

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)**

**AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DA PRESENÇA DE
EFLORESCÊNCIA EM CORPOS CERÂMICOS DE ARGILA
VERMELHA COM AÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E SULFATO**

Adaiane Parisotto

Dissertação para obtenção do título de mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS (PPGE3M)

AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DA PRESENÇA DE
EFLORESCÊNCIA EM CORPOS CERÂMICOS DE ARGILA
VERMELHA COM AÇÃO DE ÍONS CÁLCIO E SULFATO

Adaiane Parisotto

Engenheira Civil

Trabalho realizado no Programa de mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre - RS

2019

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

ORIENTAÇÃO

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Claudir Gabriel Kaufmann Junior

Dr. Fernando Bonatto

Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

Dedico está dissertação
ao meu marido Vinicius,
aos meus pais Nedio e Deonilda,
e a todas as pessoas,
que de alguma forma,
contribuíram para a sua realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UFRGS, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais por me proporcionar a oportunidade de crescimento tanto pessoal quanto profissional.

Em especial a minha orientadora Dra. Annelise Kopp Alves, pela orientação, atenção, dedicação e oportunidades que me proporcionou no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao meu marido, Vinícius, pelo seu amor, companheirismo, apoio e compreensão em todos os momentos me incentivando a enfrentar sempre novos desafios.

Aos colegas do curso de pós-graduação, pela ajuda e constante troca de experiências durante esse período.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	LIMITAÇÕES DA PESQUISA	4
4	REVISÃO DA LITERATURA	5
4.1	EFLORESCÊNCIA E CRIPTOFLORESCENCIA	5
4.2	AGENTES DE FORMAÇÃO	8
4.2.1	Sais solúveis	8
4.2.2	Porosidade	9
4.2.3	Agentes externos	11
4.3	SAIS NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO	11
4.3.1	Locomoção de sais no processo de fabricação	12
4.3.2	Influência da velocidade na secagem	13
4.3.3	Cor da eflorescência durante o processo de forno	14
4.3.4	Colorimetria	15
4.3.5	A cor no espaço físico	16
4.3.6	Técnicas para análise em colorimetria	20
4.3.7	Colorímetros	20
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS	23
5.2	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO	24
5.3	ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO	25
5.4	ENSAIO DE EFLORESCÊNCIA	25
5.5	COLORIMETRIA	25
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
7	CONCLUSÕES	43
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem de uma cerâmica vermelha com sinais da eflorescência.	6
Figura 2. Solubilidade de sulfatos de cálcio, magnésio, potássio e sódio ^[38]	10
Figura 3. Visão esquemática de uma massa de argila - água em diferentes estágios da secagem. Fonte: Verduch e Solana, 1999.	12
Figura 4. Evaporação de água de uma massa argilosa úmida. (a) evaporação de água na película líquida superficial. (b) evaporação na boca dos poros. (c) evaporação no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície. Fonte: Verduch e Solana, 1999.	13
Figura 5. Dissolução da luz branca em seus componentes ^[44]	17
Figura 6. Distribuição espectral do iluminante D65 ^[44]	18
Figura 7. Esfera de cores do sistema CIE-Lab ^[29]	19
Figura 8. Principais fases envolvidas no funcionamento de colorímetros e espectrofotômetros ^[29]	20
Figura 9. Fluxograma do procedimento adotado para o desenvolvimento do trabalho experimental.	22
Figura 10. Espectro de difração de raios X da argila vermelha utilizada neste trabalho.	27
Figura 11. Efeito da adição de sulfato de cálcio em função da temperatura de sinterização na porosidade aparente (a) e na absorção de água (b).	28
Figura 12. Retração linear de queima dos corpos-de-prova em função da temperatura e do teor de sulfato de cálcio adicionado.	30
Figura 13. Resistência mecânica dos corpos-de-prova em função da temperatura e do teor de sulfato de cálcio adicionado.	31
Figura 14. Concentração de cálcio (a) e enxofre (b) nos extratos lixiviados e; cálcio (c) e enxofre (d) nos extratos solubilizados.	32
Figura 15. Presença de íons cálcio (a, c, e) e enxofre (b, d, f) extraído durante o ensaio de eflorescência em função da temperatura e do teor de sulfato de cálcio adicionado aos corpos cerâmicos.	34
Figura 16. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura das superfícies com eflorescência: (a) e (b) aumento de 100X e 250X, respectivamente, da amostra com 5% de CaSO ₄ ; (c) e (d) aumento de 100X e 250X, respectivamente, da amostra com 15% de CaSO ₄	37
Figura 17. Coordenadas colorimétricas dos corpos cerâmicos queimados a 900 °C com diferentes teores de CaSO ₄ , em regiões sem e com eflorescência (F).	40
Figura 18. Coordenadas colorimétricas dos corpos cerâmicos queimados a 1000 °C com diferentes teores de CaSO ₄ , em regiões sem e com eflorescência (F).	40
Figura 19. Coordenadas colorimétricas dos corpos cerâmicos queimados a 1100 °C com diferentes teores de CaSO ₄ , em regiões sem e com eflorescência (F).	41
Figura 20. Diferença de cor (ΔE) entre as regiões com e sem eflorescência dos corpos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas e teores de CaSO ₄	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química teórica da gipsita.....	9
Tabela 2. Cores compreendidas pelo olho humano na faixa do visível.....	16
Tabela 3. Coordenadas colorimétricas do sistema CIE-Lab.....	19
Tabela 4. Nomenclatura e formulações das amostras contendo argila vermelha e sulfato de cálcio.....	23
Tabela 5. Classificação de distinção entre cores (ΔE).	26
Tabela 6. Imagens fotográficas das peças de argila vermelha sem e com adição de sulfato de cálcio sinterizadas em diferentes temperaturas.....	35
Tabela 7. Dados colorimétricos dos corpos cerâmicos queimados a 900 °C sem e com eflorescência (F).....	38
Tabela 8. Dados colorimétricos dos corpos cerâmicos queimados a 1000 °C sem e com eflorescência (F).....	39
Tabela 9. Dados colorimétricos dos corpos cerâmicos queimados a 1100 °C sem e com eflorescência (F).....	39

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ICP-OES	Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry)
CIE	Comission Internationale de l'Edairage
RGB	Red, Green e Blue
ICDD	(Internacional Center for Difrraction Data
SPD	Spectral Power Distribution
AA	absorção de água (%)
Mu	massa do corpo-de-prova saturado (g)
Ms	massa do corpo-de-prova seco (g)
PA	porosidade aparente (%)
Mi	massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água (g)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar as principais causas para o surgimento do sintoma da eflorescência em argila vermelha, com base no estudo da migração dos íons sulfato e cálcio em direção à superfície da peça. Para tal, foram adicionados a uma cerâmica vermelha diferentes teores de sulfato de cálcio (0, 5, 10 e 15 % em peso). Para o processamento cerâmico, foi usada a conformação por prensagem uniaxial (40 Mpa) e queima das peças em forno elétrico nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min e 1 h de patamar na temperatura máxima. As peças cerâmicas assim obtidas foram caracterizadas quanto a retração linear de queima, porosidade aparente, absorção de água e resistência mecânica. Para analisar a mobilidade dos íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} , realizou-se ensaios de lixiviação (ABNT NBR 10005), solubilização (ABNT NBR 10006) e eflorescência, com imersão das peças em água ultrapura tipo 1 até a metade de sua altura. Para o ensaio de eflorescência, a cada 7 dias a água em contato com as peças foi coletada e o teor de cálcio e enxofre foi determinado por ICP. A fim de quantificar o fenômeno da eflorescência, uma metodologia por análise de imagem usando o *software* gráfico *image Tools* e um colorímetro foi desenvolvida. Pode-se constatar que os resultados obtidos possibilitaram reconhecer que a metodologia embasada em análise de imagens demonstrou-se muito apropriado para quantificar a eflorescência em corpos cerâmicos à base de argila vermelha, reduzindo as incertezas associadas a uma análise visual. Observou-se que os íons cálcio apresentam maior mobilidade do que o íon sulfato até 14 dias de imersão. Porém, considerando tempos maiores, constatou-se que a diferença entre as concentrações dos íons foi menor. Observou-se que o aparecimento do fenômeno da eflorescência está diretamente ligado à porosidade, à concentração de sal e à capacidade de penetração de água nos corpos cerâmicos. Os ensaios de lixiviação e solubilização mostram-se excelentes ferramentas para investigação da ocorrência deste fenômeno, possibilitando, de maneira confiável, que se utilizem estes dados para estimar o desenvolvimento da eflorescência em corpos cerâmicos a base de argila vermelha.

Palavras Chaves: argila vermelha; sulfato e cálcio; eflorescência.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the main causes influencing the emergence of the symptom of red clay efflorescence, based on the study of the migration of sulfate and calcium ions towards the surface of the workpiece. To this end, different levels of calcium sulfate (0, 5, 10:15% by weight) were added to a red ceramic. For the ceramic processing, we used the conformation by uniaxial pressing (40 MPA) and firing of the parts in electric furnace at temperatures of 900, 1000 and 1100 °c, with heating rate of 2.5 °c/min and 1 H of landing at maximum temperature. The ceramic parts thus obtained were characterized as the linear shrinkage of burning, apparent porosity, water absorption and mechanical resistance. When analyzing the mobility of SO_4^{2-} and Ca^{+2} ions, leaching assays (ABNT NBR 10005), solubilization (ABNT NBR 10006) and efflorescence were performed, with immersion of the parts in Ultrapure water type 1 until half of its height. For the efflorescence assay, every 7 days the water in contact with the parts was collected and the calcium and sulfur content was determined by ICP. In order to quantify the phenomenon of efflorescence, a methodology by image analysis using the graphic software image Tools and a colorimeter was developed. It can be observed that the results obtained allowed recognizing that the methodology based on image analysis proved to be very appropriate to quantify the efflorescence in ceramic bodies based on red clay, reducing the uncertainties associated with a visual analysis. It was observed that the calcium ions have greater mobility than the sulfate ion until 14 days of immersion. However, considering higher times, it was found that the difference between the ions concentrations was lower. It was observed that the emergence of the efflorescence phenomenon is directly linked to the porosity, salt concentration and water penetration capacity in the ceramic bodies. The leaching and solubilization assays show excellent tools for investigating the occurrence of this phenomenon, enabling, in a reliable way, to use these data to estimate the development of efflorescence in ceramic bodies to Red Clay base.

Key words: red clay; sulfate and calcium; Efflorescence.

1 INTRODUÇÃO

A eflorescência é uma patologia muito frequente em cerâmicas, mas a solução para o que esse fenômeno não se manifeste ainda é pouco pesquisada. Seu surgimento se dá a partir da quantidade de sais existentes no corpo cerâmico e sua migração para a superfície externa do material. A eflorescência se manifesta no momento que os compostos solúveis em água, que são derivados parcialmente dos materiais de substrato, se deslocam para a superfície da peça desenvolvendo cristais visíveis a olho nu, principalmente pela mudança de coloração original da peça.

As condições fundamentais para que aconteça o aparecimento da eflorescência em cerâmicas, alvenarias e concretos são a coexistência de sais solúveis, água e condições ambientais que permitam a lixiviação e evaporação da água. Sendo assim, se um dos três elementos deixar de existir, não será possível o desenvolvimento de depósitos de sais na superfície das peças. Não é possível evitar a presença de sais solúveis na maioria dos produtos cerâmicos, em especial aqueles derivados de argila, logo analisar como ocorre a migração destes sais em um meio poroso ajuda a melhor compreender o fenômeno e a quantificação da eflorescência.

O efeito aparente nos elementos da construção provocada pela eflorescência de sal pode ter vários tipos dependendo dos tipos de componentes da parede, das situações ambientais externas e dos métodos físicos e químicos em desenvolvimento. Os sais ativos causadores do surgimento da eflorescência não apenas agravam a aparência, mas podem trazer uma durabilidade menor por causar a destruição da microestrutura da cerâmica e da argamassa.

Os tipos essenciais de sais que provocam a eflorescência são o sulfato de cálcio (gesso), o sulfato de magnésio e o sulfato de sódio. Mas também é importante mencionar que outros sulfatos alcalinos, bem como carbonatos alcalinos que não são notados em análises químicas de rotina, podem provocar a eflorescência.

A ocorrência da eflorescência é determinada como a exsudação do sal, sendo provocada pela migração de água salgada do volume para a superfície livre de uma superfície com textura capilar.

Alguns estudos relatam que peças cerâmicas não apresentaram aparecimento de eflorescências devido à baixa quantidade de sódio e potássio presente no material e, também pelo fato de que algum sódio e potássio substituí o Ca^{2+} nas peças de

hidratação do silicato de cálcio hidratado (CSH). A quantidade e a permeabilidade dos poros são outro motivo que afeta na formação das eflorescências.

Os sais que mais influenciam nas eflorescências são o sulfato de cálcio, o sulfato de magnésio e o sulfato de sódio. Também é notável que as regularidades de outros sulfatos alcalinos, assim como carbonatos alcalinos, comumente não são detectadas em análises químicas de rotina. Há relatos de que nitratos foram detectados em 15% das amostras e o cloreto de halita apareceu em 6% das amostras.

Entender o mecanismo de surgimento das eflorescências parece bastante simples, no entanto, na prática, é bem complicado. A solução aquosa se forma na parte interna do material cerâmico, pelo contato que existe entre os sais solúveis a água existente no material.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os principais fatores que influenciam o surgimento do sintoma da eflorescência em peças de argila vermelha, com base no estudo da migração dos íons sulfato e cálcio em direção à superfície, considerando diferentes condições de queima, quantidade de sais e características físicas das peças cerâmicas. Além disso, foi proposto um método colorimétrico para identificação da presença de eflorescência.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi determinar a presença de eflorescência por métodos colorimétricos e avaliar as principais causas que influenciam o surgimento do sintoma da eflorescência em argila vermelha, com base no estudo da migração dos íons sulfato e cálcio em direção à superfície da peça.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) obter corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio.
- b) realizar a queima dos corpos de cerâmicos a diferentes temperaturas;
- c) analisar as características físicas (porosidade aparente, absorção de água) dos corpos cerâmicos confeccionados;
- d) realizar ensaios de eflorescência , nos corpos de prova;
- e) submeter os corpos cerâmicos a ensaios de lixiviação e solubilização;
- f) avaliar a presença e quantificar a eflorescência por métodos colorimétricos.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Algumas das limitações deste trabalho de pesquisa são:

- a) Foi utilizado para os experimentos o sulfato de cálcio P.A.. Outros sais também podem provocar eflorescência em materiais cerâmicos, mas não foram avaliados neste trabalho. Outros sulfatos de cálcio comerciais podem ter impurezas e granulometria distintas do utilizado neste trabalho, quando considerados outros lotes e fornecedores, o que pode afetar os resultados obtidos.
- b) O uso de outros processos de conformação pode alterar as características dos corpos-de-prova cerâmicos, tais como porosidade aparente e absorção de água, ocasionando resultados distintos das encontradas neste trabalho.
- c) A argila, matéria-prima básica deste trabalho, por ser um material natural, possui ampla faixa de composição mineralógica. Este fato afeta sua granulometria, coloração de queima, temperatura de sinterização, bem como sua tendência a formação de eflorescência. Logo, alterando-se o tipo de argila resultados distintos podem ser obtidos.
- d) A utilização de condições de queima e forno diferente do utilizado neste trabalho pode afetar os resultados obtidos.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 EFLORESCÊNCIA E CRIPTOFLORESCENCIA

Eflorescências são considerados depósitos salinos os quais formam-se na superfície de materiais cerâmicos, decorrentes da migração e evaporação de soluções aquosas salinizadas (Figura 1).

