

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS  
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL  
NÍVEL MESTRADO

ROSÂNGELA ANDRÉIA BERSCH

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO DA FLORESCÊNCIA EM CERÂMICA VERMELHA COM  
ADIÇÃO DE LODO DE FOSFATIZAÇÃO**

SÃO LEOPOLDO

2011

ROSÂNGELA ANDRÉIA BERSCH

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO DA FLORESCÊNCIA EM CERÂMICA VERMELHA COM  
ADIÇÃO DE LODO DE FOSFATIZAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

**Orientador:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Feliciane Andrade Brehm  
**Co-orientador:** Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak

São Leopoldo  
Fevereiro/2011

B535a Bersch, Rosângela Andréia  
Avaliação da ação da fluorescência em cerâmica vermelha com  
adição de lodo de fosfatização / Rosângela Andréia Bersch. --  
2011.

112 f. ; 30cm.

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Vale do Rio dos  
Sinos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São  
Leopoldo, RS, 2011.

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Feliciane Andrade Brehm; Coorientador:  
Prof. Dr. Claudio de Souza Kazmierczak.

1. Engenharia civil. 2. Florescência. 3. Sais solúveis. 4. Lodo  
de Fosfatização. 5. Blocos cerâmicos. I. Título. II. Brehm,  
Feliciane Andrade. III. Kazmierczak, Claudio de Souza.

CDU 624

Catálogo na Publicação:  
Bibliotecário Eliete Mari Doncato Brasil - CRB 10/1184

**ROSÂNGELA ANDRÉIA BERSCH**

**“AVALIAÇÃO DA AÇÃO DA FLORESCÊNCIA EM  
CERÂMICA VERMELHA COM ADIÇÃO DE LODO DE  
FOSFATIZAÇÃO”**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovada em 03 de março de 2011

  
Feliciane Andrade Brehm  
Orientadora

  
Claudio de Souza Kazmierczak  
Coorientador

  
Claudio de Souza Kazmierczak  
Coordenador do PPGEC/UNISINOS

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes – UNISINOS

  
Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann - UFRGS

  
Prof. Dra. Marlova Piva Kulakowski – UNISINOS

## AGENTES FINANCIADORES

Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares (PROSUP)

## INSTITUIÇÃO ONDE FOI DESENVOLVIDO O TRABALHO

Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS)

- Núcleo de Caracterização de Materiais (NUCMAT);
- Laboratório de Materiais de Construção (LMC);
- Laboratório de Metalurgia Física;
- Laboratório de Geoquímica.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo à entidade superior, pela força espiritual e pelo toque do destino que me permite mudar de rumo e seguir novas direções. Obrigada por permitir que eu encontrasse nessa caminhada, as pessoas certas.

Agradeço à minha família por tudo que me proporcionou em minha existência, principalmente pelo amor. Vocês são meu maior início, fazem parte do meu meio e sei que estarão comigo até que haja um fim. Amo vocês.

À minha querida irmã, eu faço um agradecimento especial, por sua força e coragem, que tanto me inspiraram ao longo desta jornada. Pode sempre contar comigo, maninha!

Aos meus amigos do coração eu agradeço por cada abraço, por cada sorriso e por cada lembrança. Saibam que somos para sempre!

À Feliciane eu agradeço pelas orientações que estão acima das lições dos livros. Obrigada por ser mais do que uma grande professora. Obrigada, por ser uma amiga e uma alma irmã.

Ao Cláudio agradeço pela paciência e pela confiança que depositou em mim.

Aos demais professores agradeço pela disposição e apoio, em especial à professora Marlova e ao professor Carlos Moraes.

Ao Ricardo e à Maji, ‘meus bolsistas’, agradeço pela ajuda, pela dedicação e por tantas conversas agradáveis. Obrigada, meus amigos! Desejo-lhes o melhor!

Aos meus colegas do NUCMAT, agradeço pelo apoio, por todos os momentos e pelas boas energias transmitidas. Vocês são especiais! Desejo sucesso em suas jornadas!

À Daiane agradeço pelo ombro amigo e pela companhia nesta grande jornada. Obrigada por fazer parte da minha vida. Sempre confie em ti e se não o fizer, pode deixar que eu te dou aquele puxão de orelha pra te lembrar de como tu é demais!

Aos colegas do laboratório de Materiais de Construção, do laboratório de Metalurgia Física e da Geoquímica, agradeço pela ajuda e pela paciência.

Também agradeço aos companheiros de curso, pelos nossos momentos juntos. Sucesso, gente!

Enfim, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

Agradeço a cada um que percebeu minhas descrenças, indecisões e tudo o que me paralisa e gastou um pouco da sua energia comigo, me apoiando.

Agradeço a quem percebeu em mim um talento que minha autocrítica jamais permitiria que se desenvolvesse.

Agradeço a quem insistiu para que eu continuasse em frente e não fosse covarde diante das minhas fragilidades.

Muito Obrigada!

Desistir?

*Eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério.  
É que tem mais chão nos meus olhos do que cansaço nas minhas pernas,  
mais esperança nos meus passos do que tristeza nos meus ombros,  
mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.*

- Cora Coralina

## RESUMO

A cristalização de sais é uma patologia importante e freqüentemente observada em alvenarias. No entanto é ainda uma das patologias menos compreendidas. O objetivo deste trabalho é justamente avaliar o impacto da florescência de sais solúveis em corpos-de-prova cerâmicos desenvolvidos com lodo de fosfatização. Para tanto, foram moldados corpos-de-prova com 0; 2,5% e 5% (em peso) de lodo, os quais foram sinterizados a temperatura de 750°C, 850°C, 950°C e 1050°C. Os corpos-de-prova foram divididos em dois grupos, dos quais um foi mantido sob temperatura e umidade controladas e o outro, submetido a ciclos de molhagem e secagem. Os grupos foram ensaiados em 1, 30, 110 e 180 dias. Foram submetidos à análise de imagem (através de Lupa binocular, software gráfico e microscopia eletrônica de varredura), absorção de água por capilaridade, porosimetria por intrusão de mercúrio e resistência à flexão. Para análise química e das fases presentes, foram realizadas análises via difração de raios-x, fluorescência de raios-x e espectrometria de emissão atômica. Os resultados indicam a presença de alumínio, silício, cálcio, potássio, enxofre, ferro e manganês, dos quais se destaca a combinação entre o enxofre e cálcio. Desta forma, a gipsita é tida como provável responsável pelos sais solúveis, cujos depósitos foram encontrados sob variada extensão e intensidade, predominado nos corpos-de-prova com adição de lodo. A variação da porosidade e a aparente diminuição do coeficiente de absorção capilar ao longo dos ensaios podem ser associadas aos processos de solubilização e recristalização da gipsita. No tempo de ciclagem estudado, o fenômeno não apresentou influência na resistência mecânica dos corpos-de-prova.

**Palavras-chave:** Florescência; Sais solúveis; Lodo de Fosfatização; Blocos cerâmicos.

## ABSTRACT

The crystallization of salts is an important and frequently observed pathology in masonry. However, it is still one of the least understood pathologies. The aim of this study is to evaluate the impact of efflorescence of soluble salts in ceramic blocks developed with phosphate sludge. For this purpose, blocks were molded with 0, 2.5% and 5% of phosphate sludge, which were sintered at temperatures of 750°C, 850°C, 950°C and 1050 ° C. The blocks were divided into two groups, one of which was kept under controlled temperature and humidity and the other was subjected to wetting and drying cycles. The groups were tested at 1, 30, 110 and 180 days. They were subjected to image analysis (binocular magnifying glass, graphic software and scanning electron microscopy), capillary water absorption, mercury intrusion porosimetry and flexural strength. The methods, x-ray diffraction, x-ray fluorescence and emission spectrometry, were used to investigate the phase and chemical composition. The results indicate the presence of aluminum, silicon, calcium, potassium, sulfur, iron and manganese, among which stands out the combination of sulfur and calcium. Thus, the gypsum is considered to be likely responsible for the soluble salts, whose deposits were found in varying extent and intensity, prevailing in the blocks with addition of waste. The variation in porosity and the apparent decrease in the coefficient of capillary absorption along the tests may be associated with the processes of solubilization and recrystallization. In cycling time studied, the phenomenon did not influence the mechanical strength of specimens.

**Keywords:** Efflorescence; soluble salts, phosphate sludge; ceramic block.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tijolo com eflorescência.....	22
Figura 2 - Eflorescência em alvenaria. ....	23
Figura 3 – Relação entre mecanismo e fatores de formação de florescências. ....	26
Figura 4 - Relação umidade do paramento / morfologia cristalina. ....	28
Figura 5 – Danos por criptoflorescência.....	32
Figura 6 - Desenvolvimento do processo de cristalização .....	33
Figura 7 - Efeitos dos sais, em função da sua solubilidade .....	34
Figura 8 – Procedimento adotado para a estimativa da eflorescência com auxílio do software Image Tool.....	38
Figura 9 – Difratoograma da argila .....	43
Figura 10 – Lodo de fosfatização in natura .....	43
Figura 11 – Difratoograma da amostra de lodo de fosfatização.....	44
Figura 12 - Moldagem dos corpos-de-prova .....	46
Figura 13 – Vista externa (a) e interna (b) do forno onde ocorreu a sinterização .....	47
Figura 14 – Etapas do estudo.....	48
Figura 15 – Ciclo de molhagem .....	49
Figura 16 – Corpos-de-prova que não passaram por ciclos de molhagem e secagem .....	50
Figura 17 – Caixa escura para imagens.....	51
Figura 18 – Determinação da área afetada por eflorescência no software Image Tool .....	52
Figura 19 – Obtenção de imagens via Lupa binocular .....	52
Figura 20 – Ensaio de condutividade elétrica.....	54
Figura 21 – Ensaio de absorção por capilaridade .....	56
Figura 22 – Ruptura à flexão .....	58
Figura 23 – Presença de eflorescência nos blocos sem adição de lodo. ....	61
Figura 24 – Eflorescência com aparência irregular. ....	69
Figura 25 - Intenso depósito que apresenta aspecto pulverulento e vítreo.....	69
Figura 26 - Eflorescência com diferentes formas.....	70
Figura 27 - Eflorescência em pequenas deformações, cavidades e poros .....	70
Figura 28 – Amostra sem ciclos e com ciclos, respectivamente, que foi examinada via MEV. ...	71
Figura 29 - Superfície do bloco com 2,5% de LF (850°C) não submetido à ciclagem .....	72
Figura 30 - Superfície do bloco com 2,5% de LF (850°C) submetido a ciclagem .....	72
Figura 31 - Superfície do bloco com 2,5% de LF, sinterizado a 850°C e não submetido à ciclagem.....	74
Figura 32 - Superfície do bloco com 2,5% de LF, sinterizado a 850°C e submetido à ciclagem..	75
Figura 33 - Superfície do bloco com 2,5% de LF, sinterizado a 850°C e submetido à ciclagem..	76
Figura 34 – Difratoograma dos sais retirados da superfície cerâmica.....	78
Figura 35 – Difratoograma dos sais retirados da água de ciclagem. ....	79
Figura 36 – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 750°C.....	82
Figura 37 – Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 750°C .....	83
Figura 38 – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 850°C.....	84
Figura 39 – Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 850°C .....	85

Figura 40 – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 950°C.....	86
Figura 41 - Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 950°C .....	87
Figura 42 – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 1050°C .....	88
Figura 43 – Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 1050°C .....	89
Figura 44 – Tensão média de ruptura para os blocos com 0% de LF .....	94
Figura 45 – Tensão média de ruptura para os blocos com 2,5% de LF .....	95
Figura 46 – Tensão média de ruptura para os blocos com 5% de LF .....	96
Figura 47 – Relação entre teor de adição, temperatura e presença de ciclos quanto ao ensaio de resistência mecânica. ....	99
Figura 48 – Relação entre teor de adição, temperatura e idades de ensaio quanto ao ensaio de resistência mecânica. ....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da etapa industrial -----	18
Tabela 2 – Principais origens dos sais solúveis-----	25
Tabela 3 – Citações bibliográficas de alguns autores a respeito dos danos dos sais solúveis -----	31
Tabela 4 – Relação de estudos sobre incorporação de resíduos em materiais cerâmicos -----	35
Tabela 5 - Relação de estudos sobre sais solúveis -----	37
Tabela 6 – Relação comparativa de normas sobre eflorescência-----	40
Tabela 7 – Grau de Eflorescência conforme a Norma UNE 67029:1995 EX -----	41
Tabela 8 – Fluorescência de Raios-X da argila -----	42
Tabela 9 – Fluorescência de Raios-X do LF -----	44
Tabela 10 – Identificação dos corpos-de-prova-----	47
Tabela 11 – Idades para a realização dos ensaios -----	49
Tabela 12 – Análise de imagem-----	63
Tabela 13– Percentual eflorescido-----	67
Tabela 14 – Condutividade elétrica dos extratos -----	77
Tabela 15 – Análise de fluorescência de raios-x -----	80
Tabela 16 – Resultados da análise via ICP-----	81
Tabela 17 – Volume acumulado para ambas as idades-----	89
Tabela 18 – Média dos resultados obtidos para o ensaio de capilaridade-----	92
Tabela 19 – Ruptura à flexão-----	97
Tabela 20 – Análise de variância quanto ao ensaio de ruptura a flexão-----	98
Tabela 21 – Análise de variância quanto ao ensaio de análise de imagem em software-----	100

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AAI** - Absorção de água inicial
- AAS** – *Atomic Absorption Spectrometry*
- ACV** – Análise de Ciclo de Vida
- ANOVA** – Análise de Variância
- AS** - *Australia Standard*
- ASEFA** - *Asociación Española de Fabricantes de Armarios*
- ASTM** - *American Society for Testing and Materials*
- BS** - *British Standard*
- CE** - *Condutividade elétrica*
- CRISED** - *Centro Risorse Interprovinciale Servizi per l'Edilizia*
- DRX** - Difração de raios-X
- EDS** - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
- EN** - Norma européia
- ESEM** - *Environmental Scanning Electron Microscopy*
- HMC** - Umidade higroscópica
- IC** - Cromatografia de íons
- ICP-AES** - *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*
- LF** - Lodo de Fosfatização
- LMC** – Laboratório de Materiais de Construção (UNISINOS)
- LTDA** – Sociedade limitada
- MEV** - Microscopia óptica de varredura
- NBR** - Normas Brasileiras
- NUCMAT** - Núcleo de Caracterização de Materiais
- PPGEC** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (UNISINOS)
- SS** - *Singapore Standard*
- TGA** - Análise termogravimétrica
- UNE** – Norma espanhola
- UNISINOS** - Universidade do Vale do Rio dos Sinos

## LISTA DE SÍMBOLOS

% - Porcentual

h - Hora

min - Minuto

°C – Graus Celsius

pH – Potencial

g - Gramas

Kg - Quilo

L – Litro

mL – Mililitro

nm - Nanômetro

µm - Micrômetro

mm - Milímetro

cm – Centímetro

cm<sup>2</sup> - Centímetro quadrado

cm<sup>3</sup> - Centímetro cúbico

µs – Microsiemens

N - Newton

MPa - Megapascal

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 JUSTIFICATIVA.....	20
1.2 OBJETIVOS .....	20
1.2.1 Objetivo Geral .....	20
1.2.2 Objetivos Específicos .....	20
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
2.1 DEPÓSITOS SALINOS EM BLOCOS CERÂMICOS .....	22
2.1.1 Os depósitos salinos em alvenaria e suas causas .....	24
2.1.1.1 Depósitos salinos durante a produção de peças.....	29
2.1.1.2 Conseqüências do fenômeno .....	31
2.1.3 Métodos de ensaio para material cerâmico.....	35
2.1.3.1 Incorporação de resíduos e a avaliação de sais solúveis .....	35
2.1.3.2 Normas e regulamentos sobre eflorescência .....	39
<b>3 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS .....	42
3.1.1 Argila .....	42
3.1.2 Lodo de fosfatização.....	43
3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA .....	46
3.3 MÉTODOS DE ENSAIO UTILIZADOS .....	48
3.3.1 Ciclagem.....	49
3.3.2 Análise de imagem .....	50
3.3.2.1 Software gráfico .....	50
3.3.2.2 Lupa.....	52
3.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS.....	53
3.3.3 Condutividade elétrica.....	53
3.3.4 Difração de Raios-X (DRX).....	54
3.3.5 Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	55
3.3.6 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).....	55
3.3.7 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	56
3.3.8 Determinação do índice de absorção de água por capilaridade.....	56
3.3.9 Tensão de Ruptura à Flexão .....	57
3.3.10 Análise estatística .....	58
<b>4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS .....</b>	<b>60</b>
4.1 ANÁLISE DE IMAGEM .....	60
4.2 ANÁLISE DE IMAGEM PROCESSADA PELO <i>SOFTWARE IMAGE TOOL</i> .....	67
4.3 LUPA.....	69
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	71
4.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	77
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	78
4.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) .....	79
4.8 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-AES).....	81

4.9 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO .....	82
4.10 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE .....	91
4.11 RUPTURA A FLEXÃO.....	93
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Frente à crescente preocupação quanto à produção e utilização de materiais e ao grande desafio de preservar recursos naturais, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas no setor da construção civil. Este setor é responsável por uma parcela significativa de impactos ambientais devido ao grande consumo de recursos naturais não renováveis e energia. Uma forma de minimizar tais impactos é a incorporação de resíduos industriais em produtos e processos construtivos do setor (MORAES et al., 2010).

