

# INFLUÊNCIA DA GIPSITA NO SURGIMENTO DE EFLORESCÊNCIA EM TELHAS CERÂMICAS

MONTEIRO, C. M. O. L.<sup>1</sup>; NASCIMENTO, R. M.<sup>2</sup>, MARTINELLI, A. E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, SENAI, Teresina, PI

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais -PPgCEM

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

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°C, 950°C 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.

## 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) nacional.<sup>(1)</sup> 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 peças,<sup>(2)</sup> 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.



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

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 superfície..<sup>(3)</sup> (Figura 2). Mas a cristalização dos sais pode se dá no interior da alvenaria, então o fenômeno é chamado de criptorescência, provocando desagregações mais ou menos pronunciadas<sup>(4)</sup> (Figura 3).



Figura 2 – Telhas com eflorescência



Figura 3 - Telhas com criptorescência

**Fonte:** FORTES, MONTEIRO e OLIVEIRA.<sup>(5)</sup>

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

Para Barzaghi <sup>(6)</sup>, 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 (Cameran<sup>(4)</sup>, Barzaghi<sup>(6)</sup>, Brownell<sup>(7)</sup> e Cooling<sup>(8)</sup>) 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 alvenaria. <sup>(4)</sup>

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

Sal	Solubilidade g/100ml água fria	Temperatura de fusão (f) ou de decomposição (d)/ °C	Formação de Eflorescências
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	71	1185 (f)	Abundante
CaSO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0.241	1450 (f)	Rápida

Fonte: VERDUCH e SOLANA, 2000<sup>(9)</sup>.

É possível outros sais causarem o surgimento de eflorescências, como os sais de vanádio (V<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>). Nesse caso, normalmente, a tonalidade da eflorescência é amarelada, podendo escurecer para verde ou preta<sup>(10)</sup>, devido ao vanádio se tratar de um íon cromóforo.

Brady e Coleman <sup>(11)</sup>, além de Cooling <sup>(8)</sup>, 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 areia.<sup>(12)</sup> 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.

Na atualidade, a utilização de hidrofugantes <sup>(10)</sup> 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 dá em filões e como corpos lenticulares ou cristais disseminados em argilas e folhelhos. <sup>(13)</sup>

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

## **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  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os sais solúveis em sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) foram determinados por gravimetria, segundo a ABNT NBR 9917. <sup>(14)</sup>

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 2,38mm. A amostra de gipsita utilizada foi moída, em almofariz, até que 100% dos grãos passassem pela peneira n° 50 da ABNT (abertura de 0,30mm). 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, medindo, aproximadamente, 150mm x 25mm x 15mm, 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 12h à temperatura ambiente e 24h em estufa a 110°C. A queima foi realizada em mufla elétrica, nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, a uma taxa de 2°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<sup>(15)</sup> e 6113<sup>(16)</sup>.

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.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A gipsita utilizada apresenta as características da formação “cocadinha”, objeto de estudo de Cunha Filho *et al* <sup>(17)</sup> 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 SO<sub>3</sub>) 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 4 – Telha com eflorescência, Piauí

Tabela 3 – Análise química por FRX de telha cerâmica.

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

Legenda: TQ Telha Queimada TQA Telha Queimada c/ eflorescência

O grande teor de CaO e SO<sub>3</sub> 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.

Tabela 4 – Determinação de sais solúveis em sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Amostras	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)
A2	ND
A3	< 0,01
A5	ND
TQA	0,13

A Tabela 4 apresenta os resultados da determinação de sais solúveis em sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). 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 da 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 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 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.

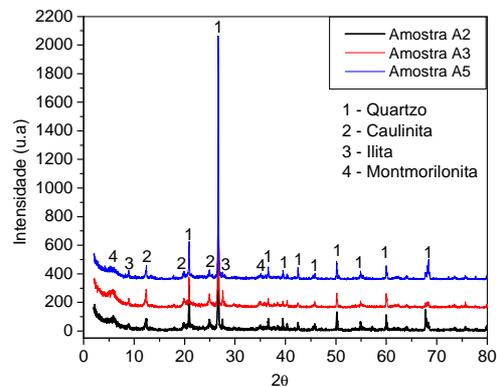


Figura 5 – Difratogramas de raios X das amostras de argilas utilizadas

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.