Conforme Verduch ^[41], as eflorescências podem ser consideradas depósitos salinos que se constituem nas argilas e nos tijolos. A água age como agente mobilizador dos sais formando as eflorescências. Ainda segundo Verduch ^[41], as eflorescências são falhas das cerâmicas que se originam durante a fabricação.

De acordo com Menezes^[2], podemos dividir as eflorescências em dois grupos: em eflorescências e subflorescências (criptoflorescências). Nas subflorescências ((criptoflorescências) os depósitos salinos aparecem sob a superfície da peça, por isso, não visíveis, logo nas eflorescências tem formação de depósitos salinos na superfície dos produtos cerâmicos.

As eflorescências podem ocasionar tanto a deterioração microestrutural nas zonas próximas a superfície como também causar degradação estética no produto cerâmico. Havendo um contraste de cores entre os depósitos salinos e a alvenaria a aparência da eflorescência se intensifica. Já nas subflorescências pode haver problemas mais graves causando prejuízos à resistência e durabilidade das peças ^[2].

O aparecimento da eflorescência, além de problemas de aparência na parede, também pode levar a destruição da microestrutura tanto em cerâmica como em argamassa diminuindo a durabilidade do material ^[7]. Ainda segundo Kaczmarek^[7], eflorescência é gerada pela remoção salina de cristais de solução salgada saturada, em direção à superfície de um material. Na presença de água, portanto, eles são removidos e conduzidos para a superfície.

A eflorescência aflora com os compostos solúveis em água, que se derivam dos materiais do substrato, migram através do substrato até a superfície onde tem reações com os compostos do meio ambiente ou estados de hidratação para formar grupos visíveis ^[8].

Para Fernandes^[9], existe alguns fatores para a ocorrência da eflorescência como por exemplo, precisam existir, sais solúveis nos materiais ou em seus componentes, existência de água e pressão hidrostática necessária fazendo com que a solução migre para a superfície.

O surgimento da eflorescência pode ser condicionado por algumas circunstâncias do material como ^[10]:

- a) Produto muito compacto com rede capilar fina;
- b) Existência de laminações;
- c) Material úmido, não saturado de umidade;
- d) Possibilidade de absorção de sulfato de cálcio, magnésio e sódio a partir de fontes externas;

É conhecido como eflorescência, o aparecimento de depósitos de branco em alguns materiais cerâmicos^[11].

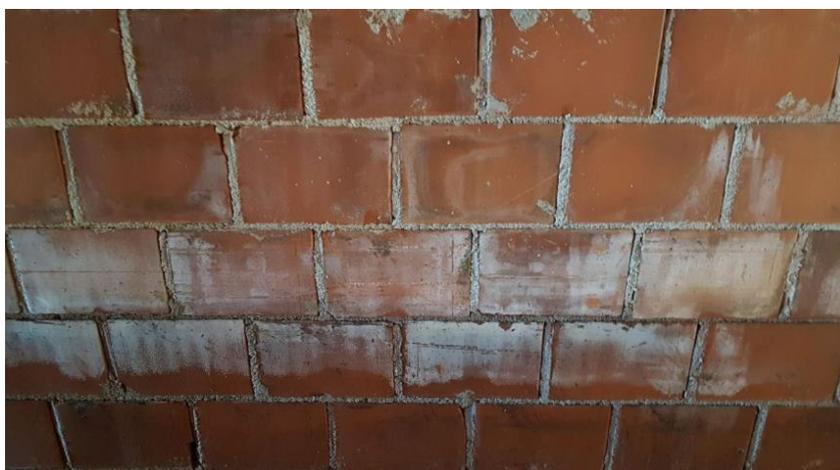


Figura 1. Imagem de uma cerâmica vermelha com sinais da eflorescência.

As origens das eflorescências salinas são diversas, geralmente são geradas pela migração de sais insolúveis e solúveis, presentes na região interna do material e que são transportadas pela água para a sua superfície externa por meio de sua rede de capilaridade ^[12]. Expostos à temperatura do ambiente externo, esses sais se cristalizam, gerando uma estrutura que é capaz de se apresentar de diferentes colorações.

Os subjacentes mecanismos para a formação da eflorescência dos materiais abrangem um conjunto de procedimentos que levam à deposição de sais brancos no exterior dos materiais^[32]. O processo de carbonatação, reação química primária, esse processo envolve a dissolução e difusão de Ca^{2+} , dissolução do CO_2 atmosférico na superfície líquida e precipitação carbonato de cálcio (CaCO_3) durante a secagem.

O surgimento de eflorescências reduz a qualidade dos revestimentos cerâmicos ocasionando um sério problema, visto que a eflorescência influencia as qualidades técnicas e estéticas do produto [34].

As eflorescências são distintas de acordo com o aspecto de propagação em: eflorescências que surgem logo após queima, eflorescências que surgem em fase de secagem e eflorescências que surgem na fase de estocagem [39].

Consideradas como anomalias frequentes [41], as eflorescências podem ser especificadas por: eflorescências de secagem, eflorescências de secador e eflorescências de forno.

Eflorescências de secagem: são geradas por secagem ao ar livre. Também chamado de “véus de secagem”. Como exemplo pode-se citar a película salina que se aparece sobre as partes protuberantes de um torrão de argila secando naturalmente. A secagem, portanto, é realizada de forma natural pela ação do ar, em argilas que não são tratadas mecanicamente [41].

Eflorescências de secador: Neste caso a secagem se dá por meio de ação do ar industrial, este provavelmente contaminado, em argilas que foram tratadas mecanicamente, ficando nelas propriedades geométricas e texturas impostas pelos equipamentos [41].

Eflorescências de forno: Pela ação de várias reações as eflorescências de secador, se consolidam no forno transformando-se em eflorescências de forno. Logo podemos dizer que as eflorescências de forno são eflorescências de secador consolidadas. Uma mesma eflorescência de secador pode originar diversas eflorescências de forno, no momento em que para sua modificação e solidificação se usam atmosferas e ciclos térmicos também diferenciados [41].

Para as eflorescências oriundas da queima, a análise direta dos produtos cerâmicos é bastante difícil de ser concluída, uma vez que são finas, insolúveis, e às vezes de composição muito complexa [39].

O baixo aparecimento da eflorescência pode ser explicada, segundo Abdollahnejad^[43], pela baixa quantidade de sódio e potássio.

Outro fator bastante importante no qual interfere para a formação da eflorescência é a quantidade de volume de poros e permeabilidade.

4.2 AGENTES DE FORMAÇÃO

4.2.1 Sais solúveis

Os sais solúveis nos materiais cerâmicos encontram-se inerentes às matérias-primas integrantes da massa cerâmica, também podem ter sua formação na etapa de secagem, ou como produto do comportamento da massa cerâmica com gases sulfurados existentes no ambiente de secagem [3].

Os sais de metais alcalinos terrosos não são muito desejáveis, por terem temperatura de decomposição mais elevada e derivarem por reação com os elementos das argilas que não se fundem ou agem a temperaturas de queima de tijolos. No entanto, por serem solúveis, esses sais são movimentados pela água. São facilmente fundidos durante a queima em temperaturas elevadas não sinalizando problemas com manchas [3].

Sais solúveis que motivam o aparecimento das eflorescências podem ter várias origens, dentre elas os materiais de construção, as matérias-primas, a água existente no subsolo, entre outras [2].

O aparecimento da eflorescência é um dos inconvenientes resultantes da ação da água nos blocos cerâmicos [13]. Alguns fatores são capazes de possibilitar a formação de sais solúveis nos blocos cerâmicos, os mais comuns, no entanto, são os sulfatos de cálcio, sódio, magnésio e potássio. Estes sais podem se apresentar na argila, normalmente na forma de gesso, nas argamassas ou até mesmo nos materiais agregados no processo de produção do material. A locomoção da água nos blocos cerâmicos dilui os sais, transportando-os para a superfície do material, no qual em contato com o ar se cristalizam, ocasionando a manifestação de manchas brancas e, acima de tudo, colaborando para a degradação dos revestimentos.

Pelo contato entre a água e os sais solúveis que existem no material a solução aquosa é formada no interior do produto cerâmico [14]. Pesquisas mostram que os sulfatos de cálcio e de magnésio são as impurezas das argilas que, com mais frequência constituem sais.

A uma temperatura de 1050 a 1200 °C o sulfato de cálcio é estável, logo após pode se decompor. A mineral gipsita tem uma perda de $\frac{3}{4}$ de água de cristalização ao

longo do processo de calcinação, transformando-se em um sulfato hemidrato de cálcio. Podemos observar na Tabela 1 a composição química teórica da gipsita ^[15].

Tabela 1. Composição química teórica da gipsita.

Composição	Composição (%)
CaO	32,5
SO ₃	46,6
H ₂ O	20,9

Fonte: Baltar *et al.* (2005)

Pela sua baixa solubilidade, o sulfato de cálcio, geralmente não auxilia no aumento do aparecimento da eflorescência, mas caso aconteça, pode levar a deterioração do material. Onde ocorre umidade frequente, a solução desses sais pode ampliar o ataque por sulfatos ^[16].

As eflorescências salinas são desenvolvidas a partir de diferentes sais como uma mistura de oxalato de cálcio hidratado com caulinita, sulfato de cálcio e nitrato de cálcio ^[35].

O sulfato de cálcio e de magnésio são considerados as impurezas das argilas que mais frequentemente formam sais de secador. Logo, essas impurezas não são bem vistas, pois com bastante facilidade transformam-se em eflorescências permanentes ^[41].

4.2.2 Porosidade

Se comparados com outros materiais, os materiais de cerâmica vermelha manifestam porosidade e afinidade com a água, isso lhe confere absorção elevada^[18]. Por isso, a porosidade é responsável pelo surgimento das eflorescências.

A quantidade de água absorvida pelo material, havendo tempo suficiente, é aproximadamente igual ao volume de poros abertos do corpo do material. Algumas matérias estão mais frequentemente em contato com a água, por exemplo, vaso sanitário entre outros. Esses materiais, no entanto, devem apresentar a menor quantidade possível de poros abertos. Os produtos que contêm uma elevada quantidade de poros abertos podem ser considerados como insuficientemente queimados, ou que não sofreram uma queima ideal. Quando bem sintetizados, apresentam quantidade mínima de poros ^[17].

O fenômeno da eflorescência acontece devido à coexistência de umidade, sais solúveis, porosidade dos materiais e possibilidade de evaporação ^[19]. Ainda, a

presença de umidade combinada com a porosidade dos materiais eleva a absorção capilar e a circulação de ar promove a secagem e cristalização [19].

A porosidade aberta desempenha um papel decisivo no grau de aparecimento da eflorescência. Com o aumento da porosidade o grau de eflorescência aumenta e a relação entre eles é linear [20]. O poro aberto significa o acesso de água na parte externa e interna do material, sendo também a passagem dos íons à superfície e, por esse motivo, pode-se dizer que a porosidade aberta afeta significativamente o grau de eflorescência alcalina [33].

Há uma diferença bastante importante, por um lado, entre o sulfato de cálcio e o sulfato de sódio, por outro, entre o potássio e magnésio [38]. A Figura 2 demonstra a diferença de solubilidade de sulfatos de cálcio, magnésio e sulfato de sódio.

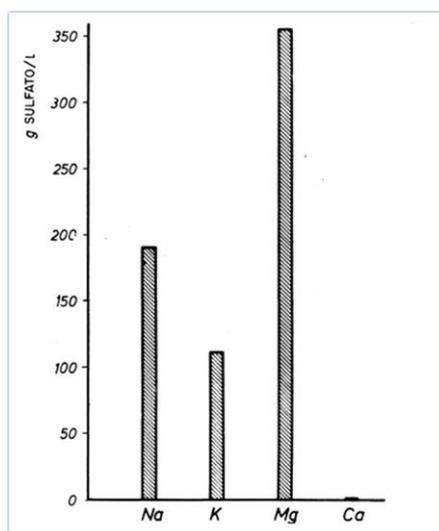


Figura 2. Solubilidade de sulfatos de cálcio, magnésio, potássio e sódio, adaptado de Shimidt, 1967 [38].

Os estudos Schmidt [38] indicam que a baixa solubilidade do sulfato de cálcio faz com que este sal forme eflorescência somente em casos excepcionais, em casos que apareça uma quantidade grande de sal ou em casos em que a umidade seja extremamente elevada.

De acordo com Ferreira *et al.* [3], não se pode evitar a presença de sais nos materiais cerâmicos, assim sendo, é de fundamental importância analisar a sua locomoção em ambiente poroso ajudando com isso na melhor compreensão do fenômeno da quantificação da eflorescência.

4.2.3 Agentes externos

Para Verduch *et al.*^[10] alguns fatores externos têm fundamental importância na contaminação de materiais cerâmicos, como por exemplo, o solo, o cimento, as substâncias transportadas pelo ar, as substâncias solúveis e até os materiais de limpeza.

- a) Solo: em terrenos que contêm escórias, cinzas, escombros e resíduos industriais, os quais contenham grandes concentrações de sais solúveis.
- b) Cimento: A quantidade de sais solúveis varia com o tempo que é levado para deixar a massa pronta. Apresentam em tempo normal relativamente uma alta quantidade de concentrações de íons solúveis.
- c) Substâncias transportadas pelo ar: a névoa salina próxima do mar é absorvida pelo material cerâmico. Quando os cloretos são predominantes podemos dizer que se manifestou a eflorescência. A chuva ácida é outro fator que pode interferir no surgimento da eflorescência, isso ocorre quando gases sulfurosos são originados a partir de queima de combustíveis que contêm enxofre. A chuva ácida ao agir com a argamassa de cimento e com componentes dos materiais produz sulfatos, os quais são capazes de formar a eflorescência.
- d) Substâncias solúveis: Substâncias solúveis diversas podem entrar em contato com as cerâmicas porosas. Quando em meio líquido essas substâncias podem ser absorvidas pela capilaridade da peça cerâmica.
- e) Materiais de limpeza: são os produtos utilizados na limpeza de muros e paredes de cerâmicas. Normalmente esses produtos podem produzir reações de dissolução de alguns compostos suscetíveis encontrados na parte externa das peças cerâmicas.

4.3 SAIS NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO

De acordo com Menezes *et al.*^[2], as eflorescências são diferenciadas de acordo com o aspecto de propagação em: eflorescências que aparecem após a queima, eflorescências que se manifestam na fase da secagem e ainda as que podem aparecer na fase de estocagem.

As eflorescências de secagem na maioria das vezes não são visíveis a olho nu, principalmente quando são muito homogêneas. Algumas vezes a eflorescência é

muito fina deixando transparecer a cor da cerâmica original, confundindo-se com a cor do fundo da cerâmica.

As eflorescências em produtos cerâmicos provenientes do processo de queima são muitas vezes difíceis de analisar, visto que, são filmes finos, bastante aderentes e muitas vezes de composição complexa.

4.3.1 Locomoção de sais no processo de fabricação

Devido a solubilidade, os sais alcalinos são bastante mobilizáveis pela água. No período da queima se fundem com bastante facilidade não acusando problemas de eflorescências de forno, ainda que, a camada vítrea gerada possa alterar rapidamente o brilho, a cor ou a textura superficial [41].