Foi com esse intuito que surgiu o projeto “Adição de lodo de fosfatização como matéria-prima para a construção civil”, desenvolvido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), visando avaliar a adição de lodo de fosfatização (LF) em blocos cerâmicos de vedação de seis furos.

Para realização do projeto, a célula do aterro industrial próprio da empresa onde o LF é disposto foi dividida para realização do quarteamento, o qual foi realizado para obtenção de uma amostra mais homogênea, já que, durante a amostragem, foi possível perceber várias fases na amostra.

O estudo foi desenvolvido em duas etapas: laboratorial e industrial. Na primeira, foram produzidos corpos-de-prova de referência (sem LF) e com adições de 2,5%, 5% e 7,5% de lodo à argila (BREHM et al., 2007) e realizados ensaios físicos, mecânicos e de caracterização ambiental para avaliar o produto. Os resultados demonstram a viabilidade de adição de até 5% de LF no material cerâmico (BREHM et al., 2007; BREHM et al., 2008).

Já na segunda etapa ocorreu a fabricação dos blocos cerâmicos em olaria, através do mesmo processo utilizado para a produção de blocos convencionais, ocorrendo apenas a adição de 2,5% de lodo à argila. Apesar de resultados satisfatórios com adição de 5%, optou-se pela adição de apenas 2,5% para uma maior segurança operacional e também para evitar uma demanda pelo resíduo maior que sua geração. Estes blocos foram caracterizados através de vários ensaios, cujos resultados estão expressos na tabela 1.

**Tabela 1 – Resultados da etapa industrial**

Ensaio	Norma de referência para resultados	Exigência da norma	Bloco convencional	Bloco com 2,5% de LF
Caracterização geométrica*	NBR 15270-1: 2005	Comprimento 190 mm ± 3 mm	191,62mm	191,85mm
		Largura: 90 mm ± 3 mm	91,85mm	92,19mm
		Atura: 140 mm ± 3 mm	139,69mm	140,31mm
		Espessura interna: 6mm	9,25mm	9,35mm
		Espessura externa: 7 mm	7,57mm	7,50mm
		Planeza das faces: Máx. 3 mm	0,93 mm	1,00mm
		Desvio em relação ao esquadro: Máx. 3mm	0,92mm	0,83mm
Absorção de Água Inicial*	NBR 15270-3: 2005	Valor < (30 g/193,55 cm <sup>2</sup> )/mim	17,84g	21,00g
Absorção de Água*	NBR 15270-1: 2005	8% < Valor < 22%	15,12%	15,38%
Resistência à Compressão*	NBR 15270-1: 2005	Valor ≥ 1,5 MPa	1,8 MPa	2,0 MPa
Lixiviação	NBR 10004: 2004	Padrão para cada elemento analisado	Classe II (não perigoso)	
Solubilização	NBR 10004: 2004	Padrão para cada elemento analisado	Classe IIA – Não Inerte	

\* Média dos valores obtidos nos ensaios

Fonte: BREHM et al., 2008.

A tabela 1 demonstra que os blocos cerâmicos atenderam aos requisitos exigidos pelas normas.

Além disso, a realização de uma Análise do Ciclo de Vida (ACV) indicou que o bloco cerâmico com adição de lodo de fosfatização, mantendo as mesmas características que o bloco convencional, ainda mostra-se como uma alternativa positiva ao reduzir o impacto ambiental dos resíduos gerados com a reciclagem externa (BERSCH, 2008):

- Reduzindo a extração de argila e auxiliando na conservação do recurso e do ecossistema local: em um milheiro do bloco cerâmico produzido com lodo economiza-se 67,5 kg da matéria-prima (BERSCH, 2008);
- Permitindo que o lodo não seja disposto em aterro ao ser utilizado como matéria-prima, proporcionando ganhos econômicos e ambientais, tanto para a empresa geradora, quanto para a indústria usuária (olaria).

Portanto, os resultados obtidos indicaram que a adição de lodo não compromete as propriedades físicas, mecânicas e ambientais dos blocos cerâmicos, confirmando assim a viabilidade da reciclagem do lodo na construção civil perante essas análises.

Após apresentação dos resultados técnicos, a comprovação da viabilidade financeira e liberação pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente (SMAM), bem como o desenvolvimento do sistema de dosagem, os blocos encontram-se em etapa de produção e comercialização. Os blocos também são monitorados quanto à resistência mecânica e caracterização ambiental semestralmente.

Dessa forma, o projeto destaca-se entre estudos sobre reciclagem de resíduos na construção civil, ao considerar aspectos ambientais, técnicos e econômicos com a finalidade de agregar valor ao sub-produto gerado e garantir que sua reciclagem obedeça aos princípios de desenvolvimento sustentável.

Como continuidade deste trabalho, se faz necessária a realização de ensaios complementares, que somados aos resultados já obtidos, facilitariam a entrada do bloco cerâmico no mercado consumidor. Um dos fatores que merecem atenção é a presença de depósitos de sais na superfície dos blocos.

A cristalização de sais é uma patologia importante e frequentemente observada em materiais do setor, como pedras, tijolos e concreto, antigos ou mais recentes (CALLEBAUT, 2002 e BENAVENTE et al., 2007, ANGELI et al., 2010).

Esses depósitos são conhecidos como florescências, podendo desenvolver-se como subflorescências/subflorescências (criptoflorescências), depósitos no interior da peça cerâmica, e eflorescências, presentes apenas na superfície (ARNOLD & ZEHNDER, 1987; SILVEIRA et al., 2002; MAGUREGUI et al., 2008).

Trata-se de um fenômeno complexo e com reflexos econômicos que preocupam fabricantes e construtores (MENEZES et al., 2006). Apesar de receber cada vez mais atenção da comunidade científica, ainda é uma das patologias menos compreendidas (GONÇALVES, 2007), havendo discordância na bibliografia quanto a suas causas, conseqüências, nomenclaturas e conceitos.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A necessidade de se estimar a durabilidade dos componentes cerâmicos e sua relação com a ocorrência de florescências mostra a importância de um estudo sobre o fenômeno. A pesquisa também torna-se particularmente útil para futura reparação da alvenaria, bem como para medidas de conservação adequadas.

Dessa forma, a importância deste trabalho se justifica não só pelas informações a serem obtidas sobre o fenômeno, mas também pela análise completa do produto desenvolvido a partir do lodo de fosfatização.

Em construções de alvenaria, os blocos cerâmicos devem obrigatoriamente atender à padrões de qualidade, durabilidade e resistência. Portanto, os resultados deste estudo poderão orientar consumidores e profissionais da área, auxiliando no atendimento às exigências técnicas e, conseqüentemente, na busca de um co-produto mercadologicamente viável.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho é avaliar o impacto de sais solúveis sobre os corpos-de-prova desenvolvidos com lodo de fosfatização.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos propostos para o trabalho são:

- Investigar os principais sais presentes que causam o fenômeno da fluorescência nos corpos-de-prova;
- verificar a influência do lodo de fosfatização no desempenho dos corpos-de-prova em relação ao fenômeno;
- investigar a influência da cristalização no desempenho dos blocos cerâmicos quanto às propriedades mecânicas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica visa caracterizar a florescência, focando-se em como ocorre a formação do fenômeno e quais são suas conseqüências, além de apresentar os principais ensaios e normas a ela relacionados.

### 2.1 DEPÓSITOS SALINOS EM BLOCOS CERÂMICOS

Um bloco cerâmico sofre uma grande variedade de reações físicas e químicas quando em interação com o seu ambiente. Algumas dessas reações envolvem a migração de sais solúveis e sua cristalização (DOW & GLASSER, 2003). Esse fenômeno é uma das mais freqüentes anomalias observadas em blocos cerâmicos (BROCKEN & NIJLAND, 2004; BENAVENTE et al. 2007, ANDRÉS et al. 2009). Afeta a qualidade dos materiais causando problemas estéticos, podendo também, causar sérios danos microestruturais (DOW & GLASSER, 2003; BROCKEN & NIJLAND, 2004; QUARCIONI et al.,2005; MENEZES et al.,2006; ANDRÉS et al. 2009).

De acordo com Menezes et al. (2006), os depósitos de sais são conhecidos como florescências e são divididas em dois grupos: criptoflorescências (ou subflorescências), que são depósitos no interior da peça cerâmica, e eflorescências, presentes apenas na superfície (Figura 1 e 2).



**Figura 1** - Tijolo com eflorescência  
Fonte: WAYBRICOLAGE [2009?]



**Figura 2** - Eflorescência em alvenaria.  
Fonte: *Brick Industry Association*

Apesar da frequência com que ocorre, a florescência é ainda uma das patologias menos compreendidas, sobretudo quanto aos mecanismos de dano em micro-escala e macro-escala (GONÇALVES, 2007). Trata-se de um fenômeno complexo, com reflexos econômicos que preocupam fabricantes e construtores (MENEZES et al. 2006) e que gera discordância entre os pesquisadores quanto a suas causas, conseqüências, nomenclaturas e conceitos.

Sua própria definição apresenta contradições, dependendo do ponto de vista do autor e de diferenças químicas. Por exemplo, Miller & Melander (2003) discordam da usual definição de eflorescência como “depósito de sais solúveis em água que pode desenvolver-se nas superfícies de alvenaria”, ao levantarem a questão de como classificar os depósitos solúveis que não são tecnicamente sais, como o hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$ . Este composto é uma base forte obtida a partir da calcinação do carbonato de cálcio, até sua transformação em óxido de cálcio. Apresenta-se como um pó branco, alcalino (pH 12,8) e pouco solúvel em água (1,2 g/litro de água, à 25°C) (ESTRELA & PÉCOR, 1997).

Miller & Melander (2003) também consideram que a definição de eflorescência dada pela ASTM C 1400:2001 como "um depósito cristalino, geralmente de cor branca, de compostos solúveis em água na superfície da alvenaria" é ainda deficiente na medida em que não aborda o fato de que depósitos salinos podem, dependendo das reações causadas pela ação do intemperismo, se tornar insolúveis em água.

Visualmente, os depósitos apresentam uma aparência irregular, variada extensão e coloração, dependendo da orientação e da posição da construção. Usualmente, são encontrados na cor branca, como flocos cristalinos de aspecto pulverulento e facilmente solúveis em água. Também podem vir a formar películas de aspecto vítreo, dificilmente solúveis em água (SILVEIRA et al., 2002). De acordo

com Gonçalves (2007), podem ter forma acicular (agulha), fibrosa e equidimensional (no original *equant* - de dimensões comparáveis).

O fenômeno não só pode assumir várias formas (de um fino a um consistente depósito), ter vários constituintes e várias origens, mas também pode aparecer durante diferentes estágios da manufatura (secagem, queima...) ou ainda, depois da aplicação (HENNETIER et al., 2001).

Em uma parede de alvenaria, cada componente (blocos cerâmicos, concreto e argamassa) apresenta características higroscópicas próprias, únicas ou em combinação, assim como constituintes típicos que podem ser a fonte de componentes de sais e favorecer o desenvolvimento de florescências (BROCKEN & NIJLAND, 2004).

Por exemplo, a interação do cimento *Portland* com os blocos cerâmicos, torna mais suscetível o desenvolvimento de depósitos superficiais (eflorescência), os quais consistem principalmente de sulfatos e carbonatos alcalinos (HENNETIER et al., 2001; DOW & GLASSER, 2003). A formação desses depósitos pode apenas comprometer a estética do revestimento, como também pode dar origem a empolamentos, fissuração por criptoflorescência, descolamento de camadas de tinta ou de revestimentos (QUARCIONI et al., 2005).

Portanto, não só existem múltiplos fatores que influenciam no desenvolvimento dos depósitos, como as conseqüências são as mais diversas. Buscando um maior entendimento dessas características, serão apresentados, a seguir, maiores detalhes.

### **2.1.1 Os depósitos salinos em alvenaria e suas causas**

Os sais solúveis presentes em alvenaria têm origem nos íons provenientes de diversas fontes, sendo influenciados pelo solo, rochas e outros materiais utilizados na construção (como argila, argamassa e materiais para a conservação e reparação), bem como pelo clima, por compostos presentes na atmosfera e por aqueles gerados pelo metabolismo de organismos (fungos e bactérias), além de fontes desconhecidas (ARNOLD & ZEHNDER, 1987; LUBELLI et al., 2004; ALI, 2005). Os sais podem ainda ser incorporados durante a produção do material.

Os tipos de sais variam de acordo com os materiais presentes, sendo os principais os ânions, carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e os cátions, sódio

(Na<sup>+</sup>), potássio (K<sup>+</sup>), cálcio (Ca<sup>++</sup>), magnésio (Mg<sup>++</sup>) e amônia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (ARNOLD & ZEHNDER, 1987; BROCKEN & NIJLAND, 2004; MENEZES et al., 2006; GONÇALVES, 2007; GALATTO et al., 2009; FRANZEN & MIRWALD, 2009).

