

Avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade dos ensaios referentes à norma EN12004 para cimentos-cola

Luis Silva

Saint Gobain weber cimenfix
luis.silva@weber-cimenfix.com

Gerard Colin

Saint Gobain weber
gerard.colin@e-weber.com

Valente de Almeida

Centro Tecnológico da Cerâmica e Vidro
valmeida@ctcv.pt

Luis Abrantes

Centro Tecnológico da Cerâmica e Vidro

Resumo: Com o objectivo de avaliar a reprodutibilidade dos ensaios relativos a cimentos-cola, sujeitas à EN 12004, foram realizados ensaios de comparação inter laboratorial.

Numa primeira fase, realizaram-se ensaios comparativos entre dois laboratórios nacionais relativos a produtos de classificação C1 e C2.

Numa segunda fase, foram realizados ensaios comparativos entre vários laboratórios europeus, pertencentes a um mesmo grupo, e analisaram-se os resultados especialmente relativos à acção do calor, da imersão em água e tempo aberto.

Os resultados experimentais obtidos revelam uma dispersão significativa de valores, algumas incertezas em relação a descrições dos métodos de ensaio e incrementam a importância de um processo de desenvolvimento de produtos de forma a garantir as especificações mínimas exigidas pela norma.

Palavras-chave: Repetibilidade; reprodutibilidade; dispersão; EN 12004; cimentos-cola.

1. INTRODUÇÃO

O aparecimento de cerâmica em revestimento é datado de 2700 A.C. no Egipto. Desde a utilização da primeira argila calcinada, a sua influência foi sendo progressivamente mais forte, com papel relevante na cultura islâmica, com um apogeu nos séculos XIX e XX e com uma evolução significativa nos nossos dias em termos de tipos, formas e utilizações [1]. Em Portugal, a sua utilização merece especial destaque por constituir soluções para interiores, como revestimentos de paredes de cozinhas, banhos e outros, mas também pela sua utilização em revestimento de fachadas [2,3,4].

Nesta abordagem, a colagem de peças cerâmicas adquiriu especial importância e, nas últimas décadas do século passado, implementaram-se medidas relativamente à garantia de execução de trabalhos com segurança e qualidade. Neste contexto, surgiu a norma europeia EN 12004, um documento que define e especifica os requisitos mínimos para todos os adesivos de colagem de cerâmica. Associado a estes, encontram-se os métodos de ensaio normativos para assegurar maior fidelidade na determinação e comparação de

medições, definir o tipo de produto de acordo com a sua natureza química e identificar a utilização de um determinado material [5].

Em adição, surgiu a exigência de marcação CE que significa a garantia de conformidade de um produto com requisitos essenciais definidos na Directiva 89/106. Este processo permite, entre outros aspectos, a livre troca de produtos na Europa, a garantia de mínimos de segurança sobre a utilização de produtos e o reconhecimento de conformidade a partir de laboratórios notificados [6].

A repetibilidade e reprodutibilidade são factores indispensáveis à garantia de resultados fiáveis. Como repetibilidade (r), entenda-se a expressão quantitativa do erro associado a um operador, a partir da medição com materiais idênticos, mesmo equipamento e as mesmas condições operativas, e pode ser dado pela seguinte expressão [7,8]:

$$r = 1.96 \sqrt{2\sigma_1} \quad (1)$$

em que σ_1 corresponde ao desvio padrão.

Reprodutibilidade (R) corresponde à expressão do erro associado a operadores em laboratórios distintos, ou em condições operativas diferentes, por aplicação do mesmo método. A sua determinação pode ser obtida a partir de [7,8]:

$$R = 1.96 \sqrt{2} \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad (2)$$

onde σ_2 representa o desvio padrão aplicável a todas as causas de variabilidade de resultados além das causas referentes à repetibilidade.

