

Influência da Gipsita no Surgimento de Eflorescência em Telhas Cerâmicas

C.M.O.L. Monteiro^{a*}, R.M. Nascimento^b, A.E. Martinelli^b

^aServiço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI,
Av. Ministro Petrônio Portela, 2275, 64003-600, Norte Primavera, Teresina - PI, Brasil

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPgCEM,
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

CP 1524, 59072-970, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal - RN, Brasil

*e-mail: celina_mlima@hotmail.com

Resumo: A indústria de cerâmica vermelha é referência no Estado do Piauí. Constitui o maior pólo produtor localizado na capital, Teresina, principalmente, de telhas cerâmicas. Uma das principais patologias observadas nesses produtos é o surgimento de eflorescências. Este trabalho visa estudar a influência da gipsita no surgimento de eflorescências em telhas cerâmicas, utilizando padrões de produção da indústria local. As matérias-primas foram caracterizadas por FRX, DRX, ensaios térmicos e determinação de sais solúveis em sulfatos. Foram confeccionados corpos de prova por extrusão, adicionando-se percentuais de 1, 3 e 5% de gipsita à massa cerâmica, queimados a 850, 950 e 1050 °C. Após sinterização, os corpos de prova foram submetidos a ensaios tecnológicos e caracterização microestrutural. Os resultados demonstram que o sulfato de cálcio, oriundo da gipsita, provoca o surgimento de eflorescência. A amostra com adição de 1% de gipsita não apresentou eflorescência após queima. Os corpos de prova com 5% de gipsita apresentaram eflorescência de secagem.

Palavras-chave: cerâmica vermelha, gipsita, telha cerâmica, eflorescência.

1. Introdução

A indústria de cerâmica vermelha merece destaque no cenário nacional, possuindo em torno de 5.500 empresas que faturam, anualmente, R\$ 6 bilhões, o que representa 4,8% da indústria da construção civil, a qual, por sua vez, corresponde a 7,3% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional¹. Do total das indústrias de cerâmica vermelha, cerca de 36% fabricam telhas cerâmicas.

Nesse cenário, o Nordeste participa com, aproximadamente, 15% dos fabricantes de telhas cerâmicas. No caso particular do Piauí, o setor de cerâmica vermelha é referência. Seu maior pólo produtor está na capital Teresina, com produção média mensal de 18 milhões de peças, principalmente, de telhas cerâmicas (Figura 1). Teresina está no Meio Norte do Estado e faz divisa com o Maranhão, de tal forma que a simples travessia do Rio Parnaíba, nos conduz ao município maranhense de Timon. Este também é pólo produtor, com fabricação mensal de mais ou menos 14 milhões de peças². Sob esta ótica, a presença dos rios Parnaíba e Poty, onde estão grandes jazidas de argila, justifica a existência dos pólos produtores, tanto em Teresina, como no município circunvizinho de Timon.

No entanto, ao tempo em que a indústria de cerâmica vermelha, sobretudo, de telhas cerâmicas, constitui referência no Piauí, sua produção enfrenta a presença de eflorescências. Mas, esta patologia não consiste problema apenas local. Encontram-se telhados recentes ou antigos com eflorescência, em ambientes salinos, frios e/ou quentes, independentemente da localidade. A durabilidade e o conforto térmico das telhas cerâmicas são indiscutíveis, porém, como esperado, os consumidores desejam que a cobertura de suas residências não apresente patologia e não demande trocas por um tempo indeterminado.

Eflorescência é um depósito cristalino de sais solúveis sobre a superfície de telhas, resultante da migração de água desde o interior e sua evaporação na superfície³ (Figura 2). Mas a cristalização dos sais pode se dar no interior da alvenaria, então o fenômeno é chamado de criptorescência, provocando desagregações mais ou menos pronunciadas⁴ (Figura 3).

Os sais solúveis que provocam o surgimento de eflorescências podem estar presentes na matéria-prima, aparecerem durante a secagem ou após a queima.

Para Barzaghi⁶, o surgimento da eflorescência depende da existência, ao mesmo tempo, de substâncias solúveis (sais solúveis), de água e o transporte (por capilaridade) dessa solução até a superfície. Em sua visão, a complexidade do fenômeno se dá exatamente por conta do significativo número de possibilidades, em se tratando da presença de água e sais solúveis como condicionantes do problema.