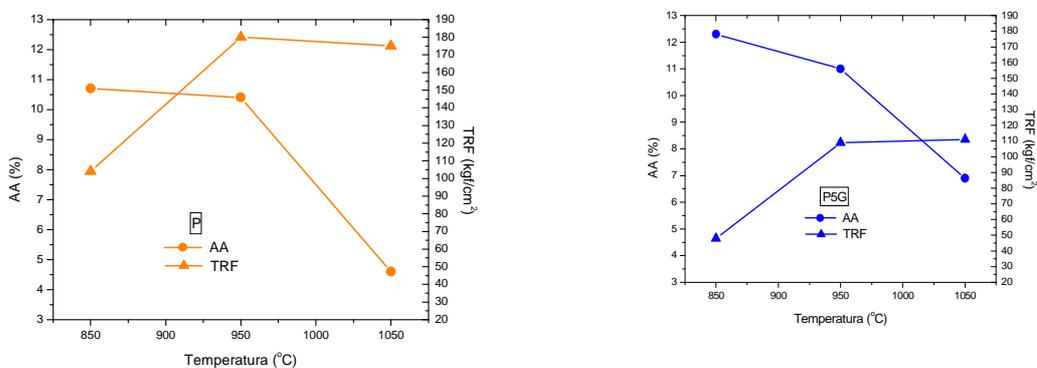


Figura 6 – Absorção de água e TRF da massa cerâmica padrão (P) e da formulação P5G (padrão + 5% de gipsita).

Nesse trabalho são apresentados e discutidos apenas os resultados tecnológicos mais relevantes na avaliação da influência da gipsita no surgimento de eflorescência.

Os valores encontrados da TRF após queima a 950°C para os corpos-de-prova, em kgf/cm<sup>2</sup>, são considerados satisfatórios para uso na indústria de cerâmica vermelha, porém a amostra P5G apresenta valores da TRF abaixo das demais formulações, sendo de 109 kgf/cm<sup>2</sup>. As amostras P1G e P3G apresentaram TRF após queima a 950°C de 172 kgf/cm<sup>2</sup> e 154 kgf/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Todos os resultados dos ensaios tecnológicos foram resultantes da média aritmética dos valores de cinco corpos-de-prova. Para a carga de ruptura à flexão, a ABNT NBR 15310 / 2009, fixa em duas faixas: 100kgf para telhas simples de sobreposição; 130kgf para telhas tipo compostas de encaixe.

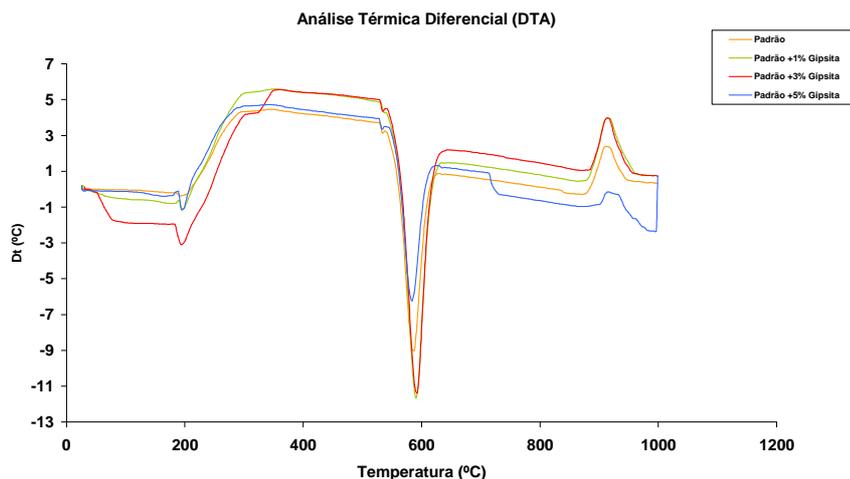


Figura 7 - Termogramas (DTA) da massa cerâmica padrão e das formulações.