Quanto aos sais em geral, um maior detalhamento pode ser observado na Tabela 2, elaborada por Arnold & Zehnder (1987):

**Tabela 2** – Principais origens dos sais solúveis

<b>Carbonatos</b>	Calcita	CaCO <sub>3</sub>
	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Magnesita	MgCO <sub>3</sub>
	Nesqueonita	MgCO <sub>3</sub> • 3H <sub>2</sub> O
	Lansfordita	MgCO <sub>3</sub> •5H <sub>2</sub> O
	Hidromagnesita	Mg <sub>5</sub> [OH(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O
	Natrão	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> • 10H <sub>2</sub> O
	Termonatrita	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> • H <sub>2</sub> O
	Nahcolita	NaHCO <sub>3</sub>
	Trona	Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 2H <sub>2</sub> O
	Kalicinita	KHCO <sub>3</sub>
<b>Sulfatos</b>	Gipsita	CaSO <sub>4</sub> • 2H <sub>2</sub> O
	Bassanita	CaSO <sub>4</sub> • 1/2H <sub>2</sub> O
	Epsomita	MgSO <sub>4</sub> • 7H <sub>2</sub> O
	Hexahidrita	MgSO <sub>4</sub> • 6H <sub>2</sub> O
	Kieserita	MgSO <sub>4</sub> • H <sub>2</sub> O
	Darapskita	Na <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> )(NO <sub>3</sub> ) • H <sub>2</sub> O
	Mirabilita	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> • 10H <sub>2</sub> O
	Thenardita	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Arcanita	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Bloedita	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O
	Picromerita	K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O
	Boussingaultita	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O
	Singenita	K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O
	Gorgeita	K <sub>2</sub> Ca <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> • H <sub>2</sub> O
	Aphthitalita	K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	Etringita	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> • 26H <sub>2</sub> O
Taumasita	Ca <sub>3</sub> Si(OH) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> )(SO <sub>4</sub> ) • 12H <sub>2</sub> O	
<b>Cloretos</b>	Bischofita	MgCl <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O
	Antarcticita	CaCl <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O
	Taquidrita	CaMg <sub>2</sub> C <sub>16</sub> • 12H <sub>2</sub> O
	Halita	NaCl
	Silvita	KCl

Continua

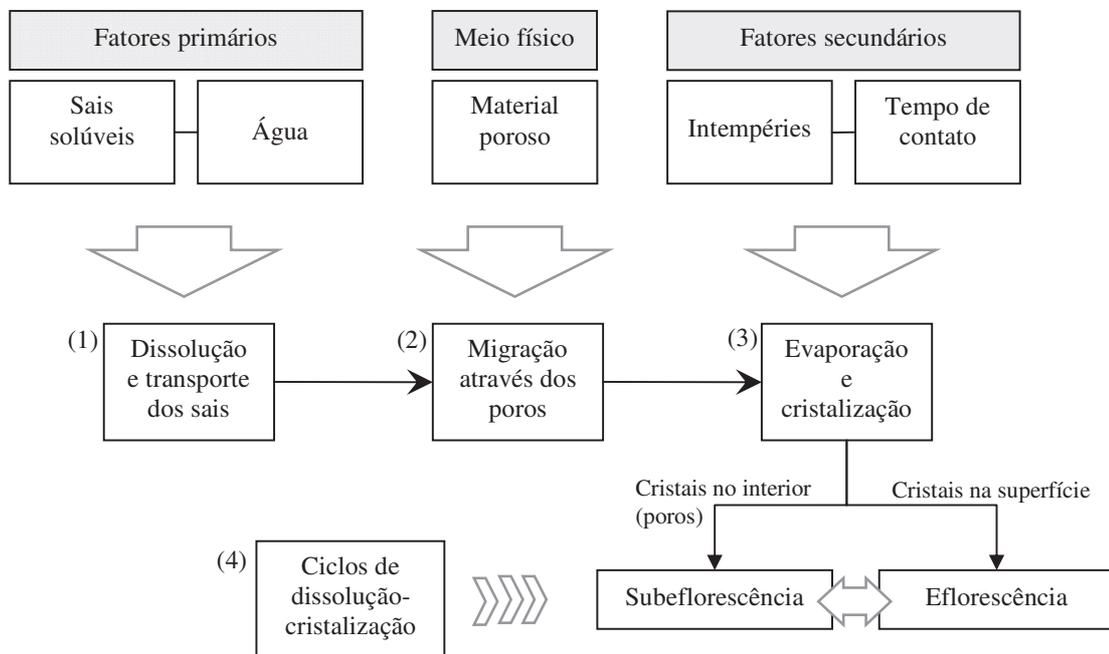
Continuação

<b>Nitratos</b>	Nitrocalcita	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Nitromagnesita	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Nitrato de sódio	$\text{NaNO}_3$
	Nitrato de potássio	$\text{KNO}_3$
	Nitrato de amônio	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
<b>Oxalatos</b>	Oxalato de cálcio mono-hidratado	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Oxalato de cálcio di-hidratado	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: ARNOLD &amp; ZEHNDER (1987)

Para que haja a formação das florescências são necessários alguns elementos: os fatores primários (sais e umidade), um meio físico onde ocorre o processo e os fatores secundários, que condicionam a ocorrência e influência no processo, determinando os danos (GONÇALVES, 2007).

De modo simplificado, pode-se dizer que o fenômeno obedece o seguinte mecanismo (Figura 3): (1) dissolução e transporte de sais solúveis presentes pela água, (2) migração da água com os sais dissolvidos, através dos poros dos materiais, (3) evaporação da água, ocorrendo a cristalização dos sais que foram dissolvidos e (4) ciclos de dissolução e posterior recristalização dos sais.



**Figura 3** – Relação entre mecanismo e fatores de formação de florescências.

Fonte: Elaborado pela autora

Em outras palavras, uma solução aquosa forma-se no interior do material pelo contato entre os sais solúveis e a água (água líquida e/ou umidade) e movimenta-se de uma parte a outra da estrutura através da rede capilar do material (MENEZES, 2006). Quando a supersaturação é alcançada, as diferentes fases precipitam e formam-se os sais. Portanto, enquanto a fase líquida permite o transporte do sal, a evaporação lhe permite cristalizar (CULTRONE & SEBASTIAN, 2008).

O local de cristalização, ou seja, a presença de um fenômeno ou de outro, dependerá das condições de evaporação, do fluxo de soluções, da permeabilidade do substrato, da umidade relativa do ar, da natureza do material e também do tipo de sais, encontrando-se freqüentemente os dois fenômenos numa mesma superfície (ARNOLD & ZEHNDER, 1987; SILVEIRA et al., 2002; CULTRONE & SEBASTIÁN, 2008).

A eflorescência ocorrerá quando o fluxo líquido for suficientemente elevado para compensar a demanda evaporativa, ou seja, o líquido é capaz de chegar e evaporar na superfície do material. Quando isso acontece, os sais se cristalizam com aumento de volume e ali ficam depositados (HATTGE, 2004).

A criptoflorescência irá ocorrer quando o fluxo líquido for menor e, conseqüentemente, a secagem ocorrerá no interior do material (GONÇALVES, 2007; GONÇALVES & RODRIGUES, 2009).

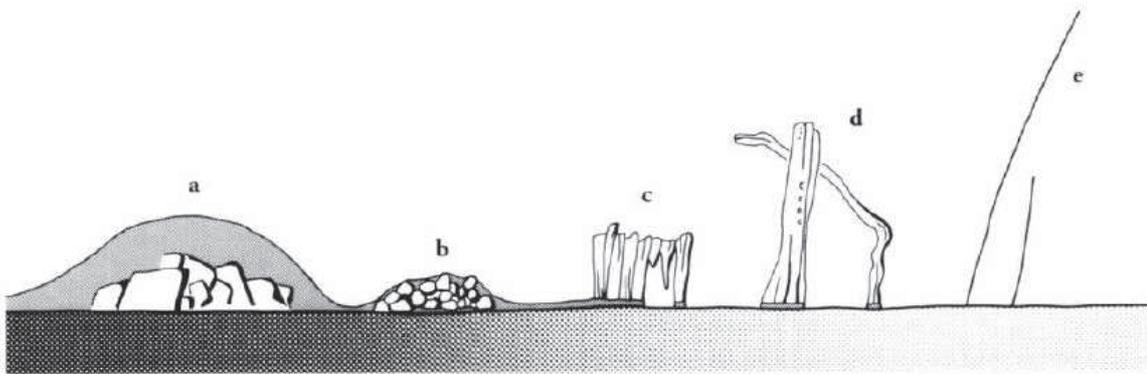
Já a forma dos cristais é determinada pelas propriedades estruturais do cristal que, por sua vez, dependem de fatores externos, tais como a composição da supersaturação, as impurezas da solução salina, as propriedades do substrato e as condições ambientais durante seu crescimento (MALAGA-STARZEC et al., 2003; GONÇALVES, 2007). De acordo com Ferreira (2009), o comportamento referente à precipitação de sais depende de fatores como: temperatura, pressão, pH e força iônica da solução.

Além disso, os sais não são dirigidos somente por água líquida; alguns sais são fortemente influenciados por alterações na umidade do ar (LUBELLI et al., 2004; FRANZEN & MIRWALD, 2009). Os sais se cristalizam quando há baixa umidade e quando esta aumenta os cristais previamente cristalizados se redissolvem (ARNOLD & ZEHNDER, 1987).

A evaporação da solução aquosa ocorre apenas quando existe um gradiente de umidade entre a atmosfera ambiente e o material que favoreça este fenômeno: em ambientes de elevada umidade ou em presença de sais deliquescentes (de difícil secagem), estes não chegarão a se cristalizar,

depositando-se como uma película de gel, cuja viscosidade depende da composição e concentração da solução (MENEZES et al. 2006).

Em uma mesma parede o sal pode ter hábitos cristalinos diferentes e de forma simultânea, devido às variações na umidade do ambiente (ZEHNDER, 1996 apud MALAGA-STARZEC et al., 2003). Arnold & Zehnder (1987) esquematizaram uma variação na configuração dos cristais ao longo de algumas fases relacionadas com a presença de umidade no material (Figura 4):



**Figura 4** - Relação umidade do paramento / morfologia cristalina.  
Fonte: ARNOLD & ZEHNDER, 1987.

a) sugerem o crescimento de crostas de grandes grãos isométricos no interior de uma solução aquosa, sobre uma base úmida;

b) existe uma crosta de grãos isométricos menores, que crescem sob uma película de solução aquosa, em base ainda úmida;

c) inicia-se então o crescimento ao ar de uma crosta fibrosa, a partir de uma base coberta apenas por uma fina película de solução aquosa;

d) nessa base pouco úmida, com a solução aquosa ainda em pequenas manchas, surgem cristais prismáticos;

e) por fim, crescem ao ar e sobre uma superfície seca, cristais em forma de agulha, com abastecimentos localizados de solução aquosa.

Portanto, os sais solúveis se cristalizam principalmente como consequência dos processos de evaporação ou mudanças de temperatura, o que indica suas duas características fundamentais: solubilidade e umidade de equilíbrio relativa (GONÇALVES, 2007). Essa relação indica que as intempéries contribuem essencialmente na solubilidade dos sais (LUBELLI et al., 2004).

Embora pareça simples, o entendimento das reações químicas e dos mecanismos de transporte ainda não são bem conhecidos (BROCKEN & NIJLAND, 2004).

De acordo com Rousset Tournier (2001) apud Becerra (2009), a localização e o desenvolvimento de cristais de sais são dependentes da taxa de evaporação e sua correlação com a capilaridade. A cinética da secagem não é só dependente de numerosos parâmetros extrínsecos (umidade relativa, temperatura, circulação do ar, conteúdo de água), mas também de características da superfície exposta e do sistema poroso (forma, tamanho, conectividade e tortuosidade).

Além disso, a atividade de água pode também depender da temperatura e é diferente para cada sal (LUBELLI et al., 2004) e a solubilidade dos sais pode mudar na presença de outros sais. Se dois sais não têm íons em comum, a solubilidade dos sais aumenta devido à maior força iônica da solução. Do contrário, se há íons em comum, a sua solubilidade diminui (GONÇALVES, 2007).

#### 2.1.1.1 Depósitos salinos durante a produção de peças

Além dos depósitos salinos que se formam nas peças cerâmicas queimadas, ainda existem aqueles formados em argilas ou em peças cruas, sendo também a água o agente mobilizador dos sais. Menezes et al. (2006) classificam esses depósitos como véus de secagem, de secador e de forno. Os véus de secagem se formam durante a secagem ao ar livre (natural) do material cru, enquanto os véus de secador se formam por ação de ar industrial (possivelmente contaminado). Esses véus de secador se consolidam no forno por ação de diversas reações e se transformam em véus de forno (MENEZES et al., 2006).

De acordo com Verduch & Solana (2000), para que se formem eflorescências de secador, devem coincidir três circunstâncias: a existência de gases sulfurosos na atmosfera do secador, a presença de carbonatos alcalino terrosos, tais como calcita, magnesita ou dolomita na argila e o teor de água da argila, que deverá ser superior ao do ponto crítico, isto é, a massa deverá estar ainda no estado em que a perda de água se desenvolve em regime linear.

Para Ferreira (2009), quando se submetem os tijolos a uma secagem rápida a uma temperatura mais elevada, o depósito aparece distribuído de modo mais homogêneo e, em alguns

casos, 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 blocos cerâmicos ocorre a formação de sulfatos durante o processo de queima, os quais podem permanecer presentes dependendo da temperatura máxima de queima. Sulfatos de Na, K e Mg, dissociam-se acima de 950 °C, mas sulfatos de Ca podem permanecer estáveis até 1050-1200°C, podendo dar lugar à formação secundária de sulfatos alcalinos, devido a carbonatação de portlandita,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formado pela reação de hidratação do cimento, ou adicionado como um componente aglutinante (BROCKEN&NIJLAND, 2004).

Os sais alcalino-terrosos são os mais indesejáveis porque têm pontos de fusão mais elevados e pela reação com os componentes da argila, acabam originando produtos não fusíveis na temperatura de queima dos tijolos, o que constitui eflorescências permanentes de forno, perfeitamente visíveis (VERDUCH & SOLANA, 2000).

De acordo com Verduch e Solana (1999) apud Ferreira (2009), quando o sal solúvel mobiliza sulfatos de cálcio dentro do forno, é comum formar-se anordita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Quando existe abundância de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pode haver a formação de anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Além disso, os autores salientam que a análise das manchas provenientes da queima são difíceis de visualizar e analisar por serem finas, insolúveis, muito aderentes e de composição bastante complexa.

Menezes et al. (2006) ressaltou a importância da temperatura, ciclo e atmosfera de queima, bem como da granulometria da amostra e as condições de secagem na quantidade de sais solúveis no produto final:

Com uma maior temperatura de queima, a microestrutura apresenta capilares de menor diâmetro, poros não interconectados, uma absorção de água menor, e uma maior quantidade de sais insolubilizados, seja por estarem imersos em fases vítreas ou por terem reagido com outros constituintes do corpo cerâmico, formando compostos não solúveis em água, ou produtos volatilizados. O que impossibilita que a água “arraste” uma grande quantidade de sais para a superfície da peça (MENEZES et al., 2006, p. 45-46).

### 2.1.2 Conseqüências do fenômeno

As anomalias e os danos causados pela presença de umidade e sais em edificações, há muitos anos vêm preocupando a comunidade internacional da construção civil (AGUIAR, 2004). Embora os danos tenham sido investigados ao longo dos anos, os mecanismos e os fatores que controlam a formação dos cristais e os danos provocados por seu desenvolvimento ainda são mal compreendidos, havendo controvérsias a seu respeito.