Os sulfatos de cálcio e de magnésio são os sais mais apontados por vários estudiosos^{4,6-8} como causadores de eflorescência, fato decorrente da solubilidade desses sais, conforme Tabela 1. Em geral, os sais são pouco nocivos, mas muito aparentes e desfiguram a alvenaria⁴.

É possível outros sais causarem o surgimento de eflorescências, como os sais de vanádio ($V_2(SO_4)_5$). Nesse caso, normalmente, a tonalidade da eflorescência é amarelada, podendo escurecer para verde ou preta¹⁰, devido ao vanádio se tratar de um íon cromóforo.

Brady e Coleman¹¹, além de Cooling⁸, estudaram as eflorescências, ainda na década de 30, século XX. Mesmo assim, o tema continua inquietando pesquisadores e fabricantes de produtos cerâmicos. Nos anos 50, significativo número de trabalhos sobre o comportamento da eflorescência foi editado, em especial, por parte de alemães, franceses e espanhóis. Os materiais cerâmicos mais estudados foram os blocos cerâmicos (tijolos). Transcorridos mais de 50 anos da publicação do primeiro artigo sobre a formação de eflorescência e cristalização nas alvenarias, a dificuldade de neutralizar esse fenômeno ainda persiste. Há muitas pesquisas acerca dos sais eflorescentes mais prejudiciais às alvenarias, inclusive, em outros materiais utilizados na construção civil, como brita e areia¹². No entanto, o percentual de sais solúveis nas matérias-primas ou introduzidos de diferentes formas e que fazem surgir eflorescências e a conseqüente “desordem” na massa cerâmica ainda não está totalmente esclarecido.



Figura 1. Telhas simples de sobreposição extrudadas tipo Piauí (1); colonial (2); telha composta de encaixe tipo portuguesa (3).



Figura 2. Telhas com fluorescência.



Figura 3. Telhas com criptorescência⁵.

Na atualidade, a utilização de hidrofugantes¹⁰ vem atuando como medida paliativa, visando intervir no mecanismo de surgimento de eflorescência. O hidrofugante reage com o substrato, que pode ser um material cerâmico, eliminando um dos fatores condicionantes do mecanismo do fenômeno: a condição de transporte (capilaridade).

A escolha da adição de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à massa cerâmica em estudo decorre da possibilidade desse mineral poder ser amplamente distribuído em rochas sedimentares, muitas vezes, em camadas espessas, e, que ocorre, freqüentemente, interestratificado com calcários e folhelhos. Sua cristalização também pode se dar em filões e como corpos lenticulares ou cristais disseminados em argilas e folhelhos¹³.

Esse trabalho objetiva avaliar a influência da gipsita no surgimento de eflorescência em telhas cerâmicas.

2. Materiais e Métodos

Foram utilizados no estudo três tipos de argila, coletadas no pátio de uma fábrica de Teresina e extraídas de jazidas da várzea do Rio Parnaíba. As argilas já estavam expostas ao ar livre há mais de um ano. A caracterização química das argilas foi feita com espectrômetro por fluorescência de raios X – EDX-700 da Shimadzu e a caracterização mineralógica, por DRX, no equipamento XRD-6000 da Shimadzu. Os termogramas (DTA, TGA e AD) foram realizados no equipamento da BP Engenharia RB-3000, com taxa de aquecimento de $12,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Os sais solúveis em sulfatos (SO_4^{2-}) foram determinados por gravimetria, segundo a ABNT NBR 9917^[14].

Para confecção dos corpos de prova as argilas foram desagregadas em moinho de martelo e 100% dos grãos passaram na peneira n° 8 da ABNT, cuja abertura é de 2,38 mm. A amostra de gipsita utilizada foi moída, em almofariz, até que 100% dos grãos passassem pela peneira n° 50 da ABNT (abertura de 0,30 mm). A granulometria adotada das argilas e da gipsita estão compatíveis com o processo produtivo das empresas que possuem apenas desintegradores e laminadores na linha de fabricação.

