

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica
e de Materiais - PPGE-3M**

**FORMAÇÃO DA EFLORESCÊNCIA EM CERÂMICA
VERMELHA: FATORES DE INFLUÊNCIA NO TRANSPORTE
DOS ÍONS SO_4^{-2} E Ca^{+2}**

Por

Cristiano Corrêa Ferreira

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica
e de Materiais - PPGE-3M**

**FORMAÇÃO DA EFLORESCÊNCIA EM CERÂMICA
VERMELHA: FATORES DE INFLUÊNCIA NO TRANSPORTE
DOS ÍONS SO_4^{-2} E Ca^{+2}**

Por

Cristiano Corrêa Ferreira

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE-3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2009

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE-3M).

PROFESSOR ORIENTADOR:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Flávio André Pavan

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

COORDENADOR DO PPGE-3M

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Dedico esta tese
à minha esposa Ana Paula,
aos meus pais Acimar e Maria Luci,
aos meus irmãos,
às minhas tias Lúcia, Lurdes e Vilma
e a todas as pessoas,
que de alguma forma, contribuíram
com a sua realização.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em particular ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, pelo acolhimento e oportunidade de realizar o meu aperfeiçoamento profissional.

Ao professor Carlos Pérez Bergmann, por sua orientação, dedicação, confiança e oportunidades oferecidas na elaboração deste trabalho, assistindo-me com paciência e sabedoria em todas as etapas.

Ao professor Marcus Vinicius Veleda Ramires, pelo incentivo inicial para a realização deste trabalho.

Aos acadêmicos e bolsistas do PPGE-3M, Fernando, Felipe, Felipe Gularte, Waleska, Raquel, Malu, Ramaugusto, Mário e Paula pelo apoio, colaboração e dinamismo. Também, àqueles alunos do curso de Graduação em Engenharia de Materiais que, na qualidade de voluntários, deram a sua parcela de contribuição para a realização dos ensaios.

A todos os colegas do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, pela amizade e constante troca de experiências durante esses anos de convívio e, especialmente, aos colegas Antonio, Andréa, Rafael Trommer, Daniela, Felipe Berutti, Anne, Tânia, Margarete, João Marcos, Saulo, André Zimmer, José Luiz, Hélio, Clarissa, Toniolo, Caio, Rubens, Lia, Venina, Cibele e Felipe pelo auxílio prestado na elaboração da tese.

Às empresas cerâmicas que participaram desta pesquisa.

À Universidade Federal do Pampa, pelo apoio concedido durante a fase final do doutorado.

Ao colega da UNIPAMPA Marcelo Xavier, pelo significativo apoio prestado, assim como aos demais colegas Alexandro Schafer, Nilo Zimmermann e Flávio Pavan.

A todos que estiveram presentes em todos os momentos deste trabalho, colaborando de alguma forma e acreditando sempre no meu êxito; em especial, os meus amigos Ana, Guilherme e Helena, Tia Marli, Julius e Amanda.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
2.1 <i>Objetivos específicos</i>	5
3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA	6
4. REVISÃO DA LITERATURA	7
4.1 <i>Eflorescência e Criptoflorescência</i>	7
4.2 <i>Agentes de Formação</i>	8
4.2.1. Sais solúveis	8
4.2.2. Água	10
4.2.3. Porosidade	10
4.2.4. Agentes externos	11
4.3 <i>Sais no Processo de Fabricação</i>	12
4.3.1. Mobilidade dos sais no processo de fabricação	13
4.3.2. Velocidade de secagem	16
4.3.3. Transferência de calor, umidade e massa	18
4.3.4. Cor das eflorescências durante o processo de fabricação	21
4.4 <i>Íons Ca^{+2} e SO_4^{-2}</i>	22
4.4.1. Solvatação dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} em meio aquoso	23
4.4.2. Íons hidratados Ca^{+2} e SO_4^{-2}	24
4.4.3. Solubilização dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2}	25
4.4.4. Difusão dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2}	26
	VI

4.4.4.1. Lei de Fick	28
4.5 <i>Caracterização das Eflorescências</i>	30
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
5.1. <i>Caracterização da Matéria-prima</i>	33
5.2. <i>Caracterização dos Corpos Cerâmicos</i>	35
5.2.1. Caracterização física, química e mineralógica	35
5.2.1.1. Caracterização física	35
5.2.1.2. Caracterização química	36
5.2.1.3. Caracterização mineralógica	37
5.2.2. Ensaio de eflorescência	37
5.2.3. Teste de Quantificação da Eflorescência	38
5.2.4. Distribuição de Tamanho Médio de Poros	39
5.2.5. Testes de Solubilização	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
7. CONCLUSÕES	71
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXOS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Massa cerâmica durante as diferentes etapas do processo de secagem:	14
Figura 4.2 – Esquema da contração em função do teor de água.	15
Figura 4.3 – Evaporação de água de uma massa úmida: a) evaporação de água na lâmina líquida superficial; b) evaporação na face dos poros; c) evaporação no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície.	15
Figura 4.4 – Fenômenos de transporte de calor e massa.	19
Figura 4.5 – Transferência de umidade em meio poroso.	20
Figura 4.6 – Solubilidade do sulfato de cálcio em água em função da temperatura.	25
Figura 4.7 – Perfis de Concentração para um processo de difusão em estado não-estacionário, tomados em três diferentes instantes de tempo: t_1 , t_2 e t_3 .	29
Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho.	33
Figura 5.2 – Análise mineralógica (difração de raios X) da matéria-prima (massa cerâmica industrial) utilizada neste trabalho.	35
Figura 5.3 – Metodologia do ensaio de eflorescência segundo a norma ASTM C67/2003.	38
Figura 5.4 – Procedimento adotado para a estimativa da eflorescência com o auxílio do software <i>Image Tools</i> : a) dispositivo para fixação da distância entre a câmera fotográfica digital e o corpo cerâmico; b) gabarito utilizado para a colocação do corpo cerâmico a ser fotografado.	39
Figura 6.1 – Valores de eflorescência determinados por <i>Image Tools</i> dos corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.	44
Figura 6.2 – Variação da absorção de água dos corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.	45
Figura 6.3 – Variação da porosidade aparente total dos corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.	46

- Figura 6.4 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 800°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso). 48
- Figura 6.5 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 850°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso). 49
- Figura 6.6 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 900°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso). 49
- Figura 6.7 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 950°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso). 50
- Figura 6.8 – Variação das eflorescências (medida pelo *software Image Tools*) e do volume total de poros em função do teor de sulfato de cálcio na formulação e da temperatura de queima dos corpos cerâmicos. 51
- Figura 6.9 – Variação das eflorescências (medida pelo *software Image Tools*) e do diâmetro médio de poros em função do teor de sulfato de cálcio na formulação e da temperatura de queima dos corpos cerâmicos. 52
- Figura 6.10 – Concentrações, em mol/L, do íon Ca^{+2} , após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1h, 7, 14 e 28 dias de corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima (800, 850, 900 e 950°C). 55
- Figura 6.11 – Concentrações, em mol/L, do íon SO_4^{-2} após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1h, 7, 14 e 28 dias de corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima (800, 850, 900 e 950°C). 56
- Figura 6.12 – Concentrações, em mol/L, dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1h, 7, 14 e 28 dias de corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação, em função da temperatura de queima. 57
- Figura 6.13 – Concentrações dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 1 hora em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b). 58

- Figura 6.14 – Concentrações dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 7 dias em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b). 58
- Figura 6.15 – Concentrações dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 14 dias em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b). 59
- Figura 6.16 – Concentrações dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 28 dias em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b). 59
- Figura 6.17 – Condutividade elétrica do material submetido à solubilização nos períodos de 1 hora e 7 dias. 62
- Figura 6.18 – Condutividade elétrica da concentração solubilizada durante o período de 7 dias e em função da variação da temperatura (15, 25 e 35°C). 63
- Figura 6.19 – Condutividade elétrica das formulações sinterizadas nas temperaturas de (800, 850, 900 e 950°C) em função de diferentes pHs (2, 4, 6, 8 e 10). 64
- Figura 6.20 – Concentrações dos íons Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização, expressos em mol íons/L entre 1 hora, 7, 14 e 28 dias em função da variação da eflorescência (medida pelo *software Image Tools*) e do volume total de poros. 67
- Figura 6.21 – Concentrações dos íons SO_4^{-2} que foram submetidos à solubilização, expressos em mol íons/L entre 1 hora, 7, 14 e 28 dias em função da variação da eflorescência (medida pelo *software Image Tools*) e do volume total de poros. 68
- Figura 6.22 – Concentração, em mol/L, do íon Ca^{+2} , após tempos de repouso, em ensaios de solubilização por 1 hora, 7, 14 e 28 dias dos corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima e da absorção de água, comparados com os resultados de eflorescência determinado por *Image Tools*. 69
- Figura 6.23 – Concentração, em mol/L, do íon SO_4^{-2} , após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1 hora, 7, 14 e 28 dias dos corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima e da absorção de água, comparados com os resultados de eflorescência determinado por *Image Tools*. 70

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Composição química teórica da gipsita.	9
TABELA 4.2 – Relação entre geometria, modo de empilhamento e fluxo de ar na secagem de peças cerâmicas e o aparecimento do fenômeno de eflorescência.	17
TABELA 4.3 - Mobilidades iônicas em água a 298K, $u / (10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$.	23
TABELA 4.4 – Raio hidratado dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} .	24
TABELA 4.5 – Coeficientes de difusão dos íons à infinita diluição em água.	28
TABELA 5.1 – Formulações e nomenclatura da massa cerâmica aditivada com sulfato de cálcio (% peso).	34
TABELA 5.2 – Distribuição granulométrica do sulfato de cálcio e da massa cerâmica utilizada (em μm).	34
TABELA 5.3 – Composição química da massa cerâmica utilizada.	34
TABELA 5.4 – Composição química das massas cerâmicas investigadas.	36
TABELA 5.5 – Difrações de raios X para as formulações (A4, A8, A12 e A16).	37
TABELA 6.1 - Imagens obtidas dos corpos cerâmicos que apresentaram nítida formação de eflorescência e a correspondente imagem processada pelo <i>software Image Tools</i> .	42
TABELA 6.2 – Dados relativos à análise da eflorescência dos corpos cerâmicos da Tabela 6.1 e os valores obtidos na quantificação da zona enegrecida com o tratamento de imagem realizado por <i>Image Tools</i> .	43
TABELA 6.3 – Volume total de poros, tamanho máximo e diâmetro médio do poro para os corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.	47
TABELA 6.4 – Solubilidade dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} nos períodos de 1 hora, 7, 14 e 28 dias em diferentes temperaturas de queima.	54

LISTA DE SÍMBOLOS

D_o = coeficiente de difusão à infinita diluição em água

m = quantidade de material

A_x = distância

S = seção de área unitária

L_x = fluxo

D = coeficiente de difusão

C = concentração

t = instante de tempo

A_a = absorção de água

W_u = massa do corpo-de-prova saturado

W_s = massa do corpo-de-prova seco

P_a = porosidade aparente

W_i = massa do corpo-de-prova saturado e imerso em água

EI = imagem processada pelo *Image Tools* do corpo cerâmico submetido ao ensaio de efluorescência

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a migração dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} em uma cerâmica vermelha aditivada com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simulando o processo de eflorescência. Para tanto, uma massa cerâmica com tendência não patológica, à base de uma argila da região de Gravataí-RS, foi formulada com 0, 4, 8, 12 e 16% em peso de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. No processamento cerâmico, utilizou-se a conformação por extrusão a vácuo e queima em forno elétrico tipo mufla a diferentes temperaturas (800, 850, 900 e 950°C) com patamar de doze horas. Os corpos cerâmicos obtidos em dimensões de 70x27x9mm³ foram caracterizados quanto às propriedades físicas (absorção de água e porosidade aparente). Para avaliar a mobilidade dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} , foram realizados ensaios de eflorescência segundo a norma ASTM C67/2003, análise da distribuição de tamanho de poros nos corpos cerâmicos investigados, ensaios de solubilização durante os períodos de uma hora com os corpos cerâmicos imersos em água a 90°C e imersão dos corpos cerâmicos por sete, quatorze e vinte e oito dias consecutivos em temperatura ambiente. Também foram realizados testes de condutividade elétrica nos solubilizados dos corpos cerâmicos durante os períodos de uma hora e de sete dias de ensaio e avaliou-se a potencialidade desses íons na formação do fenômeno em função das variáveis temperatura e pH.

Para a quantificação da eflorescência, foi desenvolvida uma nova metodologia por análise de imagem utilizando o software gráfico *Image Tools* versão 3.0.

Os resultados obtidos permitiram identificar que a nova metodologia baseada em análise de imagens mostrou-se bastante eficiente para quantificar a eflorescência em corpos cerâmicos, diminuindo a subjetividade da avaliação visual.

Constatou-se que o íon cálcio possui maior mobilidade do que o íon sulfato após sete dias de repouso. Para maiores tempos de repouso, quatorze e vinte e oito dias, a diferença entre as concentrações por solubilização dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} diminui significativamente. Também foi possível identificar uma tendência (com poucas exceções): os valores da concentração do íon Ca^{+2} são maiores do que os da concentração de SO_4^{-2} para um mesmo volume total e diâmetro médio de poros e mesma quantidade de sulfato de cálcio na formulação. Da mesma forma, quando a concentração por solubilização dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} é relacionada à absorção de

água dos corpos cerâmicos investigados, e comparando-os com os resultados dos ensaios de eflorescência por imagem, constata-se uma similaridade entre os resultados da eflorescência e da concentração do íon Ca^{+2} após sete dias de repouso. Já para o íon SO_4^{-2} , os resultados de eflorescência assemelham-se aos de quatorze dias de repouso.

A formação da eflorescência está intimamente ligada à porosidade e aos índices de concentração de sal e absorção de água dos corpos cerâmicos. Ao mesmo tempo, os ensaios de solubilização investigados mostraram-se ótimos instrumentos para análise do fenômeno, permitindo, de forma bastante confiável, que se disponha de dados sobre a formação da eflorescência em corpos cerâmicos.

Palavras-chave: eflorescência, sulfato de cálcio, materiais cerâmicos.

ABSTRACT

In this work, the displacement of SO_4^{-2} and Ca^{+2} ions in red ceramic was investigated simulating the efflorescence process. Ceramic bodies were molded ($70 \times 27 \times 9 \text{mm}^3$) by vacuum extrusion formulated with different contents of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0, 2, 4, 8, 16% in weight) and burnt at different temperatures (800, 850, 900, 950°C) for 12 hours. Microstructure was evaluated for water absorption, apparent porosity, and pore size distribution. Efflorescence was evaluated according to the ASTM C67/2003 norm. Tests of SO_4^{-2} and Ca^{+2} ion solubilizations after periods of 1 hour with the ceramic bodies immersed in hot water and periods of 7, 14 and 28 consecutive days with the ceramic bodies in cold water were carried out.

Tests were also made of electrical conductivity in solubilized from ceramic bodies during one hour and during seven days and evaluated the potential of these ions to formation of efflorescence regarding the variables temperature and pH.

In the efflorescence quantification, an image analysis methodology was developed using the graphic software Image Tools 3.0.

Results allowed establishing a relationship between the efflorescence of the investigated ions, physical properties (water absorption and apparent porosity), pore size distribution, and solubilization. The new methodology based on the analysis of images is sufficiently efficient to quantify efflorescence in ceramic bodies, reducing the subjectivity of the visual evaluation.

Calcium ion has larger mobility than sulfate ion after 7 days of rest. For longer periods of rest (14 and 28 days), the difference between the concentrations by solubilization of Ca^{+2} and SO_4^{-2} ions significantly reduces. It was also possible to identify the tendency (with few exceptions) that the concentration values of the Ca^{+2} ion are bigger than the concentration values of SO_4^{-2} for the same total volume and average diameter of pores as well as the same amount of calcium sulfate in the formularization. Likewise, when the concentration for the solubilization of the Ca^{+2} and SO_4^{-2} ions is related to water absorption of the ceramic bodies investigated as well as when we compare them with the results of the assays of efflorescence for image, a similarity between the results of the efflorescence and the concentration of

the Ca^{+2} ion after 7 days of rest is observed. For the SO_4^{-2} ion, the efflorescence results are similar to 14 days of rest.

The formation of efflorescence is closely linked to the porosity and to the indices of concentration of salt and water absorption contained in the products at the same time. The investigated assays of solubilization showed to be excellent instruments for analysis of the phenomenon allowing, sufficiently trustworthy, the obtaining of data on the formation of efflorescence in ceramic bodies.

Key words: efflorescence, calcium sulfate, ceramic materials.

1. INTRODUÇÃO

A eflorescência de sais constitui uma ocorrência comum nos produtos cerâmicos tradicionais, sendo uma patologia, cuja solução é particularmente difícil. Tal fato ocorre devido à natureza desses sais, a sua distribuição e mobilidade quando solubilizados em meio aquoso em capilares presentes na microestrutura dos produtos cerâmicos queimados.

O fenômeno da eflorescência caracteriza-se pela formação de uma fina camada de cor branca que cobre a superfície dos produtos cerâmicos. Composta por substâncias cristalinas, esta camada forma-se durante os processos de fabricação e uso como resultado da acumulação dos sais formados no meio líquido que afloraram à superfície do corpo cerâmico. Quando, no entanto, esse fenômeno ocorrer no interior do corpo cerâmico, denomina-se criptoflorescência.

Tourneret *et al.* (1999) ^[1] definem eflorescências como exsudações de sais que são provocadas pela migração de água por capilaridade à superfície livre do corpo cerâmico. Para que ocorram, são necessários sais solúveis e umidade, seguidos de perda de água por secagem.

Verduch e Solana (2000) ^[2] chamam de véus de secagem os depósitos salinos que se formam nas argilas que secam ao ar livre. Já as eflorescências formam-se durante o processo de fabricação pela intervenção da água como agente mobilizador dos sais, e podem consolidar-se e tornarem-se permanentes por cozimento à temperatura elevada, permanecendo depois praticamente inalterados.

Merrigan (1986) ^[3] enfatiza também que grandes quantidades de tempo, dinheiro e esforço têm sido gastas tentando eliminar esse problema.

A presença de sais em ambientes permanentemente úmidos pode causar eflorescências e, aparentemente, não apresentar nenhuma manifestação em um primeiro momento. Porém, após algum tempo, podem aparecer subitamente efeitos considerados deteriorantes que resultam de reações químicas complexas entre os sais e os componentes da estrutura dos produtos.

Henriques (2003) ^[4] destaca que a ocorrência de sais solúveis em elementos construtivos determina um dos tipos de anomalia de correção mais difíceis de serem solucionados, e em certos casos virtualmente impossível, já que tal resulta, antes de

tudo, na impossibilidade física de remoção desses sais do interior dos materiais porosos. O referido autor cita um estudo no âmbito da conservação de peças museológicas, onde demonstrou que mesmo recorrendo a um processo de lavagem por imersão total continuada, jamais conseguiu eliminar totalmente o problema.

Starzec *et al.* (2003) ^[5] desenvolveram investigações com pedras calcárias submetidas à atmosfera corrosiva. Os resultados obtidos indicaram que ocorreu sulfatação das amostras e formação de eflorescência.

Navarro *et al.* (2004) ^[6] em seus estudos analisaram uma solução saturada de sulfato de sódio que foi utilizada para avaliar a cristalização. Os resultados encontrados mostraram que a maioria dos sulfatos cristaliza-se dentro do material poroso.

Brocken e Nijland (2004) ^[7] enfatizaram os diferentes tipos de eflorescência e fizeram uma discussão mais detalhada sobre a carbonização da etringita ($C_6AS_3H_{32}$), presente no cimento portland, em concretos, bem como sua influência na formação da eflorescência. Os autores concluíram que em tijolos e blocos de concreto esse processo não deve ser considerado como um fenômeno único, mas como o resultado de um ou mais processos específicos, ou seja, cada tipo de eflorescência tem suas peculiaridades.

Benavente *et al.* (2004) ^[8] buscaram compreender os mecanismos pelos quais sais cristalizam-se em pedras porosas. Como resultado, constataram que o papel do tamanho dos poros na distribuição dos danos causados pela cristalização do sal é muito significativo.

Dow e Glasser (2003) ^[9] citam que a formação da eflorescência ocorre através de um modelo que caracteriza processos físicos e químicos a partir de dados descritos na literatura e, que foi desenvolvido para explicar e quantificar as principais características da sua origem.

Ahl (2003) ^[10] desenvolveu um método para medir a taxa de difusão de sais em materiais cerâmicos e verificou que existem poucos dados na literatura que tratam do transporte de sais por estes mecanismos. Como resultado, conseguiu mostrar os princípios de formação dentro da matriz porosa.

Verduch e Solana (1999) ^[11] desenvolveram um estudo com tratamento de imagens, onde quantificaram as eflorescências existentes tanto em intensidade como em superfície afetada.

Embora os danos causados pelos sais tenham sido intensamente investigados há várias décadas, os mecanismos e fatores que controlam a formação de cristais em meios porosos e o desenvolvimento do dano causado não são ainda compreendidos em sua totalidade (PEL *et al.*, 2004) ^[12]. Nesse contexto, o mecanismo de circulação de água e íons, durante a evaporação e a cristalização de sais em materiais porosos é fator preponderante no fenômeno da eflorescência.

Sabe-se que para um sal se deslocar de uma região para outra através dos poros em um corpo cerâmico, é necessário que haja um meio de transporte e um caminho; o veículo é o líquido (Merrigan, 2004; Verduch e Solana, 1999) ^[3, 11]. No caso do sulfato, o ânion precursor pode originar-se de várias fontes, como por exemplo da argila e da sua presença na peça queimada, como também de forma extrínseca, através da argamassa utilizada no acabamento da alvenaria, do migrar do solo, como também do ar ou da água em contato com a alvenaria (Brocken e Nijland 2004; Dei L. *et al.*, 1998; Acevedo *et al.*, 1997; Basegio *et al.*, 2000 e Verduch e Solana, 1999) ^[7, 11, 13, 14, 15].

Nesse processo, além dos sais, a porosidade é outro fator que interfere na formação da patologia e na capacidade de retenção de água. A contribuição dos poros finos é mais limitada para o transporte capilar. Por outro lado, os poros maiores contribuem melhor para transferir água aos capilares (Benavente *et al.*, 2004) ^[8].

Alguns autores, como Lindqvist *et al.* (2007) ^[16], acrescentam que em materiais com pequenos poros, a cristalização é mais elevada do que nos materiais com poros maiores. Por essa razão, a precipitação de minerais ocorre em regiões mais profundas, abaixo da superfície, formando a subflorescência.

A presente pesquisa faz uma investigação sobre o fenômeno da eflorescência através da simulação obtida pela adição de diferentes percentuais de sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em uma argila cerâmica que não apresenta tendência à formação da patologia e que foi queimada em diferentes temperaturas.

Sabe-se que inúmeros fatores atuam na formação da eflorescência. Em função disso, procurou-se fazer uma análise de aspectos considerados primordiais para a formação do problema como a porosidade dos produtos cerâmicos e o efeito da solubilidade dos íons sulfato (SO_4^{-2}) e cálcio (Ca^{+2}), em função do tempo.

2. OBJETIVO

O objetivo desta tese é investigar os fatores que governam o aparecimento do fenômeno da eflorescência em materiais cerâmicos fabricados utilizando argila vermelha, a partir do estudo da migração do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na microestrutura do corpo cerâmico, em direção à sua superfície.

2.1 Objetivos específicos

- a) produzir corpos cerâmicos com diferentes teores de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a diferentes temperaturas de queima;
- b) avaliar a porosidade dos corpos cerâmicos;
- c) submeter corpos cerâmicos a ensaios de eflorescência de sais;
- d) quantificar a eflorescência formada;
- e) submeter corpos cerâmicos a ensaios de solubilização;
- f) associar o fenômeno da eflorescência de sais com características microestruturais dos corpos cerâmicos investigados;
- g) desenvolver uma nova metodologia de análise de imagens que permite quantificar o processo de eflorescência.

3. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à generalização de seus resultados. Entre estas, destacam-se:

a) O $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizado é referente a uma amostra fornecida por uma empresa, podendo então variar quanto ao teor de impurezas à sua composição química, mineralógica, granulométrica e cristalográfica em relação a amostras de outras empresas.

b) A conformação dos corpos-de-prova cerâmicos foi feita por extrusão a vácuo. Portanto, a utilização de outros processos de conformação pode ocasionar modificações na densificação e formação de microestrutura diferentes das aqui investigadas, resultando em condições diferentes para a migração dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} .

c) O processo de queima utilizado, forno elétrico tipo mufla, difere dos fornos utilizados em escala industrial, quanto à dimensão, tipo de combustível e gradientes de temperatura.

d) As curvas de queima utilizadas foram definidas em pré-testes de laboratório tendo como critérios fatores outros do que os utilizados em escala industrial, como produtividade, consumo de energia e movimentação da carga, entre outros.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. Eflorescência e Criptoflorescência

Recebe o nome de eflorescência a mancha que se forma sobre a superfície dos produtos graças à ação transportadora da água. O mesmo fato é citado por (Menezes *et al.*, 2006; Verduch e Solana, 1999; Basegio *et al.*, 2000 e Henrietier, L. *et al.*, 2001) ^[11,15,17,18].

O termo eflorescência provém do latim *efflorescentia* que significa o estado ou período de florescer. Em português pode designar o depósito de sais minerais que pela ação do ar se cria na superfície de determinados corpos, como a camada salitrosa que aparece nas paredes úmidas. Esse fenômeno ocorre devido ao surgimento de formações salinas sobre algumas regiões superficiais. Dow e Glasser (2003) ^[9] complementam que a eflorescência nada mais é do que um depósito cristalino de sais solúveis em água na superfície. Brocken e Nijland (2004) ^[7] afirmam que a eflorescência é extensamente conhecida como um problema estético de tijolos e blocos cerâmicos que compõem as fachadas de alvenaria.

Interessante notar que em geral o conceito sobre eflorescência é também aplicado para outros materiais como, por exemplo, materiais pétreos conforme Moreno (2007) ^[19] e Benavente *et al.*, (2004) ^[8].

Os sais formadores de eflorescências podem proceder exclusivamente da peça afetada ou originar-se de fontes externas. Quando as cristalizações ocorrem no interior se chamam criptoflorescências. Menezes *et al.*, (2006) ^[17] e Verduch e Solana (1999) ^[11] enfatizam que qualquer produto cerâmico seco tem sais solúveis cristalizados em seu interior, ainda que em quantidades muito pequenas. A eflorescência ocorre quando existe abundância de sais, agravando-se quando os mesmos são capazes de exercer esforços direcionais durante a cristalização ou concentram-se em lugares determinados do tijolo. Também é necessário que existam algumas condições para que ocorra, ou seja, mobilidade da água na rede capilar e que a evaporação na superfície seja rápida.

A gravidade da eflorescência de sais transpõe a questão meramente estética quando o material entra em contato com ambientes ricos em sulfatos, já que a penetração da água favorece o seu enriquecimento contínuo. Para Verduch e

Solana (1999) ^[11], em geral, o surgimento das eflorescências potencialmente críticas está condicionado às seguintes circunstâncias no material:

- a) possibilidade de absorção de sulfatos de cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}) e sódio (Na^{+}) a partir de fontes externas;
- b) que o produto seja muito compacto e com rede capilar muito fina;
- c) presença de laminações;
- d) que, habitualmente, o material se encontre úmido, mas não saturado de umidade;
- e) que sua face externa esteja exposta, de modo habitual, a uma intensa evaporação.

Dow e Glasser (2002) ^[9] destacam que a produção de materiais cerâmicos quando processados em quantidades significativas acabam contribuindo para que ocorram reações químicas, sendo que, algumas dessas reações envolvem separação e migração dos sais solúveis. E quando ocorre dentro dos poros na matriz sólida o fenômeno é conhecido também pelo nome de subflorescência.

4.2. Agentes de Formação

4.2.1. Sais solúveis

Os sais solúveis nos produtos cerâmicos podem encontrar-se inerentes às matérias-primas constituintes da massa cerâmica, ou podem ter sido formados na etapa de secagem, como produto da reação da massa cerâmica com gases sulfurosos presentes no ambiente de secagem.

Os sais de metais alcalinos terrosos são os mais indesejáveis porque têm temperatura de decomposição mais alta, e originam por reação com os componentes das argilas produtos que não se fundem e/ou reagem à temperatura de queima dos tijolos. Esses sais, por serem solúveis, são mobilizados pela água. Porém, durante a queima em temperaturas mais elevadas são fundidos com facilidade e não acusam problemas de manchas.

Para Verduch e Solana (2000) ^[2], nas eflorescências mais comuns, existem os cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ e potássio (K^+), assim como os ânions SO_4^{-2} , carbonato (CO_3^{-2}), cloretos (Cl^-) e nitratos (NO_3^{-2}), podendo intervir hidróxidos, silicatos, diversos compostos de alumínio, ferro, vanádio, molibdênio, cromo, níquel e cobre.

Os sais mais comuns que formam a eflorescência são: nitrato de sódio (NaNO_3), nitrato de potássio (KNO_3), sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sulfato de potássio (K_2SO_4), carbonato de cálcio (CaCO_3), cloreto de potássio (KCl) e hematita (Fe_2O_3).

O sulfato de cálcio é estável de 1050 a 1200°C e, posteriormente se decompõe. Conforme (Brocken e Nijland 2004) ^[7], o mineral gipsita - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - perde $\frac{3}{4}$ da água de cristalização durante o processo de calcinação, convertendo-se a um sulfato hemidratado de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) que, quando misturado com água, pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir a resistência mecânica da forma estável reidratada. A composição química teórica da gipsita é apresentada na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Composição química teórica da gipsita.