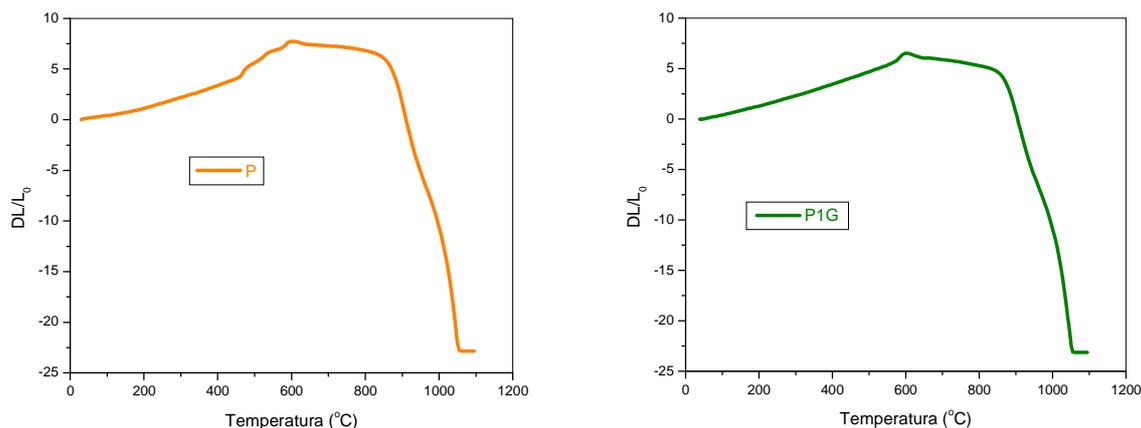


Figura 8 – Curvas dilatométricas da massa cerâmica padrão e das formulações.

As curvas dilatométricas da massa cerâmica padrão e com adição de gipsita também são similares (Figura 8), significando que a adição de gipsita não altera as condições de queima das formulações. 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  $\alpha$  em quartzo  $\beta$  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. Deve-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.

Para confirmar a afirmação de que a composição química da eflorescência 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 eflorescência.

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.

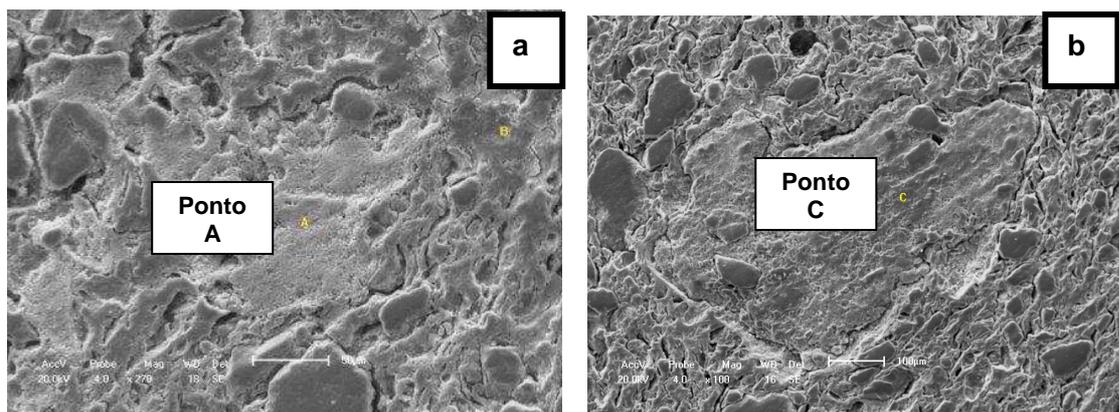


Figura 9 – Micrografia por MEV da superfície polida da amostra P5G sinterizada a 950<sup>o</sup>C. Aumento de 270x (a) e 100x (b).

A análise química por EDS do ponto “A” detectou **44,6%** de **SO<sub>3</sub>** e **35,1%** de **CaO**. No ponto “C” determinou **32,6%** de **SO<sub>3</sub>** e **32,2%** de **CaO**.

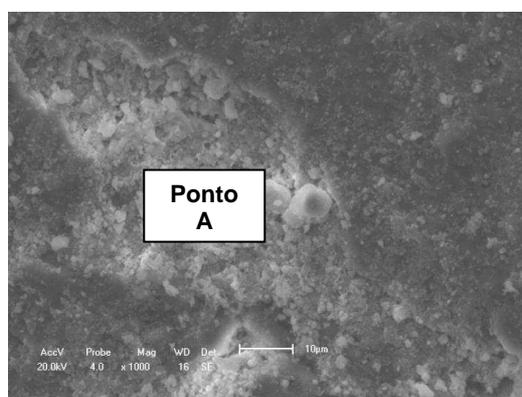


Figura 10 – Micrografia por MEV da superfície de fratura de uma telha com eflorescência.