Os corpos de prova foram confeccionados por extrusão, com vácuo de 25 pol.Hg^{-1} , medindo, aproximadamente, $150 \times 25 \times 15 \text{ mm}$, respectivamente, comprimento, largura e espessura. A umidade média de extrusão chegou a 18,4%.

A formulação da massa cerâmica padrão (P) foi de 25% da argila “A2”; 25% da argila “A3” e 50% da argila “A5”. Foram adicionados percentuais de 1, 3 e 5% de gipsita à massa cerâmica padrão. A secagem dos corpos de prova foi realizada por 12 horas à temperatura ambiente e 24 horas em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. A queima foi realizada em mufla elétrica, nas temperaturas de 850, 950 e $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto e patamar de 30 minutos, com atmosfera oxidante.

Os resultados obtidos dos ensaios tecnológicos de absorção de água e tensão de ruptura à flexão foram realizados segundo às Normas da ABNT NBR 6220^[15] e 6113^[16].

A caracterização microestrutural foi realizada no MEV da Shimadzu. As amostras foram lixadas, polidas com pasta de diamante e atacadas em solução aquosa de 2% de ácido fluorídrico e depois de secas metalizadas com ouro. A superfície de fratura dos corpos de prova foi analisada empregando-se microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no sentido de analisar a composição química elementar pontual das amostras e se obter imagens topográficas e morfológicas da superfície de fratura.

Tabela 1. Ação de diversos sais misturados com argilas com tendência a formar eflorescências.

Sal	Solubilidade g.100 ml ⁻¹ água fria	Temperatura de fusão (f) ou de decomposição (d)/ $^\circ\text{C}$	Formação de Eflorescências
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	71	1185 (f)	Abundante
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.241	1450 (f)	Rápida

Fonte: Verduch e Solana⁹.

Tabela 2. Análise química por FRX das amostras *in natura*.

Resultados Amostras	PF (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	V ₂ O ₅ (%)	Outros elementos (%)
A2	8,20	58,49	17,81	7,76	1,62	1,48	0,67	2,76	0,58	0,14	0,10	0,39
A3	9,36	53,92	21,51	7,55	1,41	1,58	0,57	3,04	0,43	0,08	0,20	0,35
A5	7,91	58,77	19,15	6,51	1,41	0,85	0,73	3,55	0,61	0,12	0,09	0,30

A2: Argila 2; A3: Argila 3; e A5: Argila 5.

Tabela 3. Análise química por FRX de telha cerâmica.

Amostras	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	V ₂ O ₅ (%)	Outros elementos (%)
TQ	58,89	25,52	7,93	1,79	0,95	1,05	2,64	0,63	0,12	0,10	0,38
TQA	33,62	15,82	9,63	1,90	14,86	1,15	2,09	1,03	18,90	0,74	0,26

TQ: Telha Queimada; TQA Telha Queimada com eflorescência.



Figura 4. Telha com eflorescência, Piauí.

Tabela 4. Determinação de sais solúveis em sulfatos (SO₄²⁻).

Amostras	SO ₄ ²⁻ (%)
A2	ND
A3	< 0,01
A5	ND
TQA	0,13

3. Resultados e Discussão

A gipsita utilizada apresenta as características da formação “cocadinha”, objeto de estudo de Cunha Filho et al.¹⁷ sobre o pólo gesseiro de Araripina, município do sertão pernambucano.

A Tabela 2 mostra os resultados da análise química via FRX das argilas A2, A3 e A5. A detecção de enxofre (em SO₃) nas argilas para uso na indústria de cerâmica vermelha não é usual, existindo indícios de contaminantes como sulfatos nas matérias-primas.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises químicas via FRX das amostras e de uma telha cerâmica queimada em uma cerâmica local. A formulação da massa cerâmica dessa telha foi a mesma adotada para confecção dos corpos de prova da amostra padrão “P”. Ressalta-se que as amostras TQ e TQA são partes de uma mesma telha, ou seja, a massa cerâmica, as condições de queima e o ambiente de exposição foram os mesmos (conforme Figura 4).