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

Fonte: Baltar *et al.* (2005) ^[20]

Para Junginger (2003) ^[21], o sulfato de cálcio, pela sua baixa solubilidade, normalmente não contribui muito para o aumento da eflorescência, mas caso ocorra, pode formar depósitos muito duros em áreas protegidas da ação limpante da chuva, levando à desagregação da superfície do material. Em caso de umidade permanente (ou por longos períodos), soluções desses sais podem aumentar o ataque por sulfatos.

Addleson (1972) *apud* Junginger (2003) ^[21] informa que a fonte provável de formação do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nos produtos cerâmicos procede da hidratação do sulfato de cálcio com componentes cerâmicos e água de conformação.

4.2.2. Água

Fiorito (1994) ^[22] destaca que sem água não há eflorescência. Veinot *et al.* (1991) ^[23] concluíram em sua pesquisa, que o grau de eflorescência é mais elevado em ambiente úmido, sendo que o contato direto com o ambiente seco não origina nenhuma formação de eflorescência. Lindqvist *et al.* (2007) ^[16] afirmam que a diminuição da umidade relativa resulta na precipitação dos sais solúveis e em cristalização na superfície.

Para Junginger (2003) ^[21], a água atua como um solvente que possibilita a dissolução dos sais que dão origem ao fenômeno. A água pode ser originada por chuva ou ser proveniente da condensação que resulta das trocas de vapor de água entre o interior e o exterior, como resultado da higroscopia do meio poroso.

4.2.3. Porosidade

Além de sais solúveis e presença de água, a porosidade é outro elemento que participa da formação da eflorescência nos produtos. Conforme Fiorito (1994) ^[22], os materiais cerâmicos são pseudo-sólidos, ou seja, possuem cavidades em seu interior, bolhas, poros abertos e fechados, bem como uma rede de canais de reduzidas e variadas dimensões.

Pode-se afirmar que a operação de misturar e amassar também são responsáveis pela inclusão de ar e, conseqüentemente, pela formação de espaços vazios. Além disso, sabe-se que os materiais de cerâmica vermelha apresentam porosidade e afinidade com a água o que lhes confere absorção elevada quando comparados com outros materiais como, por exemplo, as rochas naturais.

Pirikryl *et al.* (2006) ^[24] relatam que o aumento da porosidade em um material cerâmico significa maior volume de água que pode ser absorvida no poro.

Benavente *et al.* (2003) ^[8] citam que nos materiais pétreos que apresentam poros pequenos a cristalização é mais elevada em comparação com os materiais de poros maiores. Por essa razão, os minerais e precipitações ocorrerão em regiões mais profundas, abaixo da superfície da pedra.

Charola (2000) ^[25] detectou que as trocas de vapor de água entre os sais e a atmosfera ocorrem preferencialmente em poros de média ou grande dimensão,

tendo sido verificados experimentalmente que os fenômenos de cristalização se verificam em geral em poros com diâmetros da ordem de 1 a 10 μ m.

Brocken e Nijland (2004) ^[7] desenvolveram estudos sobre a eflorescência proveniente do gesso em alvenaria de tijolos e detectaram que ocorre em tijolos que contém um volume razoável de poros pequenos com tamanho que varia entre 0,2 e 2 μ m. Para esses autores, possivelmente os poros pequenos contribuem para a passagem de uma quantidade de água que é absorvida da argamassa ao tijolo, aumentando as quantidades de Ca⁺² dissolvidos e SO₄⁻² transportados e depositados na superfície.

4.2.4. Agentes externos

Dei *et al.* (1998) ^[13], Acevedo *et al.* (1997) ^[14], Basegio *et al.* (2000) ^[15], Menezes *et al.* (2006) ^[17] e Junginger (2003) ^[21] relatam que os sais formadores de eflorescências podem proceder exclusivamente da peça afetada, e podem originar-se do contato com o cimento, solo, maresia, chuva ou outras fontes.

Verduch e Solana (1999) ^[11] e outros autores apresentam várias formas de contaminação dos produtos cerâmicos de origem externa:

i) o solo: é comum encontrar solos com elevados teores de SO₄⁻², sobretudo de Ca⁺², Na⁺ e Mg⁺². Além disso, são preocupantes os terrenos que contêm escórias, cinzas, escombros ou resíduos industriais de qualquer tipo, já que, freqüentemente, possuem elevadas proporções de sais solúveis;

ii) o cimento: utilizado na construção: nas argamassas de cimento portland, o percentual de substâncias solúveis varia com o tempo que se leva para aprontar a massa. Em situações normais, apresentam concentrações relativamente altas dos íons Ca⁺², K⁺, Na⁺, SO₄⁻² e hidroxila (OH⁻). Guerrero (2003) ^[26] constata que o cimento, na maioria das vezes, possui sulfatos solúveis que contribuem para o surgimento da eflorescência. Aguiar (2004) ^[27] acrescenta que a argamassa aplicada ao tijolo fornece umidade suficiente para a transferência de sais solúveis da argamassa para o tijolo;

iii) os materiais de limpeza: utilizados em muros, paredes e nos produtos cerâmicos: por serem, em geral, de origem química, são considerados reativos enérgicos destinados a produzir reações de dissolução de alguns compostos que se

encontram suscetíveis na parte externa dos corpos cerâmicos. A absorção desses reativos pode provocar intensas mudanças no interior e na estrutura dos materiais;

iv) substâncias solúveis diversas: que, acidentalmente, podem estar em contato com as peças cerâmicas porosas. Materiais desse gênero podem ser sugados pela capilaridade da peça cerâmica quando em meio líquido, sendo capazes de absorver sais solúveis em solução. Um exemplo são os resíduos vegetais e animais em putrefação como: (NaNO_3) e (KNO_3) que são salitres propriamente ditos e quando em contato com os materiais cerâmicos formam eflorescências pela decomposição no solo de matérias orgânicas nitrogenadas;

v) substâncias diversas transportadas pelo ar: como névoa salina e chuva ácida. A primeira, quando existente na proximidade do mar, é absorvida pela peça cerâmica, manifestando-se como eflorescência somente quando os cloretos são predominantes. Em relação à chuva ácida, Verduch e Solana (1999) ^[11] destacam que quando gases sulfurosos são gerados a partir da queima de combustíveis que contêm enxofre, tais como óleos, gasolina e carvão o anidrido sulfuroso, em presença de oxigênio atmosférico e água, produz ácido sulfúrico ambiental, que é arrastado em forma de gotas e é levado até as paredes dos produtos cerâmicos. Esse último, ao reagir com os componentes dos materiais e com a argamassa de cimento, gera sulfatos que são capazes de mobilizar-se e formar eflorescências.

Thaulow e Sahu (2004) ^[28] constataram que mudanças drásticas e cíclicas de temperatura entre o dia e a noite e em consequência da temperatura podem causar danos ao concreto. Assim como, alterações na umidade relativa do ar podem produzir um efeito semelhante, da mesma forma o autor associa essa característica aos efeitos encontrados nos tijolos. Hansonbrick (2004) ^[29] complementa que a eflorescência em geral é relacionada ao tempo úmido e frio.

4.3. Sais no Processo de Fabricação

Autores como, Basegio *et al.* (2000) ^[15], Menezes *et al.* (2006) ^[17] e Henrietier *et al.* (2001) ^[18] afirmam que as eflorescências são diferenciadas segundo o aspecto de propagação em: eflorescências que se manifestam em fase de secagem, eflorescências que se manifestam após queima e eflorescências que aparecem na fase de estocagem.

É necessário considerar que, na maioria das vezes em que ocorrem, as eflorescências de secagem não são visíveis, sobretudo quando muito homogêneas. Nos casos em que apresentam coloração esbranquiçada, são muito finas, deixando transparecer a cor da argila crua, que se confunde com a cor do fundo.

Em relação às eflorescências provenientes da queima pode-se dizer que a análise direta dos produtos cerâmicos é muito difícil de ser realizada, visto que são finas, insolúveis, muito aderentes e, às vezes, de composição muito complexa.

Os próximos itens irão abordar aspectos importantes dos processos de fabricação em relação à mobilidade dos sais e da água nos meios porosos.

4.3.1. Mobilidade dos sais no processo de fabricação

Conforme Verduch e Solana (1999) ^[11], para que os sais migrem para a superfície das peças durante a secagem, é necessário que exista fluxo de água nos capilares desses materiais. A massa plástica da argila assume, durante esse processo, distintas configurações texturais (Figura 4.1).

A água, na secagem, é eliminável por evaporação. Após a remoção da água de suspensão, uma quantidade considerável de água em estado relativamente livre pode permanecer entre as partículas conforme Figura 4.1 (a). Quando esta água é removida, as partículas entrecamadas movem-se uma para próximo da outra, provavelmente, por ação capilar, e a contração torna-se evidente no produto formado. Durante essa etapa, a contração volumétrica é diretamente proporcional ao volume da água, *vide* Figura 4.2 (a) e (b).

A água dos poros, exibida na Figura 4.1 (b), fica nos interstícios entre as partículas, após as mesmas entrarem em contato umas com as outras. A remoção dessa água provoca uma pequena ou quase nenhuma contração (Figura 4.2 (b) para (c)). Em casos especiais, há evidências de que ocorra leve expansão, devido ao desaparecimento das forças capilares do líquido. Verduch e Solana (1999) ^[11] destacam que os produtos conformados plasticamente, em geral, apresentam tanto água interpartículas como água nos poros, pois normalmente são constituídos por argilas ou outras matérias-primas bidimensionais.

Para Verduch e Solana (1999) ^[11] e van Vlack (1973) ^[30], a água eliminada depois de cessar a contração corresponde essencialmente ao vazio da rede capilar,

ou seja, resulta em retração e ocasiona o contato das partículas de argila conforme Figura 4.1(d) e Figura 4.2(d).

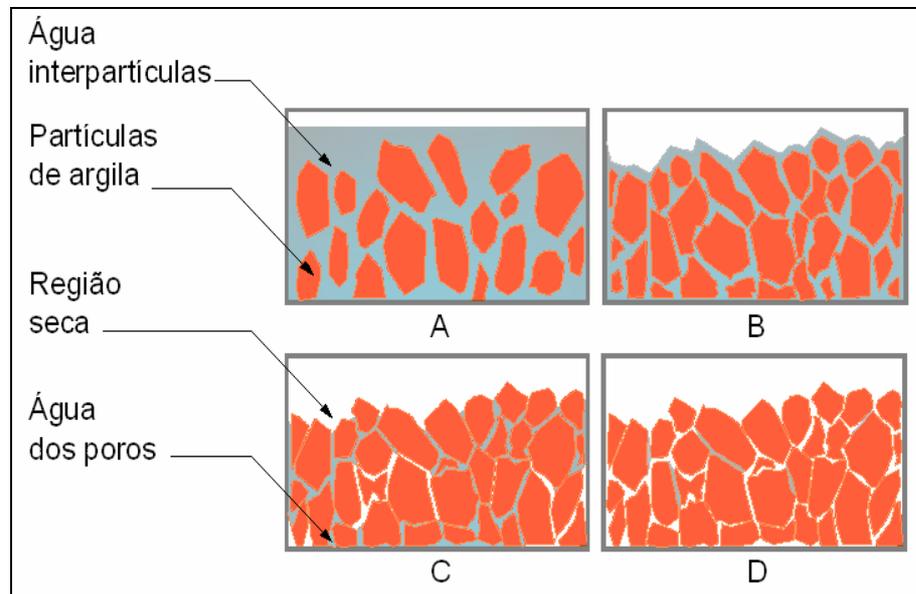


Figura 4.1 – Massa cerâmica durante as diferentes etapas do processo de secagem: (a) partícula de argila separada por grossas películas de água; (b) e (c) eliminação parcial da água resulta em crescente aproximação das partículas; (d) eliminação total da água ocasiona o contato das partículas de argila. Fonte: Verduch e Solana (1999)^[11]

Ainda durante a secagem, Verduch e Solana (1999)^[11] enfatizam que quando se atinge um determinado nível, uma massa argilosa plástica pode dividir-se em duas frações: uma eficaz para transportar sais, visto que a superfície aceita a forma líquida (Figura 4.3(a)), e outra ineficaz, que evapora no interior da peça, chegando à superfície em forma de vapor (Figura 4.3(b)). Também é possível a evaporação no interior do poro (Figura 4.3(c)).

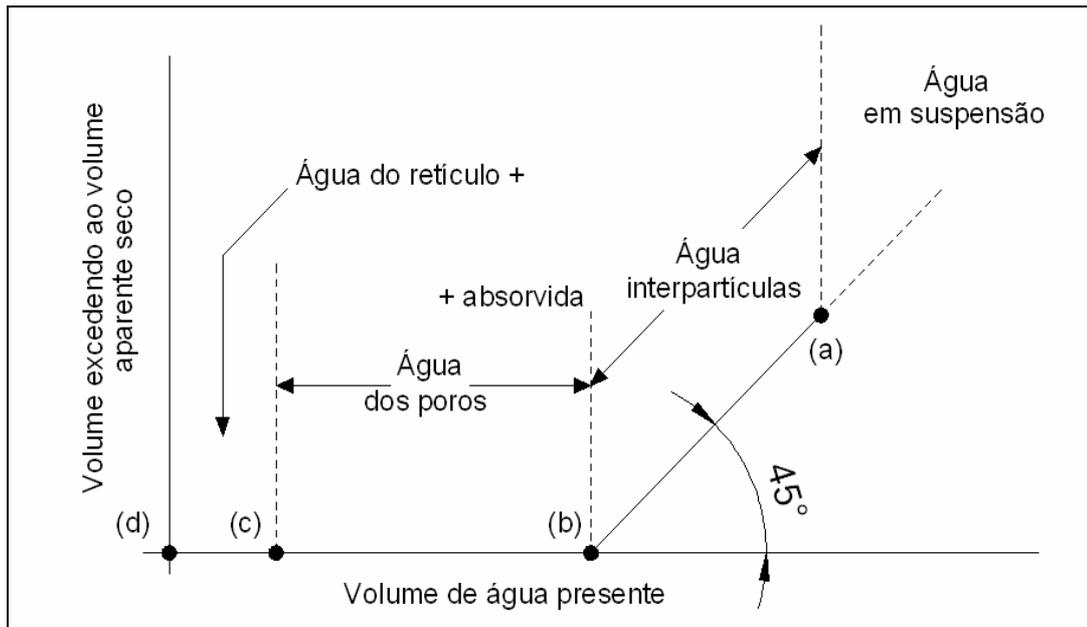


Figura 4.2 – Esquema da contração em função do teor de água. As letras referem-se à Figura 4.1. Fonte: Norton (1952) *apud* van Vlack (1973)^[30]

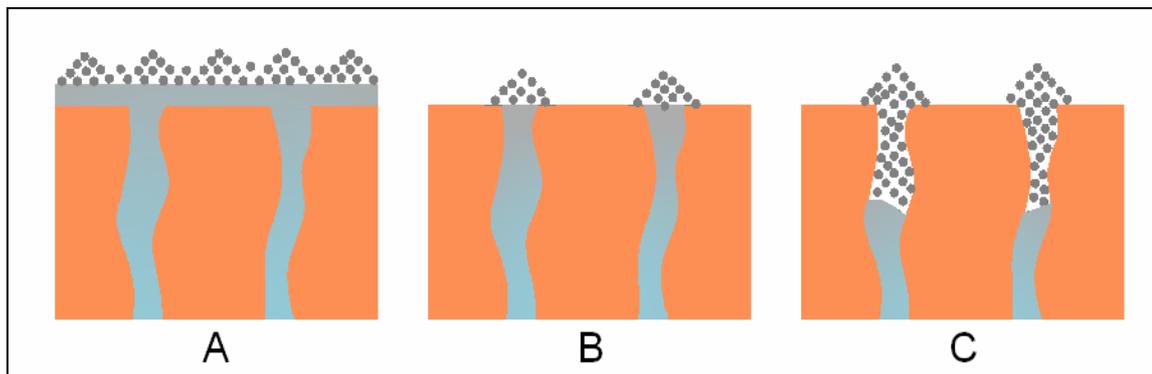


Figura 4.3 – Evaporação de água de uma massa úmida: a) evaporação de água na lâmina líquida superficial; b) evaporação na face dos poros; c) evaporação no interior dos poros e transporte de vapor de água até a superfície. Fonte: Verduch e Solana (1999)^[11]

Para Verduch e Solana (1999)^[11], quando se aumenta a água utilizada na conformação, a fração de água capaz de transportar sais para a superfície e a quantidade de sais arrastados também aumentam. A água de moldagem é um fator primordial na formação de manchas de secagem e, por essa razão, não deve ser utilizada em excesso.

Outra constatação apresentada por Verduch e Solana (1999) ^[11] mostra que a análise das manchas provenientes da queima são difíceis de visualizar e analisar porque são finas, insolúveis, muito aderentes e de composição bastante complexa. Quando o sal solúvel mobiliza sulfatos de cálcio dentro do forno é comum formar-se a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ou soluções sólidas de anortita com outros compostos. Em diferentes condições de queima e quando existe abundância de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pode ser formada a anidrita (CaSO_4).

4.3.2. Velocidade de secagem

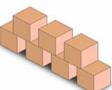
A velocidade de secagem afeta a quantidade de manchas formadas e também sua distribuição sobre a superfície dos tijolos. Ao realizar um experimento de secagem utilizando duas velocidades, com sais marcados com isótopos radiativos, Brownell (1954) *apud* Verduch e Solana (1999) ^[11] observa que quanto maior for a velocidade de secagem, menor será o nível de radioatividade que se alcançará na superfície. Isso indica, evidentemente, que a quantidade de sal transportado para a face do tijolo será menor quanto maior for a velocidade de secagem.

Além disso, quando se submetem os tijolos a uma secagem rápida à temperatura mais elevada, a mancha aparece distribuída de modo mais homogêneo, e, em alguns casos, pode ser menos visível. Quando a secagem é lenta, os sais tendem a concentrar-se nas proximidades dos vértices e das arestas, onde a velocidade de evaporação é maior e a eflorescência, dessa forma, torna-se mais visível.

Em relação ao empilhamento das peças a distribuição da mancha de secagem na superfície dos tijolos, segundo Verduch e Solana (1999) ^[11] depende das condições locais em que se produz a secagem, modificando a velocidade com que esse processo ocorre em cada ponto da superfície da peça.

A Tabela 4.2 mostra uma síntese dos dados apresentados por Verduch e Solana (1999) ^[11] entre a geometria, modo de empilhamento e fluxo de ar na secagem de peças cerâmicas e o aparecimento do fenômeno de eflorescência.

TABELA 4.2 – Relação entre geometria, modo de empilhamento e fluxo de ar na secagem de peças cerâmicas e o aparecimento do fenômeno de eflorescência.

Classes	Modelo	Tipo	Característica
a) Geometria das peças		Peça maciça	Maior quantidade de massa e maior superfície exposta à secagem, maior a formação da eflorescência de sais em razão da relação (volume real do sólido/ superfície total exposta à secagem);
b) Geometria das peças		Peça perfurada cilíndrica	Menos massa e mais superfície exposta à secagem, menor a formação da eflorescência de sais em razão da relação (volume real do sólido/ superfície total exposta à secagem) quando comparada à peça maciça;
c) Geometria das peças		Peça perfurada quadrangular	Menos massa e mais superfície exposta à secagem, menor a eflorescência de sais em razão da relação (volume real do sólido/ superfície total exposta à secagem) quando comparado à peça maciça;
d) Geometria das peças		Peça perfurada quadrangular múltipla	Menos massa e maior superfície exposta à secagem, menor é a formação de eflorescência de sais em razão da relação (volume real do sólido/ superfície total exposta à secagem) quando comparado à peça maciça;
e) Empilhamento das peças		Peça isolada - cubo colocado sobre pirâmides	Devido ao apoio pontual do cubo sobre o vértice principal da pirâmide, o produto apresenta todas as faces expostas à secagem e, portanto, maior tendência à formação da eflorescência de sais;
f) Empilhamento das peças		Peças empilhadas com faces expostas e protegidas	As faces apoiadas e/ou encostadas nas peças serão isentas de formação de eflorescências de sais; as faces expostas ao ar terão formação de eflorescência de sais nas regiões expostas;
g) Geometria de empilhamento das peças		Peças empilhadas com faces expostas e protegidas em uma mesma peça	As faces que estiverem apoiadas e ou encostadas nas peças serão isentas de formação de eflorescências de sais; as faces que estiverem semiprotégidas terão formação de eflorescência de sais nas regiões expostas, assim como, as faces inteiras que forem expostas ao ar;
h) Geometria e intensidade dos fluxos de ar		O ar circula em direção paralela ao eixo perfurado	Ocasiona um fluxo e uma evaporação muito intensos na superfície cilíndrica, tendo como resultado eflorescência de sais mais densa no interior da peça e mais fina nas faces externas planas;
i) Geometria e intensidade dos fluxos de ar		O ar flui na direção perpendicular ao eixo perfurado	Nesse caso, a evaporação de maior relevância é produzida na face do cubo sobre a qual incide a corrente de ar. Através da perfuração, somente circulam correntes fracas, que produzem evaporações e formam alguma eflorescência de sais na secagem;
j) Geometria e intensidade dos fluxos de ar		Peça apoiada sobre um extremo da perfuração	Nessa posição, o ar tem acesso e saída pela face perfurada com a qual limita a circulação de ar em seu interior, produzindo uma atmosfera reclusa. Nessas circunstâncias, a evaporação interna é muito lenta, sendo difícil a ocorrência de eflorescência de sais em suas faces.

Fonte: Verduch e Solana (1999) ^[11]

Pode-se afirmar que nos exemplos *a*, *b*, *c* e *d* da Tabela 4.2, as peças cerâmicas úmidas produzem manchas de secagem mais intensa quanto maior for a relação entre o volume real do sólido e a superfície total exposta à secagem. Dessa forma, peças mais maciças ou com mais volume tendem a produzir manchas de secagem mais intensas do que as mais ocas.

Já nos casos *e*, *f* e *g*, se a argila que constitui essas peças apresentar tendência à formação de eflorescências, as faces que estiverem apoiadas e/ou encostadas nos próprios tijolos serão isentas de formação de manchas. Já as que estiverem semiprotégidas terão formação de manchas nas regiões expostas, assim como as faces inteiras que são expostas ao ar.

Em relação aos casos *h*, *i* e *j*, as superfícies das peças sobre as quais incidem as correntes de ar, em geral, sofrem uma evaporação mais intensa e, portanto, uma formação maior de eflorescência na secagem.

4.3.3. Transferência de calor, umidade e massa

Fisicamente, o processo de secagem consiste em um balanço entre a transferência de calor da corrente de ar para a superfície do meio poroso e a transferência de umidade da superfície do meio poroso para a corrente de ar.

A Figura 4.4 mostra os fenômenos do transporte de calor e massa apresentados por Barba *et al.* (1997) ^[31]. Segundo esses autores, quando um sólido úmido se submete à operação de secagem, ocorrem simultaneamente dois fenômenos de transporte conforme figura abaixo:

a) transporte de energia, em forma de calor, desde o começo da fase gasosa, ao sólido úmido;

b) transporte de matéria, água ou vapor de água, no sentido contrário ao transporte de energia.

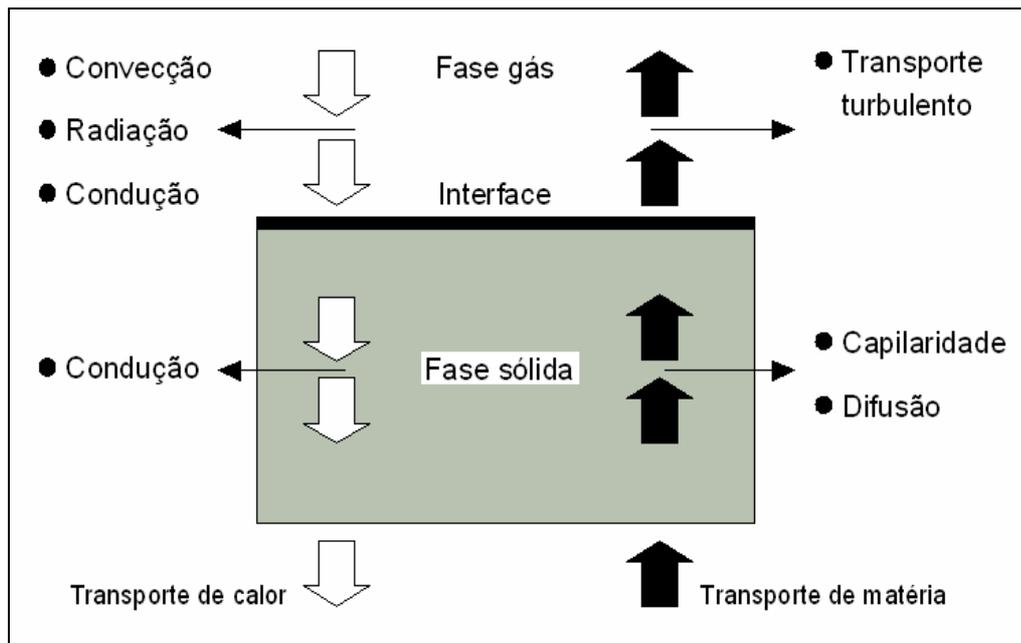


Figura 4.4 – Fenômenos de transporte de calor e massa. Fonte: Barba *et al.* (1997)^[31]

O calor, conforme Reed (1991) *apud* Vicenzi (1999)^[32], pode ser transmitido desde a fase gasosa até a superfície do sólido, por condução, radiação ou convecção e desta ao interior por condução.

A água contida no sólido é eliminada por evaporação na interface sólido-gás, onde o transporte de água apresenta-se da seguinte forma:

a) desde o interior do sólido até a superfície do mesmo por difusão e capilaridade. Sendo que a difusão ocorre quando a umidade do produto é baixa, enquanto que a capilaridade prevalece onde a umidade é bastante alta;

b) desde a interface sólido-gás do começo da massa gasosa por transporte turbulento (convecção forçada).

Os materiais produzidos à base de argila caracterizam-se por apresentarem, no seu interior, ar e água em diferentes proporções. Desta forma, submetem-se a gradientes de temperatura e de conteúdo de água, acarretando fenômenos de transferência de calor e umidade de forma simultânea e interdependente. A Figura 4.5, encontrada no trabalho desenvolvido por Bueno *et al.* (2003)^[33], mostra uma ampliação da estrutura porosa dos materiais cerâmicos. Em poros preenchidos com

água, as trocas são realizadas por condensação, migração capilar e evaporação, enquanto que nos não-preenchidos acontecem por difusão.

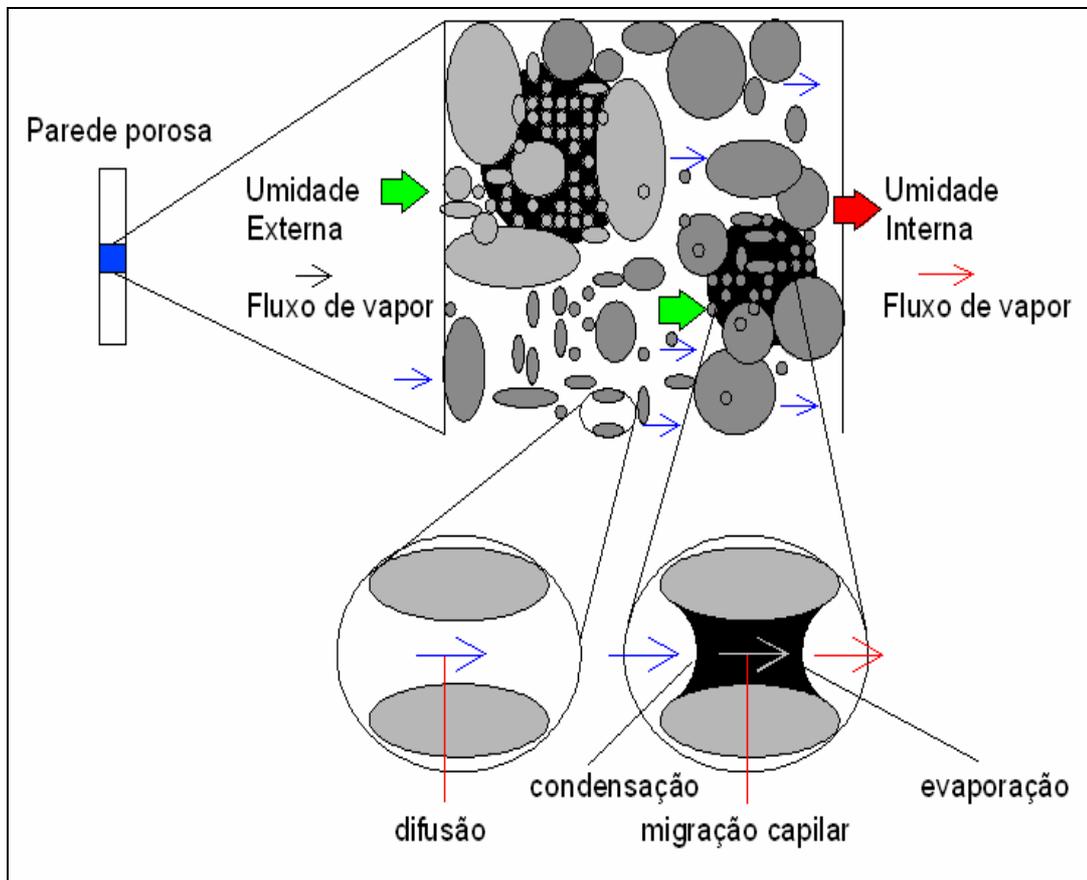


Figura 4.5 – Transferência de umidade em meio poroso. Fonte: (Bueno *et al.*, 2003) [33]

Barba *et al.* (1997) ^[31] descreve ainda que o transporte de água ocorrerá no sentido indicado, desde que se provoque um gradiente de umidade no interior do sólido, que atue como força impulsora responsável pela migração da água desde o interior até a interface sólido-gás. Mesmo assim, deve haver um gradiente de umidade absoluta no ar, desde a interface até o início da fase gasosa. Portanto, o ar deverá estar circulando continuamente com o objetivo de eliminar a água que está sendo retirada do sólido.