A continuidade capilar é importante uma vez que através dela e os sais sejam conduzidos até a superfície das peças no decorrer da secagem[41]. Ao longo da secagem, as massas plásticas de argila passam por distintas conformações de texturas no período de secagem como observa-se na figura (Figura 3).

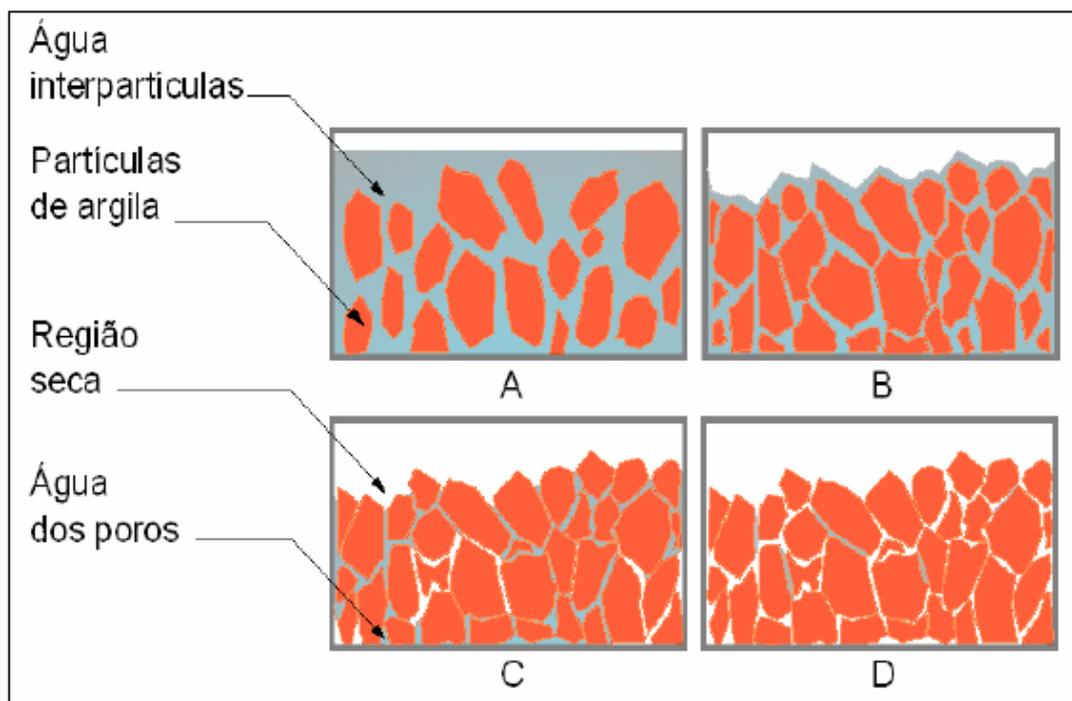


Figura 3. Visão esquemática de uma massa de argila - água em diferentes estágios da secagem. Fonte: Verduch e Solana, 1999.

A constante expulsão da água faz com que as partículas argilosas, no primeiro momento separadas por grossas películas de água, tornam-se mais tarde mais

próximas entre si. Na etapa de secagem a massa argilosa se contrai na mesma proporção da água eliminada. No entanto, a água que se elimina após o fim da retração, condiz com o esvaziamento da rede capilar. No decorrer desta fase a água não evapora para a superfície da peça, mas no interior dos poros (Figura 4) [41].

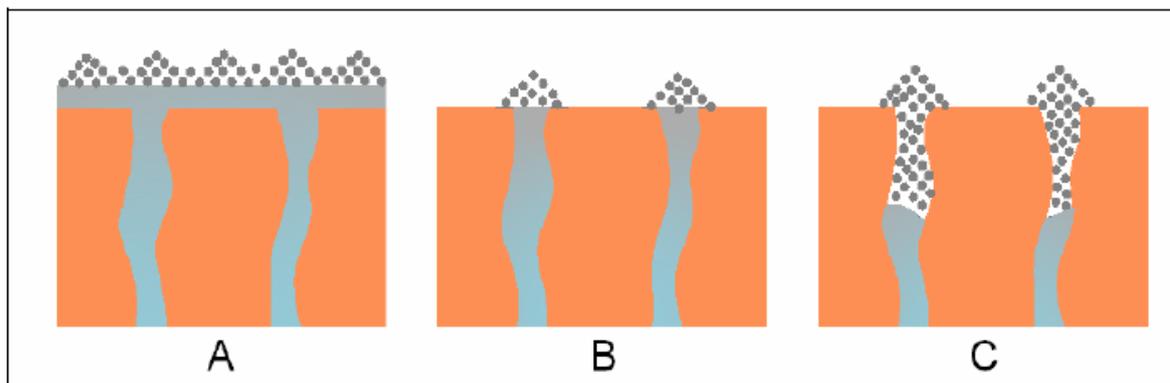


Figura 4. Evaporação de água de uma massa argilosa úmida. (a) evaporação de água na película líquida superficial. (b) evaporação na boca dos poros. (c) evaporação no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície. Fonte: Verduch e Solana, 1999.

Atingindo um estado de secagem em que a continuidade se rompe, a água restante se evapora no interior das peças. Não contribuindo mais para carregar sais até a superfície. Portanto, a quantidade de água que possui um amassa argilosa pode dividir-se em duas partes. Na primeira fase é bastante eficiente para carregar os sais até a superfície, chegando até lá em forma líquida. Na segunda etapa não conduz os sais porque os mesmos são eliminados no interior da peça chegando à superfície [41].

4.3.2 Influência da velocidade na secagem

A velocidade de secagem está diretamente relacionada e interfere na quantidade de eflorescências criadas e também sua disposição sobre a superfície dos tijolos [41].

Em estudos realizados por Verduch *et al.* [41], demonstram que ao realizar o experimento de secagem em duas velocidades distintas, com sais marcados com isótopos radioativos, verificou-se que quanto maior a velocidade de secagem, menor o nível de radiatividade que alcança pôr fim a superfície. Isto nitidamente mostra que a quantidade de sal conduzido até a superfície do tijolo está diretamente relacionada com a velocidade de secagem.

Submetendo os produtos cerâmicos a uma secagem rápida, utilizando uma temperatura elevada, a eflorescência apresenta-se distribuída de maneira mais homogênea e em algumas situações, pode resultar menos visível ^[41]. Ainda de acordo com Verduch *et al.* ^[41], quando a secagem é mais lenta, os sais têm tendência a se acumular mais próximo dos vértices e das arestas.

A forma como as peças são empilhadas durante a secagem também tem influência no aparecimento de eflorescências. Algumas situações afetam a velocidade de secagem em cada ponto da superfície do produto. Pode se distinguir cinco condições:

- a) geometria das peças;
- b) geometria do empilhamento das peças no secador;
- c) geometria e intensidade dos fluxos de ar;
- d) geometria e intensidade dos fluxos de calor e;
- e) condições higrométricas.

Os indicadores dão condição a um determinado mapa de velocidades locais de secagem, e conseqüentemente, a distribuição dos sais na superfície dos materiais. Por exemplo, dois tijolos úmidos, os quais secam apoiados um sobre o outro, manifestam ambos uma área isenta de eflorescências de secador. Esta área corresponde às superfícies de contato entre eles, onde é praticamente nula a velocidade de evaporação ^[41].

4.3.3 Cor da eflorescência durante o processo de forno

Na maior parte das vezes em que ocorrem as eflorescências de secagem, estas são invisíveis quando homogêneas ^[3]. Aparecendo cor esbranquiçada as mesmas são bastante finas, possibilitando transparecer a cor da argila crua, onde pode se confundir com a cor do fundo. No entanto, as eflorescências de forno são mais visíveis se comparadas com as eflorescências que se originam por meio de ação do ar industrial. Em alguns casos as eflorescências de forno podem ter coloração amareladas ou rosáceas, embora a maioria apareça na cor esbranquiçada.

Por transparências as eflorescências rosáceas, que se formam em cerâmicas vermelhas podem ter aparência de esbranquiçadas. Logo, as eflorescências que são

de forno com aparência seca, são foscas, formando-se por compostos que guardam sua cristalinidade em temperaturas superiores as de queima do material [41].

Sabe-se que em caso de excesso de óxidos alcalinos, originam-se na superfície dos produtos substâncias fundidas, essas substâncias, muitas vezes pouco visíveis, fazem modificar rapidamente o seu brilho ou tonalidade [41]. Durante a queima de tijolos vermelhos ocorre algum período de diminuição da alta temperatura, formam-se compostos ferrosos coloridos que, no entanto, se oxidam futuramente, originando as eflorescências de forno cuja cor não é muito diferente do vermelho dos próprios tijolos.

Contudo, nos tijolos de cor creme as eflorescências que se formam são menos percebidas devido a cor esbranquiçada ser parecida com a cor do material. Segundo Verduch *et al.*[41], as eflorescências de forno são consideradas imperfeições principalmente estéticas dos tijolos, não afetando sua durabilidade e nem sua qualidade. Mas em geral, as eflorescências homogêneas, pálidas e de aspecto seco provocam uma impressão desagradável, e as eflorescências heterogêneas provocam uma percepção de mancha de sujeira.

4.3.4 Colorimetria e eflorescência

Podemos definir colorimetria como uma técnica e ciência, na qual com o auxílio de módulos matemáticos, descreve-se, quantifica-se e simula-se a compreensão da cor.

A colorimetria é usada na avaliação da eficiência de sistemas que incluem cores, demonstrando quantitativamente a capacidade do olho de perceber as variações de cor [23, 24].

De acordo com alguns autores [25, 26], três elementos são importantes para a formação da cor: uma fonte de luz, um detector fotosensitivo e um objeto a ser iluminado. A luz visível é uma forma de energia evidenciada pelo seu comprimento de onda e os raios luminosos são considerados ondas eletromagnéticas podendo ser apresentado pelos parâmetros de frequência, período e comprimento de onda.

A capacidade de percepção das ondas eletromagnéticas pelos olhos humanos é compreendida em comprimentos de onda entre 380 e 780 nm. Os comprimentos de onda bem como suas faixas de estímulo colorido são descritos na Tabela 2. A rigor, o olho humano capta três diferentes estímulos de cor: azul, verde e vermelho. A união

destes três estímulos define as reproduções coloridas no cérebro, dessa maneira qualquer cor pode ser constituída pela adição de vermelho, verde e azul.

Tabela 2. Cores compreendidas pelo olho humano na faixa do visível.

Comprimento de onda (nm)	Percepção da cor
380 – 435	Violeta
435 – 480	Azul
480 – 560	Verde
560 – 595	Amarelo
595 – 650	Laranja
650 – 780	Vermelho

4.3.5 A cor no espaço físico

Para Lopes ^[44], determina-se a cor através da disposição espectral de radiação emitida, transmitida ou refletida. A composição da luz é percebida por meio do efeito da cor no objeto, por comprimentos de onda e pela maneira que o objeto altera a luz que irradia sobre ele. Transformações como essas podem ser evidenciadas por curvas de transmitância ou de reflectância espectral.

Isaac Newton em 1676 realizou um experimento no qual demonstrou esta peculiaridade. O espalhamento da luz policromática dá origem a um espectro colorimétrico ^[28,44].

Na Figura 5, observa-se que a luz branca (a) apresenta todas as cores monocromáticas. O espectro da luz azul (b) inclui os raios do 1º terço do espectro. O espectro da luz verde (c) abrange raios do 2º terço do espectro. O espectro da luz vermelha apresenta os raios do 3º terço do espectro. A luz ciano (e) apresenta a combinação das cores monocromáticas do 1º e do 2º terço do espectro. A luz amarela (f) mostra a associação das cores monocromáticas do 2º e do 3º terço do espectro. E por fim, a cor magenta (g) demonstra a associação das cores monocromáticas do 1º e do 3º terço do espectro ^[28,44].

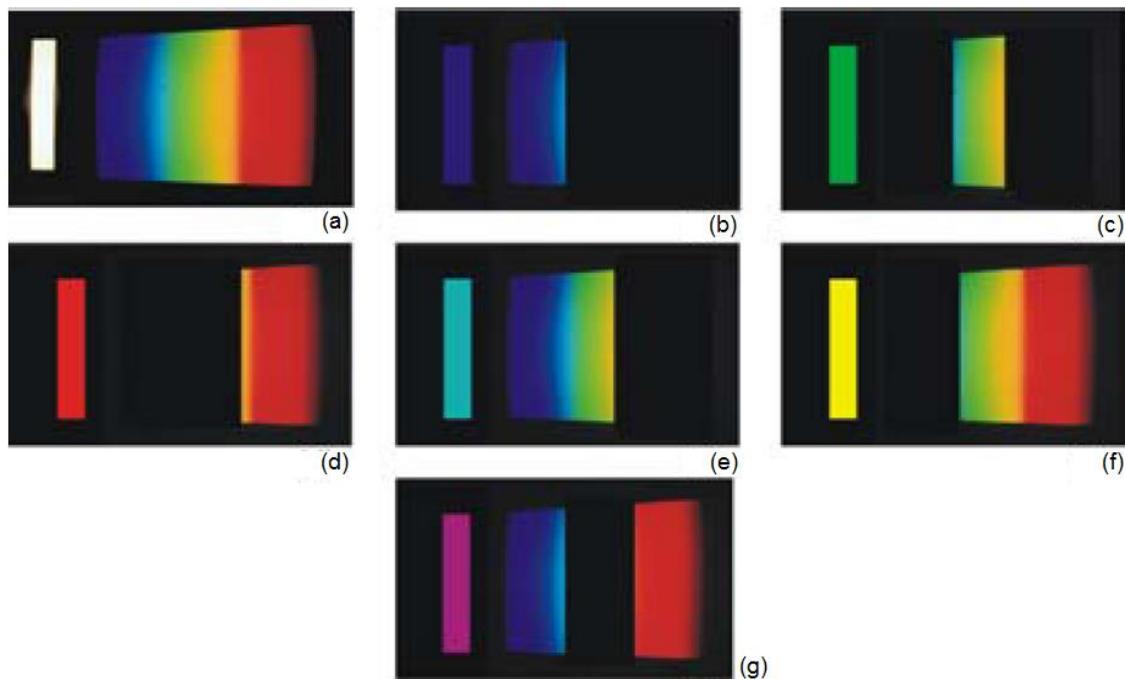


Figura 5. Dissolução da luz branca em seus componentes ^[44].

Em colorimetria o termo “fonte de luz” é utilizado para denominar a origem física da luz, ou seja, algo que pode ser ligado e desligado. Em compensação, a distribuição espectral de potência radiante (*Spectral Power Distribution- SPD*) é a interpretação numérica da potência relativa que esta fonte, luminosa ou de iluminante irradia em cada comprimento de onda ^[28,44].

O sistema de cor CIE (*Comission Internationale de l’Edairage*) foi criado para padronizar as fontes de luz e os iluminantes. É um sistema quantitativo para calcular, identificar e determinar as cores, qualificando-as conforme a capacidade de captação das cores pelo sistema visual humano ^[29,31]. De acordo com o sistema CIE, para identificar a cor são necessários um iluminante, o objeto e um observador.

O iluminante D65 é utilizado em testes colorimétricos que necessitem da presença da luz do dia. Possui a sua temperatura de cor associada a 6500 K, cuja distribuição espectral é apresentada na Figura 6 ^[29, 31].