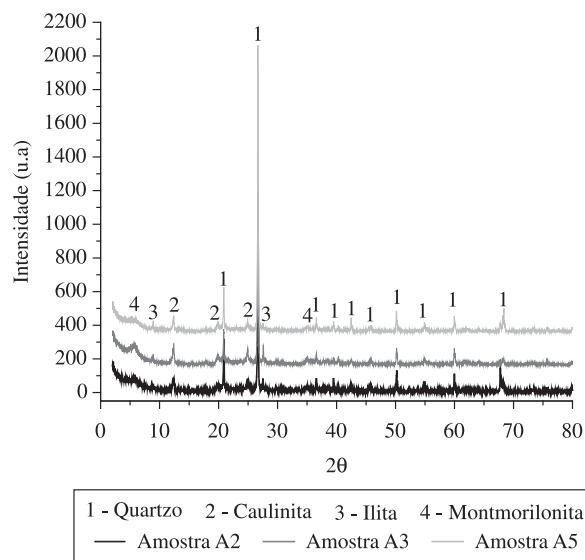


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras de argilas utilizadas.

O grande teor de CaO e SO₃ observados na região da TQA, comparado com a região da TQ (Tabela 3), demonstra que a eflorescência ocorre pela elevada concentração desses sais. O mecanismo de surgimento da eflorescência está relacionado com a solubilidade dos sais em água. Os sais estando heterogeneamente distribuídos na telha e com a presença da água, ocorre a dissolução desses sais e, com o transporte, por capilaridade, concentram-se na superfície, gerando a eflorescência mais acentuada em alguns pontos da telha. Portanto, os sais sofreram processo de lixiviação.

A Tabela 4 apresenta os resultados da determinação de sais solúveis em sulfatos (SO₄²⁻). As amostras das argilas A2 e A5 possuem um teor inferior a 0,001% de sulfatos, estando abaixo do nível de detecção por gravimetria (técnica utilizada no ensaio). Porém, a amostra da telha com eflorescência TQA apresentou um teor de 1.300% acima do resultado encontrado para a amostra A3.

Com os resultados das Tabelas 2, 3 e 4, pode-se inferir que os óxidos de cálcio e de enxofre, combinados, são relevantes no surgimento de eflorescências, reforçando a idéia de que as argilas podem estar contaminadas com gipsita (CaSO₄·2H₂O) disseminada como corpos lenticulares ou cristais interestratificados com calcário e argilas.

Os difratogramas das argilas utilizadas na composição da massa cerâmica padrão (amostra P) estão apresentados na Figura 5. Do ponto de vista mineralógico, as argilas confirmam a predominância dos argilominerais do tipo illita e caulinita (Figura 7), usuais nas argilas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha.

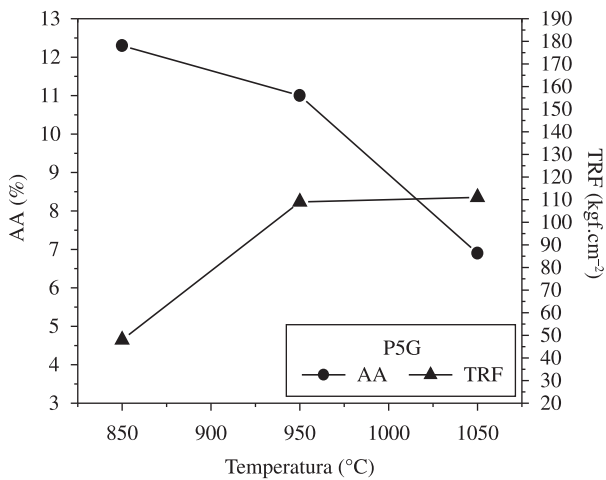
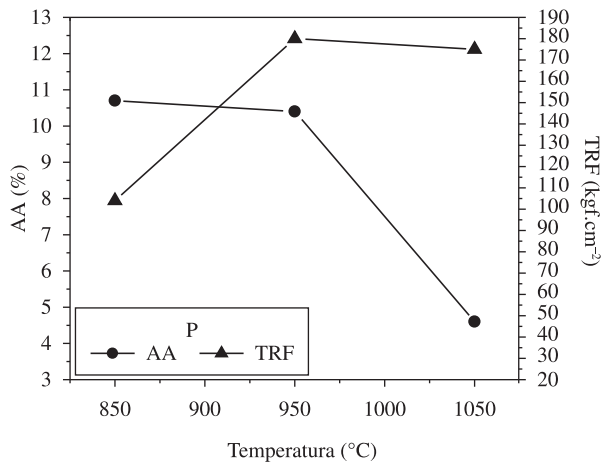


Figura 6. Absorção de água e TRF da massa cerâmica padrão (P) e da formulação P5G (padrão + 5% de gipsita).