Pode-se afirmar que os mecanismos de transporte de sais do interior para a superfície dos produtos cerâmicos ocorrem de forma análoga aos dados descritos anteriormente.

4.3.4. Cor das eflorescências durante o processo de fabricação

Pode-se considerar que, na maioria das vezes em que ocorrem as eflorescências de secagem não são visíveis quando homogêneas. Nos casos em que apresentam coloração esbranquiçada, são muito finas, deixando transparecer a cor da argila crua, que se confunde com a cor do fundo.

Para que as manchas de secagem sejam visíveis, Verduch e Solana (1999) ^[11] destacam que se deve separar a superfície do produto seco com uma lâmina de estilete. Ao ficar descoberta, uma área da argila subjacente facilita a comparação das cores em duas áreas contíguas. Também se pode obter esse contraste cobrindo uma região da peça úmida com um objeto impermeável. Ao terminar a secagem, poder-se-á visualizar a forma desse objeto marcada sobre a peça da superfície cerâmica.

Conforme Barba *et al.* (1997) ^[31], os sais que freqüentemente se encontram nas argilas são os sulfatos, cloretos e carbonatos de elementos alcalinos, como sódio e potássio e alcalinos terrosos como o cálcio e o magnésio.

As eflorescências de queima são muito mais visíveis do que as de secagem. A mais freqüente é a coloração esbranquiçada das eflorescências de forno, sendo, em alguns casos, amarelas e rosáceas. Para Verduch e Solana (2000) ^[2], a eflorescência de cor branca, em geral, é muito fina (quando se forma sobre tijolos vermelhos), podendo parecer rosácea, por transparência. As manchas de queima são foscas, de aspecto seco, e são formadas por compostos que mantêm sua cristalinidade a temperaturas superiores a do cozimento dos tijolos. Em outros casos, quando em abundância, os óxidos alcalinos formam substâncias fundidas muito pouco visíveis na superfície das peças cerâmicas, que às vezes fazem trocas ligeiras no brilho e na tonalidade.

Quando na queima dos produtos cerâmicos existe algum período de redução à alta temperatura, produzem-se compostos ferrosos coloridos que se oxidam e dão lugar a manchas de forno cuja cor é pouco distinta do vermelho e dos próprios produtos cerâmicos. Nas peças de coloração creme, também se formam eflorescências de queima, porém, por serem esbranquiçadas, na maioria das vezes, costumam ser menos percebidas. As eflorescências de forno são defeitos essencialmente estéticos dos tijolos, que não afetam negativamente, nem a qualidade do serviço, nem a durabilidade. Do ponto de vista estético, é importante

verificar a cor da eflorescência de forno, em contraste com a cor do próprio material cerâmico e também a homogeneidade e heterogeneidade da mancha. Pode-se destacar que as homogêneas apagadas e de aspecto seco causam uma impressão desagradável e as heterogêneas causam sensação de sujeira.

De acordo com os autores de Technical Notes on Brick Construction (2006) [34], os depósitos de silicatos, em tijolos de alvenaria, não devem ser confundidos com manchas que às vezes ocorrem nos tijolos durante o processo de fabricação. Esse tipo de mancha em geral é evidente no tijolo antes de serem colocados na parede.

Em relação à transferência de calor, umidade e massa durante o processo de queima, deve-se considerar um aspecto que são as condensações de água que ocorrem sobre os tijolos em fornos e estufas. Conforme Verduch e Solana (2000) [2], as condensações podem ser a causa de novos aportes de sais solúveis na superfície dos materiais cerâmicos em regiões de pré-aquecimento dos fornos mal regulados. A água condensada é sugada pelos tijolos secos e, ao evaporar, arrasta quantidades adicionais de sais até a superfície. Deve-se considerar a possibilidade de que a água condensada esteja ácida pelo seu contato com gases sulfurosos da estufa e do forno. Quando os sais depositados na superfície dos produtos são sulfatos de cálcio ou de magnésio, as manchas que se formam no final são visivelmente esbranquiçadas.

4.4. Íons Ca^{+2} e SO_4^{-2}

Para Todor,(1976) *apud* Aranha e Oliveira (2002) [35] a gipsita ($\text{CaSO}_4^{-2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) quando aquecida sofre sucessivas perdas de água de cristalização. Se a taxa de aquecimento for próxima a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, apresenta duas transformações endotérmicas entre 100 e 200°C (na primeira perde 75% da sua água de cristalização transformando-se no hemidratado, e na segunda perde os 25% restantes de água de cristalização, transformando-se em anidrita). Entre 200 e 1200°C , só se registra uma exoterma entre 380 e 450°C (transformação polimórfica), entretanto muitas amostras de minérios de gipsita apresentam efeitos térmicos acima de 450°C . Causados pela presença de impurezas, tais como argilominerais e carbonatos (TODOR, 1976).

4.4.1. Solvatação dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} em meio aquoso

Silveira *et al.* (2002) ^[36] descrevem que apesar do gesso ser pouco solúvel em água, a ação intensa e contínua de umidade pode servir de veículo ao movimento de sais solúveis. Os autores também comentam que os sais são essencialmente iônicos, cristalinos e para que ocorra a precipitação em uma solução aquosa é necessária a aproximação entre cátions e ânions, influenciada pela temperatura e pressão. Valls (2001) ^[37] enfatiza que o sulfato migra em função do contato que estes íons têm com a água.

Para Atkins e Paula (2002) ^[38], os íons pequenos geram, localmente, campos elétricos mais intensos do que os grandes, de modo que os íons pequenos são mais solvatados do que os grandes. Assim, um íon de pequeno raio iônico pode ter um raio hidrodinâmico grande, pois arrasta muitas moléculas de solvente através da solução quando migra.

A Tabela 4.3 mostra a mobilidade iônica em água dos diferentes cátions e ânions solvatados, sendo que, o movimento de um íon através de uma solução sob influência de um gradiente de potencial (campo elétrico) que corresponde ao resultado da aceleração de partículas carregadas no campo, as forças opostas de assimetria e do efeito de eletroforese. Assim, o íon se move a uma taxa constante determinada por um equilíbrio entre essas forças. Isto leva a definição 298 K, $u / (10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$. O íon Ca^{+2} apresenta uma mobilidade de $6,17 u / 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. O íon SO_4^{-2} apresenta um valor superior de $8,29 u / 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

TABELA 4.3 - Mobilidades iônicas em água a 298K, $u / (10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$.

Cátions		Ânions	
Ag^+	6,24	Br^-	8,09
Ca^{+2}	6,17	CH_3CO_2^-	4,24
Cu^{+2}	5,56	Cl^-	7,91
H^+	36,23	CO_3^{-2}	7,46
K^+	7,62	F^-	5,70
Li^+	4,01	$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{-3}$	10,5
Na^+	5,19	$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{-4}$	11,4
NH_4^+	7,63	I^-	7,96
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	4,65	NO_3^-	7,40
Rb^+	7,92	OH^-	20,46
Zn^{+2}	5,47	SO_4^{-2}	8,29

Fonte: Atkins e Paula (2002) ^[38]

4.4.2. Íons hidratados Ca^{+2} e SO_4^{-2}

Segundo Rabe (2003) ^[39], o íon cálcio, quando hidratado, gera a diminuição da espessura da camada de água adsorvida por sua maior carga e pequeno raio iônico, dando-lhe uma configuração geométrica bem definida. O íon sódio, por exemplo, por possuir uma carga menor, permite que a camada de água tenha maior espessura e um menor grau de orientação. O tamanho dos íons são de grande importância, pois quanto menor o íon, melhor estes podem se encaixar nos vazios existentes nos agrupamentos de moléculas de água no estado líquido. Estes íons de pequenos raios iônicos têm um efeito de atração sobre os argilominerais, aumentando a capacidade de formar estruturas orientadas. Outro aspecto que o autor comenta é a forma geométrica dos íons adsorvidos que é considerada de grande importância quanto à possibilidade de adaptação destes à estrutura da camada de água adsorvida. Caso essa adaptação não ocorra, pode-se gerar um enfraquecimento ou a destruição da estrutura.

Em relação ao tamanho do íon hidratado, Santos (1989) ^[40] cita que um cátion divalente pequeno, como por exemplo, o íon hidratado $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, contém quatro moléculas de água. Já íons maiores, di ou trivalentes, como Mg^{2+} ou Al^{3+} , formam íons hidratados $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ou $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ com seis moléculas de água.

Para Kiriukhin e Collins (2003) ^[41], a dimensão do íon hidratado é definida pelo raio de hidratação. Os mesmos autores apresentam, em seu artigo, uma tabela que mostra os raios de hidratação de vários íons. Em relação ao íon Ca^{+2} , o valor correspondente ao respectivo raio de hidratação é de 2,53 Å e para o íon SO_4^{-2} o valor é de 3,00 Å. Os mesmos dados são citados também por (Berrin *et al.*, 2006). ^[42]

A Tabela 4.4 apresenta uma síntese apresentada por Kiriukhin e Collins (2003) ^[41], onde se encontram os raios de hidratação R_h (Å) de espécies iônicas SO_4^{-2} e Ca^{+2} determinados em uma solução padrão de concentração 0,1 molar.

TABELA 4.4 – Raio hidratado dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} .

Elementos (íons)	R_h (Å)
SO_4^{-2}	3,00
Ca^{+2}	2,53

Fonte: Kiriukhin e Collins (2003) ^[41]

4.4.3. Solubilização dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2}

Nos processos de cristalização ou evaporação, o comportamento referente à precipitação de sais obedece a certa ordem que depende de fatores como: temperatura, pressão, pH e força iônica da solução. Alves (2006) ^[43] revela que a solubilidade da maioria dos sais aumenta com a elevação da temperatura e, de forma geral, esses sais não iniciam o processo de cristalização até que atinjam altos índices de saturação na solução.

O mesmo autor informa também que os sulfatos de cálcio, por sua vez, não são significativamente afetados por variações de pH e tendem a precipitar de diferentes formas bastando para isso que a solução atinja a supersaturação.

A solubilidade do sulfato de cálcio, em água, é mostrada na Figura 4.6 que faz uma relação da concentração de sulfato em função da temperatura. Através da análise da Figura 4.6, percebe-se que para temperaturas altas, superiores a 40°C, a solubilidade do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ diminui.

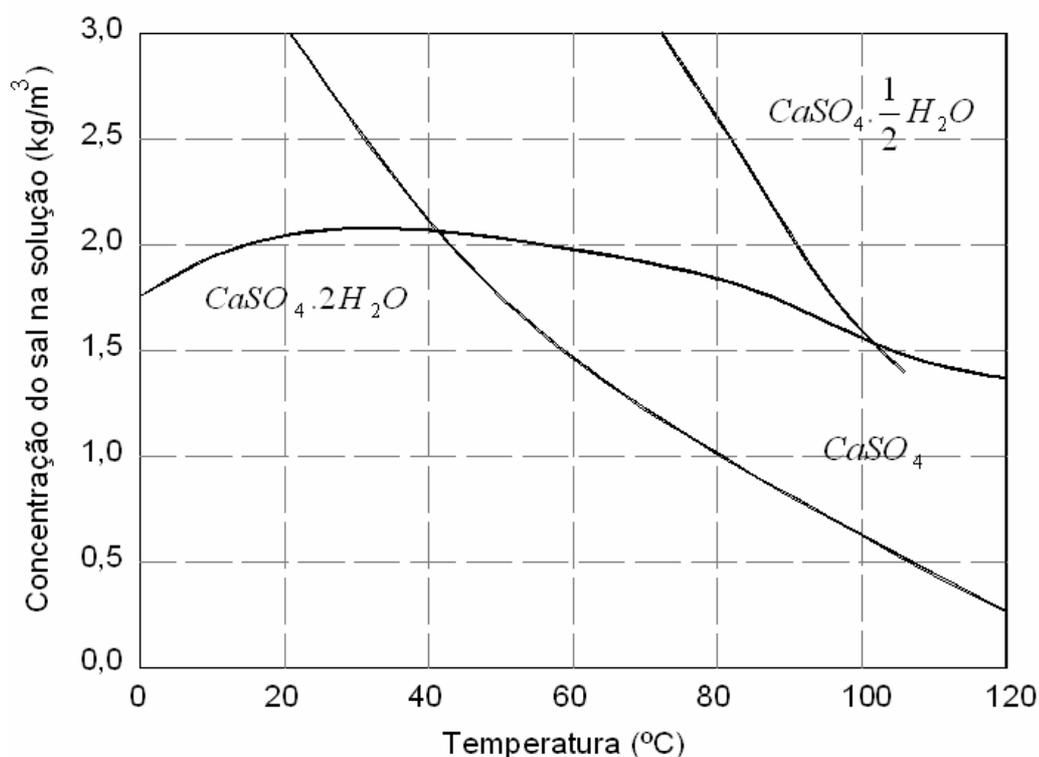


Figura 4.6 – Solubilidade do sulfato de cálcio em água em função da temperatura.

Fonte: Alves (2006) ^[43]

Alves (2006) ^[43] constatou que a concentração de outros íons no sistema influencia fortemente a solubilidade do CaSO₄, pois a solubilidade aumenta com o aumento da concentração de outros elementos na solução.

4.4.4. Difusão dos íons Ca⁺² e SO₄⁻²

Ahl. L. (2003) ^[10] e Bawendi (2005) ^[44] destacam que o mecanismo de transporte de sal em soluções aquosas e em materiais porosos ocorre por difusão, migração, convecção térmica ou condução, sendo que esse processo é significativamente mais complexo porque além da difusão ocorre também sucção capilar acompanhada de alterações físicas e químicas dos sais sobre as paredes dos poros (adsorção e absorção). Isso pode causar algum tipo de efeito que depende da concentração do sal na solução e nos poros dos materiais, mas, em todas essas situações a difusão contribui para o transporte desses íons na estrutura do tijolo. Por esse motivo, Ahl. L. (2003) ^[10] estudou apenas o mecanismo da migração de sais em meios porosos pelo processo da difusão.

Diante disso, pode-se dizer que a difusão é o processo pelo qual os íons dissolvidos e moléculas movem-se de áreas de maior concentração para áreas de menor concentração. Rabe (2003) ^[39] afirma que os argilominerais têm a capacidade de trocar íons, ou seja, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino.

Segundo Mitchell (1992) *apud* Rabe (2003) ^[39], a capacidade de troca catiônica surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções. O mesmo autor relata que a capacidade de troca do argilomineral varia em função da concentração dos íons trocáveis e adsorvidos, da dimensão, da natureza e de seu potencial de hidratação.

Já a capacidade de troca aniônica é ainda pouco conhecida e sem uma metodologia experimental definida. É decorrente da instabilidade de alguns argilominerais no curso de muitas reações químicas de permuta aniônica conforme descreve (Grim, 1968 *apud* Rabe 2003) ^[39]. A troca de ânions pode ser o resultado de ligações partidas nos bordos das partículas do argilomineral e pelas substituições das hidroxilas. A capacidade de alguns ânions de reagirem com os argilominerais

deve-se a um ajuste geométrico favorável de sua estrutura às unidades do reticulado cristalino dos argilominerais.

Husted e Low (1954) *apud* Rabe (2003) ^[39] mostraram que a taxa com que ocorre a difusão dos íons hidratados para dentro das argilas depende da viscosidade do meio. Esta viscosidade é dependente da temperatura, concentração iônica, valência e do campo elétrico. Como os cátions estão aderidos à água, a estrutura dessas moléculas de água que se encontram na proximidade dos cátions é significativamente alterada, o que faz com que sua viscosidade nas proximidades seja maior, movendo-se para dentro dos folhelhos com uma velocidade menor. Segundo Low (1987) *apud* Rabe (2003) ^[39], em função da diferença entre o número de cátions hidratados com o número de moléculas de água que apresentam diferentes diâmetros causados por essa hidratação, pode-se esperar viscosidades diferenciadas e, com isso, taxas distintas de difusão.

O fenômeno de difusão é governado pela Lei de Fick, que é similar à Lei de Darcy, exceto pelo fato desta referir-se às concentrações dos solutos e não às pressões hidráulicas.

Na Tabela 4.5, apresentada por Mitchell (1992) *apud* Rabe (2003) ^[39], encontram-se os valores dos coeficientes de difusão D_o dos íons à infinita diluição em água. Os dados apresentados nessa tabela indicam que a difusão dos íons H^+ e OH^- é elevada, seguido pelos valores dos cátions do grupo dos metais alcalinos. No caso dos ânions, os Cl^- , brometos (Br^-) e iodetos (I^-) também apresentam elevados coeficientes de difusão. Já o SO_4^{-2} diminui esse índice à metade em relação aos demais.

Para o ânion SO_4^{-2} , o coeficiente de difusão é de $10,6 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ e para o cátion Ca^{+2} o valor é de $7,92 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$.

TABELA 4.5 – Coeficientes de difusão dos íons à infinita diluição em água.

Ânion	$D_0 \times 10^{10}$ (m ² /s)	Cátion	$D_0 \times 10^{10}$ (m ² /s)	Cátion	$D_0 \times 10^{10}$ (m ² /s)
OH ⁻	52,8	H ⁺	93,1	Ba ⁺²	8,46
F ⁻	14,7	Li ⁺	10,3	Pb ⁺²	9,25
Cl ⁻	20,3	Na ⁺	13,3	Cu ⁺²	7,13
Br ⁻	20,8	K ⁺	19,6	Fe ⁺²	7,19
I ⁻	20,4	Rb ⁺	20,7	Cd ⁺²	7,17
HCO ₃ ⁻	11,8	Cs ⁺	20,5	Zn ⁺²	7,02
NO ₃ ⁻²	19,0	Be ⁺²	5,98	Ni ⁺²	6,79
SO ₄ ⁻²	10,6	Mg ⁺²	7,05	Fe ⁺³	6,07
CO ₃ ⁻²	9,22	Ca ⁺²	7,92	Al ⁺³	5,95

Fonte: Mitchell (1992) *apud* Rabe (2003) ^[39]

Rabe (2003) ^[39] ainda registra, no mesmo trabalho, que a difusão em meios porosos é mais complexa do que a difusão através de uma solução livre, especialmente quando partículas de argilas com alta capacidade de adsorção estão presentes.

4.4.4.1. Lei de Fick

Soares (2003) ^[45] cita que existe uma relação empírica e fenomenológica entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, que é denominada primeira Lei de Fick. Callister (2002) ^[46] conceitua a primeira Lei de Fick como aquela em que o fluxo difusivo não varia ao longo do tempo, ou seja, existe uma condição em estado estacionário.

Conforme a Equação 4.1, a quantidade m de material difunde-se ao longo de uma distância ax por uma secção de área unitária S , que corresponde a um corte transversal de um cilindro em cm² por unidade de tempo, conhecido como fluxo I_x .

$$I_x = \frac{dm}{S \cdot ax} \quad \text{Equação (4.1)}$$

O fluxo, por sua vez, é proporcional ao gradiente de concentração $\delta c / \delta x$:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Equação (4.2)}$$

onde D é o coeficiente de difusão em cm^2/s , c é a concentração expressa em g/cm^3 (ou moles) e x a distância em cm do movimento perpendicular à superfície do obstáculo.

O sinal negativo da Equação 4.2 significa que a difusão ocorre na direção de diminuição da concentração do difusante. A Equação 4.2 é conhecida como a primeira Lei de Fick, onde o fluxo de matéria é proporcional à diminuição da concentração ac e inversamente proporcional à distância ax .

Callister (2002) ^[46] considera que uma parcela significativa das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estado não-estacionário. A segunda Lei de Fick ocorre quando o transporte de matéria não se encontra em um estado estacionário, isto é, se a concentração varia com o tempo. A Equação 4.2, embora válida, não é uma forma conveniente para análise experimental, pois medidas de fluxo são difíceis de serem feitas conforme descreve Soares (2003) ^[45].

Nessa situação, Callister (2002) ^[46] cita que o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto peculiar no interior de um material sólido variam ao longo do tempo, ocasionando um consumo líquido do componente que se encontra em processo de difusão (Figura 4.7).

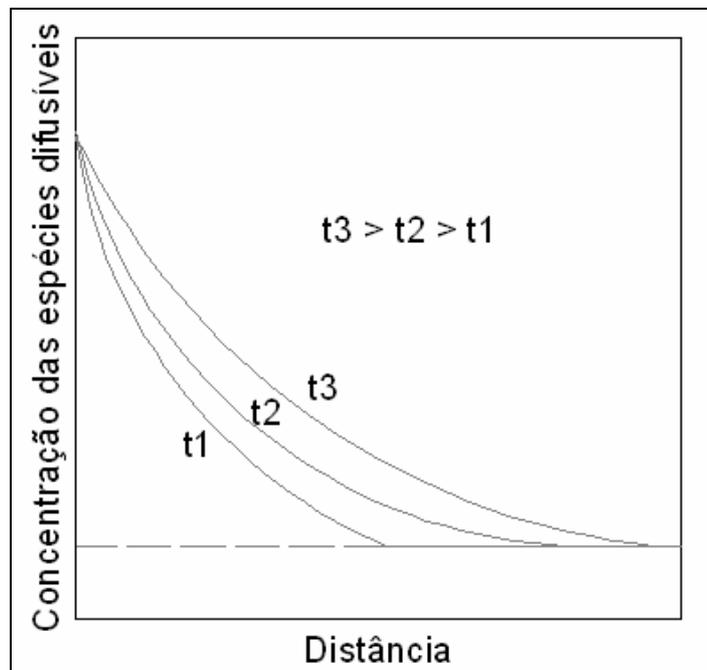


Figura 4.7 – Perfis de Concentração para um processo de difusão em estado não-estacionário, tomados em três diferentes instantes de tempo: t_1 , t_2 e t_3 . Fonte: Callister (2002) ^[46]

No estado não-estacionário deve-se utilizar a Equação 4.3 denominada de equação diferencial parcial ou segunda Lei de Fick, onde neste caso, a primeira lei pode ser convertida em uma equação diferencial parcial de segunda ordem, conforme Equação 4.3.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Equação (4.3)}$$

Para Ahl, J. (2003) ^[44], em geral o problema da difusão pode ser resolvido com a Equação 4.2, mesmo se a concentração não for constante.

4.5 Caracterização das Eflorescências

Em relação aos métodos de caracterização, pode-se destacar o seguinte:

a) Starzec *et al.* (2003) ^[5] desenvolveram estudos com pedras calcárias submetidas à atmosfera corrosiva, controlando temperatura, umidade relativa, SO₂ e concentração de NO₂. Os resultados obtidos indicaram que ocorreu sulfatação das amostras e formação de gesso e a corrosão inicial mostrou diferenças no local da eflorescência e nas suas formas entre e dentro das amostras;

b) Navarro *et al.* (2004) ^[6] em seus estudos analisaram uma solução saturada de sulfato de sódio que foi utilizada para avaliar a cristalização. O procedimento adotado consistiu em variar a umidade relativa e manter a temperatura constante. Os resultados encontrados mostraram que a maioria dos sulfatos analisados cristaliza-se dentro do material poroso;

c) Pel *et al.* (2003) ^[47] estudaram a umidade e o transporte de íons e verificaram o tempo que o NaCl levou para saturar amostras de tijolos queimados utilizando ressonância magnética nuclear. O conteúdo de umidade, juntamente com o conjunto de íons de Na dissolvidos foram medidos quantitativamente em função da posição. Os resultados encontrados refletem a competição entre o deslocamento para a superfície e a redistribuição por difusão. Segundo os autores, conhecer o movimento dos íons durante a evaporação e a cristalização dos sais nos poros dos produtos possibilita explicar os seus danos em diferentes materiais e circunstâncias;

d) Brocken e Nijland (2004) ^[7] enfatizaram os diferentes tipos de eflorescência e fizeram uma discussão mais detalhada sobre a carbonização do cimento portland em concretos, bem como sua influência na formação da eflorescência. Os autores concluíram que a formação da eflorescência em tijolos e blocos de concreto não deve ser considerada como um fenômeno único, mas o resultado de um ou mais processos específicos, ou seja, cada tipo de eflorescência é causado pelo seu próprio modelo genético;

e) Veinot *et al.* (1990) ^[23] optaram por fazer testes de envelhecimento acelerado para apressar a taxa de eflorescência em uma câmara provida com CO₂. Em relação aos resultados, concluíram que o grau de eflorescência é mais alto em ambiente que contém umidade, em um ambiente seco não ocorre a formação e, constataram que a fração molar diminui com o aumento de alcalinidade;

f) Benavente *et al.* (2004) ^[8] buscaram compreender os mecanismos pelos quais sais cristalizam em pedras porosas. O procedimento experimental foi feito através de testes químicos e mineralógicos sob controle da temperatura. O estudo também foi combinado com testes em tubos de capilaridade. Como resultado, constataram que o papel do tamanho dos poros na distribuição dos danos causados pela cristalização de sal é muito significativo porque nos materiais com pequenos poros a pressão de cristalização foi mais elevada do que nos materiais com poros maiores;

g) Lindqvist *et al.* (2007) ^[16] discutiram várias formas de relação entre as propriedades intrínsecas como a mineralogia, microestrutura de rochas e pedras utilizadas como materiais de construção. Em função disso, concluíram que a diminuição da umidade relativa resulta na precipitação dos sais solúveis e isso pode ocorrer em um ciclo de secagem-umidade;

h) Dow e Glasser (2003) ^[9] explicaram a formação da eflorescência através de um método físico-químico e quantificaram as principais características da sua origem. Concluíram pelos cálculos e experimentos que os álcalis solúveis têm importante papel na formação de eflorescência e sugerem que seja feita uma melhor escolha e seleção dos materiais;

i) Ahl (2003) ^[10] desenvolveu um método para medir a taxa de difusão de sais em materiais cerâmicos e verificou que existem poucos dados na literatura que

relacionam o transporte de sais por estes mecanismos. Como resultado, conseguiu mostrar os princípios de formação dentro da matriz porosa;

j) Hennetier *et al.*, (2001) ^[18] executaram testes em tijolos cobertos com cimento, onde a temperatura foi controlada e aumentada no decorrer do processo. Os sais formados sobre as superfícies dos tijolos consistiam de K₂SO₄. Foram aplicadas diferentes pressões de água ao redor dos tijolos, seguidas de secagem. Também foi desenvolvido um método de quantificação com o propósito de evitar a subjetividade dos ensaios através da análise de imagem por microscópios ópticos, escâneres e fotografias;

k) Um sistema desenvolvido por Fombella *et al.* (1994) *apud* Hennetier *et al.* (2001) ^[18] permite a comparação de uma imagem de amostra eflorescente com uma máquina fotográfica com iluminação uniforme, utilizando uma amostra de referência. Conforme Hennetier *et al.* (2001) ^[18], as imagens referentes ao seu estudo foram analisadas no Quantimet 500 que avalia as imagens digitalizadas em pixels (512 x 470) onde os dados de cada pixel constituem a base da análise. A preparação e aquisição da imagem são os passos mais importantes para o tratamento e obtenção dos resultados. Concluíram que os resultados são importantes para avaliar as propriedades funcionais e técnicas. Já as análises de imagem serviram como um modo de quantificar o defeito. As vantagens atêm-se ao fato de ser evitada uma maior subjetividade na avaliação visual;

l) Verduch e Solana (1999) ^[11] desenvolveram um estudo com tratamento de imagens onde a imagem foi dividida em uma matriz de pontos em função da resolução de uma câmera de vídeo. Após, determinou-se o nível de luminosidade desses pontos. Em seguida, mediante *softwares*, foram feitos cálculos estatísticos e um tratamento numérico das áreas que possuem diferentes níveis de luminosidade. Como consequência, quantificou-se as eflorescências existentes tanto em intensidade como em superfície afetada.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta, esquematicamente, o procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho.