A tabela 3 apresenta alguns trabalhos com resultados diversos quanto aos danos provocados pela patologia.

**Tabela 3** – Citações bibliográficas de alguns autores a respeito dos danos dos sais solúveis

<b>Autor</b>	<b>Tipo de Florescência</b>	<b>Material analisado</b>	<b>Danos Estruturais</b>	<b>Danos Estéticos</b>
BALATON et al. (2002)	Eflorescência	Cerâmica vermelha		X
VERDUCH & SOLANA (2000)	Eflorescência	Material cerâmico		X
AGUIAR (2004)	Eflorescência (fissuras horizontais)	Argamassas	X	
QUARCIONI et al. (2005)	Criptoflorescência (fissuração) Eflorescência (empolamentos, deslocamento de tintas)	Argamassas endurecidas	X	X
MENEZES et al. (2006)	Eflorescência (degradação microestrutural na superfície e degradação estética) Subflorescência (danos a durabilidade e resistência)	Material cerâmico	X	X
ČUKOVSKA et al. (2009)	Eflorescência (deterioração de objetos de arte e pinturas de paredes)	Pinturas de parede	X	

Fonte: Tabela elaborada pela autora.

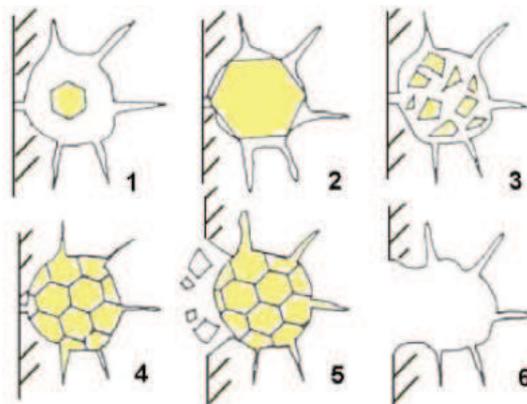
De acordo com Gonçalves et al. (2009), o tipo de dano (material, estético ou associado à presença de umidade) que os sais solúveis podem ocasionar aos materiais de construção porosos, como cerâmica e argamassas, depende, em grande parte, da profundidade em que elas se cristalizam. Quando a cristalização ocorre na superfície (eflorescência), pode causar anomalias estéticas, aumento de umidade e condições insalubres, mas a desagregação é inócua. Quando sais cristalizam no interior dos poros (criptoflorescência), podem ocasionar tensões internas e causar danos materiais, descascamento de tintas e desprendimento de reboco.

No entanto, não é raro as duas manifestações patológicas ocorrerem em conjunto (CULTRONE & SEBASTIÁN, 2008). De acordo com Gonçalves (2007), a eflorescência pode ser re-dissolvida, então reabsorvida para o material e, eventualmente, recristalizar-se como subflorescência.

Já para Flores-Colen et al. (2008), o aparecimento de depósitos de sais na superfície afeta inicialmente níveis visuais de qualidade, mas sua permanência no revestimento, em conjunto com a presença da água, pode contribuir para o agravamento das anomalias e conseqüente degradação do material de revestimento e perda de suas propriedades ao longo do tempo.

De forma geral, a deterioração do material pela ação dos sais ocorreria apenas se os cristais se desenvolvessem dentro dos poros e outras cavidades de um material. As tensões internas geradas pelo crescimento dos cristais, por hidratação ou por expansão térmica, causariam empolamentos, fissuras e/ou perda de resistência mecânica (SILVEIRA et al., 2002; AGUIAR, 2004; CRISED [2008?], QUARCIONI et al., 2005). Essas tensões dependem do tipo de sal envolvido e do tamanho e forma do sistema capilar (BENAVENTE et al. 2007). Já no caso de sais superficiais (eflorescências), ocorreria apenas o descolamento de camadas de tinta ou de revestimentos.

A figura 5 representa bem o processo de expansão dos sais e a deterioração causada pelo fenômeno (ASEFA, 2006). A imagem ilustra a formação de sais no interior do poro (1), o crescimento do cristal (2) e seu rompimento (3). Com o contínuo crescimento das partículas (4), pode ocorrer a ruptura do poro pelas forças de cristalização (5) e a eliminação dos ‘resíduos’, pela ação do vento e das chuvas (6).



**Figura 5** – Danos por criptoflorescência  
Fonte: ASEFA, 2006

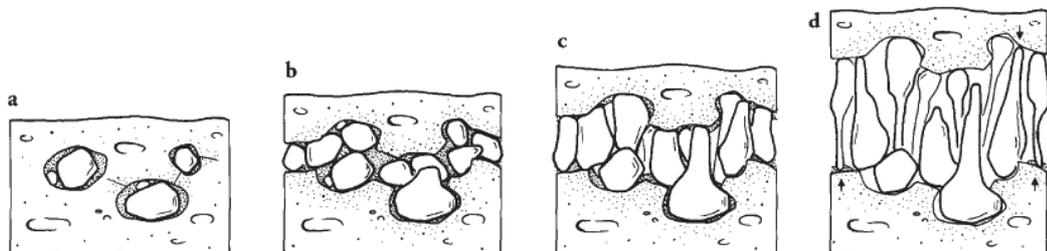
Arnold & Zehnder (1987) apresentam um modelo do processo de cristalização em materiais porosos, baseado em observações da cristalização do nitrato de sódio e outros sais em pinturas de parede. As observações dos autores são as seguintes (Figura 6):

a) Os cristais se formam inicialmente nos poros de 1 a 10  $\mu\text{m}$  e como a água evapora destes primeiro, os cristais são alimentados de solução proveniente de poros menores;

b) quando as dimensões dos cristais já ultrapassam o tamanho dos poros, passam a ocupar outros poros, o que resulta em tensões e fissuras;

c) enquanto os cristais estão cobertos pela solução, eles continuam a crescer isometricamente. Quando as fissuras aumentam, a taxa de evaporação ultrapassa a taxa de abastecimento de solução e a cristalização concentra-se nas fissuras. Assim, a solução é fornecida apenas por um ou dois lados da fissura, de modo que os cristais desenvolvem a forma de crostas fibrosas;

d) como as fissuras já estão muito abertas, a solução vai se esgotando e o seu contato com os cristais é drasticamente reduzido. O crescimento cristalino agora se dá em forma de agulhas, cessado com o final do abastecimento de água da solução.



**Figura 6** - Desenvolvimento do processo de cristalização  
Fonte: ARNOLD & ZEHNDER, 1987

Espinosa et al. (2008) desenvolveram uma investigação e uma modelagem matemática, relacionadas ao crescimento de cristais em materiais porosos e o conseqüente estresse mecânico devido à pressão de cristalização. Segundo os autores, os danos de cristalização dependerão do grau de supersaturação que pode ser alcançado, da distribuição de sal nos poros, da distribuição do tamanho de poros e da resistência à tração do material.

Segundo Espinosa et al. (2008), a distribuição de tamanho dos poros tem uma influência significativa sobre a durabilidade do material em termos de resistência contra danos causados

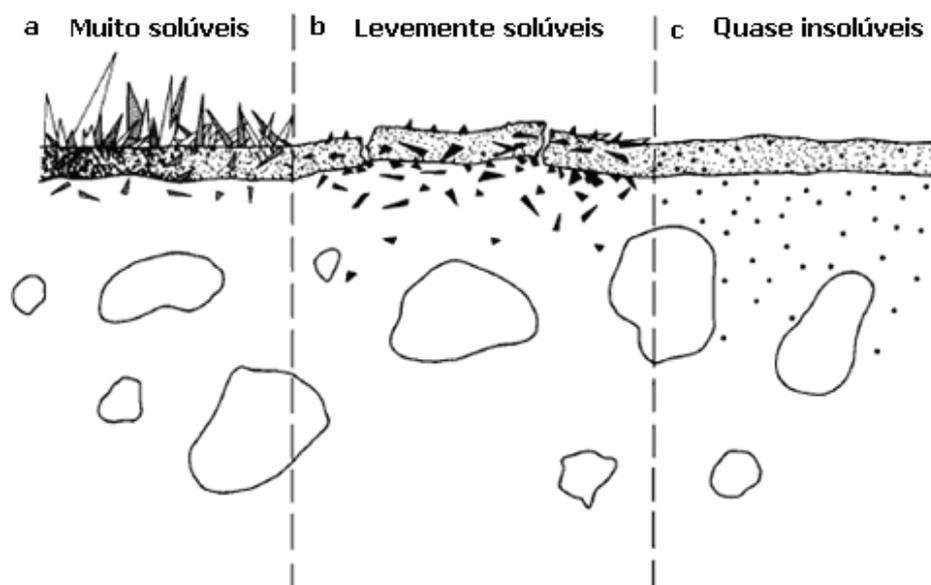
pela cristalização. Por exemplo, para uma dada supersaturação, uma maior quantidade de sal deve precipitar em um material com poros maiores do que em um com poros menores, para exercer o mesmo estresse, assumindo uma distribuição uniforme dos cristais nos poros (MARZAL & SCHERER, 2008).

De acordo com Matteini (1987), o comportamento dos sais pode ser melhor avaliado pela distinção entre sais muito solúveis, pouco solúveis e insolúveis (Figura 7).

a) Sais muito solúveis: podem existir em grande concentração sem cristalizar, mas, quando cristalizam, geralmente surgem eflorescências, as quais não necessariamente provocam danos graves, apesar de alterarem o aspecto das superfícies;

b) Sais levemente solúveis: são os mais nocivos, pois sua menor solubilidade impõem maior probabilidade de atingir a saturação, havendo cristalização abaixo da superfície, o que pode trazer danos graves ao material;

c) Sais “quase insolúveis”: se em quantidades pouco significativas, não produzem efeitos prejudiciais embora cristalizem no interior do material, podendo ainda melhorar a microcoesão ou reduzir a porosidade do material.



**Figura 7** - Efeitos dos sais, em função da sua solubilidade  
Fonte: MATTEINI (1987)

De acordo com Morales (1998), os sais hidrossolúveis de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) e cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) são os mais perigosos, uma vez que

dissolvem os materiais de suporte velando as superfícies sobre as quais se depositam. Já o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), potássio ( $\text{KNO}_3$ ) e cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), cristalizam-se de modo distinto, dependendo da natureza do elemento presente e são menos perigosas do que o grupo citado anteriormente.

A solubilidade do hidróxido de cálcio é de 0,185 gramas por 100 mL de água a 0 °C, uma solubilidade muito mais elevada do que a do silicato de cálcio hidratado. Já o carbonato de cálcio é muito menos solúvel (0,00153 gramas por 100mL de água a 25°C) (MILLER & MELANDER, 2003).

Por outro lado, a gipsita tem solubilidade em água de 0,241 g/100mL em água (WEAST, 1981 apud BORKERT et al., 1987), portanto, maior do que o carbonato de cálcio.

### 2.1.3 Métodos de ensaio para material cerâmico

#### 2.1.3.1 Incorporação de resíduos e a avaliação de sais solúveis

No Brasil existe uma grande variedade de estudos que avaliam a incorporação de resíduos em materiais cerâmicos, os quais utilizam, na avaliação técnica do produto, diversos ensaios (Tabela 4).

**Tabela 4** – Relação de estudos sobre incorporação de resíduos em materiais cerâmicos

Tipo de resíduo	Autor (Ano de publicação)	Percentual de adição	Temperaturas de queima.	Ensaio realizado e presença de sais.
Resíduo proveniente do setor petrolífero	SANTOS et al. (2002)	0; 5; 10; 15 e 20%	850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C.	Retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão. Sais não foram mencionados.
Resíduos Sólidos Galvânicos	BALATON et al. (2002)	0, 2 e 5%	850, 900 e 950°C.	Retração linear, absorção de água e tensão de ruptura a flexão. Presença de sais solúveis (eflorescência).
Borra de petróleo encapsulada	SILVA et al. (2006)	0, 10, 15 e 20%	Entre 850 e 1100°C.	Espectrometria por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) Sais não foram mencionados.

Continua

Continuação

<b>Tipo de resíduo</b>	<b>Autor (Ano de publicação)</b>	<b>Percentual de adição</b>	<b>Temperaturas de queima.</b>	<b>Ensaio realizado e presença de sais.</b>
Lodo de reciclo de cromo	OLIVEIRA et al. (2007)	0; 2,5; 5; 10 e 20%	750°C, 950°C e 1150°C.	Retração linear, absorção de água, massa específica aparente, perda ao fogo, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão. Sais não foram mencionados.
Lodo de Estação de tratamento de água	OLIVEIRA & HOLANDA (2008)	Até 15%	850°C, 950°C e 1050°C.	Retração linear, absorção de água, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sais não foram mencionados.
Resíduo do tratamento de drenagem ácida	GALATTO et al. (2009)	0; 2,5; 5; 10%	Fase 1: 850°C e 950°C Fase 2: 780 °C, 800 °C e 840 °C	Absorção de água, resistência à compressão, análises de eflorescência de sais solúveis, dilatométrica à verde, análise de gases e balanço de massa. Avaliação de eflorescência.
Resíduo de granito	XAVIER et al. (2009)	0; 5; 10%	500°C, 700°C e 900°C	Distribuição do tamanho de partículas, difração de raios-X, fluorescência de raios X, análise térmica, lixiviação e solubilização, degradação e ciclos de umidade Sais não foram mencionados.

Fonte: Tabela elaborada pela autora.

A tabela mostra a utilização de ensaios tradicionais na avaliação das características dos produtos. No entanto, dos estudos citados, somente um considera de fato a avaliação de sais solúveis.

A literatura específica sobre o fenômeno ainda é escassa, sendo encontrados, basicamente, trabalhos internacionais, voltados à restauração de prédios ou materiais (pinturas) históricos (ARNOLD & ZEHNDER, 1987; LAMA et al., 2007; ČUKOVSKA et al., 2009).

Grande parte dos estudos existentes tentou correlacionar o teor de sais nos materiais com sua aptidão para o desenvolvimento da florescência. No entanto, poucos tiveram sucesso, uma vez que a presença do fenômeno está associada às características de processamento do material e às condições climáticas onde é utilizado (MENEZES et al., 2006).

Para Brocken & Nijland (2004), a falta de compreensão da interação de parâmetros como composição química, características de transporte de água e influências externas (como o clima), torna impossível definir soluções para este problema e para desenvolver testes de desempenho adequado.

Normalmente, em testes relacionados a sais solúveis, os espécimes são os inicialmente contaminados por alguma solução salina e posteriormente passam por vários ciclos de molhagem e secagem. Em testes de cristalização, os danos são avaliados pela observação visual ou pela medição das propriedades dos materiais (GONÇALVES, 2007).

Uma relação de estudos nacionais e internacionais sobre o fenômeno encontra-se na tabela 5.