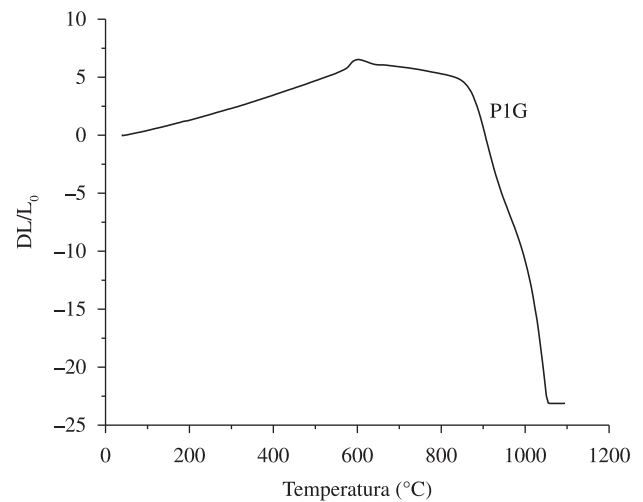
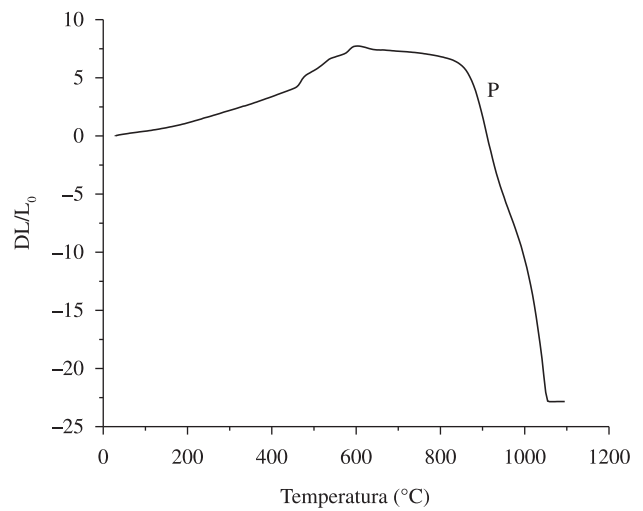


Figura 8. Curvas dilatométricas da massa cerâmica padrão e das formulações.

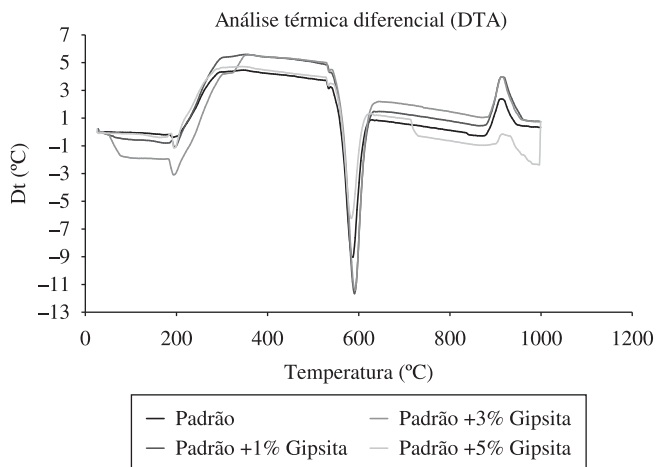


Figura 7. Termogramas (DTA) da massa cerâmica padrão e das formulações.

Foram realizados ensaios tecnológicos da amostra padrão e das formulações, tais como retração linear após secagem e queima, absorção de água, tensão de ruptura à flexão após secagem e queima, porosidade aparente e massa específica aparente.

Nesse trabalho são apresentados e discutidos apenas os resultados tecnológicos mais relevantes na avaliação da influência da gipsita

no surgimento de eflorescência. Todos os resultados dos ensaios tecnológicos foram resultantes da média aritmética dos valores de cinco corpos de prova.