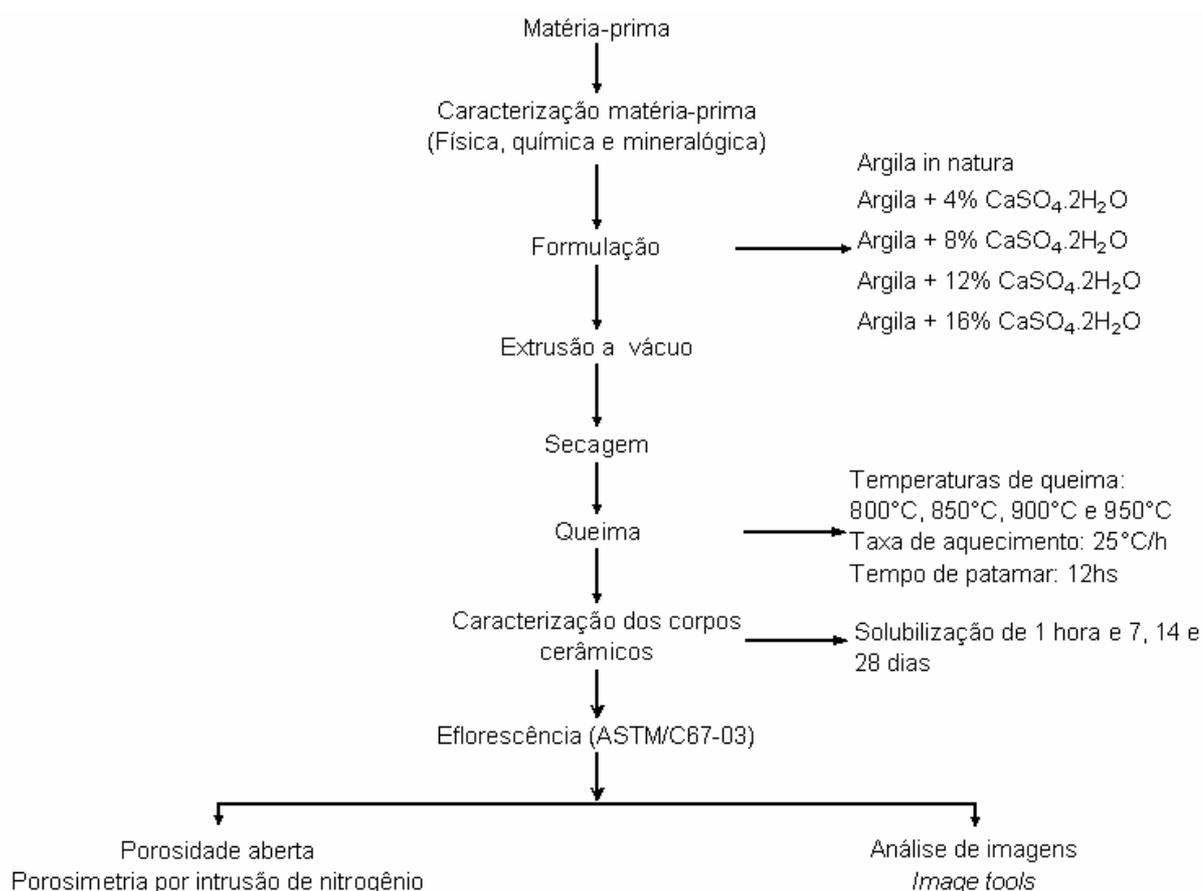


Figura 5.1 – Fluxograma do procedimento experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

A metodologia consistiu, inicialmente, na caracterização da argila empregada como matéria-prima. Foram formuladas massas cerâmicas dessa argila com adição de silicato de cálcio dihidratado, a diferentes teores. As massas cerâmicas foram então extrudadas a vácuo e queimadas a diferentes temperaturas. O potencial de formar eflorescência foi avaliado por diferentes metodologias.

5.1. Caracterização da Matéria-prima

A massa cerâmica escolhida para a realização da investigação foi a processada industrialmente por uma empresa localizada no município de Gravataí-RS. A essa massa cerâmica foi adicionado sulfato de cálcio dihidratado (P.A. – A.C.S Synth) a diferentes teores, segundo as formulações (e nomenclatura) da Tabela 5.1. As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam, respectivamente, a distribuição granulométrica por difração à *laser* da argila cerâmica e do sulfato de cálcio e a composição química por fluorescência de raios X da massa cerâmica utilizada.

TABELA 5.1 – Formulações e nomenclatura da massa cerâmica aditivada com sulfato de cálcio (% peso).

Formulação	CaSO ₄ .2H ₂ O (% em peso)	Massa cerâmica (% em peso)
A0	-	100
A4	4	96
A8	8	92
A12	12	88
A16	16	84

TABELA 5.2 – Distribuição granulométrica do sulfato de cálcio e da massa cerâmica utilizada (em µm).

	CaSO ₄ .2H ₂ O (µm)	Massa cerâmica (µm)
Diâmetro médio	12,18	5,24
Ø a 10%	2,16	0,76
Ø a 50%	10,09	3,68
Ø a 90%	24,81	12,11

TABELA 5.3 – Composição química da massa cerâmica utilizada.

Composto	(%)
SiO ₂	67,37
Al ₂ O ₃	12,62
Fe ₂ O ₃	7,32
CaO	0,29
K ₂ O	3,68
MgO	1,31
Na ₂ O	0,10
CO ₂	6,39
TiO ₂	0,78
P ₂ O ₅	0,08
Soma total	99,04

A mistura a seco entre a massa cerâmica e o sulfato de cálcio foi cominuída e homogeneizada em moinhos de bolas durante 20 minutos. Após, a massa cerâmica

foi conformada por extrusão a vácuo e queimada, a diferentes temperaturas (800, 850, 900 e 950°C), com patamar de 12 horas, em forno elétrico tipo mufla.

A Figura 5.2 apresenta a análise mineralógica da massa cerâmica *in natura*, obtida por difração de raios X em um equipamento PHILIPS modelo X – PERT MPD. A amostra utilizada para esta análise foi a passante na peneira ABNT n°325 (abertura 0,045mm). Depois de analisada em sua forma natural, pôde-se constatar a presença das fases quartzo, hematita, illita e caolinita.

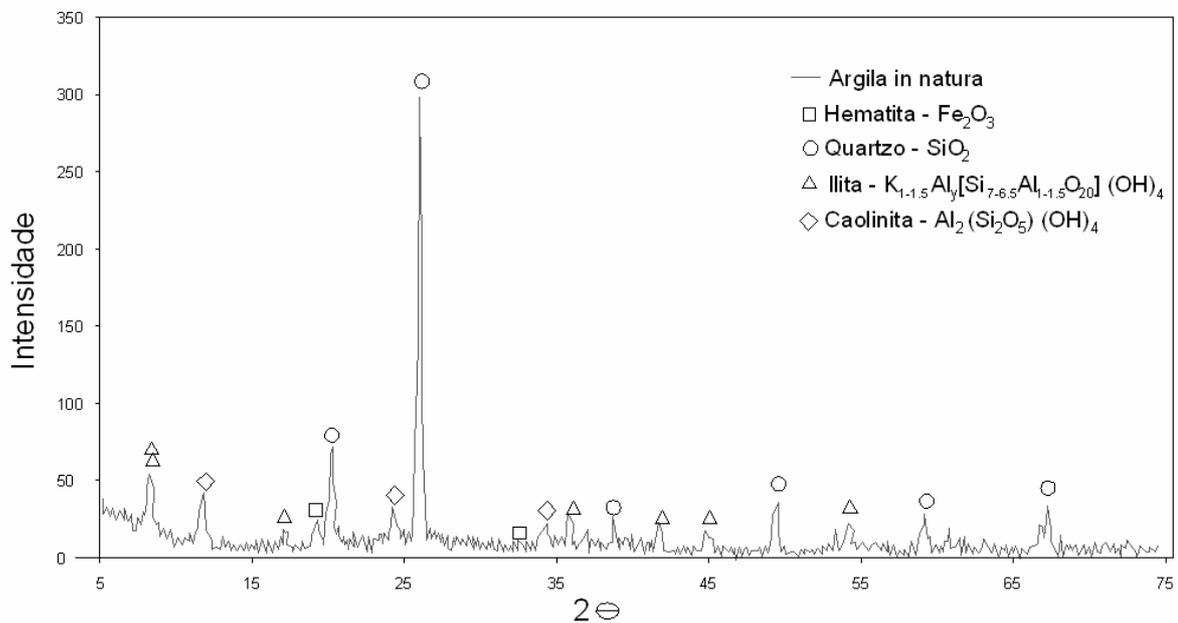


Figura 5.2 – Análise mineralógica (difração de raios X) da matéria-prima (massa cerâmica industrial) utilizada neste trabalho.

5.2. Caracterização dos Corpos Cerâmicos

5.2.1. Caracterização física, química e mineralógica

5.2.1.1. Caracterização física

Inicialmente, os corpos cerâmicos foram caracterizados quanto à absorção de água (ASTM–C373/1994 ^[48]) e porosidade aparente (ASTM–C373/1994 ^[48]), de acordo com as Equações 5.1 e 5.2.

$$Aa = \frac{Wu - Ws}{Ws} \times 100 \quad \text{Equação (5.1)}$$

onde:

Aa = absorção de água (%)

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

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

$$Pa = \frac{Wu - Ws}{Wu - Wi} \times 100 \quad \text{Equação (5.2)}$$

onde:

Pa = porosidade aparente (%)

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

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

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

5.2.1.2. Caracterização química

A Tabela 5.4 apresenta a composição química por fluorescência de raios X da massa cerâmica utilizada neste trabalho. O equipamento utilizado foi o SCHIMADZU XRF 1800.

TABELA 5.4 – Composição química das massas cerâmicas investigadas.

Temperatura de queima	Formulação	SiO ₂	CaO	SO ₃
800°C	A4	67,48	2,02	2,18
	A8	64,51	3,63	4,41
	A12	59,71	5,39	6,47
	A16	58,37	7,27	8,66
850°C	A4	65,83	2,66	2,84
	A8	64,42	4,19	4,08
	A12	60,26	6,34	6,64
	A16	58,23	8,14	9,44
900°C	A4	67,80	2,17	1,31
	A8	62,62	3,99	2,87
	A12	61,75	6,16	5,21
	A16	59,46	8,20	7,81
950°C	A4	68,09	2,48	1,05
	A8	64,42	4,19	4,08
	A12	62,44	6,34	4,19
	A16	59,55	8,98	6,33

5.2.1.3. Caracterização mineralógica

A Tabela 5.5 apresenta os resultados da análise mineralógica por difração de raios X (equipamento PHILIPS X'PERT MPD) para os corpos cerâmicos formulados (A0, A4, A8, A12 e A16), sendo que seus respectivos difratogramas estão apresentados no ANEXO 2. Neste gráfico, pode-se observar que para a temperatura de queima de 950°C foi possível observar a formação da fase hematita e o desaparecimento da fase ilita para todas as formulações.

TABELA 5.5 – Difrações de raios X para as formulações (A4, A8, A12 e A16).

Formulação	Temperatura de queima (°C)			
	800	850	900	950
A4	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo hematita sulfato de cálcio
A8	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo hematita sulfato de cálcio
A12	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo hematita sulfato de cálcio
A16	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo ilita sulfato de cálcio	quartzo hematita sulfato de cálcio

quartzo= SiO_2 ; ilita ($\text{KAl}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$); sulfato de cálcio (CaSO_4); hematita (Fe_2O_3)

5.2.2. Ensaio de eflorescência

Os testes para determinação da eflorescência ocorreram segundo a norma ASTM C67/2003^[49] e foram realizados à temperatura de 17°C e umidade relativa média de 70% durante os sete dias de ensaio. A Figura 5.3 mostra ilustrativamente a metodologia adotada.

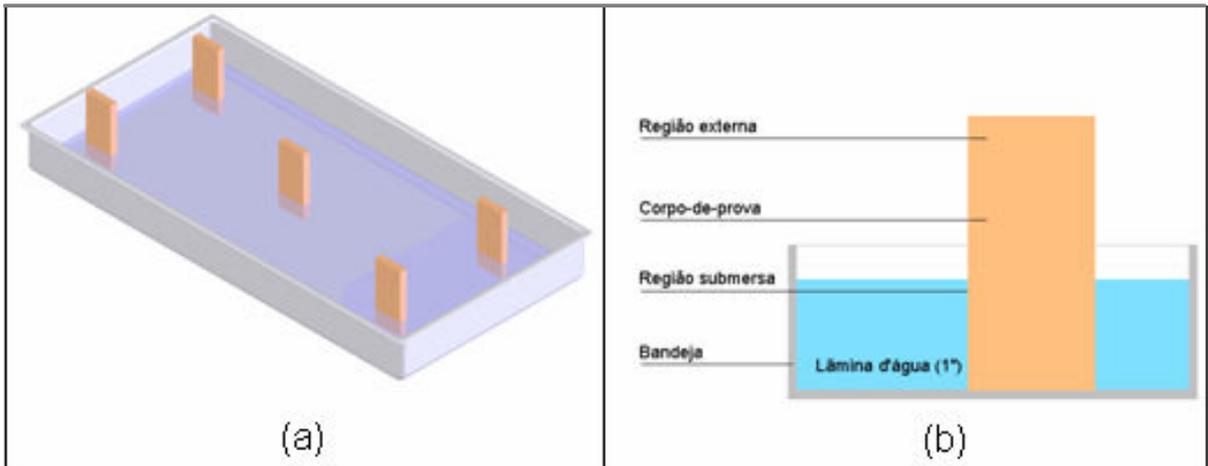


Figura 5.3 – Metodologia do ensaio de efluorescência segundo a norma ASTM C67/2003. (a) perspectiva mostrando a disposição dos corpos cerâmicos na bandeja. (b) vista frontal do corpo cerâmico imerso na bandeja.

5.2.3. Teste de Quantificação da Efluorescência

Com o propósito de quantificar e classificar a formação da mancha oriunda da efluorescência, desenvolveu-se um método de tratamento de imagem no *software* gráfico *Image Tools* versão 3.0. O método está baseado no mapeamento da peça a partir de uma imagem em preto e branco. Inicialmente, fez-se a leitura das dimensões do corpo cerâmico com um paquímetro digital. Após, as peças foram fotografadas em um ambiente iluminado com luz artificial com uma câmera digital (*NIKON COOLPIX L5* com resolução de 7,2 *megapixels*), fixada em um suporte metálico (Figura 5.4a), que assegurava manter uma distância de 170 mm de um gabarito (Figura 5.4b) em forma de escala gráfica, onde era colocado o corpo cerâmico a ser fotografado (um corpo cerâmico de cada formulação).

As imagens obtidas foram salvas em formato de figura *JPEG* e, em seguida, processadas pelo *software* gráfico *Image Tools*, segundo a seqüência: i) determinação da área do corpo cerâmico fotografada; ii) extração das regiões que não pertencem ao corpo cerâmico; iii) determinação da área resultante e iv) determinação na área resultante da quantidade relativa de *pixels* pretos (indicativo da efluorescência) sobre o total de *pixels* da imagem.

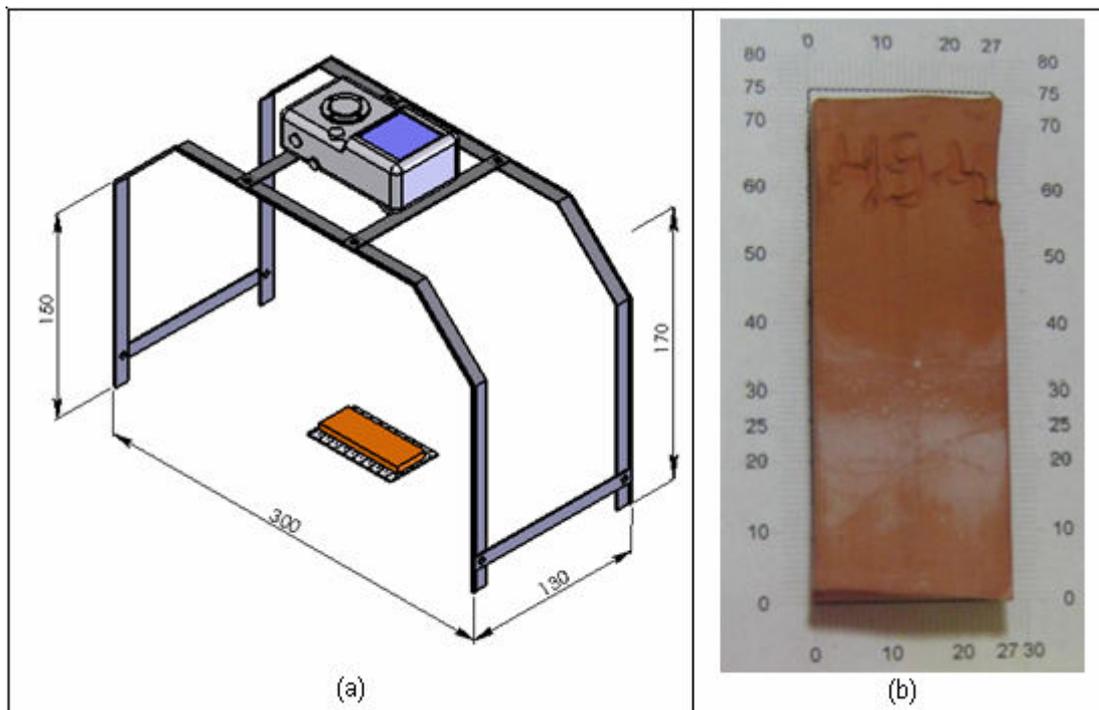


Figura 5.4 – Procedimento adotado para a estimativa da efluorescência com o auxílio do software *Image Tools*: a) dispositivo para fixação da distância entre a câmera fotográfica digital e o corpo cerâmico; b) gabarito utilizado para a colocação do corpo cerâmico a ser fotografado.

5.2.4. Distribuição de Tamanho Médio de Poros

Para obtenção da distribuição de tamanhos médio dos poros foi o fundamentado na isoterma adsorção e dessorção de nitrogênio líquido. Nesse processo, quando o sólido é colocado em contato com nitrogênio líquido, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento do peso do sólido.

Segundo Teixeira *et al.* (2001) ^[50] quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido.

As amostras que foram submetidas ao teste preencheram $\frac{3}{4}$ do porta amostra, assim como, ficaram condicionadas durante 2 horas no equipamento modelo Nova 1000 marca Quantachrome a uma temperatura de 200°C. Após este período, foram submetidas à análise, cujo início corresponde ao momento em que o

porta amostras entrou em contato com o nitrogênio líquido que contribui para uma total estabilidade da amostra. Em seguida, as amostras entram em contato com o nitrogênio gasoso e a cada camada é medido um ponto de adsorção e dessorção. Foram determinados 20 pontos para cada amostra.

5.2.5. Testes de Solubilização

O ensaio de solubilização consiste em quantificar íons dentre eles os íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} por uma técnica onde o Plasma Acoplado Inductivamente (PAI) é uma técnica espectrofotométrica de emissão atômica (EEA), que em inglês denomina-se ICP-OES. Esta técnica utiliza o plasma inductivamente acoplado (uma tocha de argônio a aproximadamente 7000-9000 K sob um intenso campo magnético) para produzir átomos excitados e íons que emitem radiação eletromagnética em comprimentos de onda característicos de vários elementos químicos da tabela periódica. Estes equipamentos basicamente consistem em uma entrada da amostra onde uma bomba peristáltica envia a amostra para um nebulizador e conseqüentemente à chama. Os elementos químicos em contato com a chama são então excitados a energias mais altas e/ou ionizados. Ao voltar ao estado fundamental de energia ocorre a emissão de radiação com comprimento de onda característico do elemento. Esta radiação incide sobre um detector (fotomultiplicador, detector de estado sólido etc.), após passar por uma grade difração e a intensidade de cada linha espectral que é diretamente proporcional a concentração do elemento químico. Ao se calibrar o equipamento com soluções de concentração conhecida pode-se encontrar a concentração dos elementos em solução.

O ensaio de solubilização foi desenvolvido de duas maneiras:

A primeira seguiu os seguintes procedimentos: os corpos-de-prova foram quebrados até atingir um volume médio de 1cm^3 e pesados 50g de cada amostra que após foram fervidas em 250ml de água deionizada, durante uma hora a uma temperatura de 100°C , com agitação constante e ao término desse período o líquido foi filtrado. A seguir, a água da fervura foi resfriada ao ambiente e levada à 250ml, em balão volumétrico. Ao final, o líquido foi enviado para a análise de quantificação dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} de acordo com a técnica ICP-OES descrita anteriormente.

Pela segunda metodologia, os corpos cerâmicos também foram quebrados até atingir um volume médio de 1cm^3 aproximadamente. Após, foram pesados 50g desse material e posteriormente colocado em um frasco contendo 250ml de água deionizada. A seguir, foram submetidos à agitação durante cinco minutos em um agitador magnético IKA (modelo C-MAG HS7), com rotações aproximadas de 30rpm. Ao término desse período, o material foi deixado em repouso durante os períodos de 168, 336 e 672 horas, que corresponde a 7, 14 e 28 dias respectivamente. O líquido foi, por fim, filtrado e enviado para a análise de quantificação dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} em conformidade com a técnica ICP-OES.

Ao final do período de 168 horas (7 dias) determinou-se no solubilizado a condutividade elétrica e foram feitas avaliações da condutividade elétrica a três diferentes temperaturas 15, 25 e 35°C variando-se os pHs em 2, 4, 6, 8 e 10.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 6.1 apresenta as imagens obtidas dos corpos cerâmicos que apresentaram nítida formação de eflorescência e a correspondente imagem processada pelo *software Image Tools*. Os corpos cerâmicos sem adição de sulfato de cálcio não apresentaram formação de eflorescência, não sendo, portanto, incluídos na Tabela 6.1. Pelas imagens apresentadas, observa-se os corpos cerâmicos queimados nas temperaturas de 900 e 950°C apresentam manchas menos intensas em relação aos queimados a 800 e 850°C.

TABELA 6.1 - Imagens obtidas dos corpos cerâmicos que apresentaram nítida formação de eflorescência e a correspondente imagem processada pelo *software Image Tools*.

Temp.	E4	EI4	E8	EI8	E12	EI12	E16	EI16
800°C								
850°C								
900°C								
950°C								

AI – imagem processada pelo *Image Tools*; (4, 8, 12 e 16, respectivamente, teores em % em peso – de sulfato de cálcio na formulação).

A Tabela 6.2 apresenta dados relativos à análise e aos valores obtidos na quantificação da zona enegrecida com o tratamento de imagem realizado. Se os dados da Tabela 6.2 forem plotados em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima dos corpos cerâmicos, obtêm-se os gráficos apresentados na Figura 6.1. Por esses gráficos, nota-se uma tendência bastante evidente entre o maior teor de sulfato de cálcio na formulação dos corpos cerâmicos e a manifestação mais intensa da eflorescência. Quanto menor a temperatura de queima, mais intensa essa manifestação, atingindo maiores valores a menores teores de sulfato de cálcio na formulação. Por exemplo, para as temperaturas de queima de 800°C e 850°C, os maiores valores de eflorescência são obtidos em composições contendo 8% de sulfato de cálcio na formulação. Para os corpos cerâmicos queimados à 900°C e 950°C, a eflorescência mais intensa manifestou-se à 12% de sulfato de cálcio na formulação.

De uma maneira geral, percebe-se através da Figura 6.1 que há uma estabilidade da eflorescência com a adição de percentuais superiores a 8% de sulfato de cálcio na formulação, ou seja, a partir da formulação A8 a formação de eflorescência mantém-se praticamente constante para uma parcela significativa das temperaturas de queima.

TABELA 6.2 – Dados relativos à análise da eflorescência dos corpos cerâmicos da Tabela 6.1 e os valores obtidos na quantificação da zona enegrecida com o tratamento de imagem realizado por *Image Tools*.

Temp.	Amostra	Área da peça original (cm ²)	Área da peça editada (cm ²)	Pixels pretos (%)	Pixels brancos (%)	Eflorescência (%)
800°C	A4	16,85	16,07	56,20	43,8	56,20
	A8	16,81	16,05	64,71	35,29	64,71
	A12	17,30	16,39	64,44	35,56	64,44
	A16	15,08	13,91	61,45	38,55	61,45
850°C	A4	16,91	16,06	50,97	49,03	50,97
	A8	16,58	15,59	58,03	41,97	58,03
	A12	17,73	16,12	55,45	44,55	55,45
	A16	16,25	14,97	53,72	46,28	53,72
900°C	A4	17,39	16,13	31,68	68,32	31,68
	A8	15,92	15,58	45,16	54,84	45,16
	A12	16,32	15,39	48,18	51,82	48,18
	A16	16,58	15,64	45,36	54,64	45,36
950°C	A4	16,21	15,93	21,59	78,41	21,59
	A8	14,36	13,82	37,35	62,65	37,35
	A12	16,43	15,97	40,05	59,95	40,05
	A16	15,71	14,51	37,86	62,14	37,86

Os resultados obtidos podem ser associados à maior absorção de água das amostras queimadas nas temperaturas menos elevadas. De fato, os dados de absorção de água dos corpos cerâmicos obtidos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima dos corpos cerâmicos (Figura 6.2) confirmam essa suposição.

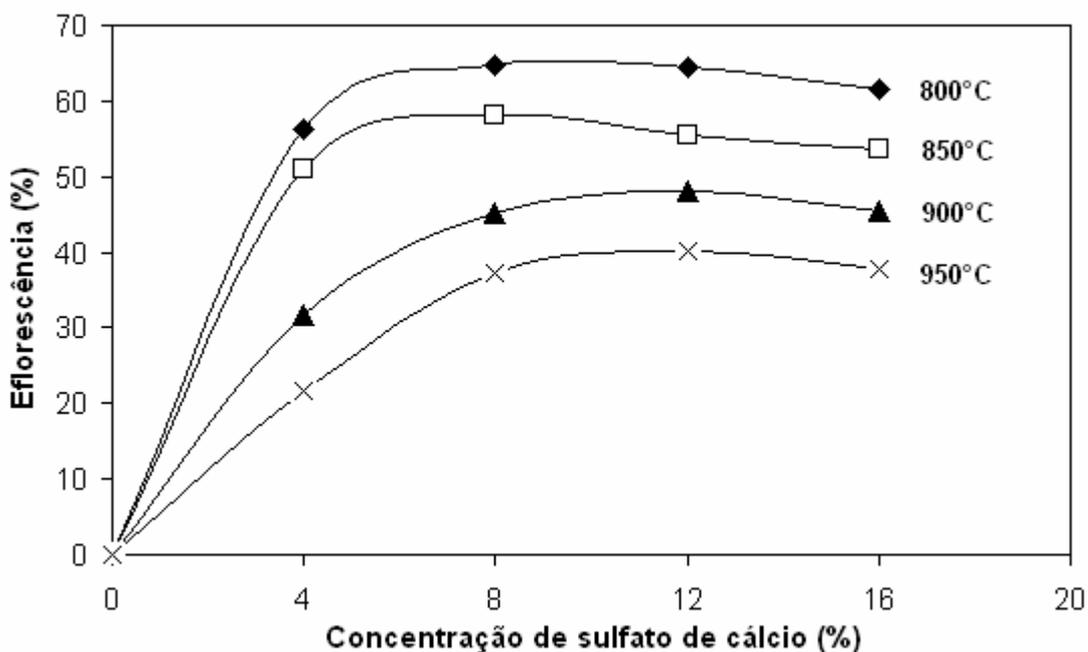


Figura 6.1 – Valores de eflorescência determinados por *Image Tools* dos corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.

A absorção de água é maior para os corpos cerâmicos queimados à 800°C e vai decrescendo conforme aumenta a temperatura de queima. É bem sabido que, com o aumento da temperatura de queima, há uma maior densificação do corpo cerâmico. A microestrutura tende, então, a apresentar uma menor porosidade, o que acarreta em uma menor absorção de água. Uma menor porosidade dificultaria a migração dos íons pelo corpo cerâmico.

Pelos gráficos da Figura 6.2, observa-se que a absorção de água praticamente não variou com o teor de sulfato de cálcio na formulação, para uma mesma temperatura de queima, mesmo em teores tão elevados de 16% em peso. Isso ocorreu para todas as temperaturas de queima praticadas. Portanto, o teor de sulfato de cálcio não influenciou significativamente a absorção de água dos corpos

cerâmicos (porosidade), nem a densificação durante o processo de queima, como pode ser deduzido pela análise da Figura 6.3, que apresenta a variação da porosidade total dos corpos cerâmicos em função da quantidade de sulfato de cálcio na formulação e da temperatura de queima.

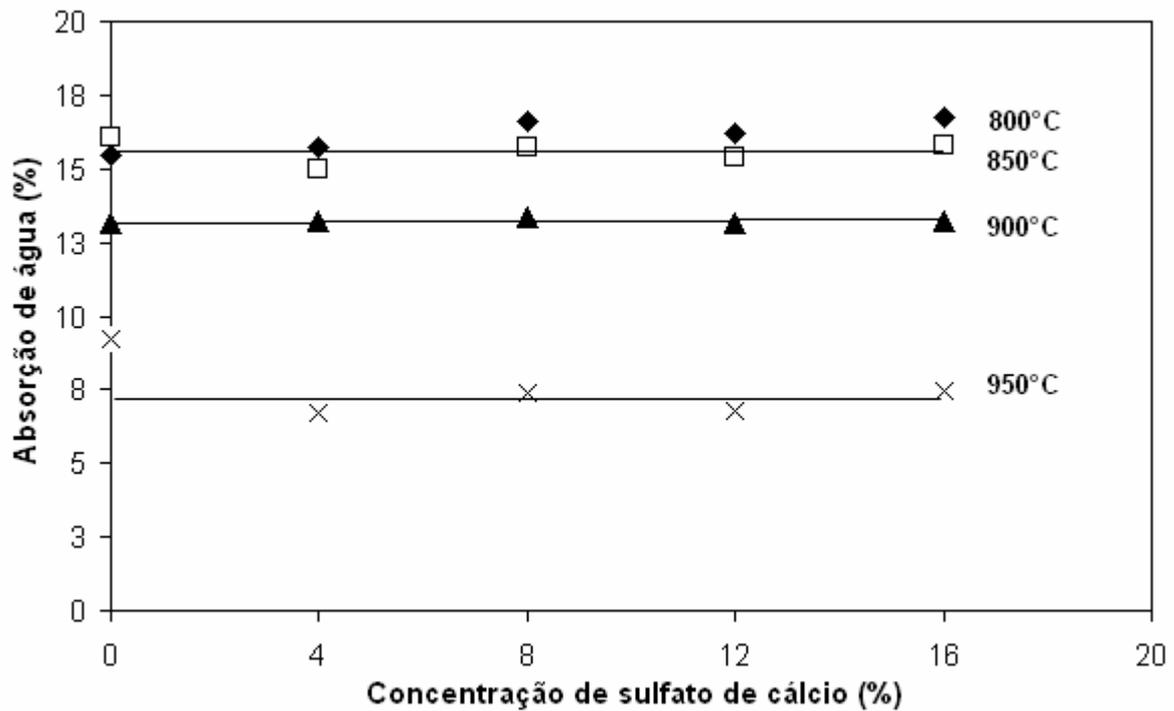


Figura 6.2 – Variação da absorção de água dos corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.