Na realização de alguns trabalhos realizados internamente em empresas, com o objectivo de obtenção de conformidade com a norma, verificaram-se alguns desvios importantes entre testes que levantou a questão da avaliação da reprodutibilidade de resultados [9]. Por isso, decidiu-se estudar esta questão com maior intensidade, pelo que o presente trabalho pretende apresentar os resultados obtidos a nível da avaliação de repetibilidade e reprodutibilidade associadas à determinação de aderência por tracção perpendicular, de acordo com os métodos de ensaio definidos pela norma EN 12004.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Numa 1ª fase, fez-se a comparação de resultados entre dois laboratórios nacionais, relativamente à determinação da aderência por tracção perpendicular nas seguintes vertentes:

1. Aderência inicial (EN 1348/8.2);
2. Aderência após envelhecimento por calor (EN 1349/8.4);
3. Aderência após imersão em água (EN 1348/8.3);
4. Determinação de tempo aberto (EN 1346).

Numa 2ª fase, realizou-se o estudo comparativo entre laboratórios de 6 países europeus, relativamente à avaliação de parâmetros associados à determinação da aderência, após acção do calor, após imersão em água e relativos ao estudo do tempo aberto. O esquema de trabalho consistiu em 3 grupos, de dois laboratórios, com a responsabilidade de avaliar

a repetibilidade, a reprodutibilidade e os factores condicionantes das propriedades anteriores, para os ensaios definidos atrás.

3. RESULTADOS

3.1. Comparação de resultados entre dois laboratórios nacionais

O estudo foi realizado relativamente a 3 produtos nacionais (A, B e C), sobre sacos consecutivos de produção. A variação de parâmetros, associados à norma de ensaio, para os dois laboratórios de ensaio (1 e 2), é descrita na tabela 1; nesta descrevem-se sobretudo aqueles que, embora de acordo com a norma, apresentam diferenças de origem comercial ou mesmo de algumas propriedades técnicas.

Os resultados obtidos estão indicados nas figuras 1, 2 e 3, respectivamente, relativos ao produto A, B e C.

Tabela 1. Parâmetros intrínsecos aos métodos de ensaio para os laboratórios 1 e 2.

Parâmetro	Laboratório 1	Laboratório 2
Aparelho de Tracção	CEBTP (automatic nº 7223)	Instron 1186
Peças cerâmicas;		
Absorção de água segundo [8] (%)	0.05	0.18
Substratos;	“Antoniazzi”	Internos
Absorção de água segundo EN 1323	0.9 ml	0.6 ml

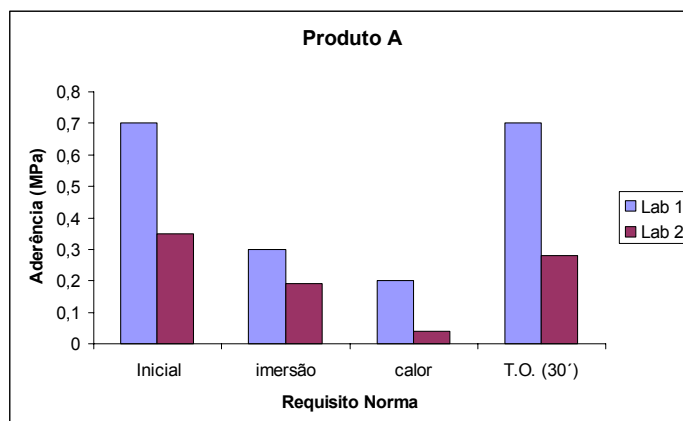


Figura 1. Resultados obtidos para o produto A, determinados a partir dos laboratórios nacionais, Lab 1 e Lab 2.