**Tabela 5 -** Relação de estudos sobre sais solúveis

<b>Autor (ano)</b>	<b>Tipo de análise</b>	<b>Sais avaliados</b>
HENNETIER et al. (2001)	Ensaio com tijolos cobertos com cimento. Análise e tratamento de imagens. Duração da molhagem foi fixada em 7 dias, seguida por secagem a 50° C por 48 h.	Os sais formados consistiam de Arcanite (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
BENAVENTE et al. (2004)	Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM) e difração de raios X (DRX).	Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); Cloreto de sódio (NaCl).
HEES & BROCKEN (2004)	Método RILEM TC 127-MS-A.1, que utiliza secagem a 20°C e 50% de umidade relativa.	Soluções de NaCl e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (por imersão)
ALI (2005)	Comparação entre normas internacionais, Ciclos de molhagem e secagem, Análise de sais.	Cálcio, magnésio, sódio, potássio e sulfato ácido solúvel
MENEZES et al. (2006)	Quantidade de sais solúveis determinada através da condutividade elétrica de extratos. Ensaio de efluorescência segundo a ASTM. Numa tentativa de melhor classificação do fenômeno, foi adotada uma escala variando de zero a quatro (0 - ausência; 1 - leves; 2 - médias; 3 - consideráveis; 4 - abundantes).	Concentrações dos íons: Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
LAMA et al. (2007)	Combinação de difratometria de raios X com microscopia eletrônica de varredura com EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios X).	Avaliação de pinturas murais
ESPINOSA et al. (2008)	Comportamento de cristalização de sais em tijolos com diferentes porosidades capilares. Supersaturação e transporte da solução são avaliados – evaporação.	Cristalização do nitrato de potássio e de sulfato de sódio foi induzida em tijolo .
CULTRONE & SEBASTIÁN (2008)	Análise mineralógica (microscópio óptico), Absorção de água e Absorção capilar, Difração de Raios-X, Porosimetria por intrusão de mercúrio, Field emission scanning electron microscopy (FESEM).	Sulfato de sódio - solução saturada de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
ANDRÉS et al. (2009)	Avaliação de todo processo de manufatura (análise mineralógica e química, volume de poros + Análise de sais solúveis- EN 772-5:2001). Método volumétrico de Warder e cromatógrafo de íons [1]; espectrometria de emissão atômica[2]; espectrômetro de absorção atômica[3].	Cloretos, sulfatos e carbonatos [1]; cálcio, magnésio e vanádio [2]; sódio e potássio [3].

Continua

Continuação

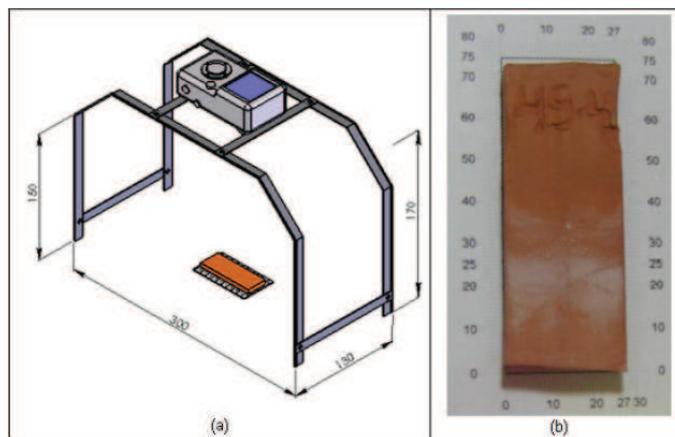
Autor (ano)	Tipo de análise	Sais avaliados
FERREIRA (2009)	Absorção de água, Fluorescência de raios-x, Difração de raios-x, Ensaios de eflorescência - ASTM C67/2003, Distribuição de tamanho de poros, Solubilização, Condutividade elétrica, Quantificação da eflorescência através do software gráfico Image Tool.	Investigou a migração dos íons $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Ca}^{2+}$ em cerâmica vermelha formulada com 0, 4, 8, 12 e 16% em peso de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
GALATTO et al. (2009)	Análise de eflorescência de sais solúveis.	Avaliação do bloco com resíduo (identificação de sulfato de cálcio e magnésio)

Fonte: Tabela elaborada pela autora.

Os autores fazem diferentes avaliações. Alguns avaliam o comportamento dos sais apenas em blocos, enquanto outros avaliam o processo em paredes. Da mesma forma, alguns avaliam o uso individual de sais, enquanto outros realizam misturas. Também há avaliações de sais formados ao longo de anos em materiais já desenvolvidos. Os sais mais estudados pela bibliografia são de cálcio, magnésio, sódio e potássio.

Observa-se, na tabela, o uso de diferentes técnicas na avaliação dos sais solúveis presentes nos materiais: uso de ciclos de umidade e secagem, análise de imagens, análises mineralógicas e químicas e condutividade elétrica, entre outras.

Os resultados obtidos por Ferreira (2009) permitiram identificar que a nova metodologia, baseada em análise de imagens (Figura 8), mostrou-se bastante eficiente para quantificar a eflorescência em corpos cerâmicos, diminuindo a subjetividade da avaliação visual.



**Figura 8** – Procedimento adotado para a estimativa da eflorescência com auxílio do software Image Tool

Fonte: Ferreira (2009)

Além das análises citadas pelos autores dispostos na tabela, também merecem destaque entre a bibliografia: a espectroscopia de emissão e absorção atômica, a microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e a difração de raios-X, entre outras.

De acordo com Larbi (2004), a análise microscópica pode fornecer informações valiosas sobre a composição mineralógica e microestrutural, sendo essencial para o diagnóstico confiável de várias formas de deterioração de blocos cerâmicos de alvenaria e pode ser útil para prever a durabilidade. Como técnicas complementares ao método microscópico, Larbi (2004) sugere a análise de difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), bem como análises químicas e físicas.

Lama et al. (2007) concluíram em seu estudo sobre eflorescências em afrescos de Fulvio Pennacchi, que técnicas analíticas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios X) se mostraram efetivas na caracterização das eflorescências.

De acordo com Nasraoui et al. (2009), algumas técnicas como o teor de umidade higroscópica (HMC) e condutividade elétrica (CE) de soluções salinas são amplamente utilizados para fornecer indicações sobre a presença de sais, assim como a cromatografia de íons (IC) é um método confiável para analisar uma grande variedade de cátions e ânions em soluções (materiais de construção ou água extratos). No entanto, destaca limites do método CE em fornecer informações quantitativas sobre o conteúdo de sais solúveis e parece requerer alguns cuidados quando utilizada para materiais contendo outras fases solúveis, como portlandita.

#### 2.1.3.2 Normas e regulamentos sobre eflorescência

Ali (2005) realizou um estudo no qual compara diferentes ensaios de eflorescência nos padrões existentes, salientando que os procedimentos para a quantificação da eflorescência diferem entre as normas (Tabela 6).

**Tabela 6 –** Relação comparativa de normas sobre eflorescência

<b>Norma</b>	<b>Classificação dos blocos</b>	<b>Não conformidade</b>	<b>Nº de amostras</b>	<b>Tempo de ensaio</b>
BS3921: 1985	Nulo ( $x = 0\%$ ) Leve ( $0\% < x \leq 10\%$ ) Moderado ( $10\% < x \leq 50\%$ ) Pesado ( $x > 50\%$ )	Blocos na categoria pesado	10	Uma face do bloco é submetida a 2 ciclos de umedecimento e secagem durante o período de tempo especificado. Depois, compara-se essa face com aquelas que não foram submetidas aos ciclos.
ASTM C 67 – 90a: 1991	Eflorescidos Não-eflorescidos	Eflorescidos ou Não eflorescidos	10	Um bloco de cada par fica parcialmente imerso em água durante 7 dias. O outro par é mantido em uma sala com temperatura e umidade especificadas. Em seguida, ambos são secos em estufa durante 24 horas. Depois se compara os dois visualmente (distância de 3.048m).
AS 1225: 1984	Nulo ( $x = 0\%$ ) Leve ( $0\% < x \leq 10\%$ ) Moderado ( $10\% < x \leq 50\%$ ) Pesado ( $x > 50\%$ ) Severo (pulverização ou descamação da superfície do bloco).	Blocos nas categorias Moderado, Pesado e Severo	10	Um bloco de cada par fica parcialmente imerso em água durante 7 dias, em seguida, seco durante 2 dias. Depois se compara os dois.
SS 103: 1974	Nulo ( $x = 0\%$ ) Leve ( $0\% < x \leq 10\%$ ) Moderado ( $10\% < x < 50\%$ ) Pesado ( $x \geq 50\%$ ) Grave (pulverização e/ou descamação da superfície do bloco).	Blocos nas categorias Pesado e Grave	10	Semelhante à BS3921: 1985.
UNE 67029: 1995 EX	Véu espesso Véu fino em menos de 25% Véu fino em mais de 25% da superfície		6	Face fica submersa durante 7 dias. Deve ser seca em ar ambiente por 24 horas e em estufa por 24 horas.

Fonte: Tabela elaborada pela autora com base no estudo de ALI (2005).

O ensaio de eflorescência envolve, basicamente, ciclos de molhagem e secagem de blocos em laboratório, seguidos de análise dos depósitos de sais sobre a superfície.

O ensaio consiste em imergir parcialmente os blocos cerâmicos em água destilada por um determinado período. Em seguida, as peças são colocadas em estufa e, no final deste período, avalia-se a formação de eflorescências a partir da comparação entre essas peças imersas e não imersas. Ou seja, o grau de eflorescência se dá pela comparação entre as peças em contato com a água e aquelas em condições normais.

Em relação aos resultados, pode-se dizer que as normas não especificam as conseqüências do fenômeno em relação a cada nível de eflorescência; apenas classificam os blocos como aceitáveis ou não, dependendo do grau de eflorescência.

Por exemplo, a Norma espanhola UNE 67029:1995 EX, define um método de ensaio no qual o bloco é classificado de acordo com a combinação entre a intensidade da eflorescência e a superfície afetada; havendo uma classificação, conforme a Tabela 7. Percebe-se que a avaliação está apenas relacionada à estética.

**Tabela 7** – Grau de Eflorescência conforme a Norma UNE 67029:1995 EX

Intensidade	Superfície afetada		
	> 25%	>5% até 25%	<5%
Véu fino	Ligeiramente eflorescido	Não eflorescido	Não eflorescido
Véu grosso	Eflorescido	Ligeiramente eflorescido	Ligeiramente eflorescido
Mancha	Muito eflorescido	Eflorescido	Ligeiramente eflorescido

Fonte: Tabela elaborada pela autora com base na norma UNE 67029:1995 EX

Percebe-se que inexistem normas que venham a avaliar o fenômeno de criptoflorescência, focando-se apenas nos depósitos superficiais.

### 3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados, a preparação dos corpos-de-prova e caracterização dos ensaios é descrita a seguir, nos itens 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

##### 3.1.1 Argila

Os argilominerais são quimicamente compostos por silicatos hidratados de ferro, alumínio e magnésio. Podem conter, em sua composição, oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio, sódio, dentre outros de menor expressão (SANTOS, 1975 apud OLIVEIRA, 2003; MONTEIRO, 2009).

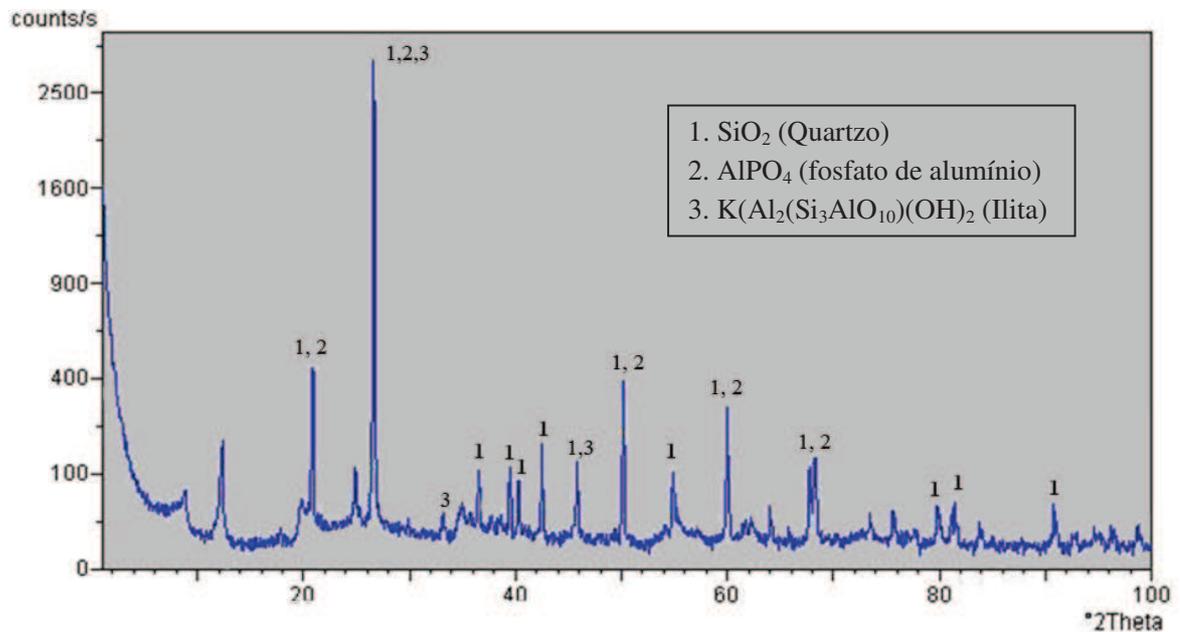
A argila utilizada no estudo, proveniente de uma jazida localizada na região metropolitana de Porto Alegre, apresenta, em sua composição o silício (Si), o ferro (Fe), o alumínio (Al), o potássio (K), o enxofre (S) e o titânio (Ti), conforme indica a análise via fluorescência de raios-X (BREHM et al., 2008):

**Tabela 8** – Fluorescência de Raios-X da argila

Amostra	Elementos Identificados		
	Maior quantidade	Menor quantidade	Quantidade traço
Argila	Silício (Si)	Ferro (Fe) Alumínio (Al) Potássio (K)	Enxofre (S) Titânio (Ti)

Fonte: BREHM et al., 2008.

Na figura 8, é possível observar as fases cristalinas presentes na argila:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$  e  $\text{K}(\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2)$  (BREHM et al., 2008).



**Figura 9** – Difratoograma da argila  
 Fonte: BREHM et al., 2008.

### 3.1.2 Lodo de fosfatização

A geração do lodo de fosfatização - adicionado à argila para a produção dos corpos-de-prova - ocorre através da produção de autopeças, durante o processo de revestimento fosfático, o qual é utilizado para limpar e preparar a superfície metálica para o uso, com objetivo de prolongar a vida útil do pós-tratamento (VINOTTI, 2004).

A Figura 10 apresenta o lodo de fosfatização in natura, sendo encaminhado dessa forma para a olaria para fabricação de blocos cerâmicos.