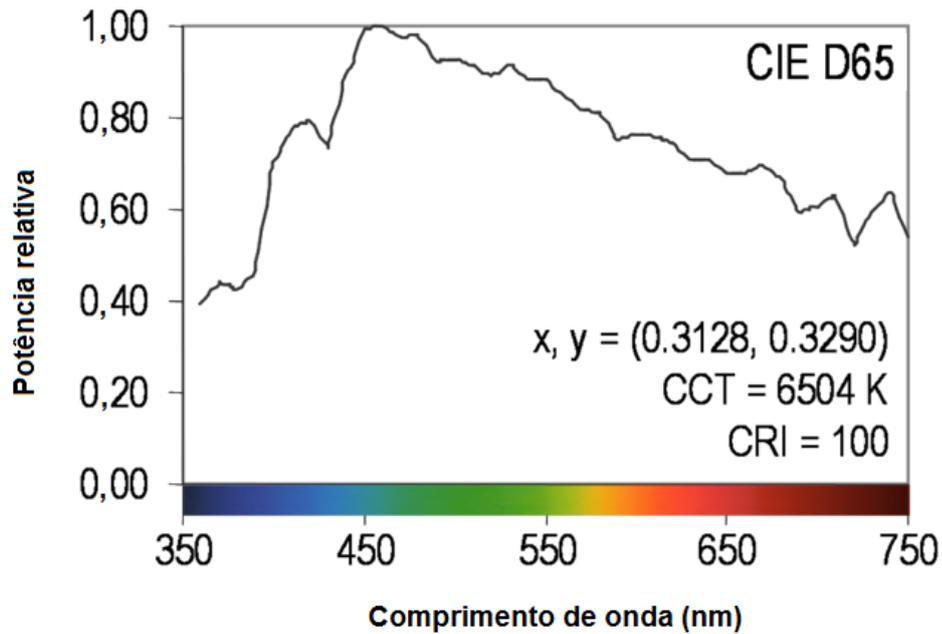


Figura 6. Distribuição espectral do iluminante D65 ^[44].

A percepção da cor pelos olhos varia conforme o ângulo de visão. Para a CIE, o observador estabelecido em 1931 usa um campo de visão de 2° para visualização do objeto. Este é o observador adotado para objetos em ângulo de visualização de 1° até 4°. O observador definido em 1964, utilizado para a maioria das medições de cores atuais, usa um campo de visão de 10° para visualizar o objeto. Este é o padrão aplicado na visualização de objetos em ângulo acima de 4° ^[29, 31].

O sistema de cor CIE-Lab foi instituído pela CIE em 1976, visando padronizar a visualização das cores que são capazes de ser captadas pelo olho humano, bem como de toda aparelhagem envolvida na sua medição, são elas: fontes de luz, condições adequadas para determinação ou aferição da cor e a aplicação de modelos matemáticos adequados para manifestação e determinação da cor pelo observador-padrão ^[29,31]. A Figura 7 é uma representação tridimensional do sistema de coordenadas e cores CIE-Lab.

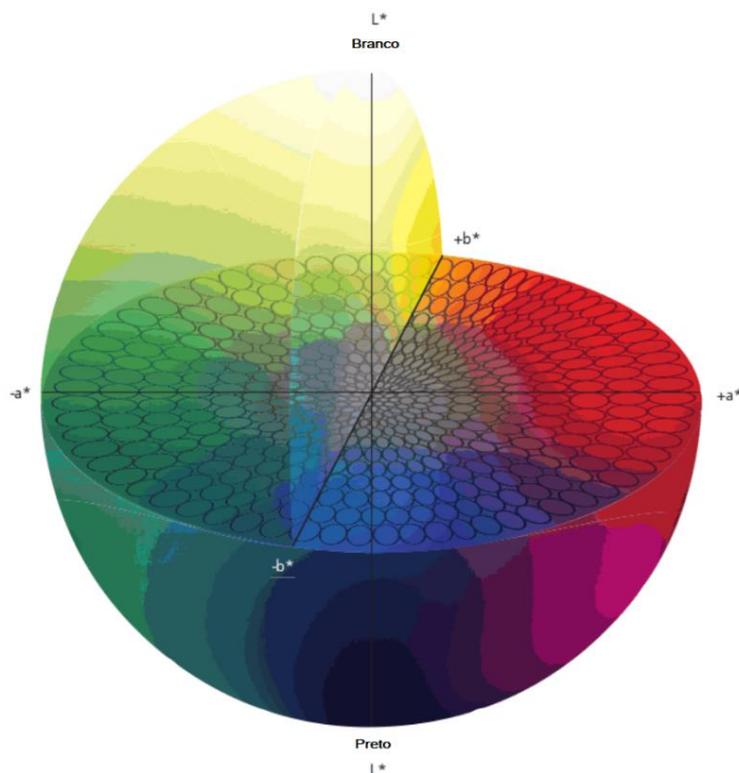


Figura 7. Esfera de cores do sistema CIE-Lab ^[29].

A Tabela 3 apresenta as coordenadas colorimétricas utilizadas no sistema CIE-Lab.

Tabela 3. Coordenadas colorimétricas do sistema CIE-Lab.

Coordenadas		
a*	b*	L*
Influência do vermelho e do verde. Variam entre valores positivos e negativos.	Influência do amarelo e do azul. Variam entre valores positivos e negativos.	Luminosidade das cores. Variam de 0 a 100.
Obs: Uma cor não pode manifestar duas cores ao mesmo tempo.		

4.3.6 Técnicas para análise em colorimetria

Geralmente são utilizados dois tipos de equipamentos na medição das cores: os colorímetros ou os espectrofotômetros. Alguns autores relatam a importância de uma cor só ser medida por instrumentos especializados uma vez que estes instrumentos possuem sensores responsáveis por determinar a luz refletida ou a transmitida. Estes equipamentos analisam as propriedades ópticas dos materiais associando-as a um dos sistemas de cores existentes [27, 28].

Na Figura 8 pode-se observar as principais fases envolvidas na medição das cores por meio de colorímetros ou espectrofotômetros.

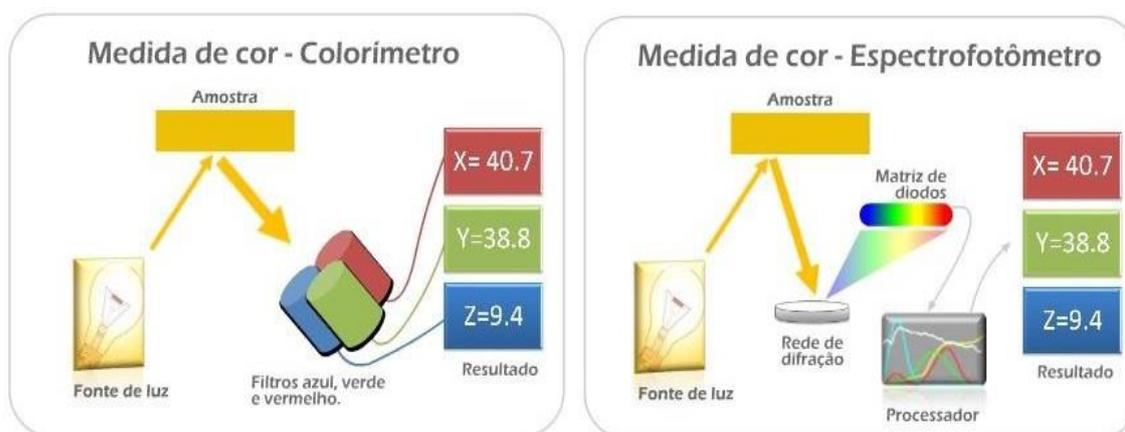


Figura 8. Principais fases envolvidas no funcionamento de colorímetros e espectrofotômetros [29].

Com a chegada dos instrumentos de medida espectral como colorímetros e espectrorradiômetros, propiciou-se a extinção das condições não controladas, dando mais precisão às leituras [40]. Para quantificar a energia refletida na região do espectro visível, o colorímetro usa um sensor, decorrente da relação da luz com a amostra, podendo converter este sinal eletrônico em vários sistemas de cor por meio de recursos eletrônicos.

4.3.7 Colorímetros

Os colorímetros analisam o quanto de luz foi refletida pela amostra em análise. São formados por uma fonte de luz e filtros. São utilizadas matrizes matemáticas, no qual os resultados obtidos por meio da medição se aproximam com os da captação

visual de um indivíduo. Esses valores numéricos são expressos em um dos espaços de cores determinados pela CIE [29,31].

Mesmo sendo aptos a demonstrar resultados em pouco tempo, os colorímetros, apresentam algumas dificuldades em detectar a cor em filmes translúcidos ou transparentes, uma vez que a maior parte dos equipamentos trabalham apenas por reflexão e não por transmissão. Desta forma, os colorímetros são incapazes de diferenciar a cor de dois objetos que absorvam luz em faixas diferentes do espectro, em que a combinação dos comprimentos de onda refletidos gere uma cor só. Pode-se diminuir esse efeito quando empregamos o modelo de cores RGB, visto que, em função da luminosidade geral da amostra, este modelo não modifica o resultado obtido [28,31].

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho, adotou-se o seguinte procedimento experimental (Figura 9):

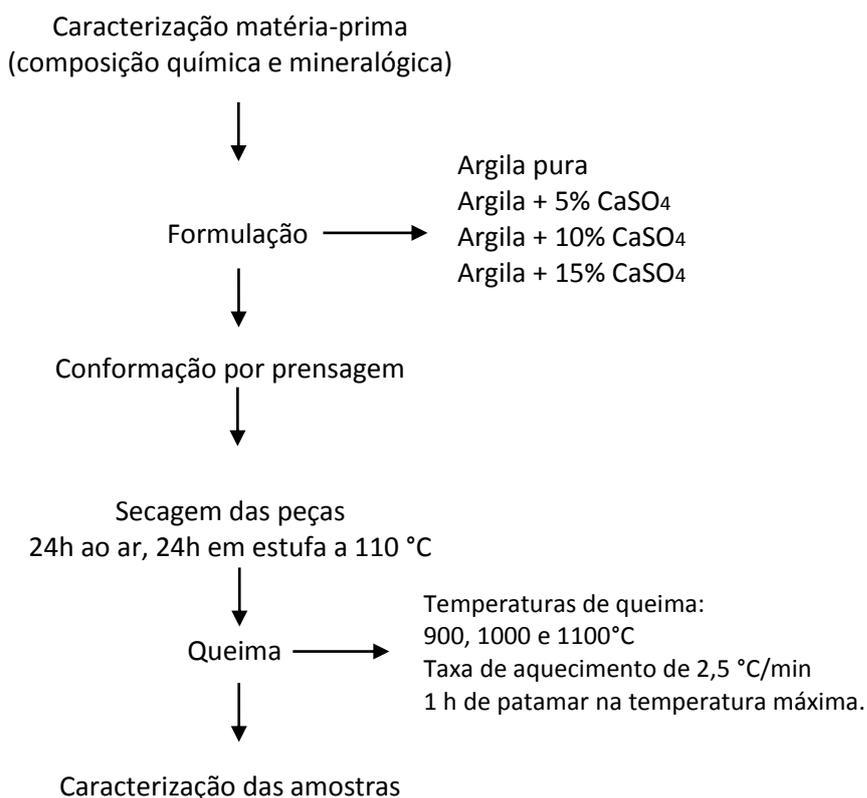


Figura 9. Fluxograma do procedimento adotado para o desenvolvimento do trabalho experimental.

Para desenvolvimento deste trabalho, primeiramente foi realizada a escolha e caracterização da argila vermelha adotada como matéria-prima. Posteriormente foram produzidas massas cerâmicas e adicionados a essas cerâmicas vermelhas, quantidades diferentes de sulfato de cálcio. Deixado secar e logo após, queimadas em forno elétrico em diferentes temperaturas. Para verificar o aparecimento de eflorescência foi realizado alguns ensaios utilizando diversos métodos.

Para a fabricação dos corpos cerâmicos foi adicionado em argila vermelha oriunda do norte do Rio Grande do Sul, sulfato de cálcio (Synth, P.A) em diferentes quantidades (5, 10 e 15 % em peso).

A argila foi previamente seca em estufa e moída em moinho planetário até granulometria passante em peneira #100. Foi utilizada a conformação por prensagem uniaxial (40 MPa) utilizando como ligante 1% em peso de uma solução aquosa de PVA 5 %p/v. A queima das peças ocorreu em forno elétrico nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min e 1 h de patamar na temperatura máxima.

As peças cerâmicas obtidas foram caracterizadas quanto à retração linear de queima, porosidade aparente, absorção de água e resistência mecânica. Ao analisar a mobilidade dos íons SO_4^{2-} e Ca^{+2} , realizou-se ensaios de lixiviação (ABNT NBR 10005), solubilização (ABNT NBR 10006) e efluorescência, este último com imersão das peças em água ultrapura tipo 1 até a metade da altura do corpo-de-prova. Para o ensaio de efluorescência, a cada 7 dias a água em contato com as peças foi coletada e o teor de cálcio e enxofre foi determinado por ICP.

Tabela 4. Nomenclatura e formulações das amostras contendo argila vermelha e sulfato de cálcio.

Formulação	CaSO₄ 2H₂O (% em peso)	Argila (%em peso)
A0	-	100
A5	5	95
A10	10	90
A15	15	85

A composição da argila foi determinada por difração de raios X (DRX, Phillips X'Pert MDP, radiação Cu $K\alpha$) e fluorescência de raios X (XRF 1800, Shimadzu). Para identificação das fases cristalinas foi feita através da comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões do programa de computador JCPDF, cadastradas no ICDD (*Internacional Center for Diffraction Data*).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS

Os corpos cerâmicos foram caracterizados, de início, quanto à absorção de água (ASTM-C373/1994) e a porosidade aparente (ASTM – 373/ 1994), utilizando para isso as seguintes equações:

$$AA = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100$$

Equação 1

Onde:

AA = absorção de água (%)

Mu = massa do corpo-de-prova saturado (g)

Ms = massa do corpo-de-prova seco (g)

$$PA = \frac{Mu - Ms}{Ms - Mi} \times 100$$

Equação 2

Onde:

PA = porosidade aparente (%)

Mi = massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água (g)

Mu = massa do corpo-de-prova saturado de água (g)

Ms = massa do corpo-de-prova seco (g)

5.2 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

A norma ABNT NBR 10005, define a lixiviação como um processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em um sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

O ensaio foi realizado seguindo-se as instruções da norma.

O extrato lixiviado foi avaliado quanto à presença de cálcio e enxofre lixiviado utilizando-se a técnica ICP-OES (*Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*).

A técnica consiste em usar o plasma indutivamente acoplado para obter átomos excitados e íons nos quais podem emitir radiação eletromagnética em comprimentos de onda característicos de muitos elementos químicos da tabela periódica. Este equipamento funciona assim, em uma entrada da amostra onde uma bomba peristáltica encaminha a esma para um nebulizador e conseqüentemente à chama. Sendo os elementos químicos em contato com a chama excitados a energias mais elevadas ou ionizados. Quando voltam ao estado fundamental de energia

acontece a emissão de radiação com comprimento de onda característico do elemento. Assim, a radiação incide sobre um detector logo após passar por uma grade difração e a intensidade de cada linha espectral que é proporcional a concentração do elemento químico. Quando o equipamento é calibrado com soluções conhecidas de concentração se pode verificar a concentração dos elementos em solução.