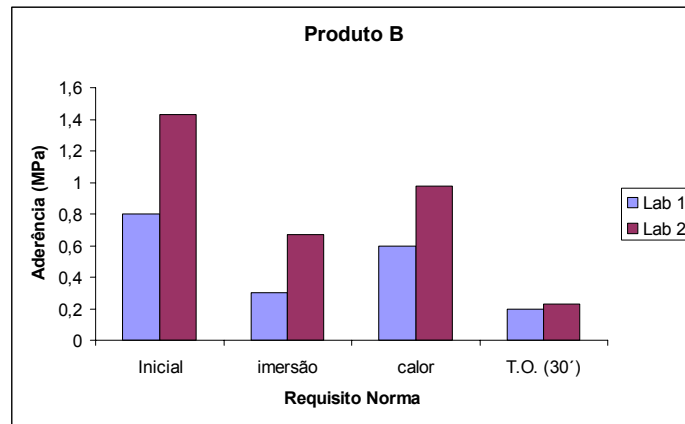


Figura 2. Resultados obtidos para o produto B, determinados a partir dos laboratórios nacionais, Lab 1 e Lab 2.

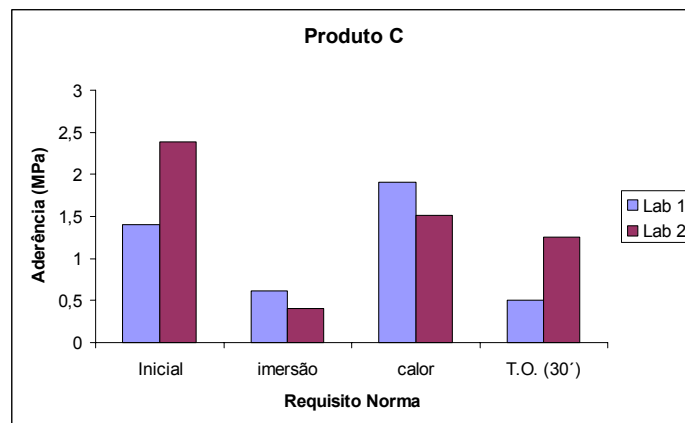


Figura 3. Resultados obtidos para o produto C, determinados a partir dos laboratórios nacionais, Lab 1 e Lab 2.

3.2. Comparação de resultados entre laboratórios europeus

3.2.1. A aplicação do método EN 1348-Aderência após envelhecimento por calor

A primeira análise consistiu na determinação da aderência após acção do calor relativamente aos produtos A e B (nacionais) e produtos C e D (produção de Espanha). As variáveis consideradas entre os laboratórios PT e SP foram, além do espaço físico, o operador e a máquina de tracção (embora se trate do mesmo modelo comercial, CEBTP, 1500 daN). Os resultados obtidos estão descritos na figura 4.

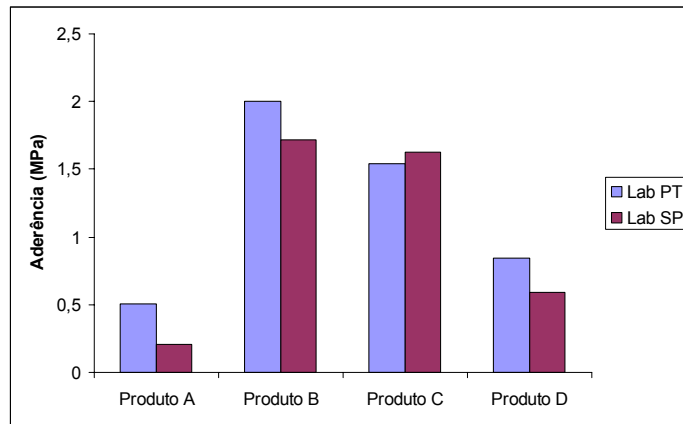


Figura 4. Valores de aderência, após envelhecimento por calor, para os produtos A, B e C, determinados em dois laboratórios europeus (Lab PT e Lab SP).