**Figura 10** – Lodo de fosfatização in natura  
 Fonte: Fotografias obtidas pela autora

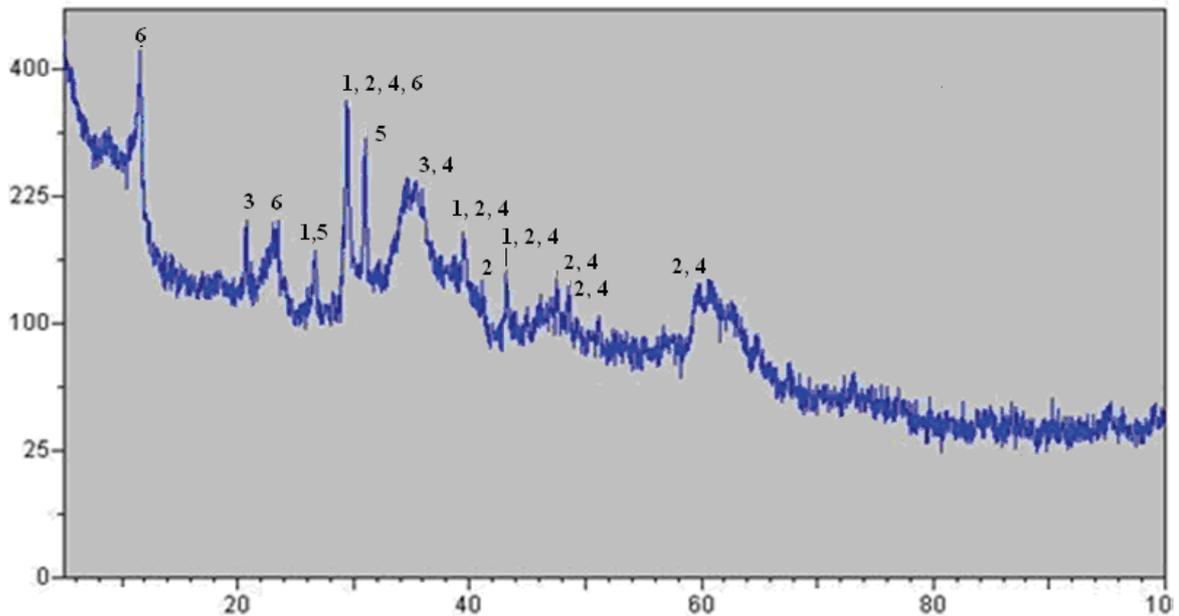
O elemento presente em maior quantidade é o ferro (Fe), seguido pelo cálcio (Ca). Também estão presentes enxofre (S), zinco (Zn), magnésio (Mg), fósforo (P) e silício (Si), conforme indica a tabela de fluorescência de raios-X (BREHM et al., 2008):

**Tabela 9** – Fluorescência de Raios-X do LF

Amostra	Elementos Identificados		
	Maior quantidade	Menor quantidade	Quantidade traço
Lodo de fosfatização	Ferro (Fe)	Cálcio (Ca)	Enxofre (S) Zinco (Zn) Magnésio (Mg) Fósforo (P) Silício (Si)

Fonte: BREHM et al., 2008.

A Difração de Raios-X, utilizada para determinação das fases existentes na amostra de LF, apresentou os resultados expressos na figura 11.



- |   |  |
|---|--|
| 1. CaO - Óxido de Cálcio.   | 4. (Ca, Mn) CO <sub>3</sub> – Manganocalcita                         |
| 2. CaCO <sub>3</sub> - Calcita  | 5. FePO <sub>4</sub> - Fosfato de Ferro                              |
| 3. Na <sub>2,5</sub> (PO <sub>4</sub> !SO <sub>4</sub> ) – Sulfato Fosfato de Sódio | 6. Cu <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>10</sub> – Fosfato de Cobre |

**Figura 11** – Difratograma da amostra de lodo de fosfatização

Fonte: BREHM et al., 2008.

O difratograma apresenta uma amostra com característica de ser amorfa, o que dificultou a identificação das fases por esta técnica analítica. As fases cristalinas identificadas foram: CaO, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2,5</sub>(PO<sub>4</sub>!SO<sub>4</sub>), (Ca, Mn) CO<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub> e Cu<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.

O ensaio de lixiviação conforme a NBR 10005:2004, indicou que os elementos analisados (arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio, prata, fluoreto e selênio) para a amostra do LF não apresentaram lixiviação acima dos limites permitidos pela norma NBR 10004:2004. Portanto, o lodo não é caracterizado como resíduo sólido Classe I – Perigoso (BREHM et al., 2007).

Já o ensaio de solubilização (NBR 10006:2004) identificou apenas ferro, manganês, dureza e surfactantes acima dos limites permitidos pela norma ABNT NBR 10004:2004. Portanto, o lodo de fosfatização foi classificado como um resíduo sólido Classe II – Não Inerte (BREHM et al., 2007).

### 3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Para a determinação das composições com adição de lodo para o estudo, foram considerados os traços que, anteriormente avaliados, obtiveram resultados satisfatórios: com adição de 2,5% e 5% de lodo (BREHM et al., 2008). O traço de 2,5% é atualmente utilizado para a fabricação comercial dos blocos cerâmicos com LF.

Assim, três composições foram determinadas, a referência (0%) e com 2,5% e 5% de lodo de fosfatização. O lodo foi adicionado com granulometria de  $7,63\mu\text{m}$  (diâmetro médio) e as partículas maiores de argila foram moídas para que a amostra fosse mais homogênea.

Realizadas as formulações, as amostras foram extrudadas a fim de adquirirem a forma final dos corpos-de-prova (Figura 12). A extrusão ocorreu em uma maromba a vácuo (modelo 051, Verdés LTDA) no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS.



**Figura 12** - Moldagem dos corpos-de-prova  
Fonte: Registrada pela autora

Os corpos-de-prova retangulares foram moldados em dois moldes, com dimensões diferentes,  $11 \times 31\text{mm}^2$  e  $37 \times 18 \text{mm}^2$ .

Após a extrusão, os corpos-de-prova foram identificados (a forma como foram identificados encontra-se na Tabela 10) e permaneceram sob pano úmido por 24h em sala climatizada, com temperatura de  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  e em umidade relativa de aproximadamente 70%. Em seguida, por mais 24h, permaneceram sem o pano, sob secagem ao ar.

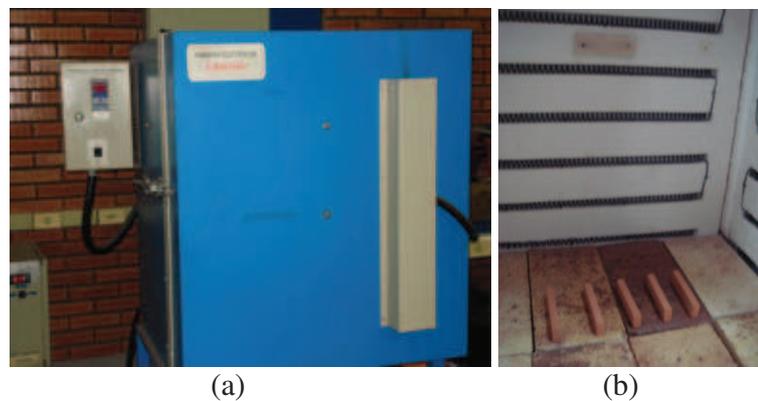
**Tabela 10** – Identificação dos corpos-de-prova

Identificação	Descrição
SP	Corpo-de-prova sem adição de LF (molde menor)
SG	Corpo-de-prova sem adição de LF (molde maior)
AP	Corpo-de-prova com 2,5% de LF (molde menor)
AG	Corpo-de-prova com 2,5% de LF (molde maior)
BP	Corpo-de-prova com 5% de LF (molde menor)
BG	Corpo-de-prova com 5% de LF (molde maior)

Fonte: Tabela elaborada pela autora.

Com a secagem superficial realizada, os corpos-de-prova foram encaminhados para estufa a 110°C. Posteriormente, foram sinterizadas em forno tipo mufla (modelo DTT1250, Irmãos Sanches e Cia LTDA), a quatro diferentes temperaturas: 750°C, 850°C, 950°C e 1050°C, com taxa de aquecimento de 2,5°C/min e patamar de 12 horas. Esta variável foi fixada baseando-se na bibliografia.

A Figura 13 apresenta o forno tipo mufla utilizado.



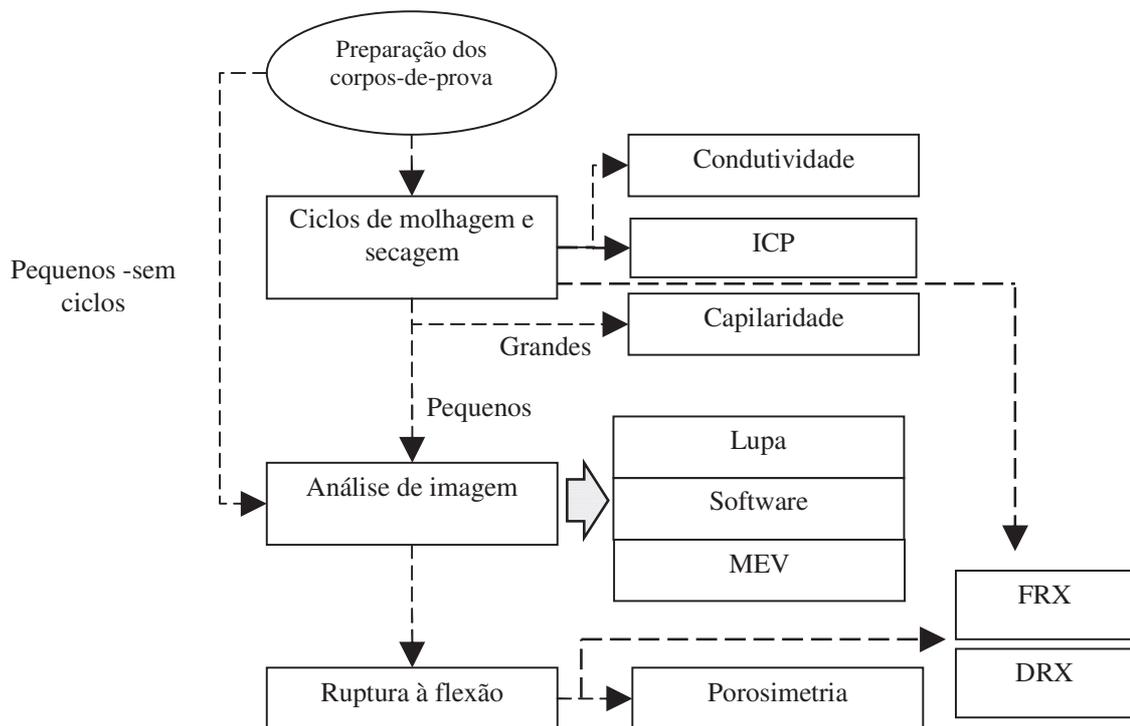
**Figura 13** – Vista externa (a) e interna (b) do forno onde ocorreu a sinterização  
Fonte: Registrada pela autora

Os corpos-de-prova foram então pesados e tiveram suas dimensões determinadas com auxílio de um paquímetro. Ao todo foram confeccionadas 360 peças no molde menor (120 para cada formulação) e 180 no molde maior (60 para cada formulação).

A dimensão menor é a tradicionalmente utilizada pela bibliografia para ensaios em cerâmica. Já o molde maior foi utilizado para que fosse possível realizar o ensaio de absorção por capilaridade, que exige uma superfície maior para sua execução.

### 3.3 MÉTODOS DE ENSAIO UTILIZADOS

Os ensaios realizados envolvem ciclo de molhagem e secagem, ensaios de resistência mecânica, porosidade, absorção e caracterização de sais (através de análises visuais, qualitativas e quantitativas). A Figura 14 ilustra as fases desenvolvidas durante o estudo.



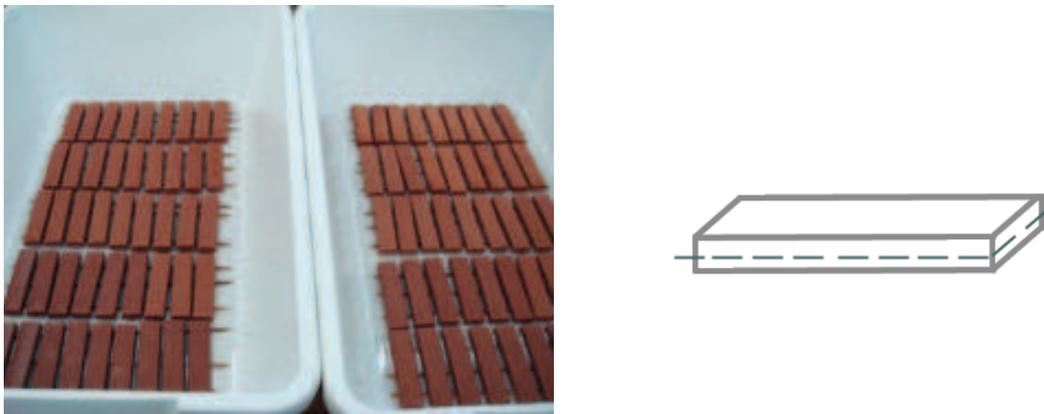
**Figura 14** – Etapas do estudo  
Fonte: Elaborada pela autora

Para avaliar a formação de sais, os corpos-de-prova pequenos foram divididos em dois grupos: um passou por ensaios acelerados (ciclagem) e outro foi mantido sob temperatura e umidade controladas. Ambos os grupos foram submetidos à análise de imagem e ruptura à flexão.

Já os blocos maiores, todos submetidos à ciclagem, foram utilizados para o ensaio de absorção de água por capilaridade.

### 3.3.1 Ciclagem

Para acelerar a formação de sais e avaliar as condições dos blocos cerâmicos ao longo do tempo, foram utilizados ciclos de secagem e molhagem (Figura 15). Este processo simula as variações sazonais de umidade e temperatura, ou seja, simula intempéries a que estão sujeitos os materiais de construção.



**Figura 15** – Ciclo de molhagem  
Fonte: Registrada pela autora

Parte dos corpos-de-prova pequenos e todos os corpos-de-prova grandes permaneceram parcialmente imersos em água deionizada (água com remoção total dos íons) de três a quatro dias, permanecendo em estufa durante o mesmo período. Este ciclo foi repetido ao longo de 180 dias (seis meses). Cada percentual de adição permaneceu em um recipiente próprio.

Ao longo dos ciclos, em idades pré-determinadas foram realizadas a avaliação de imagem e a realização dos ensaios de resistência e absorção por capilaridade. Os períodos definidos encontram-se na Tabela 11.

**Tabela 11** – Idades para a realização dos ensaios

Períodos	0 dias	30 dias	110 dias	180 dias
Nº de corpos-de-prova (cp's)	5 cp's	5 cp's com ciclos + 5 cp's sem ciclos	5 cp's com ciclos	5 cp's com ciclos + 5 cp's sem ciclos

Fonte: Tabela elaborada pela autora

Inicialmente, os ciclos seriam realizados durante um tempo mais curto. Quando um período maior de ciclagem foi definido, optou-se pela avaliação apenas dos blocos submetidos aos ciclos na idade de 110 dias, devido à limitação do número de corpos-de-prova.

Ao final dos ciclos também foi coletada a água utilizada durante os ciclos para análise dos sais presentes.

Enquanto isso, a outra parte dos corpos-de-prova permaneceu em sala climatizada (Figura 16).