A análise por EDS do ponto A da superfície de uma telha com eflorescência (Figura 10) detectou **50,3%** de **SO<sub>3</sub>** e **30,0%** de **CaO**.

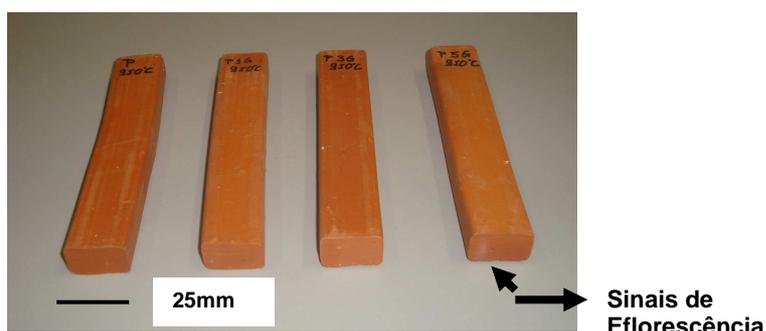


Figura 11 – Corpos-de-prova sinterizados a 950<sup>o</sup>C. Da esquerda para direita: padrão, padrão + 1% de gipsita, padrão + 3% de gipsita e padrão + 5% de gipsita

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

## 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 ( $\text{CaSO}_4$ ), oriundo da gipsita, provoca o surgimento de eflorescência. A amostra com adição de 1% de gipsita não apresentou eflorescência após sinterização a 850°C, 950°C 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 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 mar. 2009.
2. SINDICATO DA INDÚSTRIA CERÂMICA PARA CONSTRUÇÃO DO PIAUÍ. **Dados das cerâmicas do Piauí**. Teresina, 2008. (Digitado).
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15310**: componentes cerâmicos-telhas-terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, fev. 2009.(Emenda 1).
4. CAMERMAN, C. Efflorescences et cristallisations dans les maçonneries. In: CONGRESSO TÉCNICO DA INDÚSTRIA CERÂMICA, 1948, Paris. **Anais...** Paris: Maison de la Chimie, 3 e 4 jun. 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, Águas de Lindóia, 1995. **Anais...** Águas de Lindóia: ABC, 1995.
6. BARZAGHI, L. Eflorescência em ladrilhos esmaltados. **Cerâmica**, São Paulo, v. 29, n. 164, ago.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. **Trans. of the Cer. Soc.**, v. 29, fév. 1930.
9. VERDUCH, A. G.; SOLANA, V. S. Formação de eflorescências na superfície dos tijolos. **Cerâmica industrial**, São Paulo, v. 5, n. 5, p. 38-46, out. 2000.

10. ASOCIACIÓN NACIONAL DE FABRICANTES DE LADRILLO Y DERIVADOS DE LA ARCILLA. **Manual técnico de patologías 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. **Trans. of the Cer. Soc**, v. 30, mai 1931 ; v. 31, fév. 1932.
12. MENEZES, R. R. *et al.* Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção-revisão. **Cerâmica**, São Paulo, 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, mar. 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, jul. 1997.
17. CUNHA FILHO, P. L. da *et al.* Caracterização estrutural e microestrutural do gesso produzido pelo pólo gesso de Araripina. **Cerâmica Industrial**, p. 31-38, maio / jun. 2008.

## INFLUENCE OF GYPSUM ON EFFLORESCENCE IN CERAMIC TILES

### ABSTRACT

*The red ceramic industry is recognized as of major importance in Piauí State. The State capital, Teresina, is the greatest producer of this material, which is used mainly for masonry sealing blocks. One of the most frequent problems in this kind of products is the efflorescence. This paper has the main objective of studying the influence of gypsum on tiles, using the local industry production standards. The raw materials were characterized by FRX, DRX, thermal analysis and sulfates. Extruded test specimens were made with the addition of 1%, 3% and 5% of gypsum in the ceramic paste, burned at 850°C, 950°C and 1050°C and submitted to further technological and analysis for MEV. The reference ceramic paste did not show tendency to efflorescence formation after burning for samples with 1% gypsum added to the paste. The reference ceramic paste showed tendency to efflorescence formation after drying and consolidated efflorescence after burning for samples with 5% gypsum added to the paste.*

*Keywords: red ceramic, gypsum, ceramic tile, efflorescence.*