A segunda análise implicou a avaliação da dispersão de valores medidos, relativamente a dois produtos classificados, de acordo com a norma EN 12004, como C1 e C2. Este ensaio realizou-se num laboratório único, num espaço de tempo entre medições inferior a 24 horas e através da acção do mesmo operador. A figura 5 reflecte os resultados obtidos em termos de dispersão.

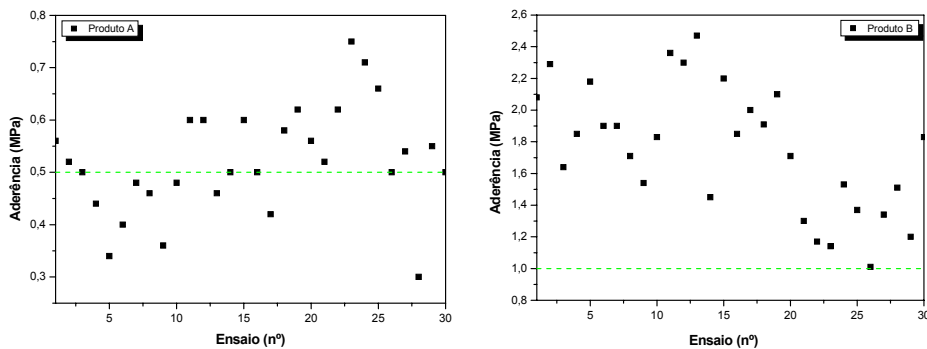


Figura 5. Variação de resultados relativos à aderência após envelhecimento por calor, para os produtos A ($\sigma_1=0.103$) e B ($\sigma_1=0.398$).

Finalmente, fez-se uma análise sobre possíveis influências de alguns parâmetros, intrínsecos ao método de ensaio, na dispersão de resultados. Assim, por um lado, comparou-se a acção de duas estufas (Venticel 222 e Termolab ES-6/83252) e, por outro lado, avaliou-se a influência da posição dos provetes no interior de uma estufa (Venticel 222) de acordo com esquema da figura 7. Os resultados obtidos são representados nas figuras 6 e 7.

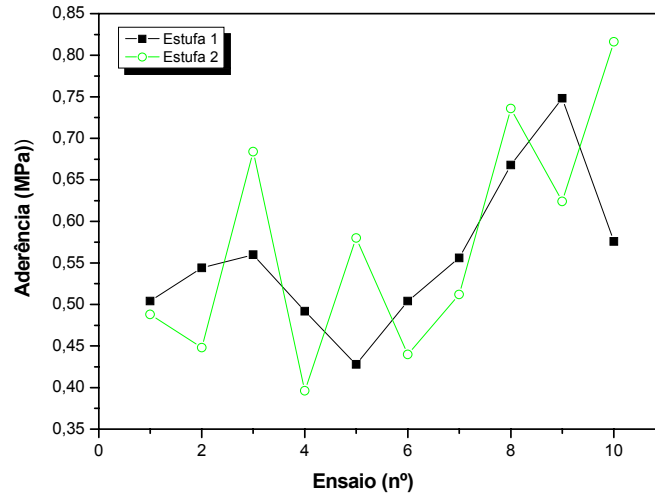


Figura 6. Aderência após envelhecimento por calor, para o produto A, em função do tipo de estufa (estufa 1: “Venticel 222”; estufa 2: “Termolab ES-6/83252”).

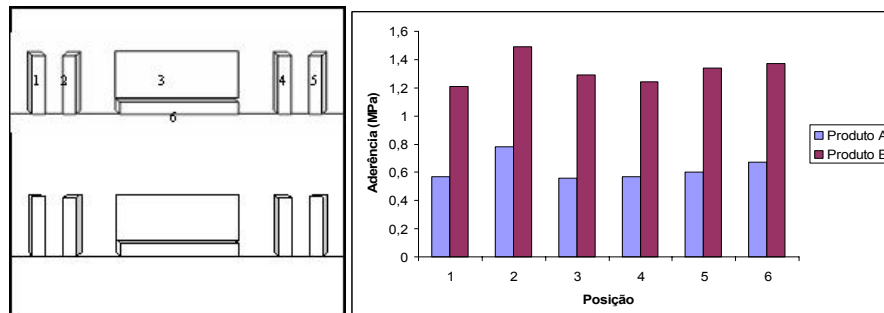


Figura 7. Esquema de colocação dos provetes de ensaio, no interior da estufa (Venticel 222), a 70°C, a respectivos resultados de aderência (à direita).