**Figura 16** – Corpos-de-prova que não passaram por ciclos de molhagem e secagem  
Fonte: Registrada pela autora

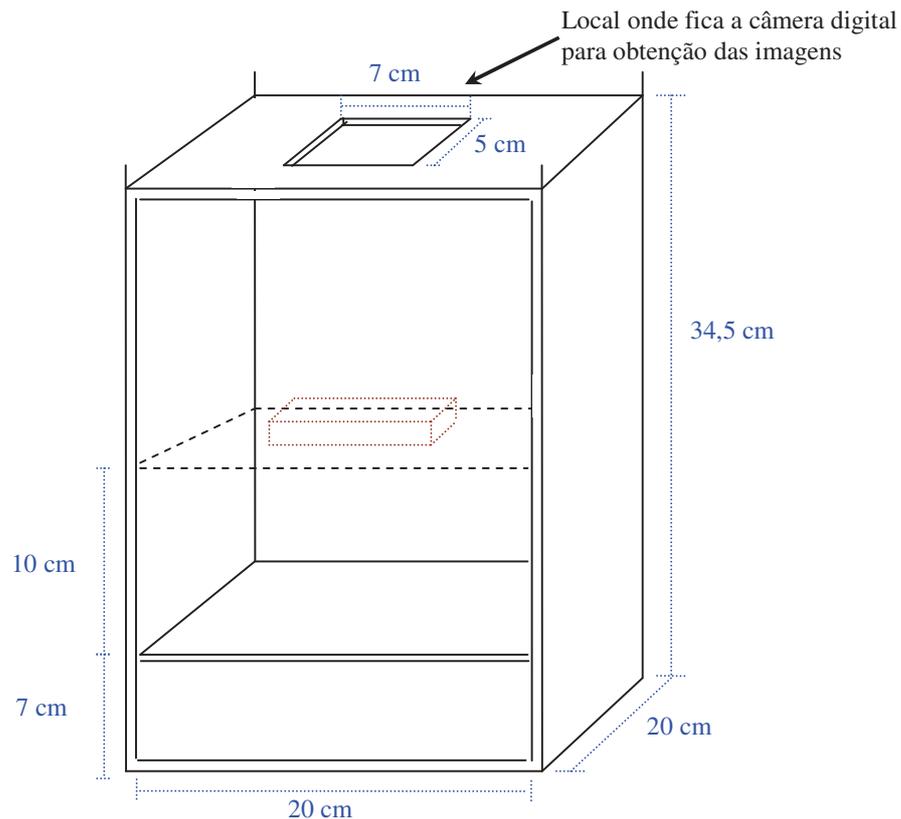
### 3.3.2 Análise de imagem

#### 3.3.2.1 Software gráfico

O software *UTHSCSA Image Tool* versão 3.00 foi utilizado para quantificar e classificar a formação dos sais solúveis na superfície cerâmica.

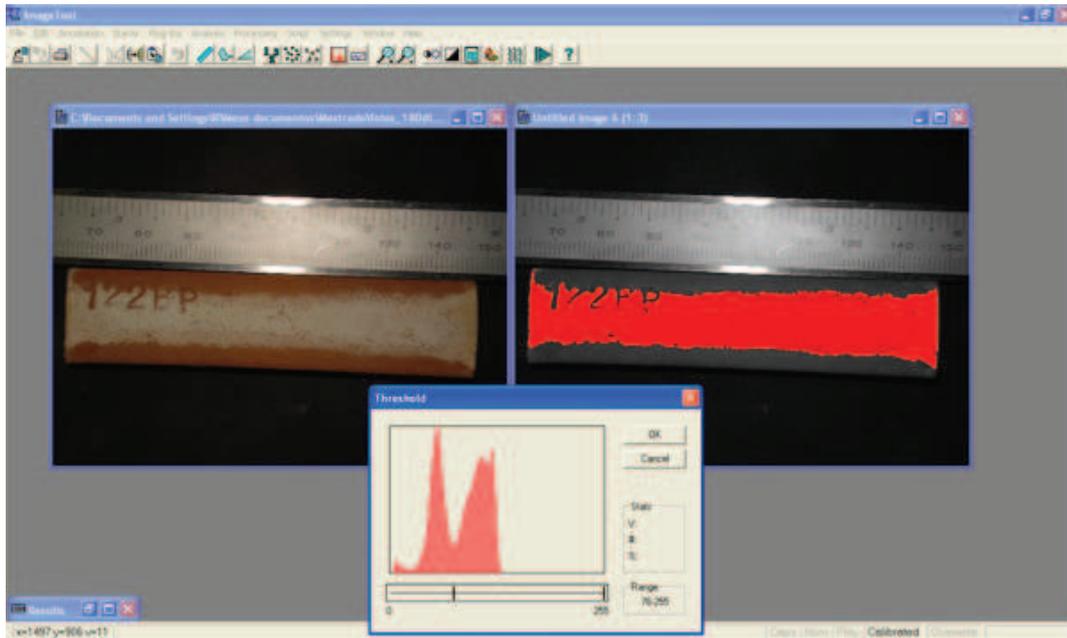
Inicialmente houve a determinação das dimensões e a aquisição de imagem dos corpos-de-prova. Para a uniformidade das imagens (mesma luminosidade e distância), utilizou-se uma caixa conforme a Figura 17. Junto ao corpo-de-prova manteve-se um paquímetro analógico como escala.

A câmera digital utilizada foi a *Sony Cyber-Shot DSC-W35* com resolução de 7.2 *megapixels*. A câmera foi fixada na parte superior da caixa, mantendo uma distância constante. Também foram mantidos, *zoom* em 1,5 e *flash* automático para todas as fotografias.



**Figura 17** – Caixa escura para imagens  
Fonte: Elaborada pela autora

As imagens obtidas foram então trabalhadas no software, que foi calibrado conforme a escala presente na fotografia. As imagens foram convertidas para escala de cinza e, a partir de então, foi possível determinar a quantidade de *pixels* referente à área total do corpo cerâmico e à área com efluorescência. Esta foi selecionada manualmente por diferença de cor, conforme mostra a Figura 18. A relação entre as quantidades resultou no percentual de área coberta pela patologia estudada.



**Figura 18** – Determinação da área afetada por efluorescência no software *Image Tool*  
 Fonte: Registrada pela autora

### 3.3.2.2 Lupa

A observação em lupa binocular ocorreu para o reconhecimento da superfície, ou seja, a disposição dos cristais sobre os corpos cerâmicos. Utilizou-se o microscópio LECA MS5 e o *software* ZEISS KS 100, versão 3.0, pertencentes ao Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS. O equipamento pode ser visualizado na Figura 19.



**Figura 19** – Obtenção de imagens via Lupa binocular  
 Fonte: Registrada pela autora

### 3.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS (espectroscopia de energia dispersiva)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, a observação e a caracterização de materiais. O MEV permite detalhes topográficos ou morfológicos da amostra, bem como sua composição química a partir de variações de tonalidade na imagem. Imagens de raios-x característicos de diferentes elementos podem, ainda, ser combinadas para identificar os compostos. A técnica permite identificar os constituintes e avaliar sua distribuição em uma região analisada de um material, com base na sua composição química (GOODHEW & HUMPHREYS, 1988 apud BREHM, 2004).

A análise em MEV foi realizada para observação da distribuição dos sais na superfície das amostras e mapeamento dos elementos presentes, sobretudo, para observar como estavam combinados.

Foram encaminhadas duas amostras contendo 5% de lodo de fosfatização (850°C), uma submetida a ciclos de molhagem e secagem, outra mantida em sala climatizada. Estes blocos foram selecionados por apresentarem o maior percentual de lodo e uma quantia de eflorescências considerável.

A análise, em baixo vácuo, ocorreu no Centro Tecnológico de Mecânica de Precisão (SENAI-CETEMP), no equipamento da marca *Shimadzu* SSX-550.

### 3.33 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (CE) é utilizada para medir a quantidade total de sais solúveis de lixiviados (LEITE, 2005). Dessa forma, para um referencial sobre a quantidade de sais solúveis, determinou-se a condutividade elétrica das águas resultantes dos ciclos de molhagem e secagem. Para tanto, utilizou-se um condutivímetro marca Digimed, modelo DM31 (Figura 20), pertencente ao Laboratório de Geoquímica da UNISINOS, local no qual foi realizado o ensaio.



**Figura 20** – Ensaio de condutividade elétrica  
Fonte: Registrada pela autora

### 3.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

De acordo com ALBERS et al. (2002), a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, pelo fato de que, na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

Dessa forma, a difração de raios-x foi utilizada para analisar os sais e determinar as suas fases cristalinas, ou seja, sua composição mineralógica.

Duas amostras foram encaminhadas para análise, uma resultante da raspagem da superfície dos blocos (submetidos a ciclos) e outra, da secagem dos sais provenientes da água de ciclagem. Ambas foram secas em estufa e moídas em gral de ágata, para então serem encaminhadas ao Laboratório de Física da UFRGS, para análise no difratômetro *Siemens D5000*.

Por fim, os resultados foram analisados no software *Philips X'Pert* e sua respectiva base de dados.

### **3.3.5 Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A espectroscopia por Fluorescência de Raios-X é uma técnica para análise da composição química da amostra, seja qualitativa ou quantitativa. Consiste na exposição de amostras a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação radiação x amostra (BELMONTE, 2005).

Assim, o ensaio determinou qualitativamente os elementos contidos nas amostras de 0%; 2,5% e 5%. As amostras foram obtidas através da raspagem da superfície dos blocos (submetidos a ciclos) e da secagem dos sais provenientes da água de ciclagem. As amostras, secas em estufa e moídas em gral de ágata, foram então encaminhadas para análise.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS, em espectrômetro de fluorescência de raios-x por Energia dispersiva, marca EDX 720 HS - Shimadzu do Brasil Comércio Ltda.

### **3.3.6 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES)**

Esta técnica se baseia na emissão de radiação eletromagnética das regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou íons excitados. A principal característica da técnica é a emissão de energia em comprimentos de onda específicos para cada elemento (ROCHA et al. 2007). Tem sido muito utilizada por oferecer vantagens como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez e ampla faixa dinâmica linear. (MORGANO et al., 1999).

A água proveniente da ciclagem de cada formulação foi analisada por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado. A digestão das amostras ocorreu com ácido nítrico e o equipamento utilizado foi um espectrômetro de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) Spectroflame Modula S/E. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geoquímica da UNISINOS.

### 3.3.7 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

O ensaio de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio permite, em uma única medida, determinar o volume total de poros e a distribuição de diâmetros de meso e macroporos. O objetivo da análise no presente trabalho é relacionar a porosidade e os tipos de poros com o fenômeno dos sais solúveis e com a resistência dos blocos.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS, no equipamento *Quantachrome Corporation*, modelo *Poremaster*.

### 3.3.8 Determinação do índice de absorção de água por capilaridade

O ensaio descrito pela NBR 15270-3:2005 determina a quantidade de água absorvida durante um período rápido ou relativamente rápido após o contato inicial com a água, sendo o quociente entre a massa absorvida pelo produto e a massa do produto seco.

Neste estudo utilizou-se o ensaio descrito pela NBR 15270-3: 2005 (figura 21), com uma pequena modificação: ao invés de apenas considerar o corpo-de-prova retirado da água ao fim de  $60 \pm 1s$ , os corpos-de-prova foram retirados também após  $180 \pm 1s$  (3 min) e  $300 \pm 1s$  (5 min). Optou-se por este procedimento pelo fato de que a cerâmica não absorve água apenas no primeiro minuto; este processo continua durante um período indeterminado. Assim, o comportamento foi avaliado durante o período descrito.



**Figura 21** – Ensaio de absorção por capilaridade

Fonte: Registrada pela autora

O índice de absorção de água inicial (AAI), foi calculado de acordo com a expressão definida na norma NBR 15270-3: 2005:

$$AAI = 193,55 \times \frac{\Delta p}{\text{Área}} \quad (1)$$

onde:

AAI é o índice de absorção d'água inicial (sucção) da face ensaiada dos blocos, expresso em (g/193,55cm<sup>2</sup>)/min;

$\Delta p$  é a variação de massa obtida no ensaio, em gramas;

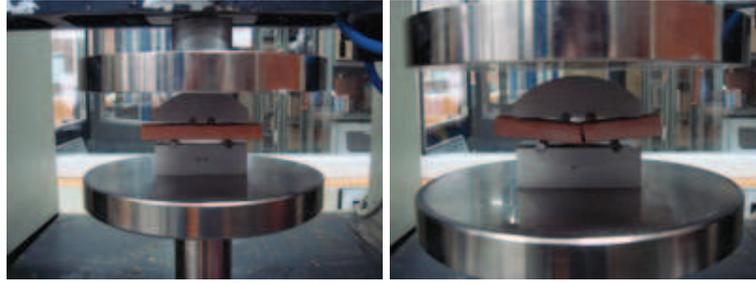
Área é a área bruta dos blocos ensaiados, em centímetros quadrados.

### 3.3.9 Tensão de Ruptura à Flexão

De acordo com BEAUVALET (2010), no ensaio de tensão de ruptura à flexão, um material de seção transversal retangular é disposto sobre dois suportes e sofre uma deformação aplicada em um ponto central. O módulo de flexão é medido a partir da deformação sofrida. Durante a flexão, o corpo-de-prova é submetido a esforços de tração e compressão (BEAUVALET, 2010).

Assim, o ensaio foi utilizado para a determinação da resistência mecânica dos corpos-de-prova cerâmicos após a queima, sendo importante para verificar se o produto final atende às especificações requeridas. O ensaio foi realizado a partir de três pontos, atendendo as especificações da NBR 15270-1: 2005. Procurou-se identificar se a formação de sais altera a resistência à flexão dos exemplares.

Para o ensaio, utilizou-se a máquina universal de ensaio EMIC, modelo DS 2000, pertencente ao Laboratório de Materiais de Construção da UNISINOS (Figura 22).



**Figura 22** – Ruptura à flexão  
Fonte: Registrada pela autora

Para o cálculo do módulo, utilizou-se a equação a seguir:

$$\sigma = \frac{3 \times P \times (L-l)}{2 \times b \times d^2} \quad (2)$$

Onde:

- $\sigma$  = tensão máxima de ruptura (MPa);
- P = carga máxima aplicada (N);
- b = largura média do corpo-de-prova (mm);
- d = espessura média do corpo-de-prova (mm);
- l = distância entre os apoios superior (mm);
- L = distância entre os apoios inferior (mm);

### 3.3.10 Análise estatística

A análise de variância é um teste estatístico que permite comparar mais do que dois grupos experimentais com relação a uma variável quantitativa. Ela verifica se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

As variáveis definidas para realização do presente estudo foram:

a) Variáveis de Controle:

- Teor de adição: 0%; 2,5%; 5%.
- Temperatura de queima: 750°C, 850°C, 950°C e 1050°C.
- Idade de ensaios: 0, 30, 110 e 180 dias.

- Presença de ciclos: sim ou não.

b) Variáveis de resposta:

- Ruptura à flexão.

- Absorção de água por capilaridade.

A análise foi realizada utilizando-se o software estatístico *STATGRAPHICS Centurion XVI* (versão de demonstração).

## 4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da metodologia anteriormente apresentada.

### 4.1 ANÁLISE DE IMAGEM

Para comparação é apresentada a tabela 12, contendo corpos-de-prova para cada percentual de adição e temperatura de queima ao longo das idades de ensaio. As imagens encontram-se separadas em duas colunas, as quais indicam submissão ou não aos ciclos.

Numa primeira análise percebe-se que os depósitos brancos apresentam uma variada extensão e intensidade. São encontrados como flocos cristalinos de aspecto pulverulento e também como películas de aspecto vítreo, ocorrências comuns de eflorescência (SILVEIRA et al., 2002).