Os resultados apresentados na Figura 6 demonstram que o índice de absorção de água dos corpos de prova diminui com o aumento da temperatura de queima, conforme previsão, havendo um decréscimo da porosidade aparente. Porém, a amostra P5G não acompanhou a mesma proporção de decréscimo dessa característica cerâmica. Para a amostra P5G o maior desvio padrão foi de 3,94 para a TRF após queima a 950 °C. A amostra P3G apresentou um desvio padrão de 7,18 para a TRF após queima a 1050 °C. As demais amostras nas outras temperaturas os desvios padrão não ultrapassaram 5,7.

A ABNT NBR 15310:2009 fixa em 20% o valor máximo permitido para a absorção de água de qualquer tipo de telha cerâmica. De acordo com os resultados encontrados todas as formulações atendem à referida norma.

Para a carga de ruptura à flexão, a ABNT NBR 15310:2009, fixa em duas faixas: 100 kgf para telhas simples de sobreposição; 130 kgf para telhas tipo compostas de encaixe. Os valores encontrados da TRF após queima a 950 °C para os corpos de prova, em kgf.cm⁻², são considerados satisfatórios para uso na indústria de cerâmica vermelha, inclusive todos os CP apresentaram som vítreo na referida temperatura, porém a amostra P5G apresenta valores da TRF abaixo das demais formulações.

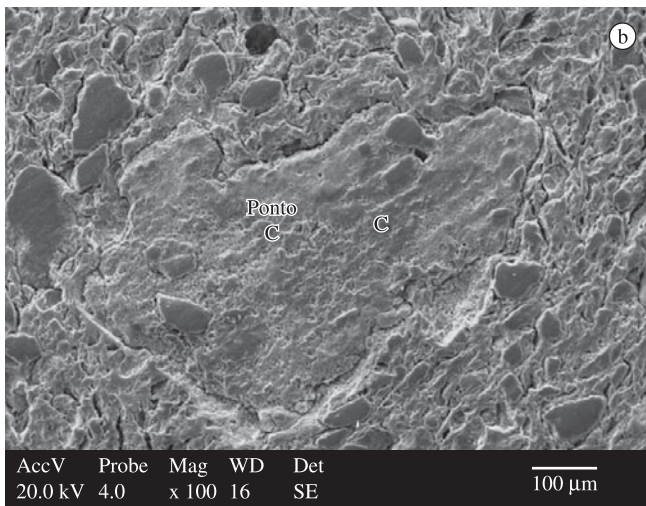
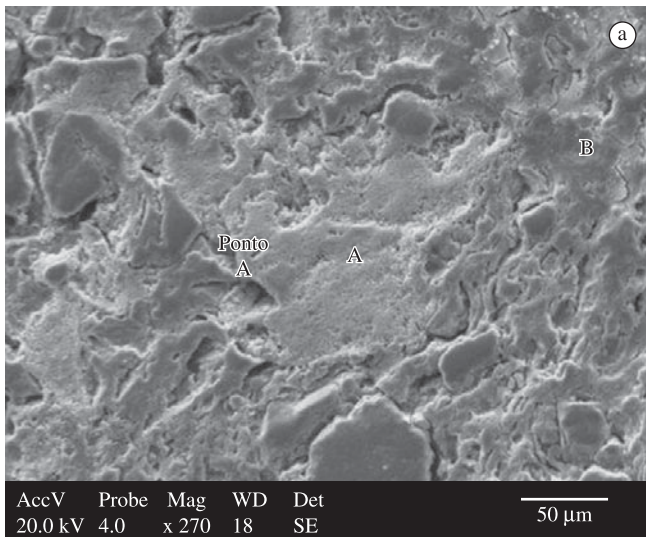


Figura 9. Micrografia por MEV da superfície polida da amostra P5G sinterizada a 950°C. Aumento de 270× (a) e 100× (b).