5.3 ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO

Para o ensaio de solubilização, seguiu-se as normativas da norma ABNT NBR 10006. Amostras das cerâmicas foram cortadas de maneira até atingir um volume médio aproximado de 1 cm³. Em seguida, foi pesado 50 g do material a ser analisado e logo após, transferido para um recipiente contendo 250 mL de água ultrapura tipo I (Mili-Q). O sistema foi agitado durante 5 minutos em um agitador magnético, com rotações de 30 rpm, aproximadamente. Logo após, foi deixado em repouso por 7 dias. Após este período, o líquido foi filtrado com papel de filtro qualitativo, coletado e analisada a presença dos íons cálcio e enxofre através da técnica ICP-OES.

5.4 ENSAIO DE EFLORESCÊNCIA

Para o ensaio de eflorescência, corpos cerâmicos de cada temperatura e teor de sulfato de cálcio foram imersos, separadamente, até a metade de sua altura (aproximadamente 3 cm) em água ultrapura tipo I (MiliQ). A cada 7 dias a água em contato com as peças foi coletada e o teor de cálcio e enxofre foi determinado por ICP.

5.5 COLORIMETRIA

As análises de colorimetria foram realizadas utilizando um colorímetro (Colorium 2, Delta Color) utilizando o iluminante D65, que corresponde à faixa espectral da luz do dia. A medição da cor refletida pela amostra simula um observador a 10°, com um ângulo iluminante/observador 45°/0.

Realiza-se a calibração do aparelho antes de dar início à análise, tendo dois pontos como referência, um de cor preto e outro de cor branco padrões. Os dados são registrados por um software que acompanha o equipamento.

O equipamento registra várias informações para cada análise, mas as mais úteis para definir o índice de cor são as do sistema CIE-Lab. Neste sistema, a cor é determinada conforme os valores positivos ou negativos das coordenadas a^* (vermelho e verde) e b^* (amarelo e azul). O L^* define a luminescência variando entre 0 a 100%.

Os valores negativos de a^* indicam a influência do verde, valores positivos de a^* indicam a influência do vermelho. Os valores negativos de b^* indicam a influência do azul e os valores positivos de b^* indicam a influência do amarelo. No eixo L^* , 0% representa preto (ausência total de luz refletida) e 100% representa branco (reflexão total).

Para a definição cor foi aplicado o método colorimétrico, que utiliza a escala de cores do sistema CIE-Lab, associado diferença de cor (ΔE). O valor de ΔE é utilizado amplamente pela indústria de tintas (Norma DIN 6174, 1979) para determinar a diferença entre as cores. A Tabela 5 fornece informação da classificação das diferenças entre duas cores baseado nas medidas colorimétricas.

Tabela 5. Classificação de distinção entre cores (ΔE).

Diferenças (ΔE)	Classificação (diferença de cor)
0,0 – 0,2	Imperceptível
0,2 – 0,5	Muito pequena
0,5 – 1,5	Pequena
1,5 – 3,0	Distinguível
3,0 – 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6,0	Muito grande

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 10 apresenta a composição mineralógica da argila selecionada para o desenvolvimento deste trabalho.

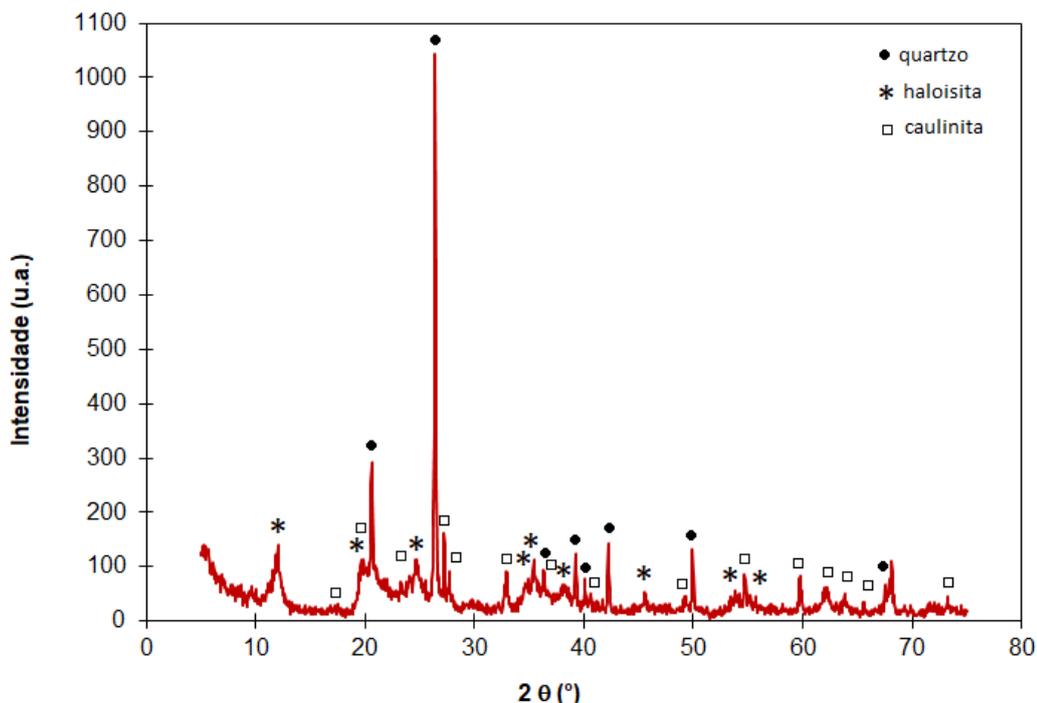
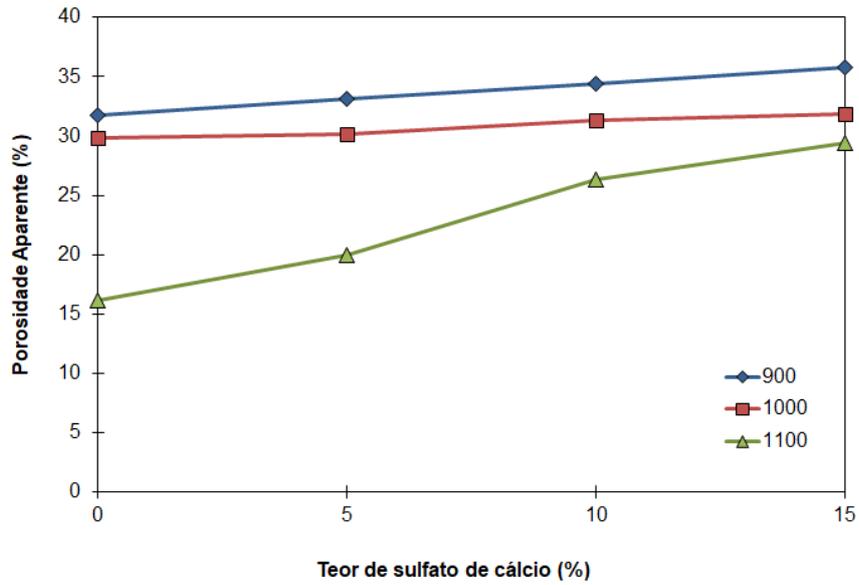


Figura 10. Espectro de difração de raios X da argila vermelha utilizada neste trabalho.

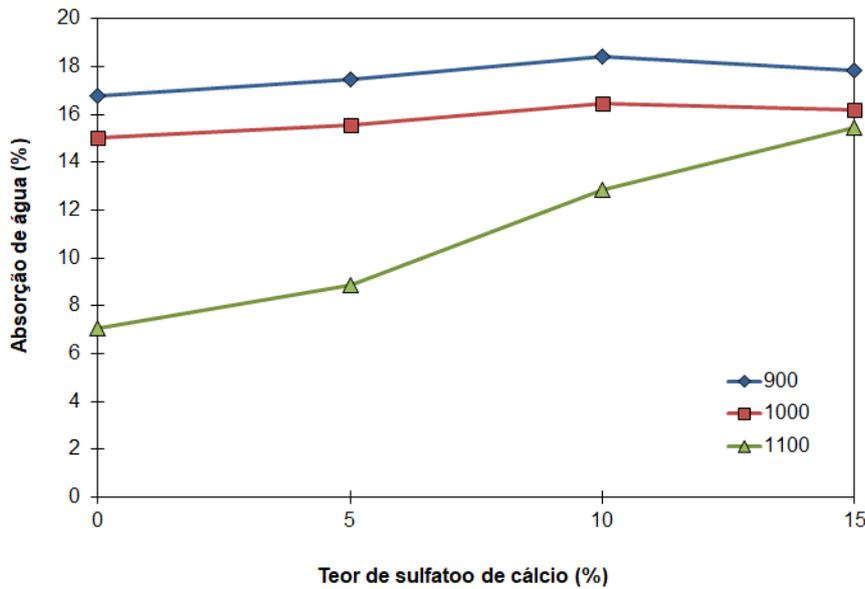
Observa-se que os principais constituintes desta argila são o quartzo, a haloisita e a caulinita.

A composição elementar é rica em Si (39,7 %), Al (38,9 %) e Fe (7,7 %), este último fornecendo uma coloração avermelhada à argila. A argila apresenta originalmente teores de Ca e S na ordem de 3 e 0,3 %, respectivamente. Para a adição de CaSO_4 , estes valores iniciais foram desconsiderados no cálculo das formulações.

Os efeitos do teor de sulfato de cálcio em função da temperatura de sinterização na porosidade aparente e na absorção de água estão apresentados nas Figuras 11 a, b.



(a)



(b)

Figura 11. Efeito da adição de sulfato de cálcio em função da temperatura de sinterização na porosidade aparente (a) e na absorção de água (b).

Observa-se, de maneira geral, que o aumento da temperatura de sinterização promove uma diminuição da porosidade aparente e logo, da absorção de água, para todas as composições estudadas. Este efeito é esperado, uma vez que a sinterização de argilas vermelhas ocorre pela contração do material com redução do tamanho de poros e pelo preenchimento destes poros com fases líquidas provenientes das fases vítreas que se fundem. Quanto maior a temperatura de sinterização, maior a contração

e maior a formação de fases líquidas que contribuem para a diminuição da porosidade do material.

Contudo, observa-se que a adição de sulfato de cálcio promove, em particular para a temperatura de 1100 °C, um aumento da porosidade e da absorção de água dos corpos-de-prova. Isso pode ocorrer devido à decomposição do sulfato de cálcio ao ser aquecido acima de 800 °C, quando inicia a liberação de SO₃ gasoso e formação de CaO. A 900 e 1000 °C, o efeito da adição de cálcio na porosidade e na absorção de água é sutil, promovendo uma diferença máxima de aproximadamente 1,5 % em relação à absorção de água e, em média 3% em relação à porosidade aparente, quando se compara as diferentes formulações.

Porém, este efeito é mais perceptível a 1100 °C, pois a decomposição térmica do sulfato de cálcio é mais severa e a liberação de gases confere maior quantidade de porosidade à peça. Ao encontro deste fenômeno está a maior quantidade de fase líquida proveniente da ação dos fundentes presentes na argila vermelha, promovendo uma maior difusão dos gases dentro da peça. Sabe-se também que compostos com enxofre são considerados afinantes na indústria do vidro, isto é, são compostos que auxiliam a remoção de bolhas por ação difusional e coalescência.

Comparando-se as diferentes formulações observa-se uma diferença na porosidade aparente de aproximadamente 13 % e de 8 % na absorção de água com a adição de 15% de sulfato de cálcio em relação a amostra sem sua adição.

A análise dos resultados de retração linear de queima (Figura 12) revela que o efeito da adição de sulfato de cálcio também é mais presente em temperatura acima de 1100 °C.

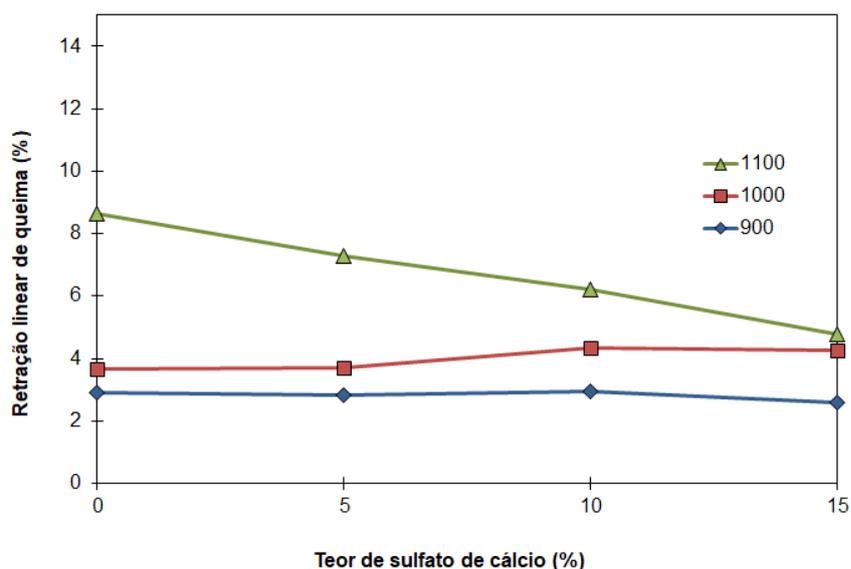


Figura 12. Retração linear de queima dos corpos-de-prova em função da temperatura e do teor de sulfato de cálcio adicionado.

Em termos gerais, uma maior temperatura de sinterização promove uma maior retração linear devido aos fenômenos típicos no processo de sinterização de argilas vermelhas. Sinterizando-se as peças a 900 °C, a retração média é de 2,8 % e, a 1000 °C é de 4 %, sem variação significativa entre as diferentes adições de sulfato de cálcio. Em relação às peças sinterizadas a 1100 °C observa-se que a adição de sulfato de cálcio reduz a retração linear de queima. Este resultado indica que há dois fenômenos concorrentes: a retração linear ocasionada pela ação da temperatura e dos processos de sinterização e a geração de poros pela decomposição dos sulfatos. A geração de poros faz com que a peça apresente uma expansão, como indica a baixa retração de queima.

A resistência mecânica em materiais cerâmicos é afetada pela presença do tamanho do maior defeito dentro das peças. Em geral as peças mais sinterizadas, isto é, com menor porosidade, apresentam maior resistência mecânica, como é o caso das amostras sinterizadas a 1000 °C (Figura 13).

Em relação ao efeito da presença de sulfato de cálcio, observa-se que há uma queda na resistência mecânica com o aumento de sua concentração. Este resultado está de acordo com o resultado de retração linear e porosidade, onde as peças que retraíram menos possuem mais porosidade e logo a probabilidade da existência de defeitos que controlem a resistência mecânica é maior.

