of flow through porous media**. Toronto: University Of Toronto Press, 1974. 353 p.

SELLI, N.t.. Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 6, p.7790-7795, jul. 2015.

SELO DA QUALIDADE PARA PORCELANATO. 2016. Disponível em: <<https://www.porcelanatocertificado.com.br/>>. Acesso em: 29 jan. 2016.

SENTONE, D. T.. **Desenvolvimento de método para medida de permeabilidade superficial de revestimentos de argamassa.** 2011. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Construção Civil e Urbana, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Sao Paulo, 2011.

SISSOM, Leighton E.; PITTZ, Donald R.. **Fenômenos de transporte.** Rio de Janeiro: Guanabara, 1988. 765 p.

SHU, Z. et al. Cleaner production of porcelain tile powders. Fired compact properties. **Ceramics International**, [s.l.], v. 38, n. 2, p.1479-1487, mar. 2012

TORRES, M. I. M.. **Humidade Ascensional em Paredes.** 1998. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 1998.

VAN VLACK, Lawrence H.; SILVEIRA, Cid. **Propriedades dos materiais cerâmicos.** Sao Paulo: Edgard Blücher, 1973. 318 p.

VAZ, Edgar D. J. **Aplicação de revestimentos cerâmicos aderentes.** 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Técnico Lisboa, Lisboa, 2013.

WATER absorption capacity. 2015. Disponível em: <<http://www.ipc.org.es/home.html>>. Acesso em: 15 nov. 2015.

WEISZ, Chem. Tecnol.,1973, 498 p..

ZANELLI, C. et al. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 357, n. 16-17, p.3251-3260, ago. 2011.