3.2.2. A aplicação do método EN 1348-Aderência após imersão em água

A primeira abordagem consistiu na determinação do valor de aderência em função do tipo de água usada no processo de imersão. Assim, realizaram-se testes, para dois produtos (A e B) com utilização de água i) potável, ii) desmineralizada e iii) saturada com cal. Os ensaios foram realizados nos laboratórios IT e CH permitindo, em simultâneo, a avaliação de reprodutibilidade. Saliente-se que, em termos de condições de ensaio, apenas as peças cerâmicas foram comuns aos dois laboratórios; todas as outras, embora de acordo com a norma de ensaios, são referentes a designações comerciais distintas. Ainda neste contexto, foi realizado uma outra avaliação no que respeita à água usada no processo de imersão, a saber, a frequência de mudança de água no recipiente, durante os 21 dias de imersão dos provetes. Assim, realizaram-se ensaios assumindo a mudança de água i) diariamente, ii)

semanalmente e iii) sem mudança de água. Os resultados obtidos estão indicados na figura 8.

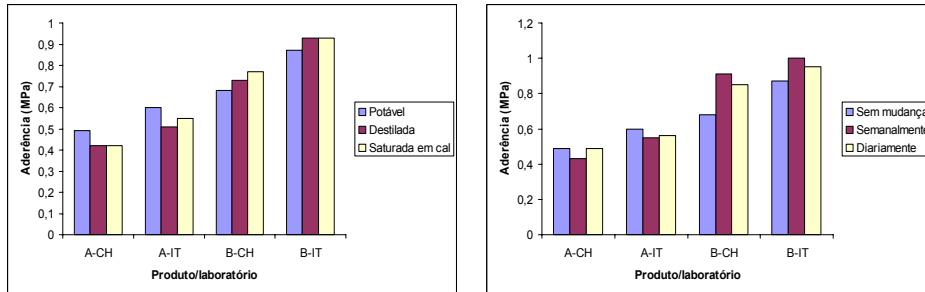


Figura 8. Aderência, após imersão, em função do tipo de água (à esquerda) e da frequência de mudança de água durante os 21 dias de imersão (à direita).

Considerando a elevada dispersão de resultados obtida entre os laboratórios, decidiu-se pelo estudo da influência de alguns parâmetros adicionais.

A primeira opção foi a análise em função do substrato. Para o efeito, fez-se a determinação da aderência, para o produto B, a partir da preparação de provetes em duas marcas comerciais, Antoniazzi (absorção de água de acordo com EN 1323 de 0.6ml) e Truttman (absorção de água de acordo com EN1323 de 0.8ml). Adicionalmente, fez-se a avaliação da influência do operador na dispersão de valores medidos. Nesta abordagem, num laboratório único, determinaram-se aderências, após imersão em água, em função de 3 operadores (X, Y e Z) assumindo todas os outros parâmetros constantes. Os resultados obtidos são indicados na figura 9 e tabela 2.