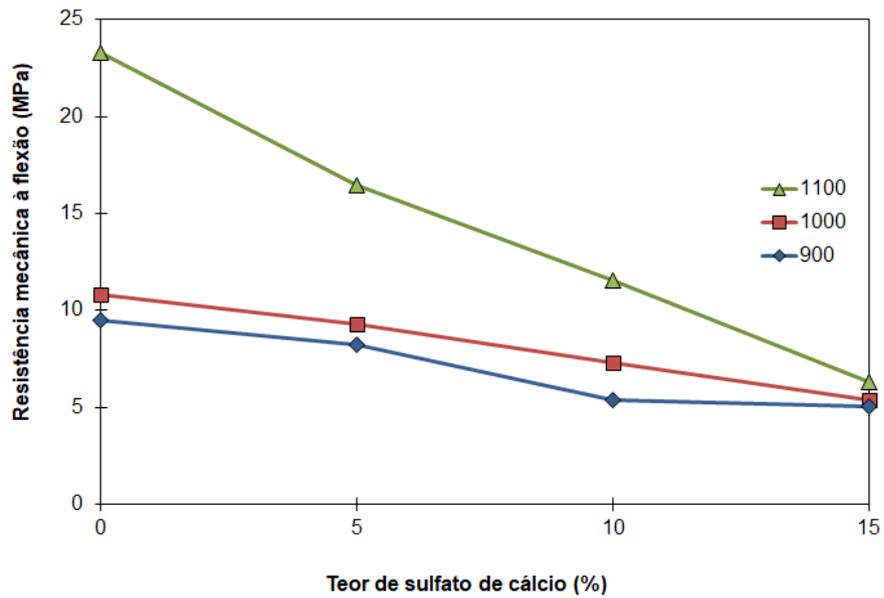
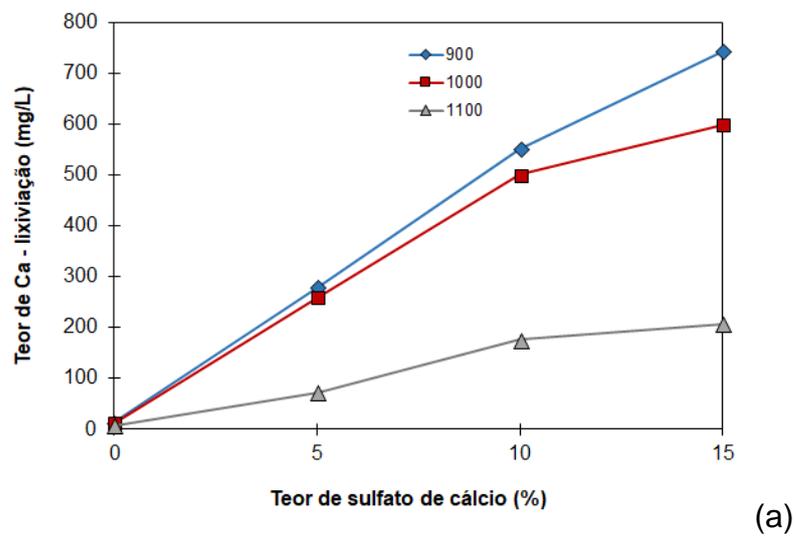


Figura 13. Resistência mecânica dos corpos-de-prova em função da temperatura e do teor de sulfato de cálcio adicionado.

A Figura 14 a, b e c, d apresentam os resultado dos ensaios de lixiviação e solubilização, respectivamente.



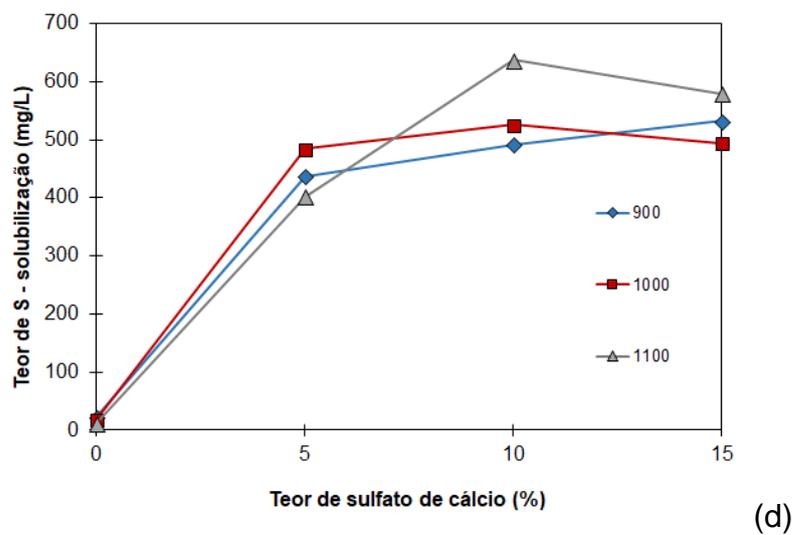
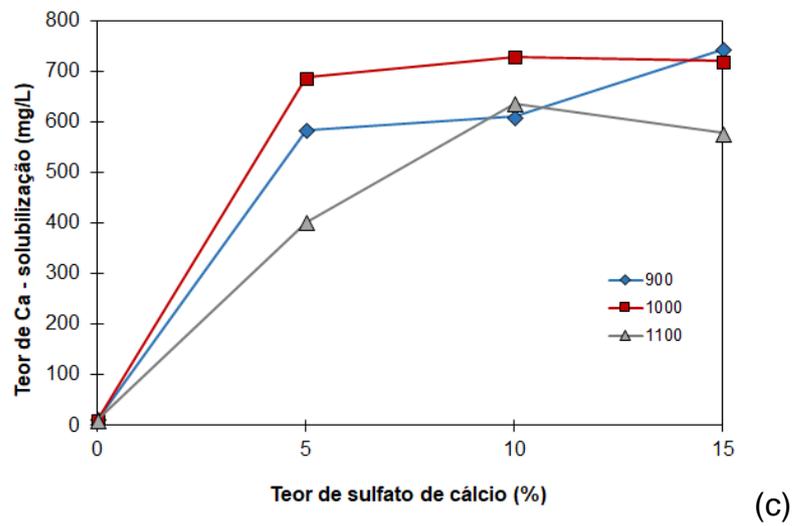
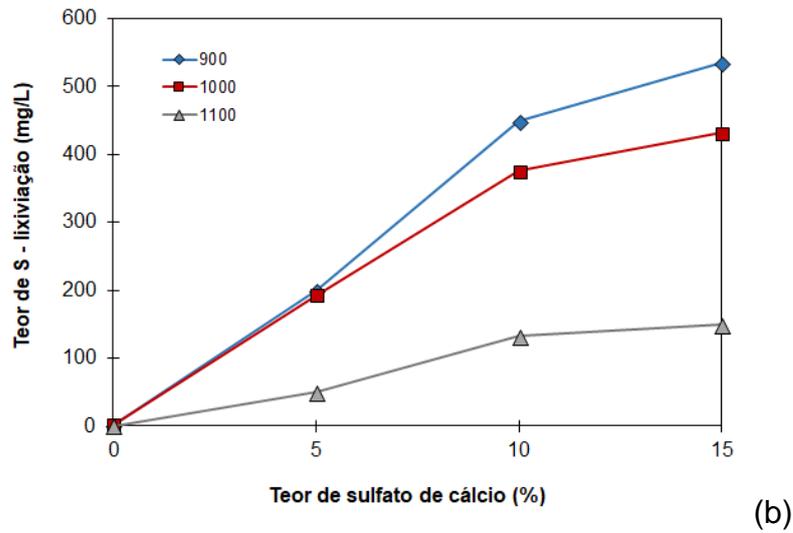


Figura 14. Concentração de cálcio (a) e enxofre (b) nos extratos lixiviados e; cálcio (c) e enxofre (d) nos extratos solubilizados.

O ensaio de lixiviação indica uma remoção crescente dos íons cálcio e enxofre com o aumento do teor de sulfato de cálcio nos corpos cerâmicos. É importante destacar o papel da porosidade para um mesmo teor de CaSO_4 , que pode influenciar a lixiviação dos íons. Por exemplo, o corpo cerâmico com 10% de sulfato de cálcio possui porosidade aparente de aproximadamente 35; 31 e 26 % para temperaturas de queima de 900, 1000 e 1100 °C, respectivamente e, lixivia aproximadamente 552, 501 e 176 mg/L de cálcio para estas respectivas temperaturas.

Por outro lado, o ensaio de solubilização, que é feito em meio mais neutro e em repouso, em contraste com o meio ácido e em agitação proporcionado pelo ensaio de lixiviação, indica uma tendência à saturação na quantidade de íons que são transferidos para a solução, em especial para as amostras contendo 10 e 15% de sulfato de cálcio.

Para o ensaio de efluorescência, as Figuras 15 a-f indicam o efeito da temperatura de sinterização e teor de sulfato de cálcio na argila vermelha na mobilidade dos íons cálcio e sulfato.

A argila sem adição de sulfato de cálcio praticamente não apresenta íons cálcio em seu lixiviado, indicando que o cálcio que está presente em sua constituição original pode estar imobilizado dentro da estrutura das fases vítreas componentes da argila sinterizada. Por outro lado, o enxofre é um ânion que não é imobilizado pelas fases vítreas, nem faz parte, normalmente, da composição de argilominerais sinterizados. Assim, quando presente em argilas ele está livre dentro da estrutura e é passível de lixiviação, como observado no caso da amostra sinterizada a 900 °C. Em temperaturas maiores, ocorre uma perda mais significativa de enxofre por decomposição/volatilização do íon sulfato. Assim, os teores lixiviados após a sinterização são menores conforme a temperatura é mais elevada, pois o enxofre é eliminado da massa cerâmica durante a queima.

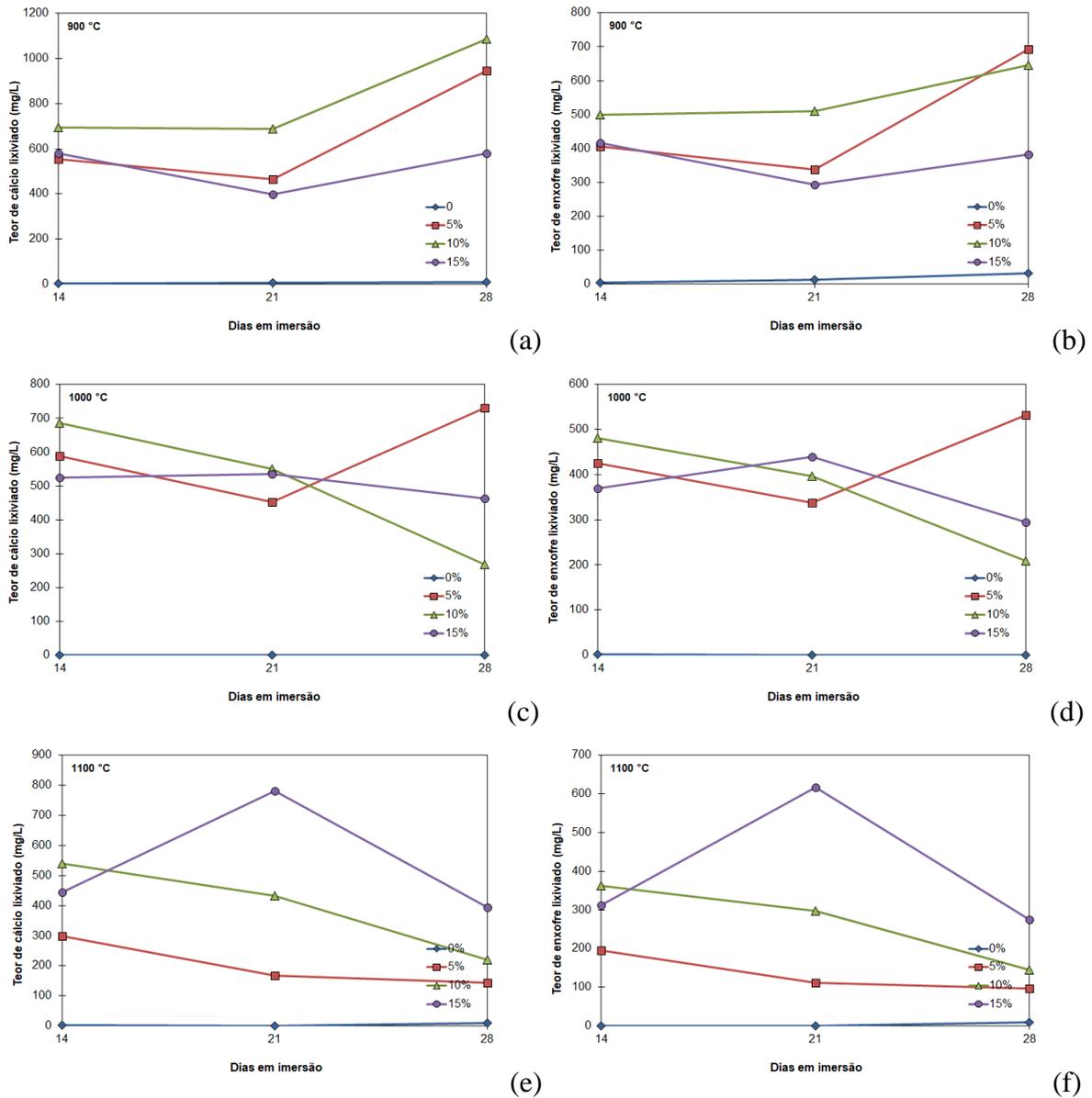


Figura 15. Presença de íons cálcio (a, c, e) e enxofre (b, d, f) extraído durante o ensaio de eflorescência em função do tempo, várias temperaturas e diferentes teores de sulfato de cálcio adicionado aos corpos cerâmicos.

Em relação às peças que contém sulfato de cálcio, a temperatura tem um papel importante na lixiviação dos íons, em especial do íon cálcio. Quanto maior a temperatura de sinterização, menor a porosidade e a absorção de água para cada uma das composições individuais, logo há menos veículo no interior da peça para a dissolução e posterior difusão dos íons para a superfície. O íon enxofre sob influência da temperatura, sendo que em maiores temperaturas há maior perda de enxofre por volatilização e logo, uma menor quantidade de enxofre está presente na peça sinterizada e então, no lixiviado.

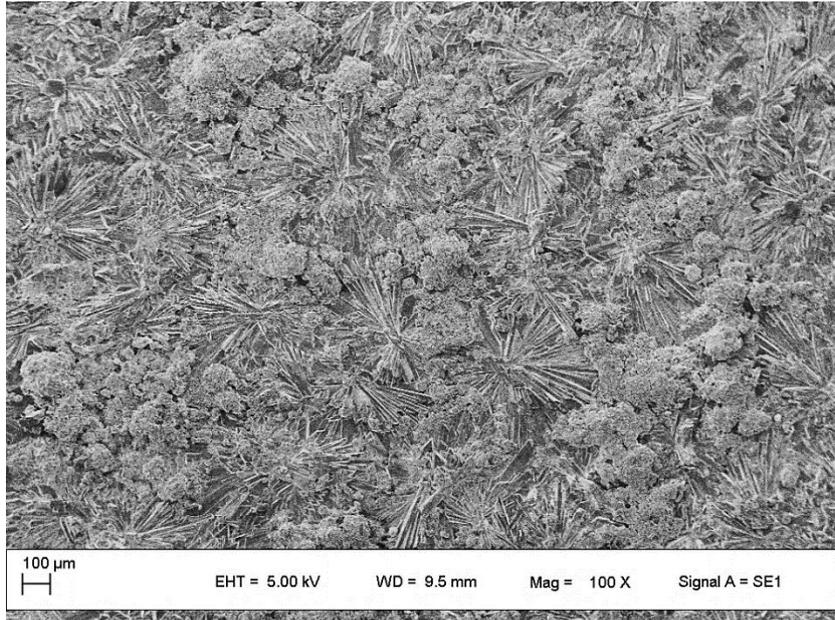
Na Tabela 6 é possível observar por imagens fotográficas o efeito da formação de eflorescência nas amostras confeccionadas, após 21 dias de imersão em água.

Tabela 6. Imagens fotográficas das peças de argila vermelha sem e com adição de sulfato de cálcio sinterizadas em diferentes temperaturas.