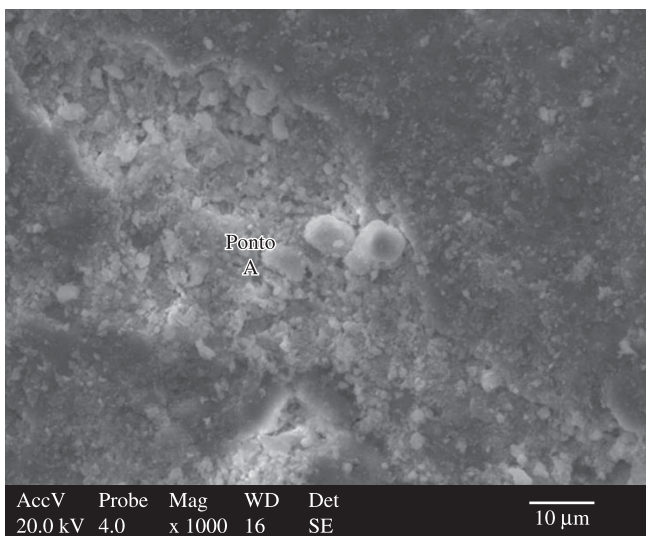


Figura 10. Micrografia por MEV da superfície de fratura de uma telha com efluorescência.

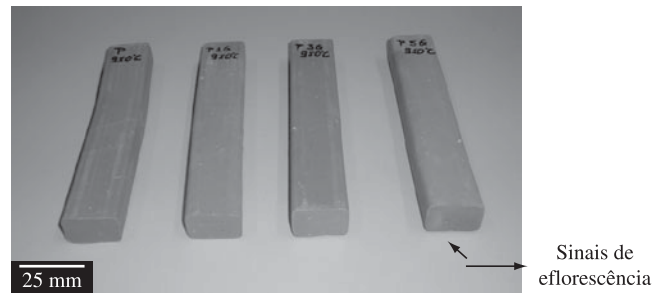


Figura 11. Corpos de prova sinterizados a 950°C. Da esquerda para direita: padrão, padrão + 1% de gipsita, padrão + 3% de gipsita e padrão + 5% de gipsita.

Os termogramas apresentados na Figura 7 mostram picos endotérmicos de pequena intensidade em torno de 200 °C, devido à saída de água adsorvida e também à presença do argilomineral montmorilonita; picos endotérmicos de média a grande intensidade em torno de 600 °C referente à desidroxilação dos argilominerais e/ou hidróxidos presentes e transformação alotrópica do quartzo α em quartzo β (573 °C). Os picos exotérmicos em torno de 900 °C sinalizam a formação de espinélio. Pode-se dizer que existem os argilominerais caulinita, ilita e montmorilonita em camadas mistas, sendo confirmado com os difratogramas de raios X das amostras de argilas utilizadas (Figura 5).

As curvas dilatométricas da massa cerâmica padrão e com adição de gipsita também são similares (Figura 8), devendo-se destacar que a amostra P5G (padrão com adição de 5% de gipsita) está um pouco deslocada com relação às demais curvas, indicando que a gipsita pode influenciar no processo de sinterização das peças cerâmicas. Verifica-se que da temperatura ambiente até cerca de 600 °C ocorreu uma expansão volumétrica causada pela dilatação térmica dos argilominerais presentes nos corpos de prova. A transformação do quartzo α em quartzo β pode ser observada na dilatometria em torno de 600 °C. Desta temperatura até cerca de 900 °C não foi possível observar dilatação ou retração, significando que o efeito de dilatação térmica foi compensado pela retração devido ao início do processo de sinterização. A partir de 900 °C com o aumento significativo da difusão volumétrica, tem-se uma acentuada retração, com possível formação de fase líquida em torno de 1000 °C.

Para confirmar a afirmação de que a composição química da efluorescência em estudo deve conter cálcio e enxofre, foram realizadas micrografias por MEV de um CP da amostra P5G (Figura 9) e da superfície de uma telha (Figura 10) ambos com efluorescência, e realizada microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no sentido de analisar a composição química elementar pontual das amostras e de se obter imagens topográficas e morfológicas da superfície de fratura.

As análises por EDS no ponto “A” e no ponto “C” da amostra P5G (Figura 9) detectaram a presença de cálcio e enxofre, reforçando a idéia que fenômeno em estudo possui cálcio e enxofre na sua composição química.