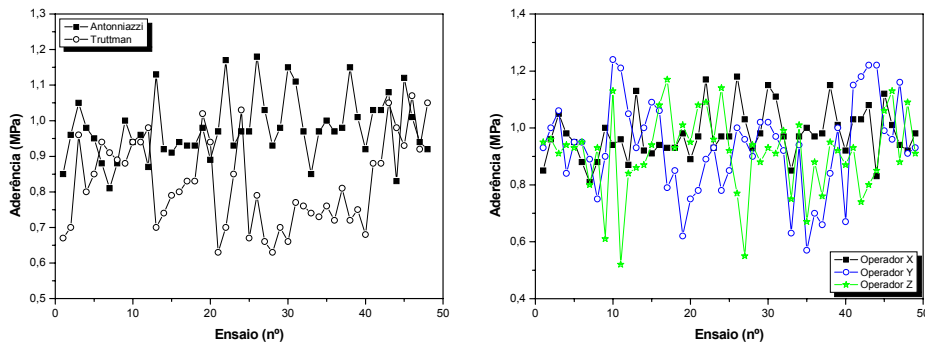


Figura 9. Aderência, após imersão em água, em função do tipo de substrato (à esquerda) e do operador (à direita).

Tabela 2. Desvio padrão obtido em função da variação do substrato e do operador.

Parâmetro	Substrato Antoniazzi	Substrato Truttman	Operador X	Operador Y	Operador Z
σ_1	0.09	0.13	0.09	0.16	0.14

3.2.3. A aplicação do método EN 1346-Avaliação do tempo aberto

Relativamente a este parâmetro, apresentam-se exclusivamente resultados referentes ao estudo de repetibilidade do ensaio. Para o efeito, fez-se a determinação da aderência, para um tempo de 20 minutos, relativamente a dois produtos, S1 e S2; os ensaios foram realizados no mesmo laboratório, com as mesmas condições e num intervalo de tempo inferior a 24 horas. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 3; entenda-se que cada ensaio representa um total de 10 medições, e o valor apresentado não tem um tratamento da norma (com exclusão dos valores fora de 20% do valor médio).

Tabela 3. Resultados obtidos, relativamente à determinação do tempo aberto (20'), para os produtos S1 e S2 (cada ensaio equivale a 10 medições).

Ensaio	Produto S1	Produto S2
1	0.39	0.50
2	0.58	0.52
3	0.42	0.49
4	0.52	0.44
5	0.84	0.75
Valor médio	0.55	0.54
σ_1	0.18	0.12

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A análise das figuras 1, 2 e 3, revela uma discrepância significativa de resultados entre os dois laboratórios nacionais, Lab 1 e Lab 2. Observa-se também que a tendência de resultados não é constante; por exemplo, para o produto A, os valores medidos são sempre superiores, para qualquer condição de ensaio, no caso da determinação ser realizada no laboratório 1. No entanto, no que se refere ao produto B, a análise é exactamente oposta e, por análise sobre o produto C, obtêm-se tendências distintas, dependendo da condição de ensaio.

Saliente-se ainda que, para os produtos B e C, os valores de aderência após imersão em água conduzem a produtos com e sem conformidade, segundo os requisitos da norma, consoante o laboratório de execução de testes.

As evidências de falta de reprodutibilidade, descritas anteriormente, são corroboradas pelos resultados da figura 4 que apresenta a mesma tendência, neste caso, com a particularidade de se tratar de ensaios após acção de calor.

Adicionalmente, os dados da figura 5 revelam o grau de dispersão de resultados obtidos. No caso do produto A, as diferenças adquirem especial importância considerando que implicam resultados que posicionam o material com ou sem conformidade com os requisitos da norma.

Sobre o estudo de possíveis influências na dispersão de resultados, relativos à aplicação do método de envelhecimento por acção do calor, observa-se que variáveis como o tipo de

estufa e a posição dos provetes no interior da mesma, não condicionam fortemente o grau de dispersão, conforme se pode notar na análise das figuras 6, e 7.

A análise da figura 8 revela uma diferença significativa de resultados, após imersão em água, entre os laboratórios IT e CH. Observa-se inclusive que a determinação deste parâmetro no laboratório IT conduz tendencialmente a resultados superiores. A falta de reprodutibilidade observada toma especial relevância considerando que os resultados implicam diferentes classificações para os materiais estudados; o produto A, por exemplo, para o laboratório CH, apresenta valores que o posicionam no limite de aceitação da norma enquanto que, relativamente ao laboratório IT, o seu posicionamento é, definitivamente, como pertencente à classe C1.