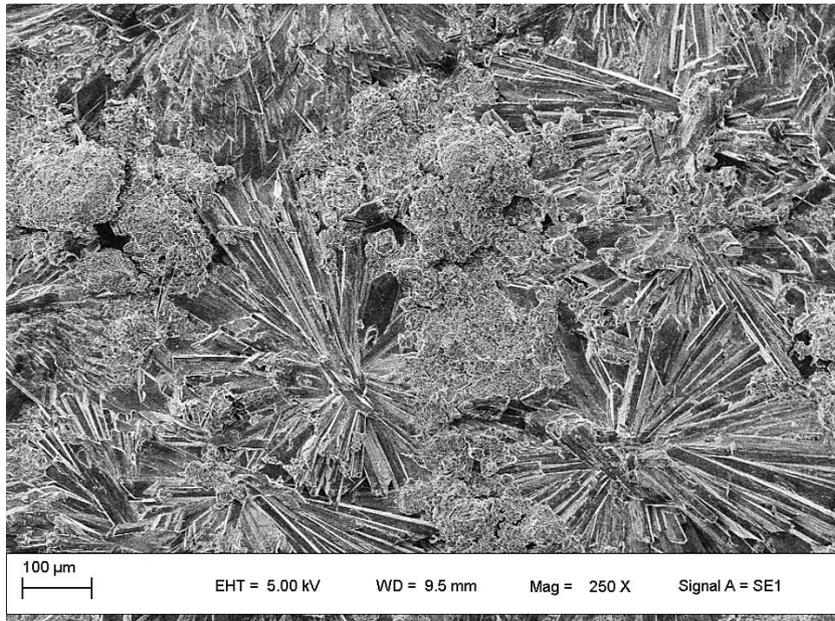
CaSO ₄ (%)	900°C	1000°C	1100°C
0			
5			
10			
15			

Constatou-se que os corpos cerâmicos que não continham adição de sulfato de cálcio não apresentaram a olho nu a presença de eflorescência. Observa-se que os corpos cerâmicos com maior quantidade de sulfato de cálcio e menores temperaturas de sinterização apresentam aparentemente maior quantidade de manchas esbranquiçadas (eflorescência) em suas superfícies. Estes resultados são corroborados pela análise da porosidade aparente e absorção de água das amostras, considerando que a migração dos sais para a superfície envolve a penetração da água no corpo cerâmico. Logo, corpos mais porosos tendem a apresentar maior eflorescência quanto maior a quantidade de íons sulfato e cálcio disponíveis.

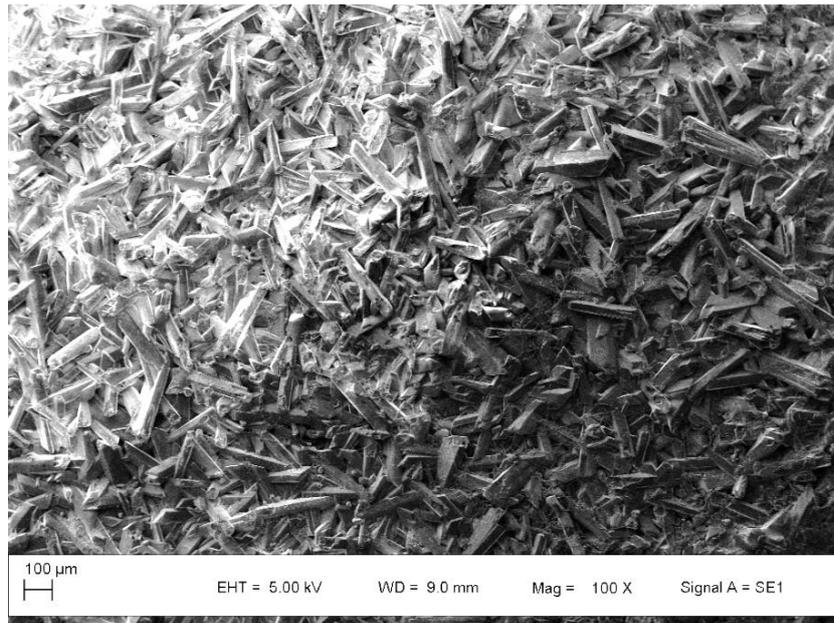
Foi realizada uma análise morfológica das superfícies com eflorescência utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 16 a, b, c e d mostram as superfícies das amostras queimadas a 900 °C, após 21 dias de imersão parcial em água, com adição de 5 e 15 % de sulfato de cálcio.



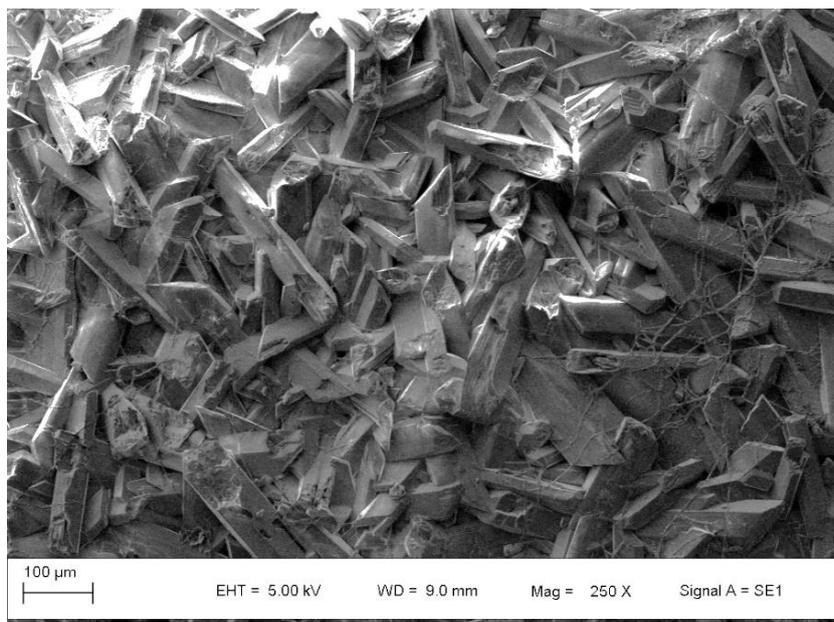
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 16. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura das superfícies com eflorescência: (a) e (b) aumento de 100X e 250X, respectivamente, da amostra com 5% de CaSO_4 ; (c) e (d) aumento de 100X e 250X, respectivamente, da amostra com 15% de CaSO_4 .

O processo de formação da eflorescência pode ser entendido como um processo de solubilização, migração, nucleação e crescimento de cristais em uma superfície em condições específicas de umidade e taxa de evaporação^[41]. Observa-se pelas imagens micrográficas que com menos sulfato de cálcio no interior do corpo cerâmico, menos material é lixiviado para a superfície e, logo, cristais menores e um

recobrimento menos denso da superfície por estes cristais é observado. Por outro lado, a amostra contendo 15% de sulfato de cálcio possui muito mais quantidade de íons para migrar para a superfície, formando em um mesmo período de 21 dias, cristais maiores, recobrando completamente a superfície.

A princípio, a visualização do fenômeno de eflorescência pode ser realizada a olho nu, pois o processo de cristalização permite a formação de cristais esbranquiçados, que contrastam com a superfície da argila vermelha. Contudo, até o momento, não se identificou metodologia capaz de quantificar o avanço do processo de eflorescência ou quantificar este fenômeno com precisão. A análise a olho nu possui problemas e falhas de interpretação, principalmente por depender da acuidade visual do observador e da iluminação da superfície.

Neste contexto é proposta uma metodologia para análise da eflorescência baseada em métodos colorimétricos. Neste método, as condições de análises são fixas e pré-determinadas, eliminando a variável observador e as variações em iluminação.

As Tabelas 7, 8 e 9 e as Figuras 17, 18 e 19 apresentam as medidas de cor realizadas na região sem eflorescência e nas regiões com eflorescência (F) nos diferentes corpos cerâmicos, onde AP é argila pura e x% corresponde ao teor de sulfato de cálcio adicionado à argila.

Tabela 7. Dados colorimétricos dos corpos cerâmicos queimados a 900 °C sem e com eflorescência (F).

Amostra (900°C)	L	a	b	C	h	ΔE
AP	45,60	12,98	14,79	19,67	48,73	0,64
AP - F	44,48	12,92	14,67	19,55	48,63	
5%	45,18	13,40	15,45	20,45	49,05	5,57
5% - F	43,09	12,26	13,11	17,95	46,92	
10%	45,69	14,16	15,90	21,29	48,31	12,02
10% - F	44,29	11,37	12,12	16,62	46,81	
15%	47,03	15,88	18,43	24,33	49,25	13,75
15% - F	45,33	13,88	13,89	19,64	45,01	

Tabela 8. Dados colorimétricos dos corpos cerâmicos queimados a 1000 °C sem e com fluorescência (F).

Amostra (1000 °C)	L	a	b	C	h	ΔE
AP	46,55	13,24	15,8	20,61	50,03	0,75
AP - F	46,14	12,54	14,88	19,46	49,88	
5%	44,26	11,48	13,83	17,97	50,31	2,09
5% - F	45,21	12,81	15,06	19,77	49,61	
10%	46,43	13,77	16,9	21,80	50,83	7,48
10% - F	44,60	12,75	13,65	18,68	46,97	
15%	45,81	15,55	17,65	23,52	48,63	18,04
15% - F	43,89	12,43	12,89	17,91	46,04	

Tabela 9. Dados colorimétricos dos corpos cerâmicos queimados a 1100 °C sem e com fluorescência (F).

Amostra (1100 °C)	L	a	b	C	h	ΔE
AP	41,61	9,32	11,21	14,57	50,25	0,03
AP - F	41,73	9,23	11	14,36	49,99	
5%	42,00	8,91	10,26	13,59	49,02	3,16
5% - F	40,21	8,01	8,74	11,85	47,48	
10%	43,63	10,47	11,65	15,66	48,07	7,02
10% - F	41,14	8,92	9,32	12,90	46,26	
15%	43,00	9,21	10,08	13,65	47,60	8,48
15% - F	40,13	7,49	7,68	10,73	45,71	

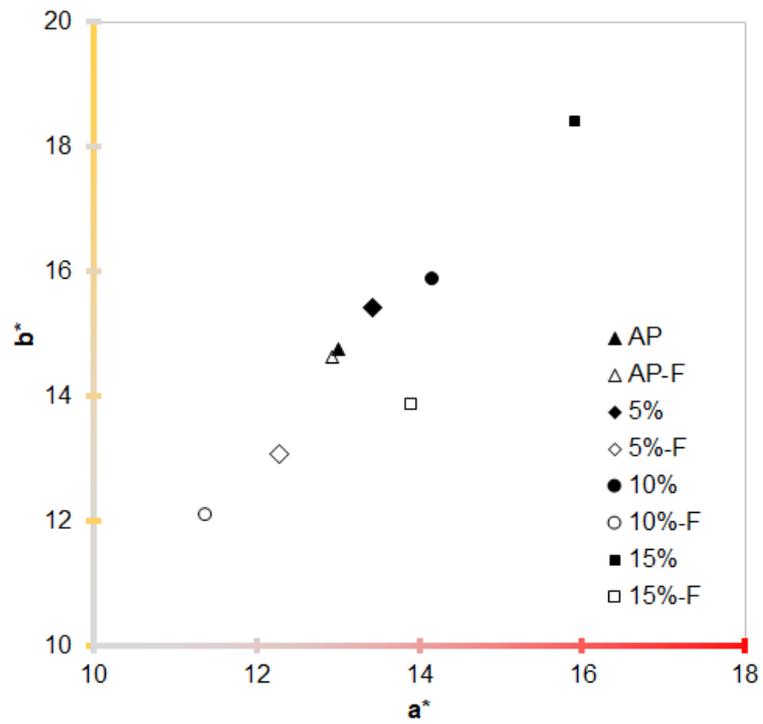


Figura 17. Coordenadas colorimétricas dos corpos cerâmicos queimados a 900 °C com diferentes teores de CaSO_4 , em regiões sem e com eflorescência (F).

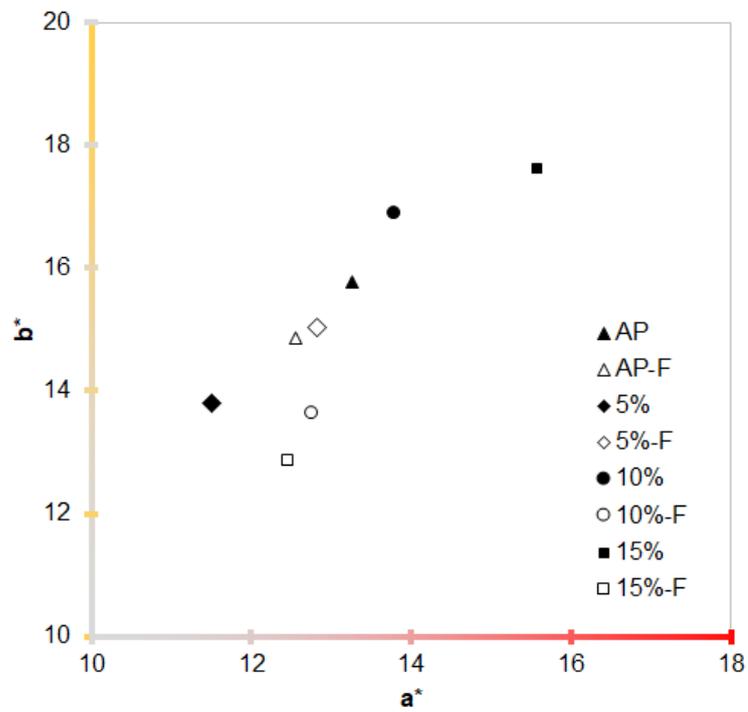


Figura 18. Coordenadas colorimétricas dos corpos cerâmicos queimados a 1000 °C com diferentes teores de CaSO_4 , em regiões sem e com eflorescência (F).

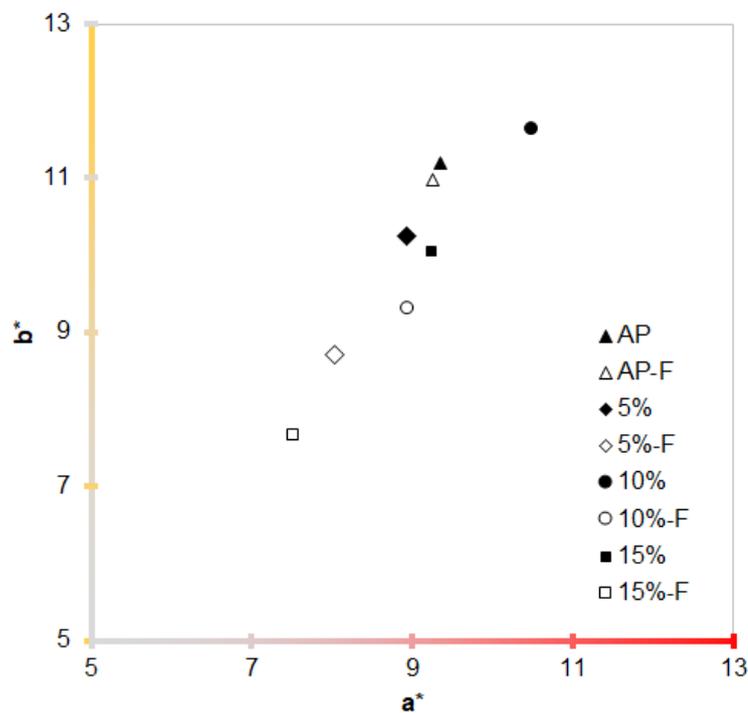


Figura 19. Coordenadas colorimétricas dos corpos cerâmicos queimados a 1100 °C com diferentes teores de CaSO₄, em regiões sem e com fluorescência (F).