A análise química por EDS do ponto “A” detectou 44,6% de SO_3 e 35,1% de CaO. No ponto “C” determinou 32,6% de SO_3 e 32,2% de CaO.

A análise por EDS do ponto A da superfície de uma telha com efluorescência (Figura 10) detectou 50,3% de SO_3 e 30,0% de CaO.

A Figura 11 mostra os corpos de prova (CP) após queima a 950 °C. A cor de todos os CP é vermelha, portanto a adição de gipsita não altera a cor (tonalidade).

4. Conclusões

A amostra padrão utilizada satisfaz aos ensaios preliminares visando ao uso para cerâmica estrutural vermelha, além de não apresentar eflorescência, nem de secagem nem após a queima em nenhuma das temperaturas testadas. O sulfato de cálcio (CaSO_4), oriundo da gipsita, provoca o surgimento de eflorescência. A amostra com adição de 1% de gipsita (P1G) não apresentou eflorescência após sinterização a 850, 950 e 1050 °C. A adição de gipsita até 3% não afeta negativamente os resultados tecnológicos de absorção de água e resistência mecânica. Os corpos de prova com adição de 5% de gipsita (P5G) apresentaram eflorescência de secagem, a qual, após queima, se consolidou numa das faces.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE CERÂMICA. **Dados do setor**. Disponível em <<http://www.anicer.com.br>>. Acesso em: 27 Março 2009.
2. SINDICATO DA INDÚSTRIA CERÂMICA PARA CONSTRUÇÃO DO PIAUÍ. **Dados das cerâmicas do Piauí**. Teresina, 2008. (Digitado).
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15310**: componentes cerâmicos-telhas-terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, Fevereiro 2009. (Emenda 1).
4. CAMERMAN, C. Efflorescences et cristallisations dans les maçonneries. In: CONGRESSO TÉCNICO DA INDÚSTRIA CERÂMICA, 3 e 4 Junho 1948, Paris. **Anais...** Paris: Maison de la Chimie, 1948.
5. FORTES, H. R. T. C.; MONTEIRO, C. M. de O. L.; OLIVEIRA, A. A. Estudo sobre o fenômeno da eflorescência destrutiva em telhas cerâmicas não esmaltadas. In: 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 34, 1995, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: ABC, 1995.
6. BARZAGHI, L. Eflorescência em ladrilhos esmaltados. **Cerâmica**, v. 29, n. 164, Agosto 1983.
7. BROWNELL, W. E. **Scum and its development on structural clay products**. Chicago, Illinois: Structural Clay Products Research Foundation, July 1955. (Research Report, 4).
8. COOLING, I. F. Contribution to the study of fluorescence. II. The evaporation of water from brick. **Transactions of the American Ceramic Society**, v. 29, Fevereiro 1930.
9. VERDUCH, A. G.; SOLANA, V. S. Formação de eflorescências na superfície dos tijolos. **Cerâmica industrial**, v. 5, n. 5, p. 38-46, Outubro 2000.
10. ASOCIACIÓN NACIONAL DE FABRICANTES DE LADRILLO Y DERIVADOS DE LA ARCILLA. **Manual técnico de patologias en productos de arcilla**. Bogotá, 2007.
11. BRADY, L. F.; COLEMAN, E. H. Contribution to the study of fluorescence. III / IV. The effect of firing condition upon the soluble salt content of clayware. **Transactions of the American Ceramic Society**, v. 30, Maio 1931; v. 31, Fevereiro 1932.
12. MENEZES, R. R. et al. Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção-revisão. **Cerâmica**, v. 52, p. 37-49, 2006.
13. DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. v. 2.
14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 9917**: agregados para concreto. Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis. Rio de Janeiro, Março 2009.
15. _____. **NBR 6220**: materiais refratários densos conformados. Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida. Rio de Janeiro, Maio 1997.
16. _____. **NBR 6113**: Materiais refratários densos conformados. Determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, Julho 1997.
17. CUNHA FILHO, P. L. da et al. Caracterização estrutural e microestrutural do gesso produzido pelo pólo gesseiro de Araripina. **Cerâmica Industrial**, p. 31-38, Maio/ Junho 2008.