A Figura 6.3 apresenta a relação da porosidade aparente em função da concentração. Observa-se, através desta figura, que a porosidade é maior para as temperaturas de queima inferiores; já para a máxima temperatura de queima esse índice diminui significativamente. Outra constatação verificada é que apenas para a temperatura de 950°C à medida que se aumenta a concentração de sulfato adicionado na formulação diminui-se a porosidade aparente,. Para as demais temperaturas e concentrações a porosidade se mantém relativamente constante e ratificam-se as afirmações declaradas na Figura 6.2.

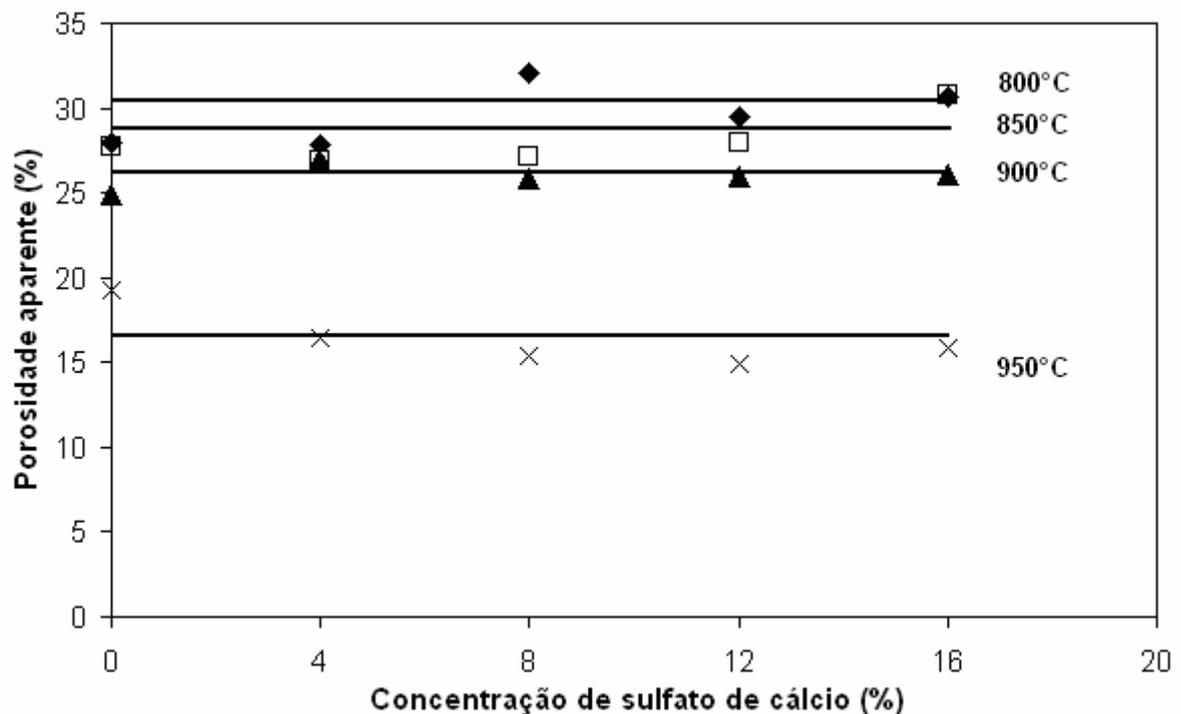


Figura 6.3 – Variação da porosidade aparente total dos corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.

Uma investigação mais detalhada da porosidade presente nos corpos cerâmicos pode fornecer subsídios para o entendimento da manifestação da eflorescência. A partir dos dados da Tabela 6.3, que apresenta os resultados da determinação do volume total, diâmetro médio e máximo de poros nos corpos cerâmicos investigados, é possível estimar essa relação. Como regra para todos os corpos cerâmicos investigados, observa-se que à medida que aumenta a temperatura de queima, há uma diminuição do volume total de poros e redução do tamanho médio de poro. A proporção de redução do tamanho de poros é tanto maior quanto maior a quantidade de CaSO_4 presente.

Em função da temperatura de queima, a diminuição significativa no volume total ocorre para os corpos cerâmicos queimados às temperaturas de 900°C e 950°C. A diminuição é maior (58% e 61%, respectivamente) para os corpos cerâmicos com as formulações A12 e A16. Pode-se considerar similar o comportamento do tamanho médio de poros ao do volume total de poros. O tamanho máximo de poros nos corpos cerâmicos variou de 219,0Å a 399,9Å entre as formulações analisadas.

TABELA 6.3 – Volume total de poros, tamanho máximo e diâmetro médio do poro para os corpos cerâmicos em função do teor de sulfato de cálcio e da temperatura de queima.

Amostra	Temp.	Volume total de poros (10 ⁻³ cm ³ /g)	Tamanho máximo Poros < (Å)	Ø médio do poro (Å)
A0	800	47,2	290,8	23,7
	850	21,0	306,2	10,1
	900	8,9	301,3	13,5
	950	6,0	310,6	3,9
A4	800	49,6	294,1	26,6
	850	36,6	312,1	18,5
	900	8,7	304,8	17,2
	950	0,2	399,9	1,4
A8	800	41,8	306,9	9,9
	850	24,0	304,6	6,7
	900	8,2	305,1	3,1
	950	4,0	303,9	2,8
A12	800	39,3	313,9	27,2
	850	16,6	290,6	10,5
	900	6,8	299,7	5,4
	950	5,7	300,8	2,6
A16	800	42,6	306,3	25,1
	850	16,7	219,0	8,5
	900	6,7	292,8	3,8
	950	0,3	312,0	1,0

Essas constatações são coerentes com as apresentadas por Menezes *et al.*, (2006) ^[17], que também obtiveram dados relacionando a maior temperatura de queima com uma microestrutura com a presença de capilares de menor diâmetro e absorção de água menor.

Os gráficos das Figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7 apresentam os resultados da distribuição de tamanho de poros, na forma de diagramas de volume acumulado de poros em função do diâmetro do poro, do teor de sulfato de cálcio na formulação dos corpos cerâmicos investigados e da temperatura de queima (respectivamente 800°C, 850°C, 900°C e 950°C). Pelos gráficos da Figura 6.4, é possível constatar que o aumento do volume acumulado ocorre proporcionalmente ao aumento do diâmetro do poro, com as maiores concentrações de volume acumulado ocorrendo para diâmetros inferiores a 200Å. De outra maneira, a tendência de que haveria uma redução do volume com o aumento da concentração de sulfato de cálcio fica comprometida pelos dados dos corpos cerâmicos da formulação A4 e A12 que apresentaram, a partir do diâmetro aproximado de 250Å, uma diminuição maior de

volume acumulado quando comparadas às dos corpos cerâmicos das demais formulações.

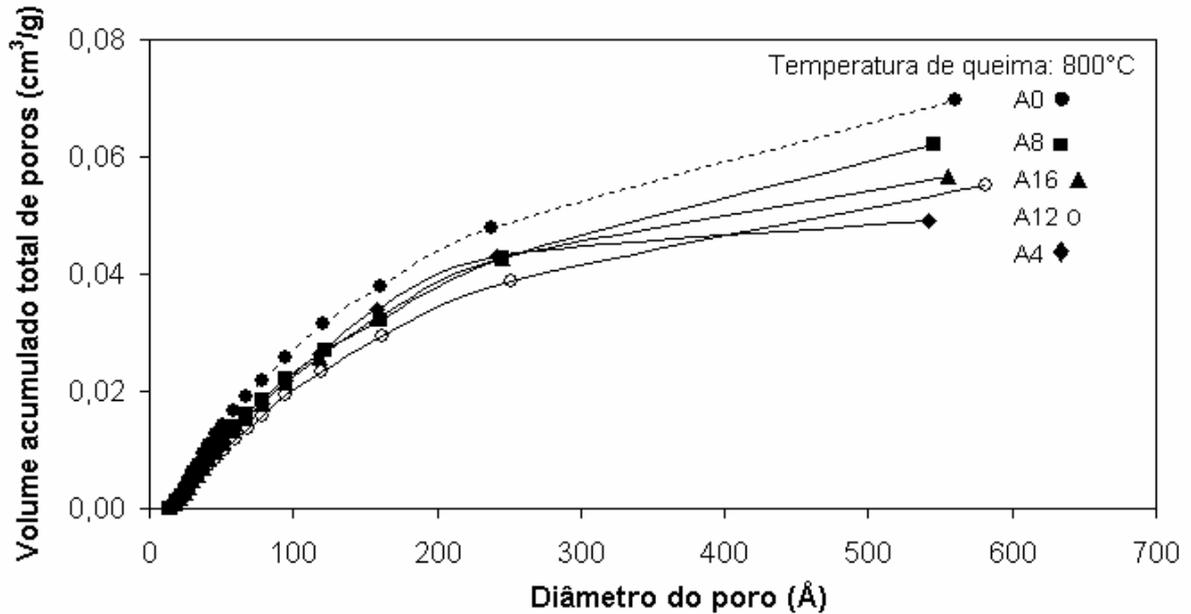


Figura 6.4 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 800°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso).

A Figura 6.5 apresenta a mesma tendência de redução do volume acumulado com o aumento do teor de sulfato de cálcio, para os corpos cerâmicos queimados à temperatura 850°C. As maiores concentrações de volume acumulado ocorrem, no entanto, para diâmetros inferiores a 100Å. O mesmo pode ser observado na Figura 6.6, para os dados dos corpos cerâmicos queimados a 900°C, sendo que as maiores concentrações de volume acumulado ocorrem, agora, para diâmetros inferiores a 75Å. E, também, na Figura 6.7, para os corpos cerâmicos queimados a uma temperatura de 950°C, cujas maiores concentrações de volume acumulado incidem em diâmetros inferiores a 50Å.

Uma análise geral dos dados apresentados nas Figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7 poderia facilmente inferir que: i) quanto maior a temperatura de queima, menor o volume acumulado de poros e menor o diâmetro onde há maior concentração de poros nos corpos cerâmicos investigados. No entanto, os mesmos dados não permitem verificar um comportamento único entre o teor de sulfato de cálcio e a

relação entre o volume acumulado de poros e seu diâmetro máximo nas amostras investigadas.

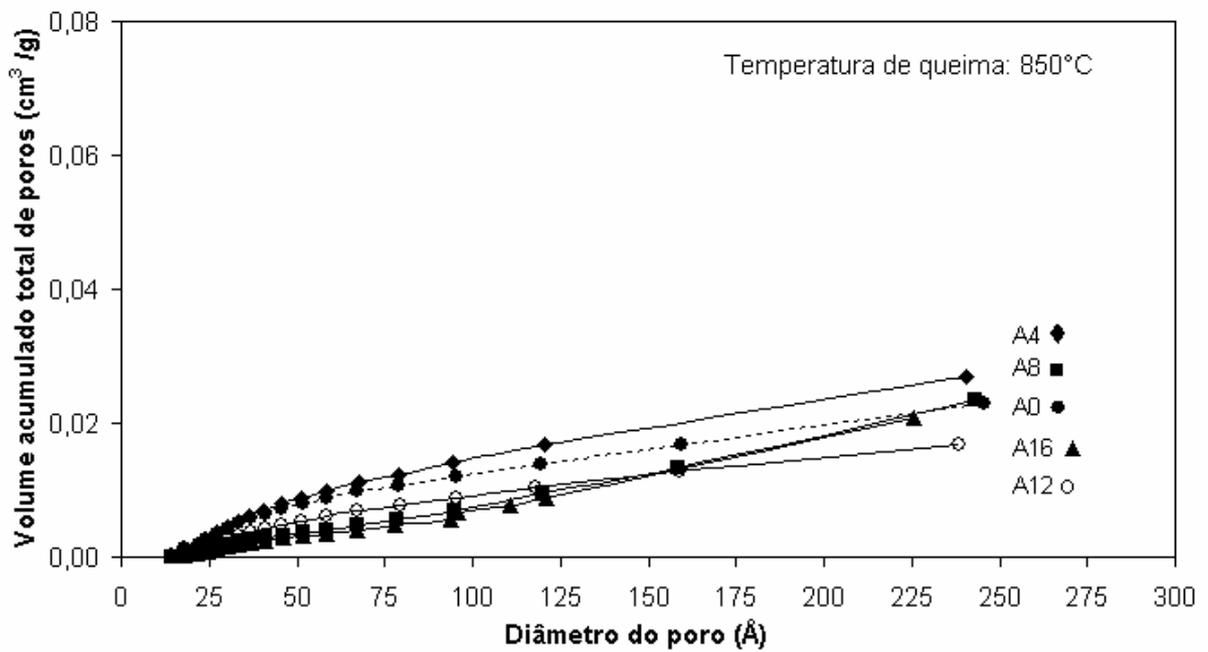


Figura 6.5 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 850°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso).

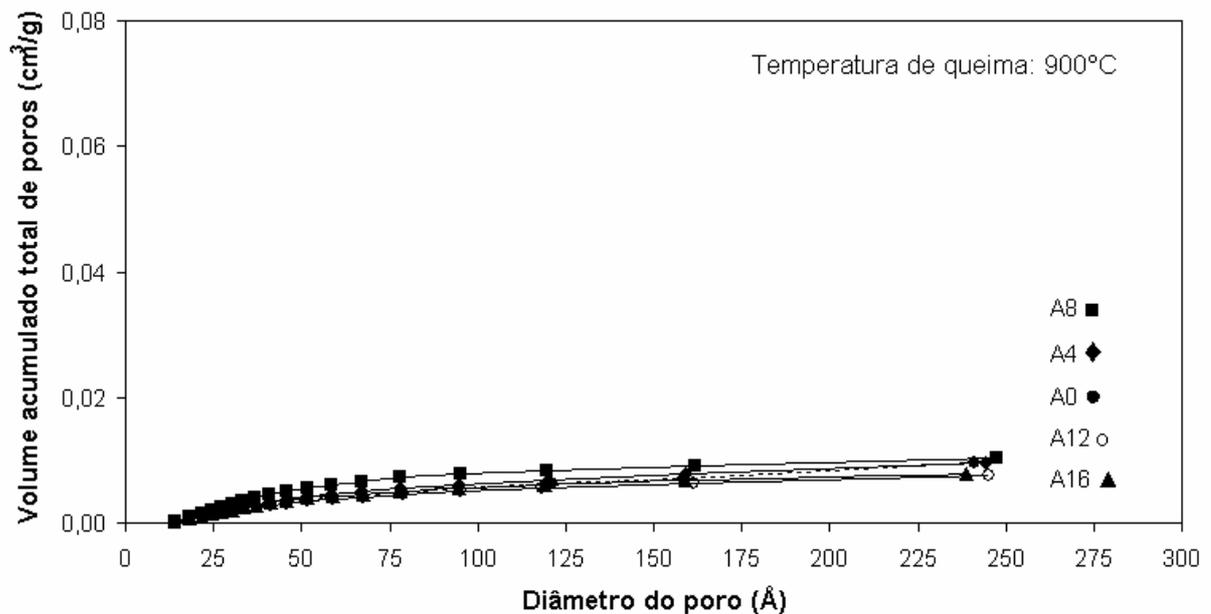


Figura 6.6 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 900°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso).

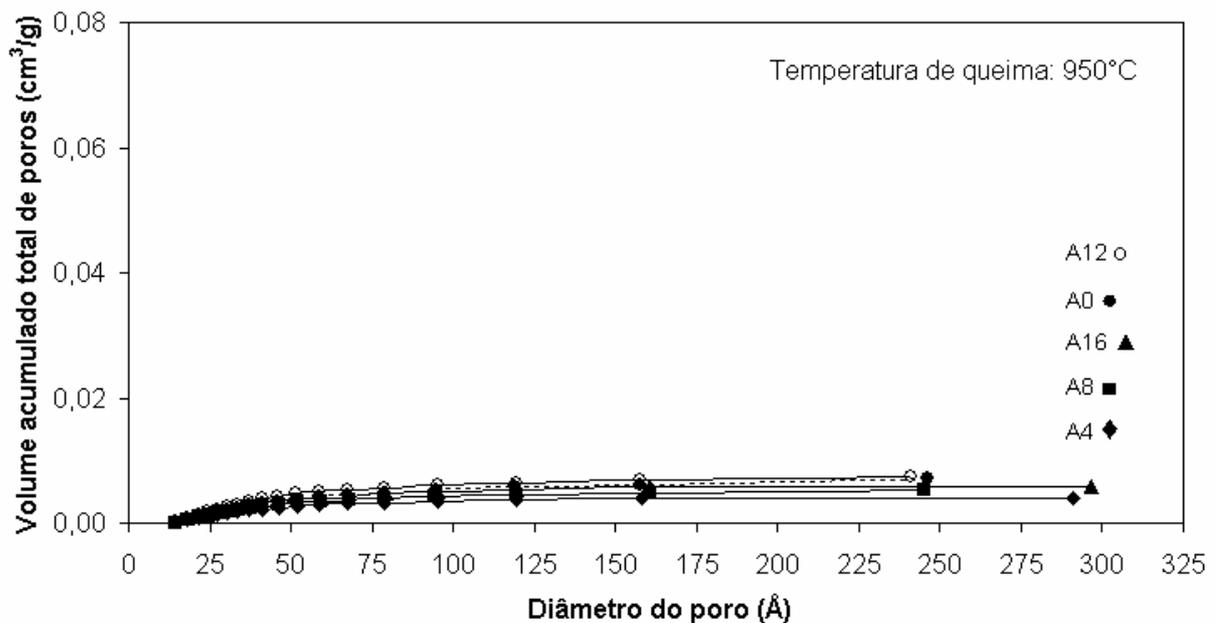


Figura 6.7 – Distribuição de tamanho de poros (acumulada do volume de poros e diâmetro de poro) para os corpos cerâmicos queimados à temperatura de 950°C em função do teor de sulfato de cálcio na formulação (0%, 4%, 8%, 12%, 16% em peso).

Interessante observar a relação entre o volume acumulado de poros e o percentual de eflorescência obtida através da metodologia desenvolvida no *software Image Tools* para as diferentes formulações (Tabela 6.2), queimadas a diferentes temperaturas, apresentada agora na Figura 6.8.

Os resultados mostram que os maiores índices de volume acumulado total de poros são verificados nos corpos cerâmicos queimados nas temperaturas de 800°C e 850°C, que coincidem com as maiores taxas de formação da eflorescência. Para os corpos cerâmicos queimados nas temperaturas de 900°C e 950°C, os percentuais de volume do poro e formação da eflorescência são significativamente menores (e mais próximos) se comparados às temperaturas anteriores. Para os corpos cerâmicos queimados na temperatura de 950°C, embora o volume total de poros seja muito baixo (próximo de zero), os percentuais de eflorescência apresentam-se bastante dispersos, devido à interconectividade de poros que permitem a mobilidade dos íons.

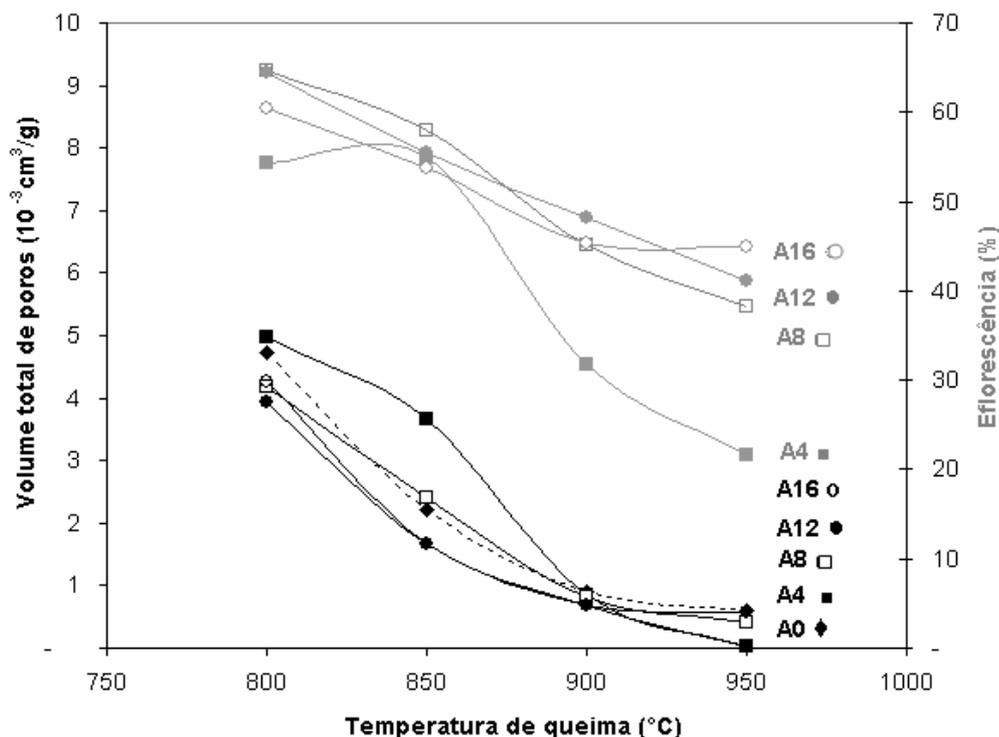


Figura 6.8 – Variação das eflorescências (medida pelo *software Image Tools*) e do volume total de poros em função do teor de sulfato de cálcio na formulação e da temperatura de queima dos corpos cerâmicos.

Os resultados descritos seguem a lógica de que a temperatura de queima exerce influência significativa na formação da eflorescência, associando esta à densificação do corpo cerâmico. Isso também fica evidente se, em vez de volume total de poros, forem utilizados os diâmetros médios de poros dos corpos cerâmicos da Tabela 6.3. O comportamento da variação da eflorescência segue a tendência de quanto menor o diâmetro médio de poros (maior densificação), menor a manifestação do fenômeno da eflorescência. A Figura 6.9 apresenta os gráficos correspondentes.

Interessante observar que os corpos cerâmicos da formulação A4, queimados à temperatura de 850°C apresentam uma diminuição do diâmetro do poro ao contrário da relação anterior apresentada na Figura 6.8, onde se constatou um aumento do volume acumulado total de poro.

Veinot *et al.* (1990) ^[23] estabelecem essa relação entre eflorescência e densificação em termos de maior capacidade de retenção de umidade dos corpos cerâmicos. Já autores como Lindqvist *et al.* (2007) ^[16], afirmaram que em materiais

com pequenos poros, a cristalização é mais elevada do que em materiais com poros maiores.

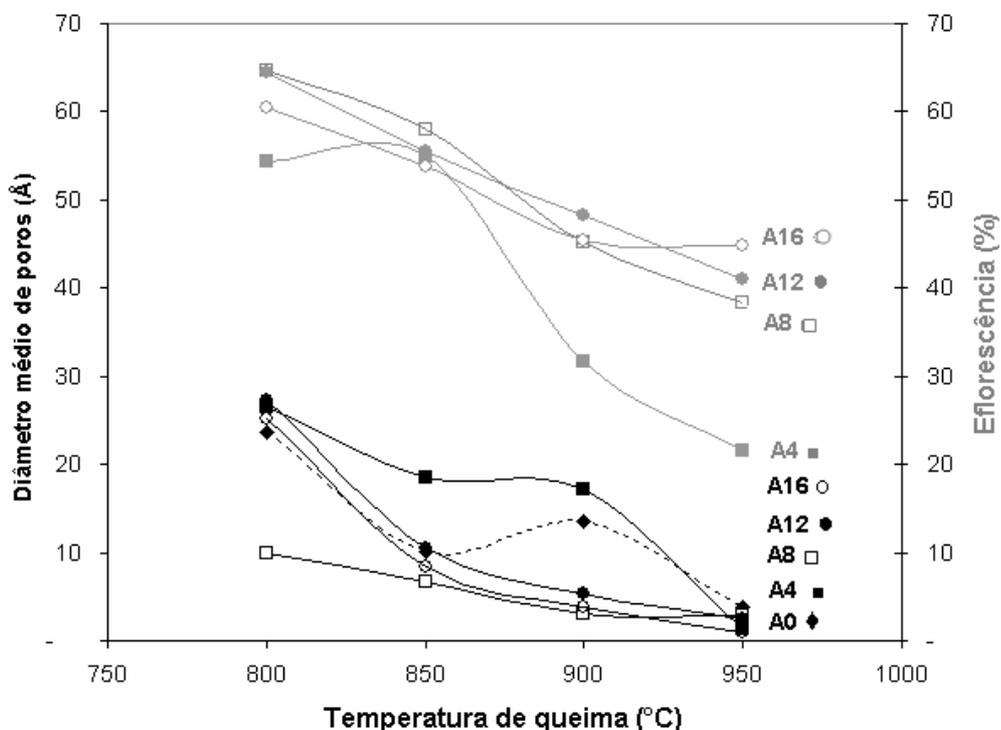


Figura 6.9 – Variação das eflorescências (medida pelo *software Image Tools*) e do diâmetro médio de poros em função do teor de sulfato de cálcio na formulação e da temperatura de queima dos corpos cerâmicos.

No aprofundamento da questão entre eflorescência e porosidade, os resultados obtidos nos testes de solubilização dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} permitem colher alguns subsídios para o seu entendimento.

A partir deste momento, passam a ser apresentados, também, os resultados da solubilização que foram obtidos para os períodos de 1 hora, onde o material foi aquecido a uma temperatura de 90°C e durante 7, 14 e 28 dias sem ser submetido ao processo de aquecimento.

A Tabela 6.4 apresenta a solubilidade do íon Ca^{+2} e SO_4^{-2} nos diferentes períodos. A análise dessa tabela mostra que a solubilidade é maior no período de 28 dias para os dois íons investigados.

A solubilização, por 1 hora, para o íon Ca^{+2} indica a tendência (com poucas exceções) da concentração do íon elevar-se com o aumento do teor de sulfato de cálcio na formulação e diminuir com a elevação da temperatura de queima do corpo cerâmico. Esses comportamentos podem ser justificados, respectivamente, pela maior quantidade de sulfato de cálcio disponível para a solubilização e pela maior densificação do corpo cerâmico com o aumento da temperatura de queima. Após os períodos de 7, 14 e 28 dias de solubilização a concentração do íon Ca^{+2} revela a mesma tendência, porém não tão acintosa.

Quanto à solubilização quando comparados os valores de concentração do íon Ca^{+2} com os do íon, SO_4^{-2} nos períodos de 1 hora e 7 dias, os primeiros são superiores, atingindo os íons Ca^{+2} concentrações similares, em alguns casos, às dos íons SO_4^{-2} . Porém, após repouso de 14 e 28 dias consecutivos, a concentração dos íons SO_4^{-2} atinge valores superiores aos verificados para os íons Ca^{+2} .

Uma possível explicação para este fato é citada por Collepardi (2003)^[51], que enfatiza que a ação dos sulfatos nas regiões internas dos materiais ocorre quando há sulfato livre na microestrutura do corpo cerâmico, onde esta ação, no caso específico deste trabalho, é favorecida pela existência de poros nas diferentes formulações em função da temperatura de queima, podendo ocorrer a deposição de cristais que favorece a difusão de SO_4^{-2} e a reação com os íons Ca^{+2} através dos poros capilares saturados de água. Valls (2002)^[37] complementa que o sulfato migra em função do contato que estes íons têm com a água.

A solubilização desses íons seria um indício de sua mobilidade em um meio aquoso interno aos poros do corpo cerâmico em direção ao meio aquoso que os envolvem. As Figuras 6.10, 6.11 e 6.12 apresentam as relações entre a concentração de íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} em função do tempo de submissão ao teste de solubilização (expresso em escala logarítmica) e a partir de diferentes formulações em termos de teor de sulfato de cálcio e temperatura de queima.

Os gráficos da Figura 6.10 (a, b, c e d) mostram que a solubilidade do íon Ca^{+2} aumenta de forma gradativa com o tempo de repouso; além disso, é possível identificar a tendência (com poucas exceções) da concentração do íon Ca^{+2} elevar-se com o aumento do teor de sulfato de cálcio na formulação e com o volume total de poros nos corpos cerâmicos. Esses comportamentos podem ser justificados,

respectivamente, pela maior quantidade de íons disponíveis para solubilizar e pela maior densificação do corpo cerâmico com o aumento da temperatura de queima.

TABELA 6.4 – Solubilidade dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} nos períodos de 1 hora, 7, 14 e 28 dias em diferentes temperaturas de queima.

Amostra	Temp.	Solub. 1hora íon Ca^{+2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)	Solub. 1hora íon SO_4^{-2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)	Solub. 7 dias íon Ca^{+2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)	Solub. 7 dias íon SO_4^{-2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)	Solub. 14 dias íon Ca^{+2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)	Solub. 14 dias íon SO_4^{-2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)	Solub. 28 dias íon Ca^{+2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)	Solub. 28 dias íon SO_4^{-2} ($10^3 \times \text{mol/L}$)
A4	800	5,10	4,74	21,10	14,15	20,25	29,06	21,90	25,31
	850	3,73	2,54	24,95	11,44	16,75	16,56	22,38	22,81
	900	4,95	3,84	16,70	8,42	14,50	14,38	18,00	17,40
	950	1,15	0,54	9,35	4,77	10,93	9,44	16,95	15,10
A8	800	11,08	8,50	27,15	13,19	22,88	19,79	23,53	26,56
	850	7,10	3,78	21,40	10,96	22,35	21,77	29,75	30,00
	900	5,30	2,32	18,75	6,99	16,18	14,79	18,85	18,54
	950	2,58	0,92	22,00	8,26	15,58	12,71	20,88	18,23
A12	800	13,85	9,92	24,35	12,55	23,25	24,27	32,25	30,63
	850	8,55	5,69	22,78	12,71	25,00	27,71	30,00	22,50
	900	6,45	3,48	20,13	10,65	19,78	18,75	27,25	27,60
	950	5,13	2,48	18,33	10,01	16,53	13,65	28,75	24,58
A16	800	11,40	14,27	25,25	14,46	26,28	26,88	30,50	35,00
	850	7,23	5,59	21,35	12,88	27,50	25,52	30,25	21,77
	900	6,53	4,60	19,93	10,17	21,73	19,79	29,50	27,08
	950	5,53	3,27	20,58	10,49	22,03	19,69	27,00	27,19

Já a Figura 6.11 (a, b, c e d) mostra a solubilidade do íon SO_4^{-2} , onde os resultados indicaram que também houve um aumento crescente da solubilização com o tempo de repouso para este íon, assim como é possível perceber a tendência, com poucas exceções, da concentração do íon SO_4^{-2} elevar-se com o aumento do teor de sulfato de cálcio na formulação e com o volume total de poros nos corpos cerâmicos.