Observa-se pelos valores das medidas colorimétricas que as amostras, independente da temperatura de queima apresentam coloração alaranjada/avermelhada, isto é, valores de a e b positivos, entre os eixos das cores predominantes amarelo e vermelho. Fato que também é observado nas imagens fotográficas da Tabela 6.

Em relação à variação de cores para certa formulação, em função da temperatura de queima, o efeito da fluorescência é observado claramente pelas medidas das coordenadas de cores: uma vez presente, a fluorescência produz uma superfície em tons ainda alaranjados, mas mais claros, como indica o parâmetro L, que teve uma redução, na grande maioria das vezes, em que o fenômeno se manifestou de alguma forma, isto é, mesmo que praticamente imperceptível a olho nu como é o caso da argila sem adição de sulfato de cálcio.

O parâmetro ΔE é internacionalmente reconhecido e utilizado para determinar se duas cores são distintas (Norma DIN 6174, 1979). Assim, determinou-se para as regiões com e sem fluorescência de cada amostra este parâmetro, para cada temperatura e adição de sulfato de cálcio. A Figura 20 apresenta estes resultados.

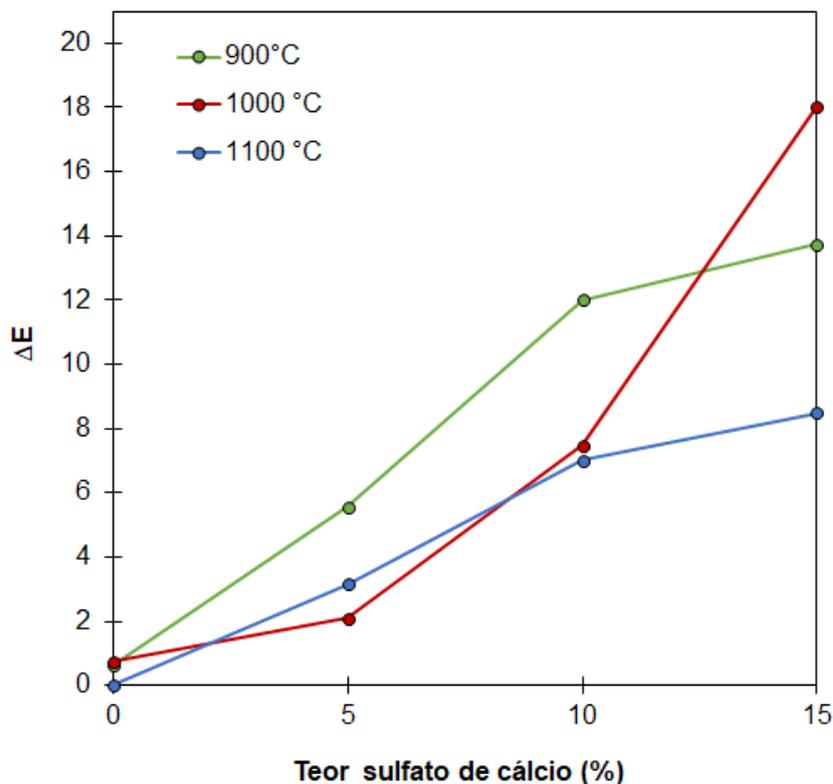


Figura 20. Diferença de cor (ΔE) entre as regiões com e sem eflorescência dos corpos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas e teores de CaSO_4 .

Os corpos cerâmicos com maior adição de sulfato de cálcio apresentaram os maiores valores de diferença de cor (ΔE) entre as regiões com e sem eflorescência, independentemente da temperatura de queima. Este fato é explicado pela maior quantidade de cristais nestas superfícies, como já observado nas imagens de microscopia eletrônica. Adicionalmente, quanto menor a adição de sulfato de cálcio, menor a diferença de cor entre as regiões, indicando que os cristais são provavelmente muito pequenos e/ou estão em pouca quantidade na superfície dos corpos cerâmicos. A presença dos cristais afeta a cor e a tonalidade observada, além de afetar a reflexão da luz por sua estrutura superficial irregular.

Assim, se propõe que a eflorescência seja avaliada por colorimetria, em especial pelo parâmetro (ΔE), que permite identificar sutis diferenças cromáticas e então, monitorar as superfícies para a identificação precoce do surgimento do fenômeno e tomar medidas de remediação adequadas.

7 CONCLUSÕES

Pode-se constatar através dos resultados obtidos que existe uma influência importante da presença de íons cálcio e enxofre no processo de sinterização de argilas vermelhas. A presença de cálcio auxilia na formação de fases vítreas, atuando como um fundente, promovendo um aumento da resistência mecânica e diminuição da porosidade. Por outro lado, a presença de enxofre promove a formação de bolhas, o que diminui a resistência mecânica através do aumento da porosidade.

Em relação à eflorescência, peças com maior porosidade apresentam maior tendência a absorver água, o que promove a presença de um veículo para transporte dos íons solúveis para a superfície da amostra. Observou-se que nas peças com maior presença de íons cálcio e enxofre, a eflorescência foi maior, mas nas peças sinterizadas em temperaturas mais elevadas, cuja porosidade é inferior, a eflorescência foi menor.

As análises realizadas pelo método de colorimetria, em especial pelo parâmetro (ΔE), auxiliam para fortalecer o fenômeno da eflorescência, permitiram identificar sutis diferenças cromáticas e monitorar as superfícies para a identificação precoce do surgimento do fenômeno, no entanto, as vantagens deste método são evidentes evitando com isso a tendência da avaliação visual.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados apresentados neste trabalho, sugere-se como trabalhos futuros:

- utilização de outras argilas com diferentes composições mineralógicas (em argilominerais);
- adição de sulfato de cálcio no cimento, na argamassa;
- avaliar outros métodos colorimétricos para a análise do aparecimento da eflorescência;
- investigar o sintoma da eflorescência com adição de outros tipos de sais, como o sulfato de magnésio e o sulfato de sódio;
- efeito das mudanças na estrutura porosa relacionada à precipitação do sulfato de cálcio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Lidija, G. Orhideja, M.S Biljana, K. Igor. Characterization of salt efflorescence using target factor analysis. **Development of the method**. J. Braz. Chem. Soc. v.20 n.1 São Paulo 2009.
- [2] Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; H. C. **Soluble salts and efflorescence of ceramic bricks and other building materials – review**. Cerâmica vol.52 no.321 São Paulo Jan./Mar. 2006.
- [3] C. C. Ferreira; C. P. Bergmann. **Formação da eflorescência em cerâmica vermelha: fatores de influência no transporte dos íons SO_4^{2-} e Ca^{2+}** . Cerâmica vol.57 no.343 São Paulo July/Aug./Sept. 2011.
- [4] KACZMAREK, A. **Evolución de la eflorescencia de la sal en las paredes frontales de Clinker**. volumen 471, 3, 24 de febrero de 2019.
- [5] SIEDEL, H. **La eflorescencia de la sal como indicador de las fuentes de sales dañinas en edificios y monumentos históricos: un enfoque estadístico**. Volumen 77, Número 16, 1 de agosto de 2018.
- [6] TOURNERET, L.; BERGER, F.; MAVON, C.; CHAMBAUDET, A. **Caulim sulfate formation during the heat-up period: some essential parameters**. Applied Clay Science. V. 14, p. 299-31, 1999.
- [7] KACZMAREK, A. **Evolution of Salt Efflorescence on Clinker Face Walls**. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 471 (2019).
- [8] LIDIJA, Č ukovska, Orhideja Grup č e, Biljana Min č eva- Š ukarova, Igor Kuzmanovski. Caracterización de la eflorescencia de la sal mediante el análisis del factor diana. **Desarrollo del método**. J. Braz. Chem. Soc. vol.20 no.1 São Paulo 2009.
- [9] FERNANDES, P. H. C. **Estudo sobre a influência do massará no processo de formação de salitre em rebocos na região de Teresina – PI**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- [10] VERDUCH, A.; SOLANA, S. V. **Velos, Florescências y manchas em obras de ladrillo. Castellón: Instituto de tecnologia cerâmica – AICE, 1999.**
- [11] L. Tourneret, F. Berger, C. Mavon, A. Chambaudet. **Calcium sulphate formation during the heat-up period: some essential parameters**. Applied Clay Science 14 _1999.
- [12] BENEDITO, B. F. Filho; LAGE, Maria Conceição S. Meneses; LIMA, Rássius Alexandre Medeiros. **Chemical study of salts efflorescences of the archaeological site toca exú do jurubeba of the national park serra da Capivara**. Piauí, Brasil. Quím. Nova vol.40 no.9 São Paulo Sept. 2017.

- [13] S. L. Galatto; M. Peterson; N. Z. Alexandre; J. A. D. da Costa; G. Izidoro; L. Sorato; M. Levati. **Incorporação de resíduo do tratamento de drenagem ácida em massa de cerâmica vermelha**. Cerâmica vol.55 no.333 São Paulo Jan./Mar. 2009.
- [14] SILVA, Isabelly Tatiane dos Santos. **Identificação dos fatores que provocam eflorescência nas construções em Angicos/RN**. Angicos, RN: UFERSA, 2011.
- [15] BROCKEN, H.; NIJLAND, D. T. White efflorescence on brick masonry and concrete masonry blocks, with special emphasis on sulfate efflorescence on concrete blocks. **Construction and Building Materials**. V. 18, p. 315 – 323, 2004.
- [16] JUNGINGER, M. **Rejuntamento de revestimentos cerâmicos influência das juntas de assentamentos na estabilidade de painéis**. 2003. São Paulo – USP, São Paulo, 2003.
- [17] BRITO, Whelson Oliveira de; RIBEIRO, Iracira José da Costa; MELO, Karine Emanuele Leite Aires de; LIMA, Israel José Cordeiro de; SOUZA, Tainã Lucas de **Análisis de la resistencia mecánica, absorción y eflorescência de ladrillosen Paraíba**. Poli/ UFRJ, Cidade universitária, 2018.
- [18] FERREIRA, C.C. **Formação da eflorescência em cerâmica vermelha: fatores de influência no transporte dos íons SO e Ca**. Tese (Doutorado) -Curso de Engenharia, Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [19] RIBEIRO, Iracira José da Costa; BARBOSA, Gerson Emídio; SILVA, Osmando da; Débora ARAÚJO, Thais Rodrigues de; LUCENA, Adri Duarte. **Implantação de métodos de tratamento para combater as eflorescências**. João Pessoa, 2018.
- [20] LIU, X.F; Peng, J.H; Zhang, J.X. **Factores que influyen en el grado de eflorescencia del mortero decorativo a base de cemento**. Volumen 479, Número 1, 11 de marzo de 2019.
- [21] PRIKRYL, R.; MELOUNOVÁ, Z.; WEISHAUPTOVÁ, Z. **Spatial relationships of salt distribution and related physical changes of underlying rock son naturally weathered sandstone exposures** (Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic). *Environmental Geology*, 2006.
- [22] **ASTM**: Standard test methods for sampling and testing brick and sctructural clay tile, ASTM, EUA (1994).
- [23] QUINTANILHA, R. C.; Rocha, I.; Vichessi, B. V.; Lucht, E.; Naidek, K.; Winnischofer, H.; Vidotti, M. Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, 37, (2014).
- [24] OLIVEIRA, S. C.; Torresi, R. M. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. **Química Nova**, 23 (2000).
- [25] LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis**. 2009. 102p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Metrologia

para a Qualidade e Inovação) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[26] GRIEBELER, C. G. O. **Colorimetria da madeira de eucalyptus grandis w.hill ex maiden modificada termicamente**. 2013. Dissertação de Mestrado (Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

[27] ANDRADE, Q.A.F. **Correlação entre as técnicas de espectrofotometria de reflectância e colorimetria da blenda poli (metacrilato de metila) /poli (tereftalato de etileno) reciclado (pmma/pet_{rec}) no estudo da opacidade**. In: 20^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 2012, Joinville, SC, Brasil.

[28] BERTOLINI, C. **Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Centro de Ciências Exatas e Naturais Curso de Ciência da Computação – Bacharelado) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.

[29] **Delta Color.** Disponível em: <https://www.deltacolorbrasil.com/colorimetrocolorium.html>. Acesso em 22.04.2019.

[30] MINOLTA. **Precise color communication: Color control from perception to instrumentation**. Japão: Minolta Co. Ltd., 2007.

[31] LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis**. 2009. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[32] ZHANG, Zuhua; PROVIS, John L.; MA, Xue; REID, Andrew; WANG, Hao. **Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers**. Received in revised form 29 March 2018; Accepted 12 June 2018.

[33] LIU, X F.; PENG, J H.; ZHANG, J X. **Influencing factors of efflorescence degree of cement-based decorative mortar**. School of Civil Engineering and Architecture, Chongqing University of Science and Technology, 2019.

[34] GAZULLA, M.F.; GÓMES-TENA, M.P.; ORDUÑA, M.; VICENTE, S.; AMORÓS, j.l. **Determinación de sales solubles y eflorescencias en tejas cerámicas**. Volumen 49, Número 3, 2010.

[35] FILHO, Benedito Batista Farias; LAGE, Maria Conceição S. Meneses; LIMA, Rássius Alexandre Medeiros. Estudo químico de eflorescências salinas do sítio arqueológico toca Exú do Jurubeba do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil. **Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí**, Vol. 40, No. 9, 2017.

[36] MONTEIRO, C. M. O. L. **Influência da gipsita no surgimento de eflorescência em telhas cerâmicas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais).

[37] ABDOLLAHNEJAD, Zahra; HLAVACEK, Petr; MIRALDO, Sergio; TORGAL, Fernando Pacheco; AGUIAR, José Luís Barroso de. **Compressive strength, microstructure and hydration products of hybrid alkaline cements**. Mat. Res. vol.17 no.4 São Carlos July/Aug. 2014.

[38] SCHMIDT, E. **Formación de sales eflorescentes durante la cocción**. Instituto de Investigaciones Cerámicas cie Essen Die Ziegelindustrie, 20, n.º 13, julio 1967.

[39] MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. **Cerâmica**. V.52, 2006.

[40] DEMATTÊ, José A. M.; BORTOLETTO, Marco Antonio Melo; VASQUES, Gustavo M.; RIZZO, Rodnei. **Quantificação de matéria orgânica do solo através de modelos matemáticos utilizando colorimetria no sistema Munsell de cores**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Solos, (RJ), 2010.

[41] VERDUCH, A. G.; SOLANA, V. S. **Formação de Eflorescências na Superfície dos Tijolos**. Instituto de Tecnologia Cerámica Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, Universidade Jaume I, Castellón, Espanha, Cerâmica Industrial, 5 Setembros/Outubro, 2000.

[42] SIEDEL, H. **La eflorescencia de la sal como indicador de las fuentes de sales dañinas en edificios y monumentos históricos**: un enfoque estadístico. Volumen 77, Número 16, 1 de agosto de 2018.

[43] ABDOLLAHNEJAD, Zahra; HLAVACEK, Petr; MIRALDO, Sergio; TORGAL, Fernando Pacheco; AGUIAR, José Luís Barroso De. **Productos de resistencia a la compresión, microestructura e hidratación de cementos alcalinos híbridos**. Estera. Res. vol.17 no.4 São Carlos julio / ago. 2014.

[44] LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis**. 2009. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