A mesma figura 8 permite obter alguma informação sobre a influência que alguns parâmetros, intrínsecos ao método de ensaio, possam ter sobre o grau de repetibilidade e reprodutibilidade de resultados. Assim, observa-se que os valores obtidos, para o produto B, são condicionados pelo tipo de água e pela frequência de substituição da mesma, uma vez que a tendência observada é válida para os dois laboratórios; por outro lado, o produto A não apresenta qualquer tipo de tendência pelo que não se pode generalizar este conceito.

A avaliação de outros parâmetros, como o tipo de substrato e o operador, pode ser notada a partir da análise da figura 9 e tabela 2. Os resultados observados indicam que o tipo de substrato condiciona significativamente os resultados finais. Adicionalmente, o operador apresenta-se igualmente como um factor determinante.

Finalmente, a análise da tabela 3, relativa à determinação do tempo aberto, após 20', indica variações similares às obtidas para as outras vertentes da norma, com a obtenção de valores de desvio padrão na mesma ordem de grandeza.

5. CONCLUSÕES

A realização de testes da norma é acompanhada por deficiências de reprodutibilidade e repetibilidade capazes de afectar a classificação dos produtos, evidenciando a importância que o desvio padrão adquire na interpretação de resultados.

No que se refere à influência de parâmetros nestes resultados, admite-se que factores como o substrato e o operador condicionam significativamente o grau de dispersão. Adicionalmente, no caso de determinação de aderência após imersão, factores como o tipo de água e a frequência de substituição da mesma podem influir nos resultados finais, embora não se possa generalizar, uma vez que se observam tendências distintas para produtos diferentes.

Considerando a possibilidade da dispersão de resultados originar possíveis diferenças na classificação de um material, exige-se aos fabricantes o desenvolvimento de produtos com maior valor técnico, no sentido de assegurar a constante conformidade com as exigências da norma.

Por último, com base nestas conclusões, deixam-se algumas propostas que se julgam razoáveis no sentido de melhorar os processos de medição e análise:

1. Melhor definição do substrato (por exemplo, tipo de superfície, conteúdo de água);
2. Apresentar os resultados com informação complementar do nº de ensaios e respectivo desvio padrão obtido;
3. Apresentar as condições adoptadas em imersão em água;

4. O estudo mais pormenorizado sobre a repetibilidade e reprodutibilidade de resultados;
5. Formação constante do operador, em organismos acreditados, no sentido de homogeneizar a aplicação e interpretação dos métodos de ensaio;
6. Testes adicionais no sentido de avaliar a durabilidade dos materiais.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Roig, A.M.P. *Reflection on the use of architectural ceramics in exteriors*, in General Conferences, Qualicer 2002, **Vol. II**, P.GII-23.
- [2] Freitas, V.P.; Sousa, A. V.S.; Silva, J.A.R.M. *Manual de aplicação de revestimentos cerâmicos*, Coimbra, Março 2003.
- [3] Veleoso, A. Barros; Almasque, Isabel. *Azulejos de fachada em Lisboa*-in Revista Municipal, 1983-1985.
- [4] Loureiro, J.C. *O azulejo, possibilidade da sua reintegração na arquitectura portuguesa*. Porto, 1962.
- [5] EN 12004-*European standards for tile adhesives*
- [6] *CE marking for mortars*, EMO, www.euromortar.com (Acesso de 25/05/05)
- [7] Pillet, M. *Appliquer la maitrise statistique des procédés*, MSP/SPC, 3^e édition, cap. 3, Paris.
- [8] British Standards Institution BS 812:1975.
- [9] weber cimenfix, resultados internos (não publicados).