A Figura 6.12 mostra a projeção das Figuras 6.10 e 6.11, onde se observa que o íon cálcio tem uma maior concentração do que o íon sulfato após 7 dias de repouso. Para maiores tempos de repouso, 14 e 28 dias, a diferença entre ambas concentrações diminui consideravelmente. Também é possível identificar a tendência, com poucas exceções, de os valores da concentração do íon Ca^{+2} serem maiores do que os da concentração de SO_4^{-2} e mesma quantidade de sulfato de cálcio na formulação.

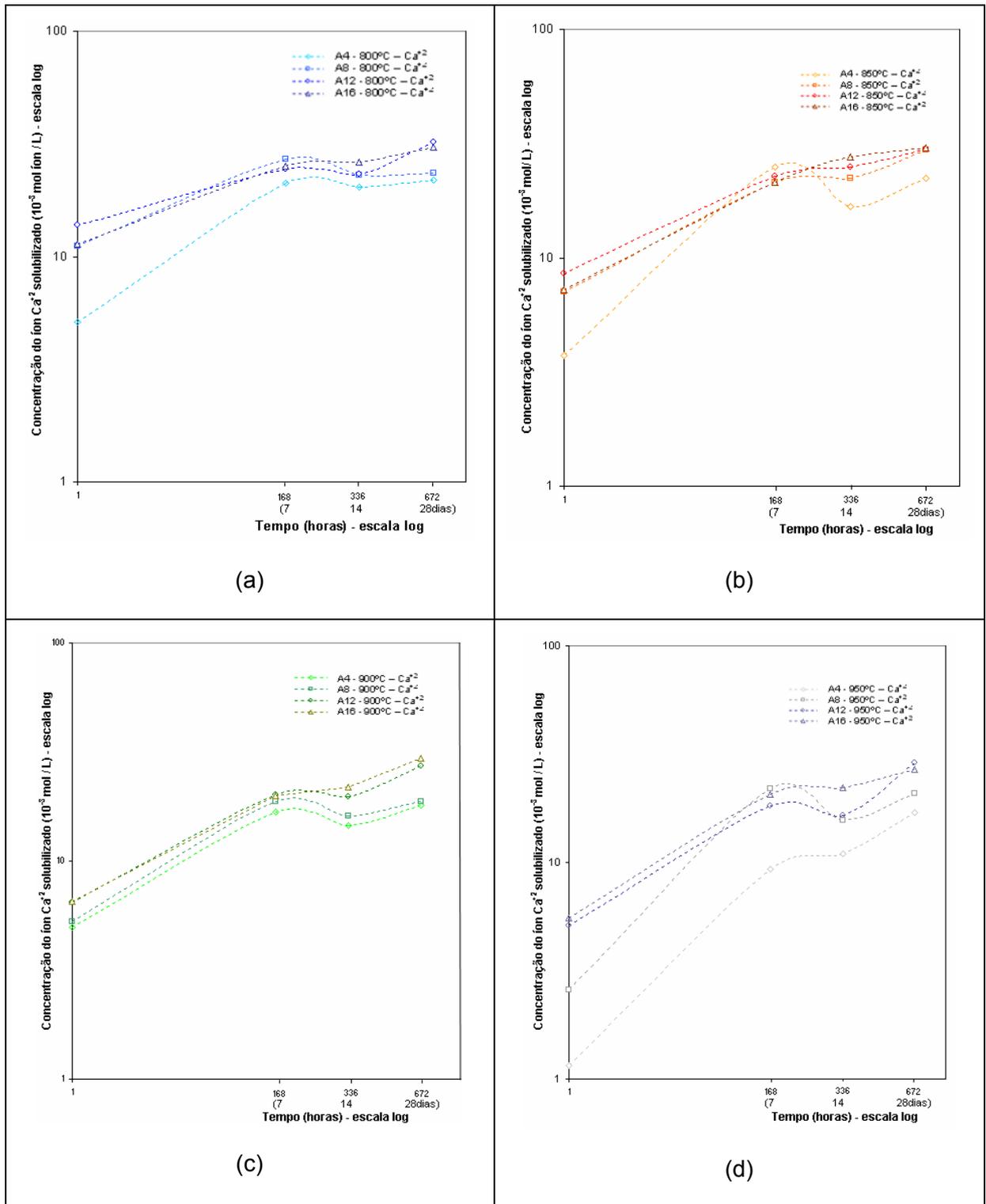


Figura 6.10 – Concentrações, em mol/L, do íon Ca^{+2} , após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1h, 7, 14 e 28 dias de corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima (800, 850, 900 e 950°C).

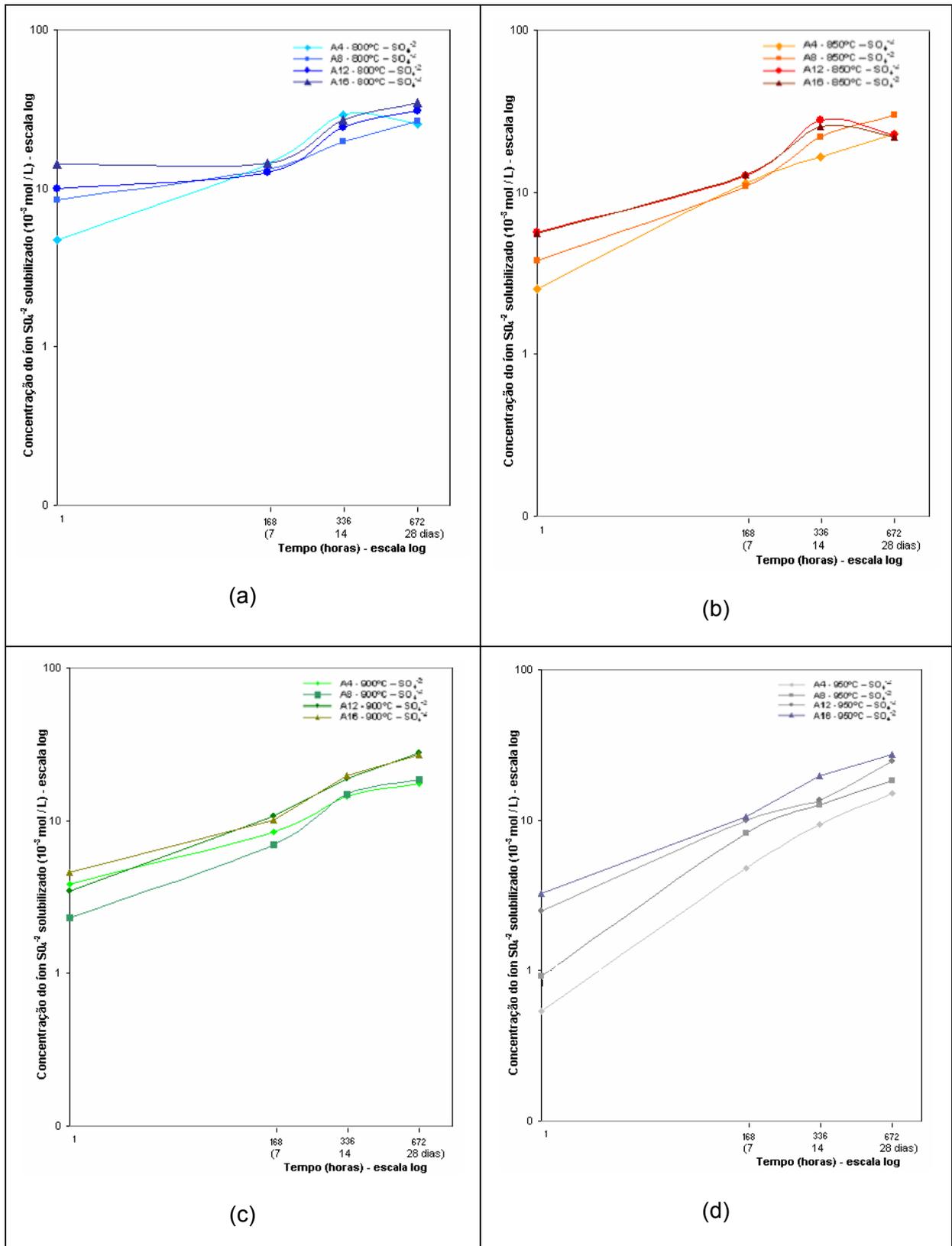


Figura 6.11 – Concentrações, em mol/L, do íon SO_4^{2-} após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1h, 7, 14 e 28 dias de corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima (800, 850, 900 e 950°C).

Uma possível explicação para este fato é dada por Collepari (2003) *apud* Aguiar (2004) [27], que enfatiza que a ação dos sulfatos nas regiões internas dos materiais ocorre quando há sulfato livre na microestrutura do material, onde esta ação, no caso específico deste trabalho, é favorecida pela existência de poros nas diferentes formulações, podendo ocorrer a deposição de cristais que favoreçam a difusão de SO_4^{2-} e a reação com os íons Ca^{+2} através dos poros capilares saturados de água. Valls (2001) [37] complementa que o sulfato migra em função do contato que estes íons têm com a água. A solubilização desses íons seria um indício das suas mobilidades em um meio aquoso interno aos poros do corpo cerâmico em direção ao meio aquoso externo aos poros.

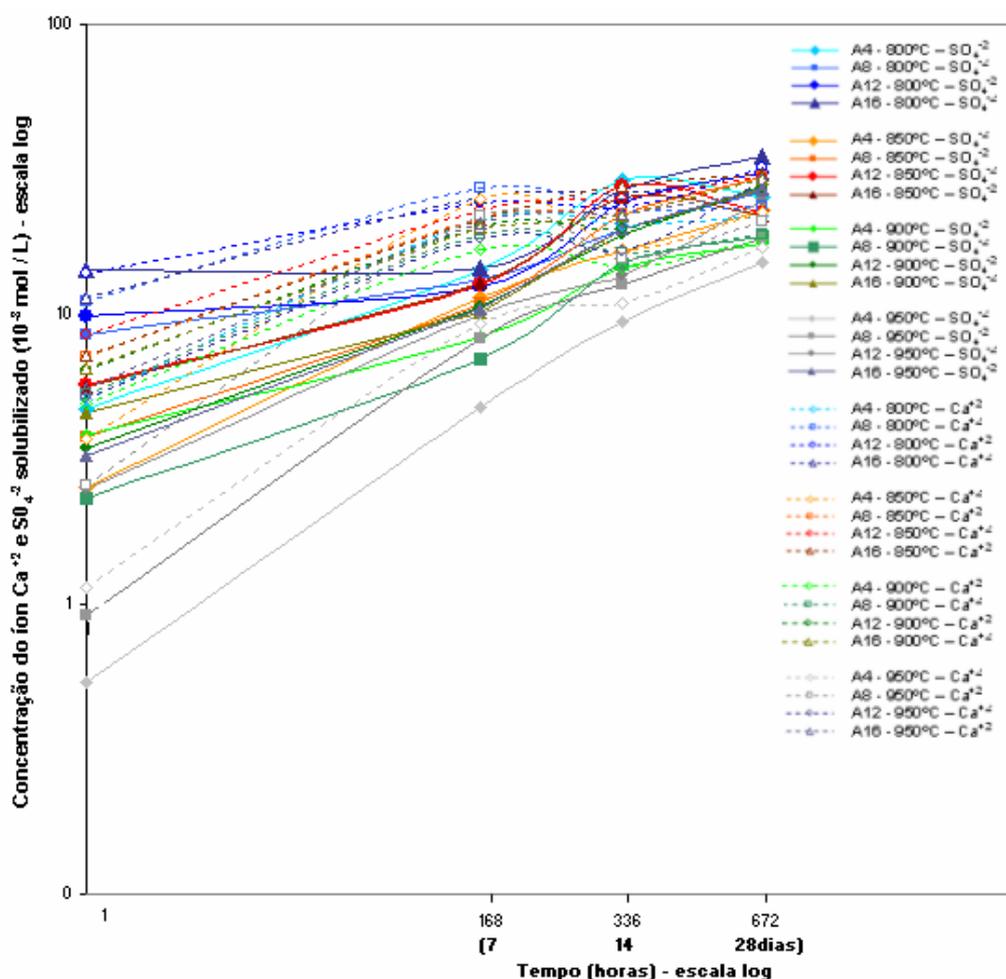


Figura 6.12 – Concentrações, em mol/L, dos íons Ca^{+2} e SO_4^{2-} após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1h, 7, 14 e 28 dias de corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação, em função da temperatura de queima.

As Figuras 6.13 a 6.16 apresentam as relações entre a concentração de íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} solubilizados em função dos volumes total de poros e do diâmetro médio do poro para os corpos cerâmicos obtidos a partir de diferentes formulações em termos de teor de sulfato de cálcio, assim como utilizou-se a relação de massa molecular expressa em (mol /Litro) entre os íons investigados.

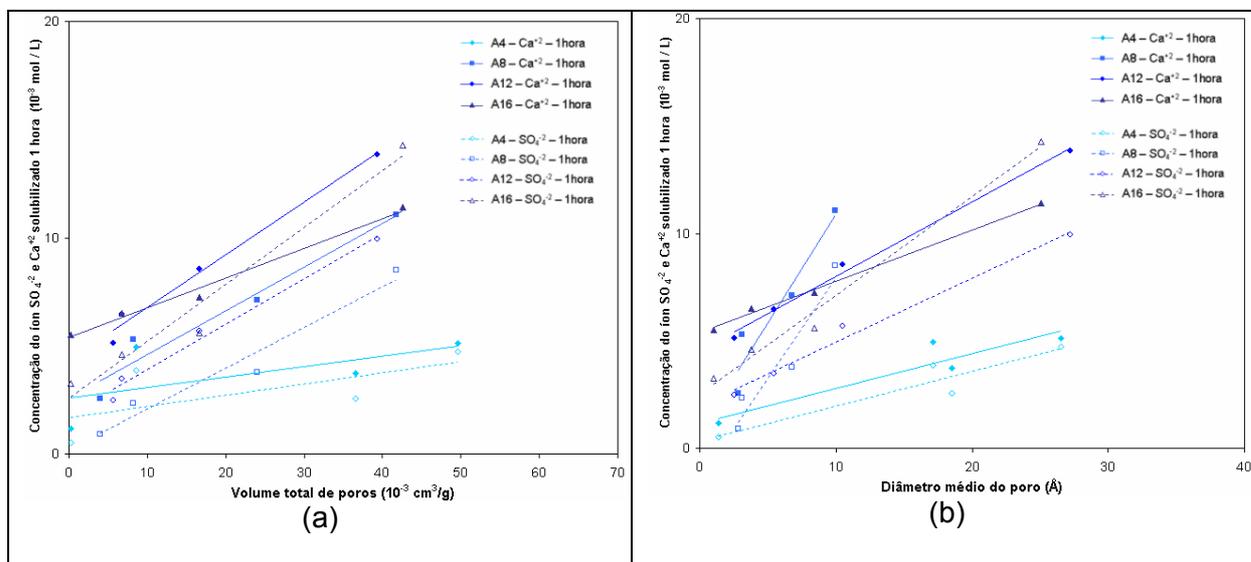


Figura 6.13 – Concentrações dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 1 hora em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b).

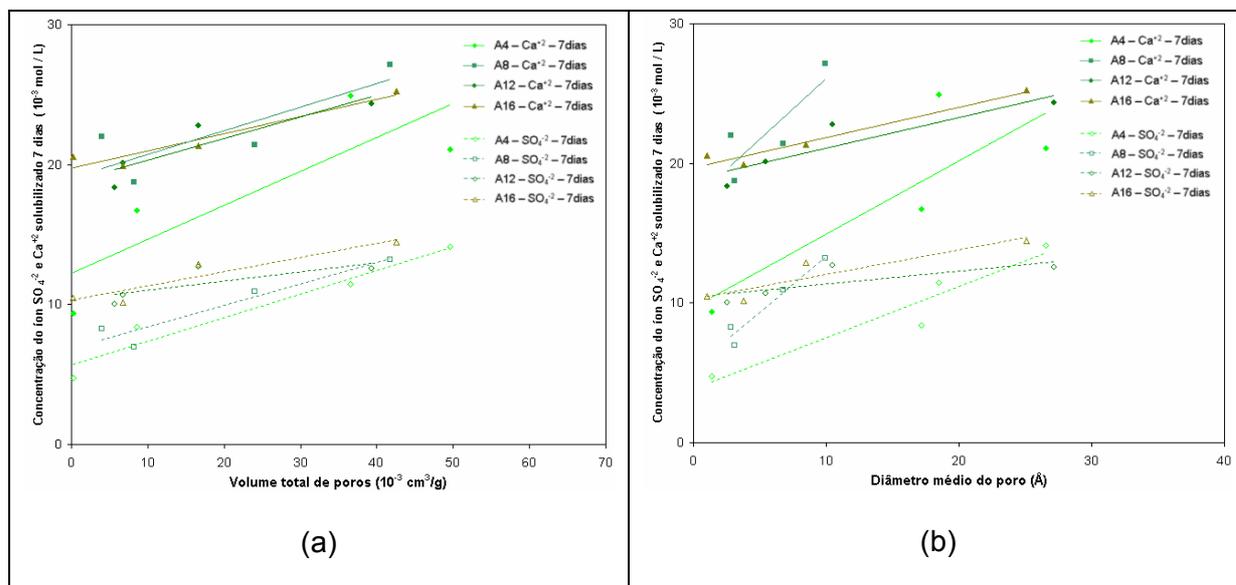


Figura 6.14 – Concentrações dos íons SO_4^{-2} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 7 dias em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b).

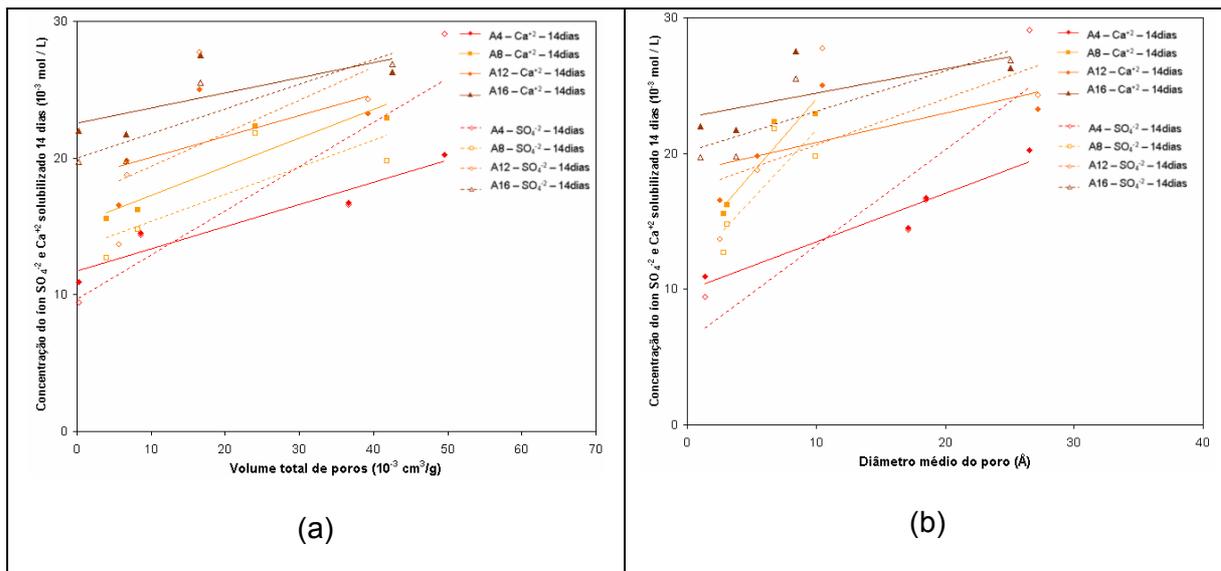


Figura 6.15 – Concentrações dos íons SO_4^{2-} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 14 dias em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b).

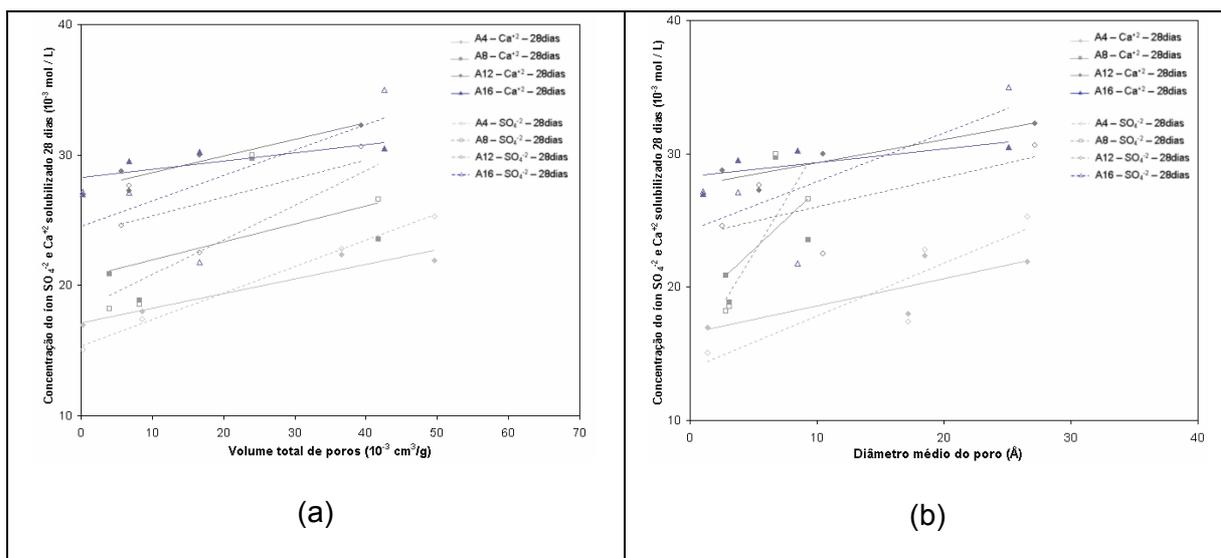


Figura 6.16 – Concentrações dos íons SO_4^{2-} e Ca^{+2} que foram submetidos à solubilização por 28 dias em função do volume total de poros (a) e diâmetro médio do poro (b).

Através da análise dos resultados apresentados nas Figuras 6.13 a 6.16, percebe-se que a solubilização apresentada no período de 1 hora para os dois íons é claramente proporcional ao volume total de poros e diâmetro médio do poro. Após 7, 14 e 28 dias, os valores das concentrações são mais elevados, principalmente

para os corpos cerâmicos com volume total de poros e diâmetro médio do poro mais baixos.

A definição apresentada por Lindqvist *et al.* (2007) ^[16] diz que em materiais com poros de menor diâmetro, a cristalização é mais elevada e considera que períodos mais longos favorecem o processo de solvatação.

De maneira geral, a capacidade de solubilização é maior para o íon Ca^{+2} quando comparada com a do íon SO_4^{-2} para a maioria das formulações. Além disso, quando o volume total encontra-se baixo, as concentrações entre as formulações encontram-se mais próximas. Na outra extremidade, onde o volume é maior, os índices de concentração dos diferentes elementos são mais distantes.

A análise da Figura 6.13 (a) indica que o índice mais baixo de solubilização, no período de 1 hora, é de $0,54 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um volume total de poros de $0,2 \times 10^{-3}$ cm³/g. Por outro lado, o mais elevado corresponde a $14,7 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A16/800°C do íon SO_4^{-2} , com um volume total de poros de $42,6 \times 10^{-3}$ cm³/g. Através da Figura 6.13 (b), constata-se que o valor mais baixo de solubilização é de $0,54 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um diâmetro médio do poro de 1,39Å. O mais elevado corresponde a $14,27 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A16/800°C do íon SO_4^{-2} , com um diâmetro médio do poro de 25,09Å.

Para a solubilização por 7 dias, o gráfico da Figura 6.14 (a) mostra que o valor mais baixo de solubilização é de $4,77 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um volume total de poros de $0,2 \times 10^{-3}$ cm³/g. Em contrapartida, o mais elevado corresponde a $27,15 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A8/800°C do íon Ca^{+2} , com um volume total de poros de $41,8 \times 10^{-3}$ cm³/g. Já o gráfico da Figura 6.14 (b) apresenta que o índice mais baixo de solubilização é de $4,77 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um diâmetro médio do poro de 1,39Å. Por outro lado, o mais elevado corresponde a $27,15 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A8/800°C do íon Ca^{+2} , com um diâmetro médio do poro de 9,93Å.

Ao completar 14 dias, o valor mais baixo de solubilização da Figura 6.15 (a) é de $9,44 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um volume total de poros de $0,2 \times 10^{-3}$ cm³/g. Já o mais elevado corresponde a $29,06 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/800°C do íon SO_4^{-2} , com um volume total de poros de $49,6 \times 10^{-3}$ cm³/g. A Figura 6.15 (b) mostra que o índice mais baixo de solubilização é de

$9,44 \times 10^{-3}$ mol /L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um diâmetro médio do poro de 1,39Å. O mais elevado corresponde a $29,06 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/800°C do íon SO_4^{-2} , com um diâmetro médio do poro de 26,55Å.

Ao final dos 28 dias, o valor mais baixo de solubilização da Figura 6.16 (a) é de $15,10 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um volume total de poros de $0,2 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$. O mais elevado corresponde a $35,00 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A16/800°C do íon SO_4^{-2} , com um volume total de poros de $42,6 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$. Já o gráfico da Figura 6.16 (b) mostra que o índice mais baixo de solubilização é de $15,10 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A4/950°C do íon SO_4^{-2} , com um diâmetro médio do poro de 1,39Å. O mais elevado corresponde a $35,00 \times 10^{-3}$ mol/L para a formulação A16/800°C do íon SO_4^{-2} , com um diâmetro médio do poro de 25,09Å.

Na complementação da análise, foram efetuados testes envolvendo a condutividade elétrica e pH conforme as figuras apresentadas a seguir.

A Figura 6.17 mostra a condutividade elétrica em função da concentração e também em relação aos diferentes modos de solubilização, onde se verifica que a condutividade elétrica é menor para as soluções submetidas ao processo de solubilização por 1 hora se comparado ao processo de solubilização realizado em 7 dias.

A Figura 6.17 também revela que a partir da formulação A8 a condutividade elétrica mantém-se praticamente constante o que ratifica as constatações apresentadas na Figura 6.1 em relação à formação da eflorescência. A solubilidade origina maior teor de íons na solução e conseqüentemente o aumento da condutividade elétrica.

Outro aspecto a considerar a partir da Figura 6.17 é o fato de que condutividade elétrica das amostras A8 apresentam para as temperaturas de queima de 900°C uma oscilação para menos que não é verificada para as demais amostras.

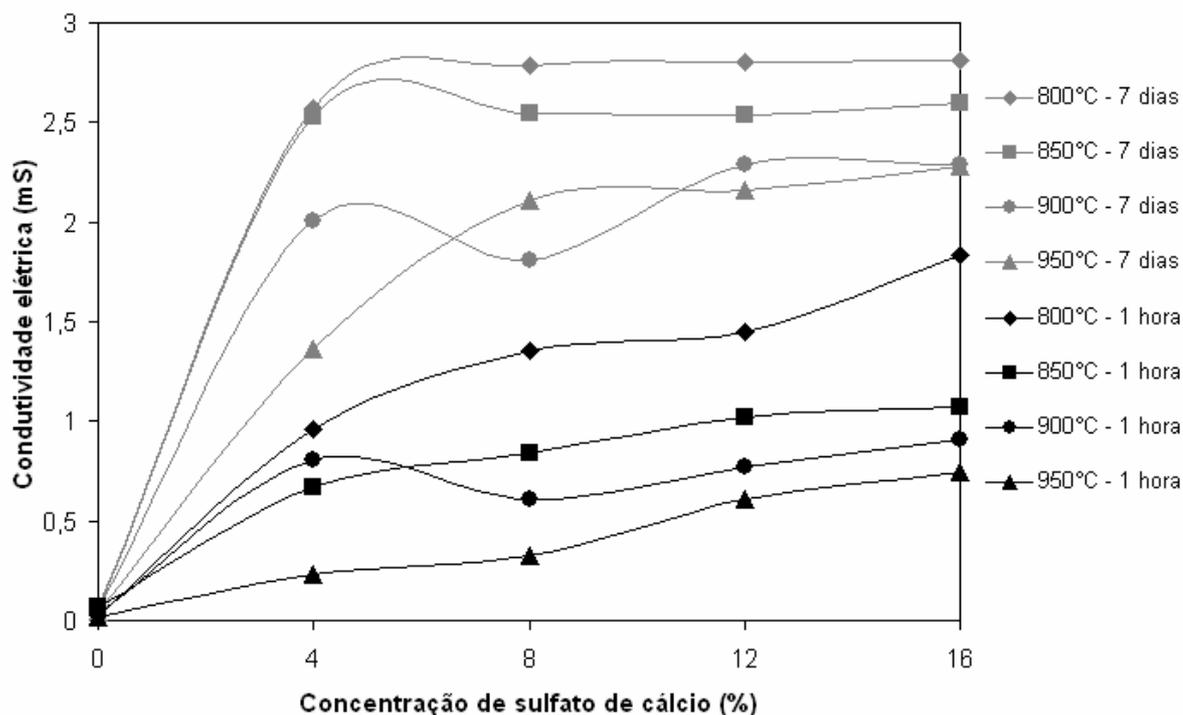


Figura 6.17 – Condutividade elétrica do material submetido à solubilização nos períodos de 1 hora e 7 dias.

A Figura 6.18 mostra os resultados obtidos através da condutividade dos corpos cerâmicos que foram solubilizados durante o período de 7 dias quando foram alteradas as temperaturas para 15, 25 e 35°C.

Através da análise da Figura 6.18, percebe-se que a condutividade elétrica é maior para as amostras sinterizadas nas temperaturas de 800 e 850°C.

Em contrapartida, as formulações sinterizadas na temperatura de 900°C apresentaram índices inferiores aos encontrados nas amostras sinterizadas nas temperaturas anteriores. Já a condutividade das formulações queimadas na temperatura de 950°C, foi a que apresentou o menor percentual. A Formulação A0 apresentou patamares de condutividade próximos a zero.

As temperaturas testadas não representaram mudanças significativas em termos de condutividade elétrica se comparados aos resultados obtidos anteriormente.

Portanto, deve-se salientar que Alves (2006) ^[43] descreve que a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura onde os sais não iniciam o processo de cristalização até que atinjam altos índices de saturação na solução. O mesmo autor

também detectou que a solubilidade do sulfato de cálcio dihidratado diminui quando as temperaturas são superiores a 40°C.

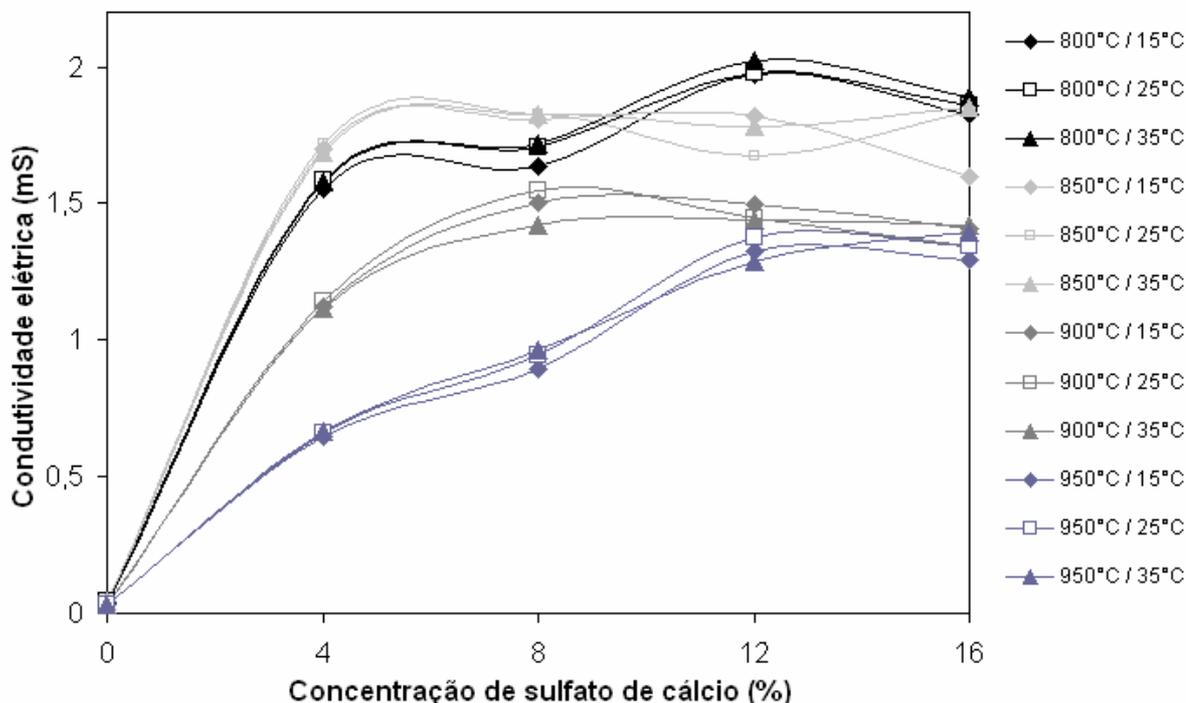


Figura 6.18 – Condutividade elétrica da concentração solubilizada durante o período de 7 dias e em função da variação da temperatura (15, 25 e 35°C).

O pH das formulações foi alterado, como são apresentados na Figura 6.19 (a, b, c e d) em função das diferentes temperaturas de queima.

Através da análise da Figura 6.19a, com temperatura de queima de 800°C observa-se que o pH 6 natural das soluções apresenta índices inferiores de condutividade elétrica se comparado aos demais pHs. A amostra A0 apresentou índices de condutividade abaixo das demais, mesmo quando se modifica o pH da formulação. Em suma, os resultados obtidos com a variação de pH indicam que essas alterações exercem mudanças na condutividade e, portanto implica em maior ou menor mobilidade de íons.

Já a Figura 6.19b correspondente à temperatura de queima de 850°C mostra que o perfil apresentado no gráfico da Figura 6.19a se mantém semelhante. Porém, observa-se um aumento da condutividade elétrica nos pHs iguais a 4 e 8 em todas as formulações.

A Figura 6.19c (para temperatura de queima é 900°C) apresentou novamente um comportamento semelhante às figuras anteriores. A exceção é constatada para o pH igual a 4 de todas as formulações, pois apresentaram índices de condutividade elétrica inferior aos da Figura 6.19b.

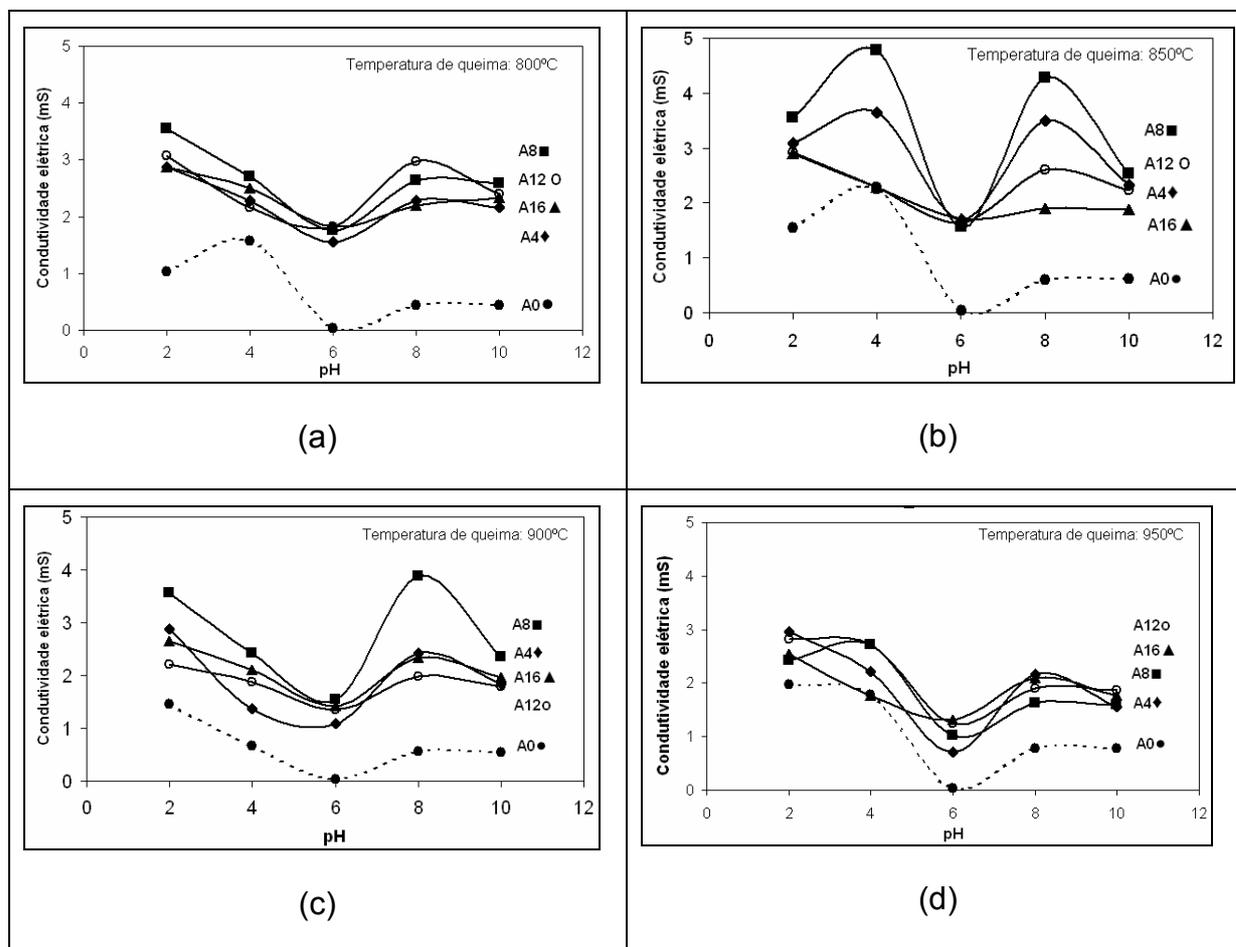


Figura 6.19 – Condutividade elétrica das formulações sinterizadas nas temperaturas de (800, 850, 900 e 950°C) em função de diferentes pHs (2, 4, 6, 8 e 10).

A Figura 6.19d (para temperatura de queima de 950°C) apresenta a mesma tendência verificada para as amostras queimadas a temperaturas inferiores.

Pode-se afirmar que em relação ao pH básico, todos os casos indicaram valores maiores se comparados com o pH neutro das formulações e, à medida que aumentou a temperatura de queima, novamente todos os índices de condutividade elétrica baixaram. Além disso, percebe-se que a amostra A0 apresentou índices de condutividade elétrica abaixo das demais, mesmo quando se modifica o pH da formulação.

A variação de pH exerce mudanças na condutividade elétrica e, portanto, implica em maior ou menor mobilidade de íons. Isso contribuiria para a formação da eflorescência. Os resultados da solubilização a que os corpos cerâmicos foram submetidos enseja uma questão: o íon Ca^{+2} , aparentemente, solubilizar-se-ia mais do que o íon SO_4^{-2} em meio aquoso. No entanto, tal possibilidade careceria de uma justificativa consistente, já que o íon Ca^{+2} tem um tamanho menor do que o do íon SO_4^{-2} . Na verdade, isso seria possível se os mesmos fossem comparados com os resultados apresentados nos ensaios de eflorescência (provenientes da quantificação obtida pelo *Image Tools*).

Dados encontrados na literatura indicam que, em relação à capacidade de solubilizar, que é considerada maior para o íon Ca^{+2} em detrimento do íon SO_4^{-2} , Rabe (2003) ^[39] relata que o íon Ca^{+2} , ao se hidratar, gera uma diminuição da espessura da camada de H_2O absorvida por sua maior carga e pequeno raio, dando-lhe uma configuração geométrica bem definida. Sendo assim, por ser um íon menor, pode encaixar-se com maior facilidade nos vazios existentes nas moléculas de H_2O . Kiriukhin e Collins (2003) ^[41] e Berrin *et al.* (2006) ^[42] registram, em seus trabalhos, que os raios de hidratação do íon Ca^{+2} e SO_4^{-2} são, respectivamente, 2,53Å e 3,00Å. Fato semelhante é citado por Atkins e Paula (2002) ^[38], que descrevem que os íons pequenos são mais solvatados do que os grandes porque um íon de pequeno raio iônico pode ter um raio hidrodinâmico maior, possibilitando, com isso, o arraste de muitas moléculas de solvente através da solução quando migra. Os mesmos autores também citam que as mobilidades iônicas em água do Ca^{+2} e SO_4^{-2} são, respectivamente, $6,17 \text{ u} / 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ e $8,29 \text{ u} / 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

Reuniu-se, também, as constatações apresentadas por Brocken e Nijland (2004) ^[7], que detectaram que, em tijolos que contém um volume razoável de poros pequenos com tamanho que varia entre 0,2 e 2µm, para os autores, possivelmente, os poros contribuem para a passagem de uma quantidade de água que é absorvida da argamassa ao tijolo, aumentando as quantidades de Ca^{+2} dissolvidos e SO_4^{-2} transportados para a superfície.

Nesse momento, será feita uma análise do processo de solubilização, do volume total de poros, do diâmetro médio dos poros e da absorção de água em função da eflorescência, pois o aprofundamento destas relações são fundamentais

para o entendimento desse fenômeno formado nos produtos através da adição de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes formulações.

As Figuras 6.20 e 6.21 apresentam as relações entre as concentrações dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} solubilizados em períodos de 1 hora, 7, 14 e 28 dias, expressas em mol/L, em função do volume total de poros, diâmetro médio do poro e eflorescência.

Ao se analisar especificamente a Figura 6.20, observa-se que a formação da eflorescência é diretamente proporcional ao aumento do volume total de poros e ao aumento da concentração de sulfato na formulação. Além disso, à medida que aumenta o tempo de solubilização, aumentam também os índices de solubilidade no material, o que permite afirmar que os íons mantêm a mobilidade em função do tempo. Em relação ao íon Ca^{+2} , percebe-se que, embora seja considerado um íon pequeno, o mesmo apresenta significativa capacidade de solubilização, o que ratifica as afirmações fornecidas por Atkins e Paula (2002) ^[38], que destacam que os íons pequenos são mais solvatáveis.

A concentração expressa em mol/L permite que se obtenha uma relação entre quantos mols de íons se pode ter em um litro, o que torna essa avaliação mais precisa em termos de capacidade de deslocamento.

Já a Figura 6.21 mostra que a tendência verificada nas figuras anteriores se mantém, ou seja, à medida que aumenta a concentração de sulfato na formulação, aumenta também o percentual de eflorescência e, conseqüentemente, a quantidade de sais solubilizados, assim como a elevação do volume total de poros aumenta tanto o percentual de solubilização como o de eflorescência.

Um fato que se deve destacar diz respeito aos índices de solubilidade e eflorescência que, quando comparados aos do íon Ca^{+2} , apresentam valores semelhantes, embora se saiba que o íon SO_4^{-2} apresenta um tamanho maior do que o de Ca^{+2} . Em função disso, pode-se afirmar que o íon Ca^{+2} solubiliza-se de forma mais intensa do que o íon SO_4^{-2} .

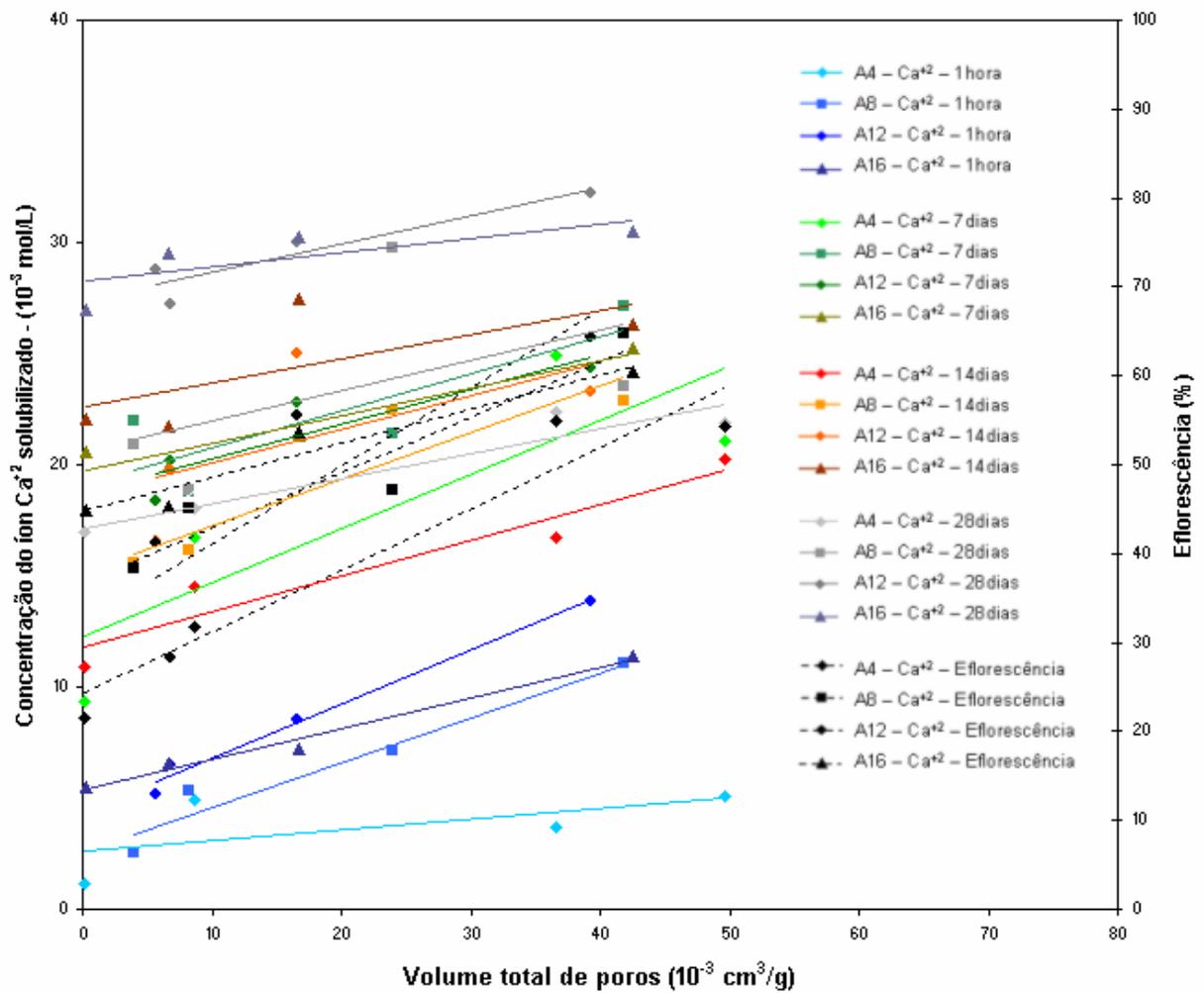


Figura 6.20 – Concentrações dos íons Ca^{2+} que foram submetidos à solubilização, expressos em mol/L entre 1 hora, 7, 14 e 28 dias em função da variação da eficiência (medida pelo *software Image Tools*) e do volume total de poros.

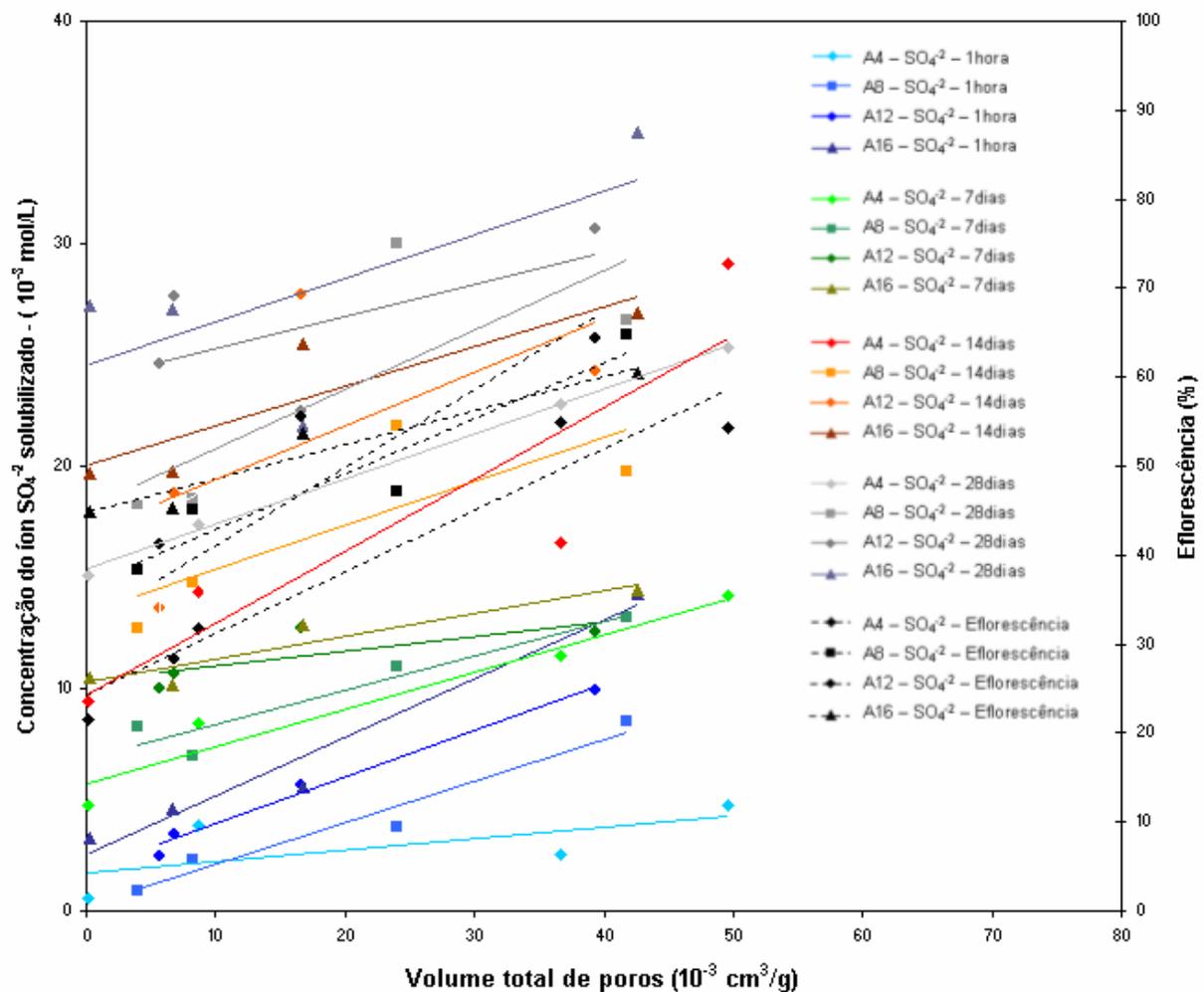


Figura 6.21 – Concentrações dos íons SO_4^{2-} que foram submetidos à solubilização, expressos em mol/L entre 1 hora, 7, 14 e 28 dias em função da variação da efluorescência (medida pelo *software Image Tools*) e do volume total de poros.

Os gráficos das Figuras 6.22 e 6.23 mostram a relação entre as efluorescências dos íons investigados através dos testes de solubilização, expressos em mol/L, em função da absorção de água.

Interessante observar que quando os dados de concentração dos íons Ca^{+2} (Figura 6.22) e SO_4^{2-} (Figura 6.23) são plotados em função da absorção de água dos corpos cerâmicos, e comparando-os com os resultados dos ensaios de efluorescência por imagem, os resultados indicam uma similaridade entre efluorescência e concentração dos íons Ca^{+2} após 7 dias de repouso. Já para os íons SO_4^{2-} , os resultados de efluorescência assemelham-se aos de 14 dias de repouso.

A análise das Figuras 6.22 e 6.23 mostram que o comportamento, tanto da eflorescência como da solubilização, nos diferentes períodos em função da absorção, é análogo ao encontrado nas relações com o volume total de poros e diâmetro médio do poro. Isto indica que a capacidade de solubilização dos íons é diretamente proporcional ao diâmetro médio do material por onde percolam.

Autores como Merrigan (2004) [3] e Verduch e Solana (1999) [11] atestam, em seus trabalhos, que para o sal deslocar-se, é necessário que existam um transporte e um caminho, onde o veículo é o líquido. Portanto, esses gráficos são de suma importância para identificar as constatações apresentadas anteriormente.

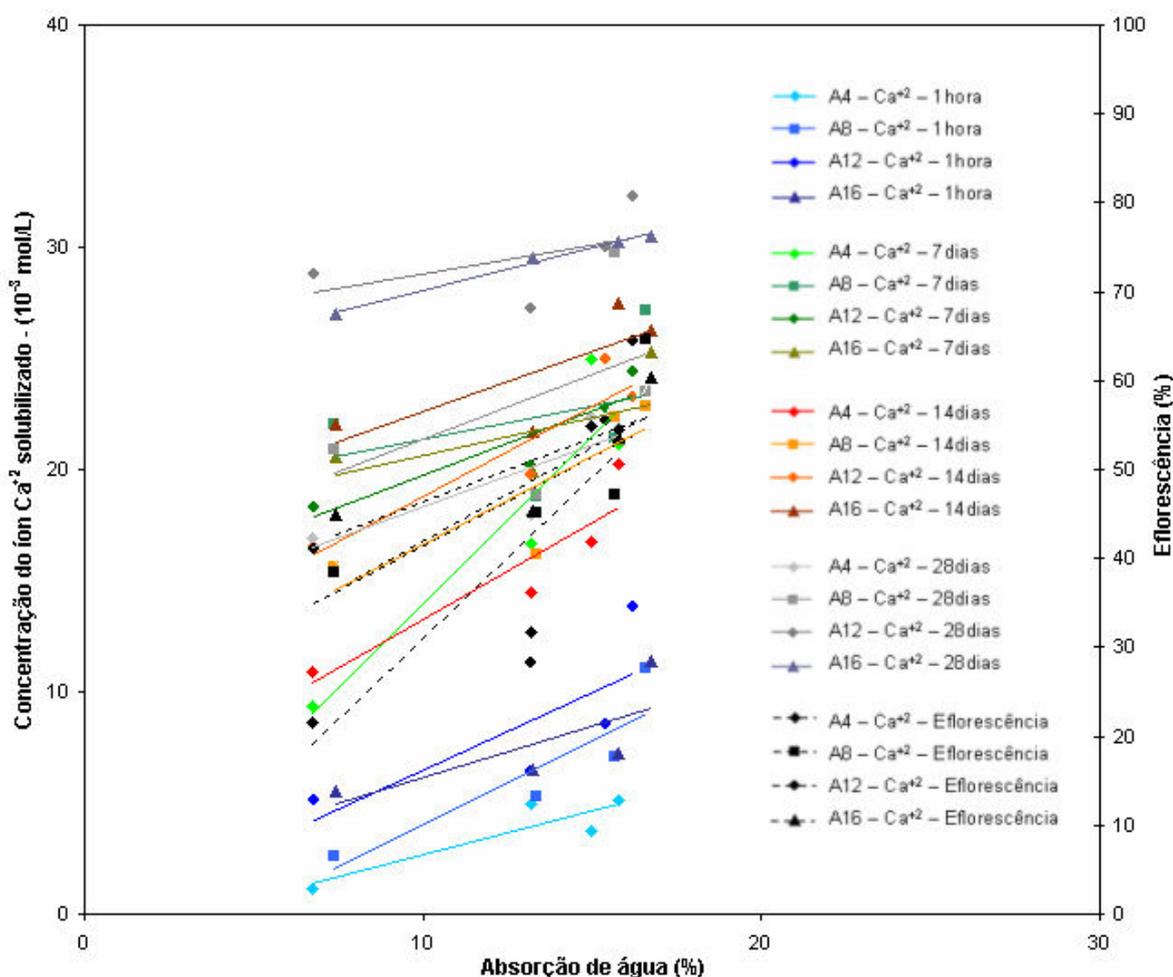


Figura 6.22 – Concentração, em mol/L, do íon Ca²⁺, após tempos de repouso, em ensaios de solubilização por 1 hora, 7, 14 e 28 dias dos corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima e da absorção de água, comparados com os resultados de eflorescência determinado por *Image Tools*.

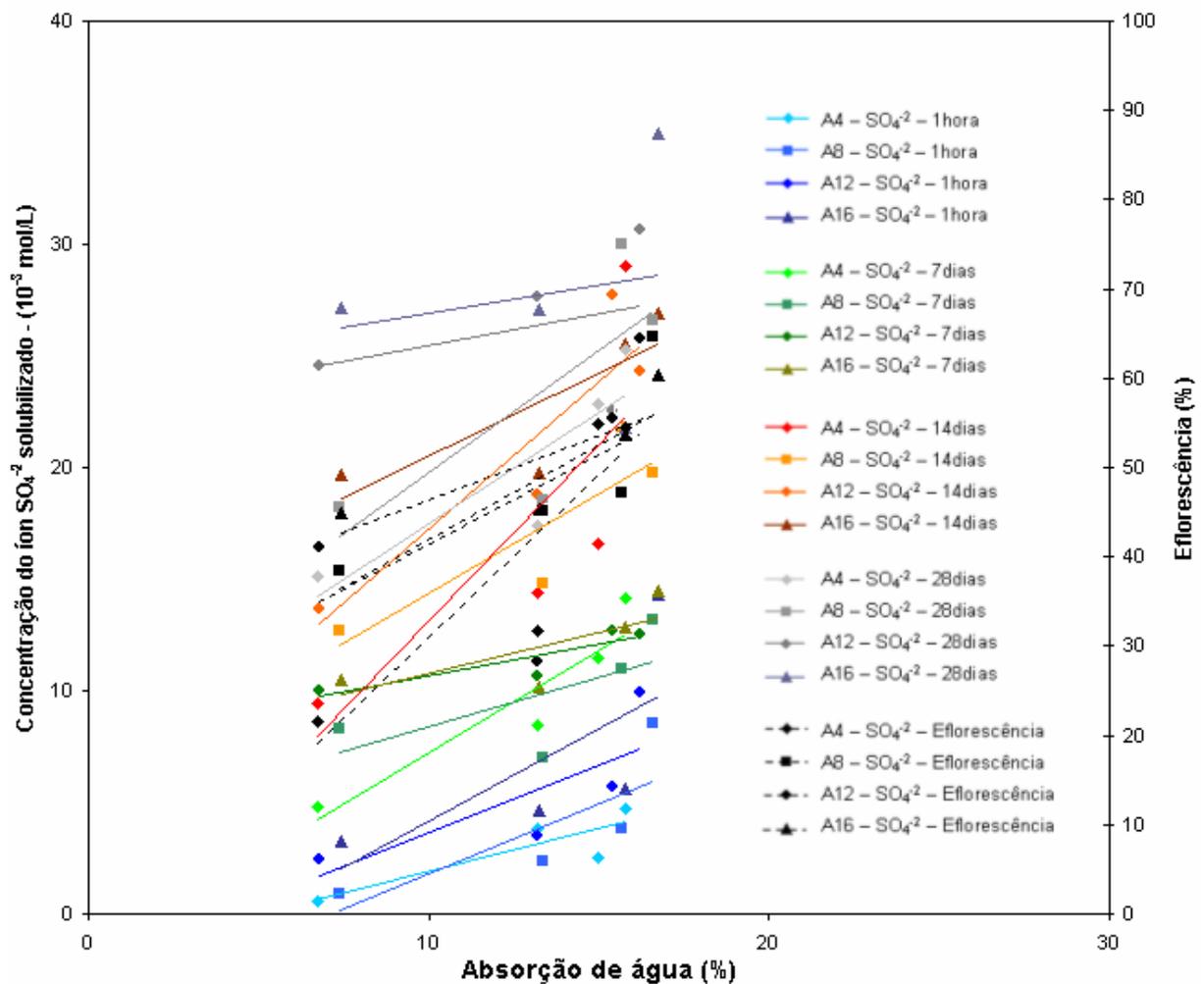


Figura 6.23 – Concentração, em mol/L, do íon SO₄²⁻, após tempos de repouso em ensaios de solubilização por 1 hora, 7, 14 e 28 dias dos corpos cerâmicos com diferentes teores de sulfato de cálcio na formulação em função da temperatura de queima e da absorção de água, comparados com os resultados de eficiência determinado por *Image Tools*.

7. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

i) As análises de imagem serviram como um modo de quantificar o fenômeno onde as vantagens são evidentes porque evitam a subjetividade da avaliação visual;

ii) A eflorescência obtida através da metodologia desenvolvida no *software Image Tools* mostra que os maiores índices são verificados nos corpos cerâmicos queimados nas temperaturas de 800°C e 850°C, que coincidem com as maiores taxas de formação da eflorescência. Para os corpos cerâmicos queimados nas temperaturas 900°C e 950°C, os percentuais de formação da eflorescência são significativamente menores se comparados às temperaturas anteriores;

iii) A temperatura de queima exerce influência significativa na formação da eflorescência, associando esta à densificação do corpo cerâmico. Isso também fica evidente se, em vez de volume de poros, forem utilizados os diâmetros médios de poros dos corpos cerâmicos;

iv) O maior teor de sulfato de cálcio na formulação dos corpos cerâmicos promove a manifestação mais intensa da eflorescência, porém atingindo um valor máximo, similar ao obtido já com 8% de sulfato de cálcio na formulação;

v) A absorção de água não variou com o teor de sulfato de cálcio na formulação para uma mesma temperatura de queima, mesmo em teores tão elevados como 16% em peso. Isso ocorreu para todas as temperaturas de queima praticadas. Portanto, o teor de sulfato de cálcio não influenciou significativamente a absorção de água dos corpos cerâmicos (porosidade aberta), nem mesmo a densificação, durante o processo de queima, colaborou para promover algum tipo de alteração na absorção de água;

vi) Para todos os corpos cerâmicos investigados, observou-se que à medida que aumentou a temperatura de queima, ocorreu uma diminuição do volume total de poros e redução do tamanho médio do poro, independentemente do teor de sulfato de cálcio na formulação;

vii) Em relação à solubilidade, constatou-se que o maior volume de poros ocorre nas temperaturas inferiores. Nessas mesmas temperaturas, os índices de solubilização obtidos nos dois processos de solubilização apresentam patamares também superiores. Por outro lado, o volume dos poros diminui significativamente para as temperaturas de queima superiores, assim como diminui a solubilidade;

viii) Os resultados obtidos nos testes de solubilização dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} permitiram colher alguns subsídios, ou seja, ocorreu um aumento crescente da solubilização com o tempo de repouso para ambos os íons investigados. Foi possível identificar a tendência (com poucas exceções) da concentração dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} elevarem-se com o aumento do teor de sulfato de cálcio na formulação e com o volume total de poros nos corpos cerâmicos. Esses comportamentos podem ser justificados, respectivamente, pela maior quantidade de íons disponíveis para solubilizar e pela maior densificação do corpo cerâmico com o aumento da temperatura de queima;

ix) Os testes de condutividade elétrica mostraram que é menor para as soluções submetidas ao processo de solubilização por 1 hora se comparado ao processo de solubilização realizado em 7 dias, além disso, constatou-se que a condutividade mantém-se praticamente constante a partir da formulação A8 para todas as temperaturas de queima analisadas;

x) Quando os índices da concentração dos íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} são plotados em função da absorção de água dos corpos cerâmicos investigados, e comparando-os com os resultados dos ensaios de efluorescência por imagem, constata-se uma similaridade entre os resultados da efluorescência e da concentração do íon Ca^{+2} após 7 dias de repouso. Já para o íon SO_4^{-2} , os resultados de efluorescência assemelham-se aos de 14 dias de repouso;

xi) A formação da efluorescência está intimamente ligada à porosidade e aos índices de concentração de sal e absorção de água contidos nos produtos. Ao mesmo tempo, a metodologia proposta mostrou-se bastante eficaz para análise do fenômeno.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de temas para futuras investigações:

- outros íons (Mg^{+2} , CO_3^{-2} , Cl^- , Na^+), combinados ou não com SO_4^{-2} e Ca^{+2} ;
- o efeito da movimentação da água no âmbito de um gradiente de pressão capilar;
- os efeitos do calor latente;
- o efeito de mudanças na estrutura dos poros associada à precipitação do sulfato;
- outras argilas com diferentes composições mineralógicas (em argilominerais);
- planejamento fatorial com outras variações devido à complexidade dos fenômenos de transporte envolvidos (difusão, migração iônica, permeabilidade);
- realizar estudos adicionais com o uso da modelagem matemática e computacional para análise do transporte de componentes iônicos em materiais porosos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. TOURNERET, L.; BERGER, F.; MAVON, C.; CHAMBAUDET, A. Calcium sulphate formation during the heat-up period: some essential parameters. **Applied Clay Science**. v. 14, p.299-317, 1999.
- [2]. VERDUCH, A. G.; SOLANA, S. V. Formação de eflorescências na superfície dos tijolos. **Cerâmica Industrial**. v.5, p.38-46, 2000.
- [3]. MERRIGAN, M.P.E. Efflorescence: cause and control. **Masonry Institute of American**. 2004. Website: <<http://www.masonryinstitute.org>> (accessed november 2007).
- [4]. HENRIQUES, F. M. A. Fenômenos de higroscopicidade devidos a presença de sais solúveis. **Correio eletrônico: fh@fct.un1.pt**. 2003.
- [5]. STARZEC, K. M.; PANAS, I.; LINDQVIST, J. E.; LINDQVIST, O. Efflorescence on thin sections of calcareous stones. **Journal of Cultural Heritage**. v.4, p. 313-318, 2003.
- [6]. NAVARRO, C. R.; DOEHNE, E.; SEBASTIAN, E. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 1527–1534, 2000.
- [7]. BROCKEN, H.; NIJLAND, G.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.

[8]. BENAVENTE, D.; CURA, M.A.G.; GUINEA, J.G.; MORAL, S.S.; ORDÓNEZ, S. Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. **Journal of Crystal Growth**. v. 260, p.532 – 544, 2004.

[9]. DOW, C.; GLASSER, F. P. Calcium carbonate efflorescence on portland cement and building materials. **Cement and Concrete Research**. v.33, p. 147 – 154, 2003.

[10]. AHL, J. Salt diffusion in brick structures. Part I Measurements with NaCl. **Journal of Materials Science**. v.38, p. 2055 – 2061, 2003.

[11]. VERDUCH, A.; SOLANA, S. V. **Velos, Florescências y Manchas en Obras de Ladrillo**. 1ª Edição. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, p. 301, 1999.

[12]. PEL, L.; HUININK, H.; KOPINGA, K.; VAN HEES, R.P.J.; ADAN, O.C.G. Efflorescence pathway diagram: understanding salt weathering. **Construction and Building Materials**. v.18, p.309 – 313, 2004.

[13]. DEI, L.; MAURO, M.; BITOSSI, G. Characterisation of salt efflorescences in cultural heritage conservation by thermal analysis. **Thermochimica Acta**. v.317, p.133-140, 1998.

[14]. ACEVEDO, V.L.; VIEDMA, C.; GONÇALEZ, V.; LA IGLESIA, A. Salt crystallization in porous construction materials II. Mass transport and crystallization processes. **Journal of Crystal Growth**. v.182, p.103 – 110, 1997.

[15]. BASEGIO, T. M.; BERUTTI, F. A.; BERGMANN, C. P. Suscetibilidade à eflorescência de massas cerâmicas vermelhas. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais**.14, São Carlos: SP: UFSCar, 2000.

-
- [16]. LINDQVIST, J.E.; AKESSON, U.; MALAGA, K. Microstructure and functional properties of rock materials. **Materials Characterization**. v.58, p.1183 – 1188, 2007.
- [17]. MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Sais solúveis e eflorescências em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. **Cerâmica**. v. 52, p.37 - 49, 2006.
- [18]. HENNEITER, L.; ALMEIDA, J. V.; CORREIA, A. M. S.; FERREIRA, V. M. Efflorescence and its quantification in ceramic building materials. **British Ceramic Transactions**. v.100, p.72 - 76, 2001.
- [19]. MORENO, M. A. **Factores, mecanismos e indicadores de alteración en los materiales pétreos**. Jornada Técnica Sobre Tratamientos de Conservación Aplicados a Materiales Pétreos en Construcciones Históricas. Espanha. Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción – Intromac, p. 67, 2007.
- [20]. BALTAR, C. A. M. **Comunicação técnica elaborada pela edição do livro rocha e minerais industriais: usos e especificações**. CETEM, RJ, p.449 - 470, 2005.
- [21]. JUNGINGER, M. **Rejuntamento de Revestimentos Cerâmicos Influência das Juntas de Assentamentos na Estabilidade de Painéis**. 2003. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2003.
- [22]. FIORITO. J. S. I. Estudos e procedimentos de execução de projeto de divulgação tecnológica. In: **Manual de Argamassas e Revestimentos**: São Paulo, Editora Pini, 1994.

[23]. VEINOT, D. E.; LANGILLE, K. B.; NGUYEN, D. T.; BERNT, J.O. Efflorescence of soluble silicate coatings. **Journal of Non - Crystalline Solids**. v. 127, p.221 – 226, 1990.

[24]. PRIKRYL, R.; MELOUNOVÁ, L.; VARILOVÁ, Z.; WEISHAUPTOVÁ, Z. Spatial relationships of salt distribution and related physical changes of underlying rocks on naturally weathered sandstone exposures (Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic). **Environmental Geology**. v. 52, p. 409 – 420, 2006.

[25]. CHAROLA, A. E. Salts in the deterioration of porous materials: an overview. **Journal of the American Institute for Conservation**. v. 39, p.327 – 343, 2000.

Website: <<http://www.jstor.org/stable/3179977>> (accessed august 2009).

[26]. GUERRERO, J. M. El ladrillo cara vista y el adoquín cerâmico. **Cerâmica Malpesa S. A.** 3ª Edição, 2003. Disponível em: <<http://www.malpesa.es/>> (acesso em setembro 2007).

[27]. AGUIAR, G. **Estudo de Argamassas com Agregados Reciclados Contaminados por Gesso de Construção**. 2004, Dissertação de (Mestrado), Universidade de São Paulo. Escola Politécnica – USP, São Paulo, 2004.

[28]. THAULOW, E.; SAHU, S. Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization. **Materials Characterization**. v. 53, p.123 - 127, 2004.

[29]. HANSON. The face of brick. **Efflorescence**. Published in 2 of April of 2004. Website: <<http://www.hansonbrick.com>> (accessed may 2008).

[30]. VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Edgard Blücher, p. 55 - 67, 1973.

[31]. BARBA, A.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V.; BELTRÁN, V. **Matérias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**. 1ª Edição, Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, p. 292, 1997.

[32]. VICENZI, J. **Efeito da Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica de Argila Vermelha**, 1999. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 1999.

[33]. BUENO, A. D.; LAMBERTS, R.; PHILIPPI, P.C. Higroscopicidade em telhas de cerâmica: efeitos sobre o comportamento térmico. **Universidade Federal de Santa Catarina**. Disponível em:
<<http://www.lenep.uenf.br/~bueno/Artigos/104HigroscopicidadeTelhasCeramica.pdf>>
(acesso em agosto 2003).

[34]. TECHNICAL NOTES ON BRICK CONSTRUCTION. **Stains: identification and prevention**. Virginia, June, 2006. Website: <http://www.gobrick.com>. (accessed december 2007).

[35]. OLIVEIRA, C. H. e ARANHA, I. B. **Caracterização mineralógica de minérios brasileiros de gipsita**. Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia. COAM – XIX ENTMME – Recife, Pernambuco. 2002. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-173-00.pdf>> (acesso em dezembro 2009).

[36]. SILVEIRA, M. P.; VEIGA, R.; BRITO, J. Eflorescências em estuques antigos. **Mestre em Construção**. 2ª Série, n.68 Jul./Ago. 2002.

[37]. VALLS, S.; VÁZQUEZ, E. Leaching properties of stabilised / solidified cement - admixtures-sewage sludges systems. **Waste Management**. v. 22, p. 37 – 45, 2002.

[38]. ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico Química**. 7^a Edição. Rio de Janeiro. Editora: LTC, 2002.

[39]. RABE, C. **Estudo Experimental da Interação Folhelho-Fluido Através de Ensaio de Imersão**. 2003, Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, 2003.

[40]. SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo. Edgard Blücher Ltda. v. 1, p. 408, 1989.

[41]. KIRIUKHIN, M. Y.; COLLINS, K. D. Dynamic hydration numbers for biologically important ions. **Biophysical Chemistry**. v.99, p.155 – 168, 2002.

[42]. BERRIN, T.; SAGER, J.; RECTOR, T.; GARLAND, J.; STRAYER, R.F.; LEVINE, L.; ROBERTS, M.; HUMMERICK, M.; BAUER, J. Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. **Separation and Purification Technology**. v.51, p. 40 – 47, 2006.

[43]. ALVES, L. T. **Estudo da Formação de Incrustações Inorgânicas e Membranas de Nanofiltração**. Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC, Rio de Janeiro, 2006.

[44]. BAWENDI, S. A. **Physical Chemistry**. 4th Edition. John Wiley & Sons, Inc, (2005).

[45]. SOARES, F. R. M. **Estudo de Difusão de Impurezas Introduzidas por Implantação Iônica em Polímeros**. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2003.

[46]. CALLISTER, W. D. – **Materials Science and Engineering - An Introduction**. John Wiley & Sons, N. Y. 5ª Edição. p.589, 2002.

[47]. PEL, L.; HUIJINK, H.; KOPINGA, K. Salt transport and crystallization in porous building materials. **Magnetic Resonance Imaging**. v. 21, p.317 – 320, 2003.

[48]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373 – 94**: standard test methods for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fire whiteware products. United States, 1994.

[49]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 67 – 03 a**: standard test methods for sampling and testing brick and structural clay tile. United States, 2003.

[50]. TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. v.24, p. 808 – 818, 2001.

[51] COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement & Concrete Composites**. v. 25, p. 401 - 407, 2003.

ANEXOS

ANEXO 1

As Tabelas 1, 2, 3 e 4 apresentam os resultados da análise, por fluorescência de raios X, para os corpos cerâmicos formulados com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado.

Tabela 1 – Resultados das fluorescências de raios X para as formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas na temperatura de 800°C

Fluorescência de raios X; temperatura de 800°C				
Elementos	4	8	12	16
SiO ₂	67,48	64,51	59,71	58,37
Al ₂ O ₃	15,02	14,51	16,21	13,52
Fe ₂ O ₃	7,13	6,94	6,57	6,59
K ₂ O	4,13	3,93	3,74	3,63
Cão	2,02	3,63	5,39	7,27
SO ₃	2,18	4,41	6,47	8,66
TiO ₂	0,92	0,90	0,88	0,85
MgO	0,65	0,62	0,58	0,58
P ₂ O ₅	0,15	0,16	0,14	0,14
MnO	0,09	0,09	0,07	0,07
SrO	-	0,09	0,09	0,09
BaO	-	0,08	-	0,08
ZrO ₂	0,06	0,06	0,05	0,05
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02
Cl	-	-	-	-
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02
CO ₂ O ₃	-	-	-	-
NiO	0,01	0,01	0,01	0,01
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 2 – Resultados das fluorescências de raios X para as formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas na temperatura de 850°C

Fluorescência de raios X; temperatura de 850°C				
Elementos	4	8	12	16
SiO ₂	65,83	64,42	60,26	58,23
Al ₂ O ₃	15,03	14,06	14,17	13,24
Fe ₂ O ₃	7,20	7,08	6,68	5,27
K ₂ O	4,22	4,14	3,94	3,72
Cão	2,66	4,19	6,34	8,14
SO ₃	2,84	4,08	6,64	9,44
TiO ₂	0,96	0,95	0,90	0,88
MgO	0,64	0,59	0,60	0,58
P ₂ O ₅	0,18	0,16	0,15	0,14
MnO	0,10	0,10	0,09	0,08
SrO	0,09	0,10	0,10	0,10
BaO	0,09	-	-	-
ZrO ₂	0,06	0,06	0,05	0,05
I	-	-	-	0,03
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	0,02	0,02
Cl	-	-	-	-
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,01
CO ₂ O ₃	-	-	-	0,02
NiO	0,01	0,01	0,01	0,01
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 3 – Resultados das fluorescências de raios X para as formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas na temperatura de 900°C

Fluorescência de raios X; temperatura de 900°C				
Elementos	4	8	12	16
SiO ₂	67,80	62,62	61,75	59,46
Al ₂ O ₃	15,27	16,66	13,77	13,05
Fe ₂ O ₃	7,22	7,65	7,14	5,72
K ₂ O	4,15	4,06	3,96	3,79
Cão	2,17	3,99	6,16	8,20
SO ₃	1,31	2,87	5,21	7,81
TiO ₂	0,93	0,91	0,91	0,89
MgO	0,62	0,58	0,60	0,61
P ₂ O ₅	0,19	0,16	0,14	0,14
MnO	0,10	0,10	0,09	0,09
SrO	0,09	0,10	0,11	0,10
BaO	-	0,07	-	-
ZrO ₂	0,06	0,06	0,06	0,05
Cr ₂ O ₃	0,03	0,04	0,04	0,02
Cl	-	0,03	-	-
ZnO	0,02	0,02	0,03	0,02
CO ₂ O ₃	-	0,02	-	-
NiO	0,01	0,02	0,01	0,01
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela 4 – Resultados das fluorescências de raios X para as formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas na temperatura de 950°C

Fluorescência de raios X; temperatura de 950°C				
Elementos	4	8	12	16
SiO ₂	68,09	64,42	62,44	59,55
Al ₂ O ₃	14,08	14,06	13,65	12,76
Fe ₂ O ₃	7,78	7,08	7,12	6,18
K ₂ O	4,31	4,14	4,12	4,05
Cão	2,48	4,19	6,34	8,98
SO ₃	1,05	4,08	4,19	6,33
TiO ₂	0,98	0,95	0,98	0,97
MgO	0,61	0,59	0,52	0,58
P ₂ O ₅	0,15	0,16	0,17	0,15
MnO	0,11	0,10	0,10	0,11
SrO	0,10	0,10	0,11	0,13
BaO	0,08	-	0,10	-
ZrO ₂	0,06	0,06	0,06	0,06
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,03
I	-	-	-	0,04
Cl	-	-	-	-
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02
CO ₂ O ₃	-	-	-	-
NiO	0,01	0,01	0,01	0,01
CuO	0,01	0,01	0,02	0,01

ANEXO 2

As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam os resultados da análise das difrações de raios X para os corpos cerâmicos formulados com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado.

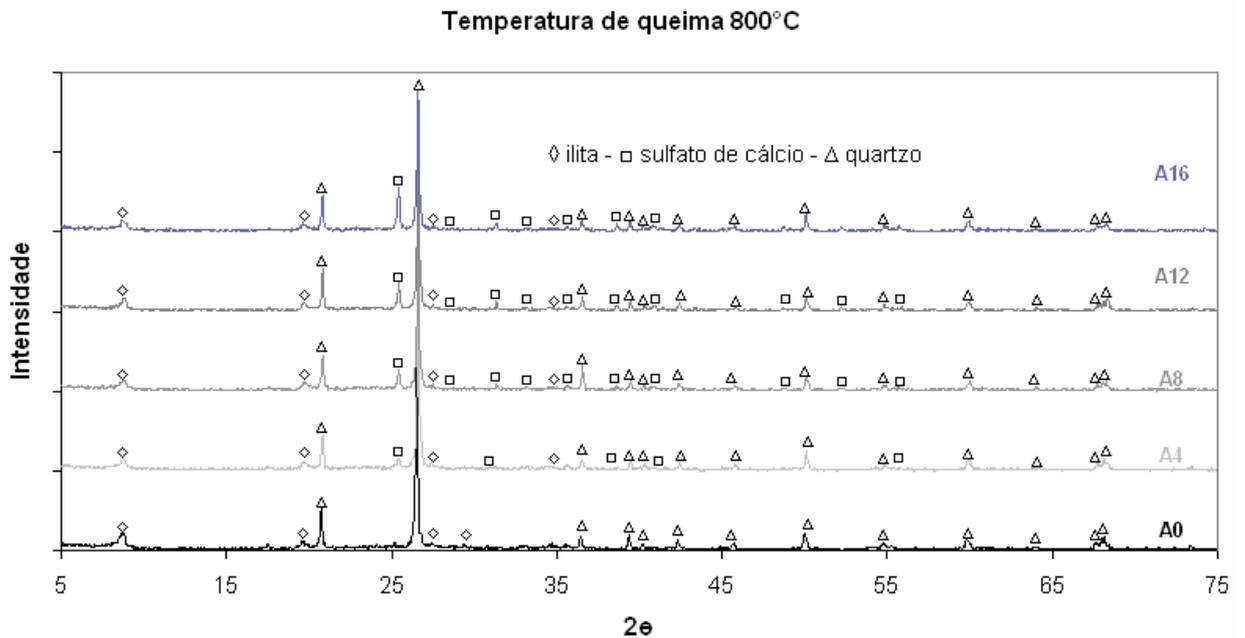


FIGURA 1 – Difração de raios X das formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas em 800°C.

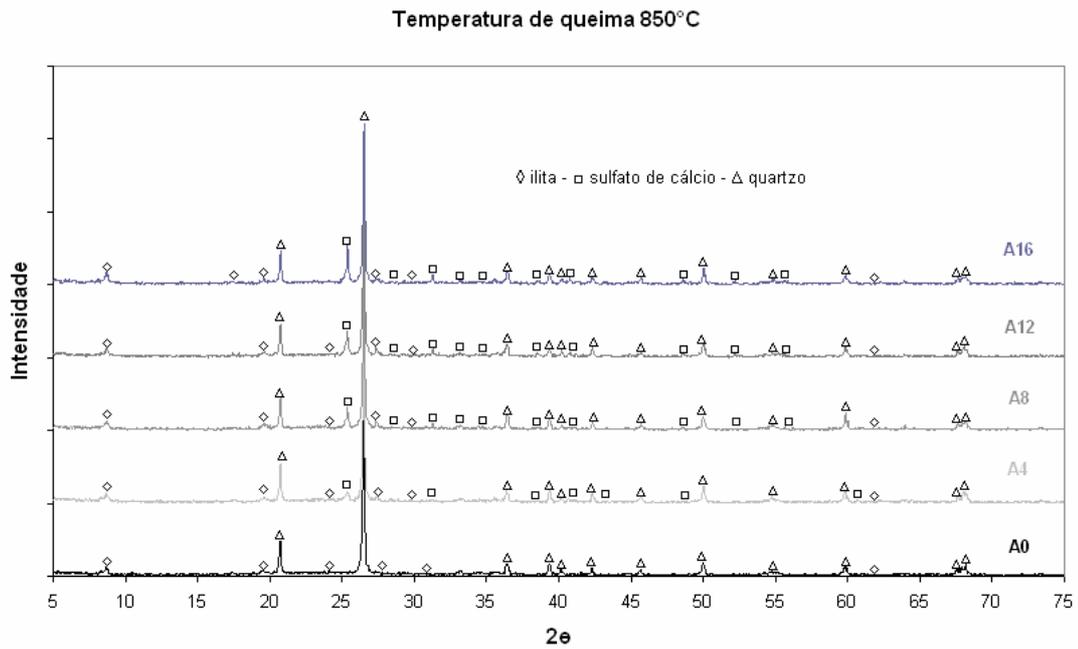


FIGURA 2 – Difração de raios X das formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas em 850°C.

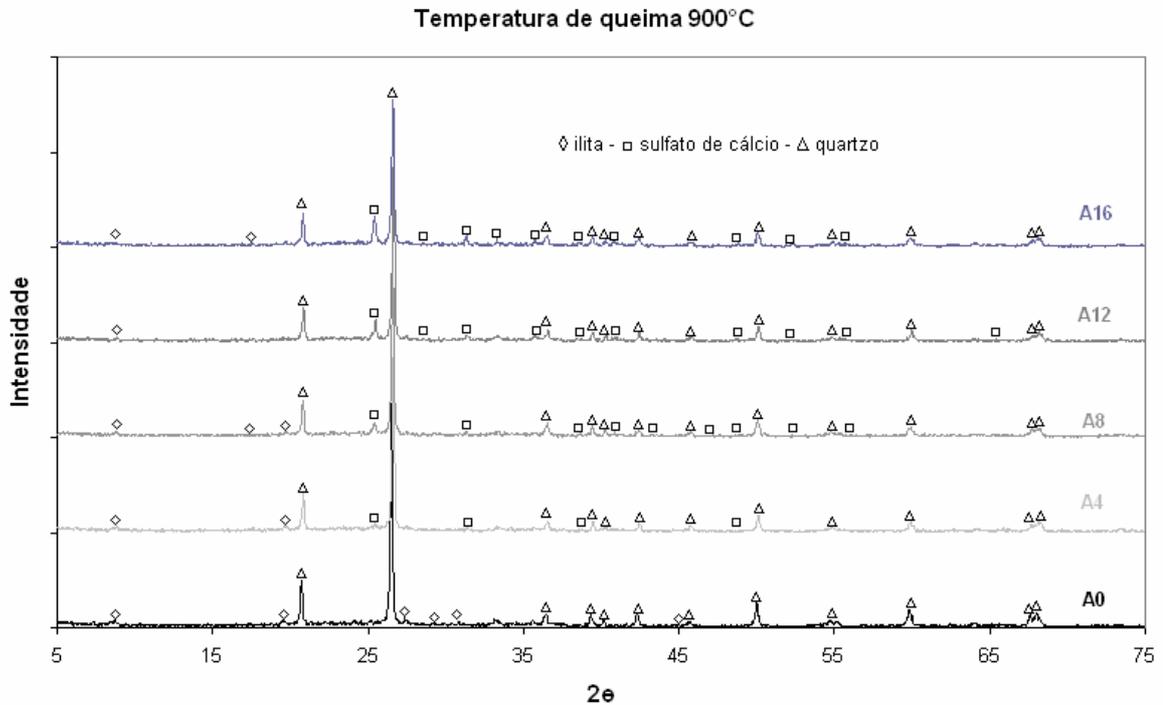


FIGURA 3 – Difração de raios X das formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas em 900°C.

Temperatura de queima 950°C

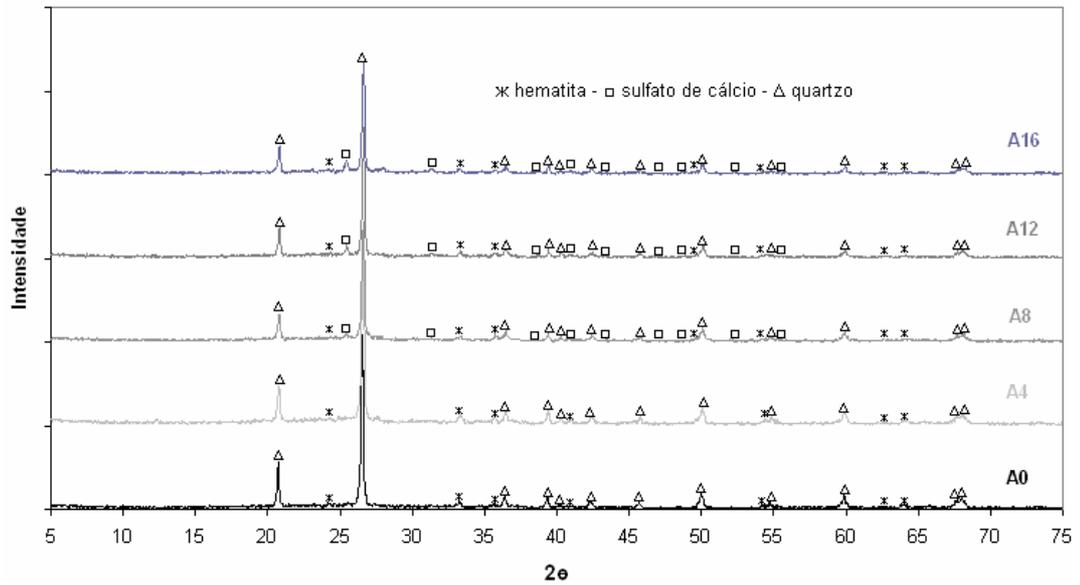


FIGURA 4 – Difração de raios X das formulações com 4, 8, 12 e 16% de sulfato de cálcio dihidratado, queimadas em 950°C.