Nos blocos submetidos a ciclos, observa-se que conforme a temperatura de queima aumenta, ocorre a diminuição na extensão dos depósitos nas amostras, enquanto as temperaturas menores apresentam manchas mais intensas, o que pode ser associado à microestrutura desses materiais. Para que a água possa penetrar nos materiais e carrear os sais, é necessário que existam poros acessíveis às moléculas de água. Como os blocos sinterizados a temperaturas altas apresentam capilares de menor diâmetro, isto dificulta a chegada dos sais à superfície da peça (MENEZES et al., 2006). Já a rede capilar das temperaturas menores permite, à solução, atingir a superfície e cristalizar, com aumento de volume (HATTGE, 2004).

O percentual de lodo parece acompanhar a intensidade da concentração de sais, estando os depósitos mais densos presentes nos corpos-de-prova com 5% de adição. Este aspecto era esperado, já que a quantidade de cálcio, um dos sais mais citados pela bibliografia como causador do fenômeno, aumenta conforme a presença de lodo, o qual possui em sua composição este elemento, conforme indicam as análises de DRX e FRX realizadas anteriormente.

Nas imagens referentes ao dia 0, ou seja, quando os ciclos ainda não haviam iniciado, observa-se a presença de véus. Os véus podem ter origem durante a secagem natural, a secagem em estufa ou durante a queima, sendo que os véus originados no secador se consolidam no forno

por ação de diversas reações e se transformam em véus de forno (MENEZES et al., 2006). Considerando a presença de enxofre e cálcio nos materiais utilizados, a formação de gipsita pode ter ocasionado o desenvolvimento de eflorescências de secador, conforme observado por VERDUCH & SOLANA, 2000.

A extensão do depósito alcança seu ápice na idade de 30 dias para a maioria dos blocos com os percentuais de 2,5% e 5%. Nestes casos, o depósito apresenta-se distribuído por toda a superfície. Nas idades posteriores, esta distribuição se limita ao centro do corpo-de-prova, desaparecendo das bordas do mesmo. Conforme foram submetidos aos ciclos, os blocos acabaram afetados pela solubilização dos sais nas regiões de maior contato com a água.

No caso dos blocos com 5% de adição a 950°C e 1050°C, a maior intensidade do depósito ocorreu em 110 dias. A maior temperatura de queima apresenta capilares de menor diâmetro, poros não interconectados e uma maior quantidade de sais insolubilizados, o que impossibilita que a água carregue uma grande quantidade de sais para a superfície (MENEZES et al., 2006). Paralelamente, a maior concentração do lodo, de pequena granulometria (7,63µm), pode ter afetado o preenchimento de muitos poros, dificultando ainda mais a saída de sais e, conseqüentemente, postergando a deposição superficial.

Além disso, a variação de intensidade dos sais na superfície pode estar associada aos processos de recristalização, uma vez que estes vêm acompanhados de um aumento no tamanho dos cristais (BECERA, 2009). Ou seja, por causa dos ciclos de molhagem e secagem, os sais acabaram por preencher os poros durante o processo de recristalização, obstruindo-os e dificultando a chegada de sais à superfície da peça.

Os corpos cerâmicos, sem adição de lodo, apresentaram formação de eflorescência ínfima, quase imperceptível à primeira vista. No entanto, a eflorescência está presente, como se observa na figura 23.



**Figura 23** – Presença de eflorescência nos blocos sem adição de lodo.

Fonte: Registrada pela autora

Conforme se observa na análise química do material, a menor intensidade de fluorescência nos blocos sem adição de lodo ocorre pelo fato do bloco referência conter uma quantidade menor de sais, como por exemplo, o cálcio. Este elemento não foi detectado na FRX da argila, apenas na DRX. Já para o lodo, apareceu nas duas análises.

No caso dos blocos não submetidos a ciclagem, são identificados os mesmos véus antes da ocorrência de ciclos. Estes véus apenas variam minimamente na intensidade, não existindo variação na área do depósito.

A presença desses depósitos se dá por alterações na umidade do ar e não por água líquida (LUBELLI et al., 2004; FRANZEN & MIRWALD, 2009). Mesmo dispostos em sala de temperatura e umidade controlada, a rotina de laboratório, muitas vezes, afeta estas condições.

Os véus parecem estar mais presentes nos corpos-de-prova submetidos a maiores temperaturas de queima, talvez por efeito da variação de cor. Segundo Dow & Glasser (2003), a visibilidade de um depósito fluorescente, sob outros fatores iguais, será maior em um fundo escuro do que em um substrato de cor clara. Assim, sob temperaturas mais elevadas, os blocos adquirem uma coloração mais escura, que contrasta mais com os depósitos.

Tabela 12 – Análise de imagem

	Submetidos aos ciclos				Não submetidos aos ciclos			
	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias
2,5% 750°C								
2,5% 850°C								
2,5% 950°C								

continua

continuação

	Submetidos aos ciclos				Não submetidos aos ciclos			
	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias
2,5% 1050°C								
5% 750°C								
5% 850°C								

continuação	Submetidos aos ciclos				Não submetidos aos ciclos			
	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias
5% 950°C								
5% 1050°C								
0% 750°C								

continua

continuação

	Submetidos aos ciclos				Não submetidos aos ciclos			
	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias	Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias
0% 850°C								
0% 950°C								
0% 1050°C								

#### 4.2 ANÁLISE DE IMAGEM PROCESSADA PELO *SOFTWARE IMAGE TOOL*

A tabela 13 apresenta as médias correspondentes aos corpos-de-prova submetidos à análise de imagem processada pelo *software Image Tool*.

**Tabela 13–** Percentual eflorescido

Idade	Temperatura	Ciclos	Percentual eflorescido (%)			
			Dia 0	30 dias	110 dias	180 dias
0%	750	Sim	-	0,1	0,2	0,8
		Não	0,02	0,3	-	0,1
	850	Sim	-	0,1	0,1	0,1
		Não	0,02	0,1	-	0,1
	950	Sim	-	0,7	0,3	0,1
		Não	0,01	0,5	-	0,1
	1050	Sim	-	0,9	0,7	0,3
		Não	0,03	1,1	-	0,2
2,5%	750	Sim	-	68	49	37
		Não	10,8	17	-	7
	850	Sim	-	43	34	33
		Não	9,9	10	-	4
	950	Sim	-	23	30	25
		Não	24	39	-	35
	1050	Sim	-	18	36	40
		Não	22,4	17	-	26
5%	750	Sim	-	41	63	66
		Não	9	10	-	6
	850	Sim	-	39	59	61
		Não	3	8	-	6
	950	Sim	-	17	36	50
		Não	10	18	-	7
	1050	Sim	-	18	46	48
		Não	4	22	-	9

Os valores indicam uma grande variabilidade da extensão de depósitos sobre a superfície. Nos blocos sem adição de lodo, o percentual eflorescido não chegou a 1%. Já no caso das adições, foram detectados extensos depósitos, chegando a uma média máxima de 68% de área para os blocos com 2,5% de adição e 750°C, submetidos a ciclos e ensaiados na idade de 30 dias.

Antes dos ciclos, os maiores percentuais ocorreram em 2,5%, sendo característica a presença de véus finos, muitas vezes pouco visíveis.

Aos 30 dias, o percentual eflorescido mostrou-se maior para os blocos com 2,5% de adição, submetidos a ciclos, do que para os de 5% de adição, como observado anteriormente em análise visual. Da mesma forma, em 110 e 180 dias, os blocos com maiores depósitos foram os com 5% de adição (com ciclos). Quanto mais ciclos, mais os blocos de 5% de adição apresentam eflorescência.

Conforme descrito no item 3.3.6 - Análise de imagem - pode ter ocorrido a obstrução dos poros devido a maior concentração do lodo, junto ao processo de cristalização e re-cristalização, dificultando a chegada de sais à superfície da peça, postergando a deposição na superfície.

No caso dos blocos sem lodo, a temperatura não exerceu influência. Para os demais, os maiores percentuais ocorrem sob a temperatura de 750°C no caso da presença de ciclos, ocorrendo a diminuição no percentual, conforme aumenta a temperatura.

Observou-se que, conforme a temperatura de queima aumentou, os sais levaram mais tempo para atingir uma quantia considerável da superfície. Sob a temperatura de 750°C, o maior percentual de sais ocorreu em 30 dias, tanto para os blocos mantidos em ambiente controlado, como para aqueles que foram submetidos aos ciclos. Para a temperatura de 850°C, o maior percentual ocorreu em 110 dias nos blocos submetidos à ciclagem e, em 30 dias para os demais. Nas temperaturas de 950°C e 1050°C, a maior área foi detectada em 110 dias (em ambos os casos).

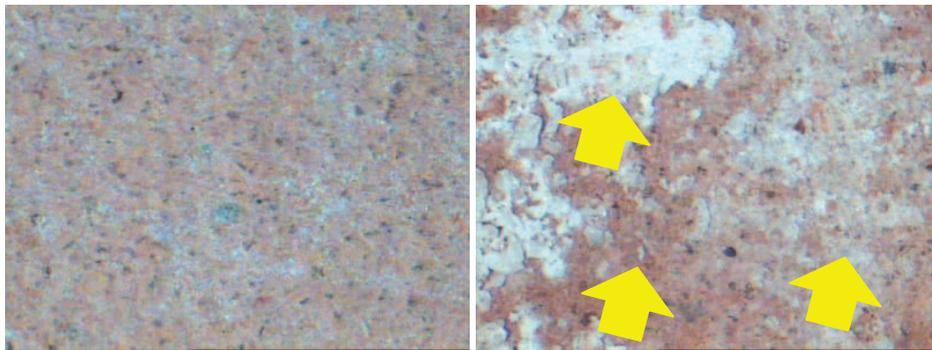
No caso dos blocos não submetidos aos ciclos, os depósitos eram finos, provenientes das etapas de secagem e queima. Enquanto os blocos submetidos a ciclos foram afetados pela solubilização dos sais (que surgiram durante a fase de pós-queima), os véus mantiveram a área inicial de cobertura e receberam novos sais devido a presença de umidade.

A análise apresentou-se complexa em algumas ocasiões, como no caso das eflorescências provenientes da queima. Essa dificuldade também foi salientada por Ferreira (2009), que correlacionou a complexidade com a presença de depósitos finos, insolúveis, muito aderentes e de composição muito complexa.

A difícil visualização de alguns depósitos finos, porém extensos, ao mesmo tempo em que também eram identificados depósitos densos sobre áreas menores, mostra que existem limitações na técnica. Para uma determinação total de área superficial, seria necessário considerar, pelo menos, outra variável: a espessura.

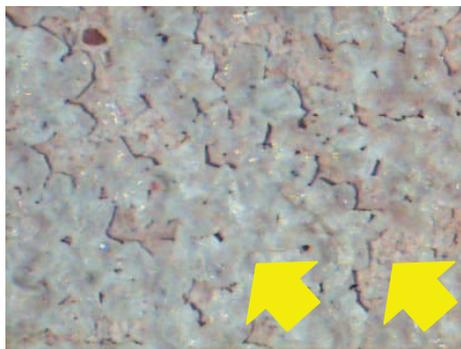
### 4.3 LUPA

Para o reconhecimento da superfície, realizou-se análise em lupa binocular, na qual se observou que os depósitos de cor branca apresentaram uma aparência irregular e variada intensidade (Figura 24). Por vezes os depósitos apresentaram-se como agregados intensos, películas suaves ou ainda manchas isoladas. Essa característica de apresentar diferentes hábitos (forma característica assumida por um cristal) é comum em paredes (ZEHNDER, 1996 apud MALAGA-STARZEC et al., 2003).



**Figura 24** – Eflorescência com aparência irregular (aumento de 1.6x).

Os flocos cristalinos apresentam aspecto que varia do pulverulento ao vítreo (Figura 25), sendo este último caso, dificilmente solúvel em água (SILVEIRA et al., 2002).

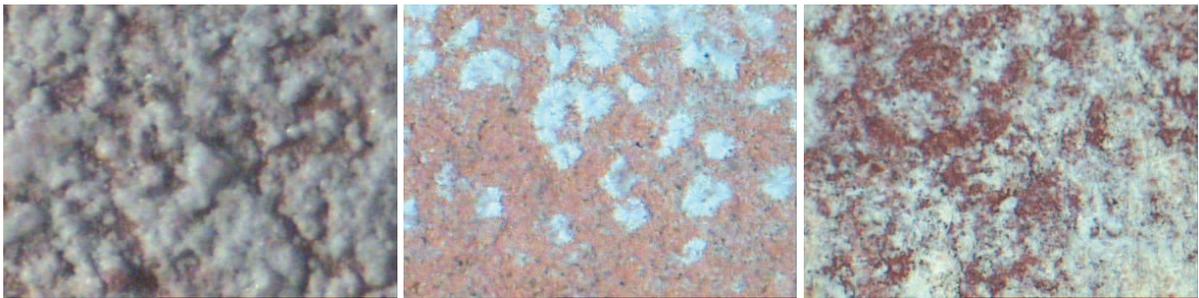


**Figura 25** - Intenso depósito que apresenta aspecto pulverulento e vítreo (aumento de 1.6x).

Sob uma breve análise visual, percebem-se pequenos cristais fibrosos, aciculares e granulares, estes muitas vezes dispostos em conjuntos de aspecto pulverulento. Estas formas também foram observadas por Arnold & Zehnder (1987) e Becerra (2009).

A forma varia de acordo com a estrutura interna do cristal que, por sua vez, depende de fatores externos tais como impurezas da solução, condições ambientais durante seu crescimento (MALAGA-STARZEC et al., 2003; GONÇALVES, 2007), bem como das características do sistema poroso do material e da variação na rugosidade de sua superfície.

De acordo com Arnold & Zehnder (1987), crostas de grandes grãos isométricos ocorrem na presença de uma base bastante úmida; uma crosta fibrosa ocorre na presença de uma fina película de solução aquosa e, sobre uma superfície mais seca, desenvolvem-se os cristais em forma de agulha (Figuras 26 e 30).



**Figura 26** - Eflorescência com diferentes formas (aumento de 1.6x)

Foram identificados depósitos de sais próximos a deformações, poros e cavidades, o que demonstra a maior facilidade dos sais atingirem a superfície através do sistema poroso (Figura 27).

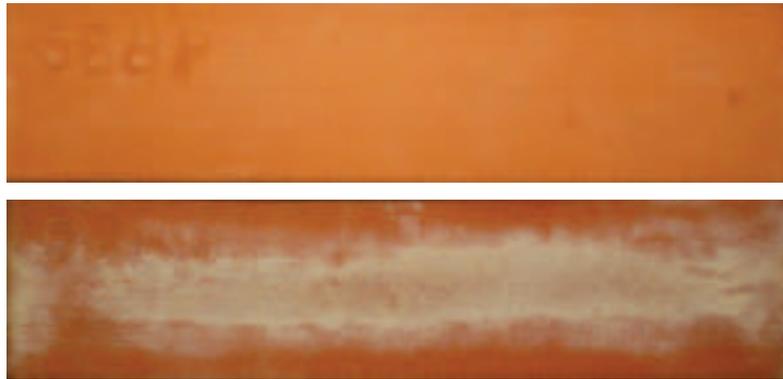


**Figura 27** - Eflorescência em pequenas deformações, cavidades e poros (aumento de 1.6x)

No caso dos poros, uma vez que a solução parece não conseguir migrar totalmente para a superfície, pode ser um indicativo para a ocorrência de criptoflorescências.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

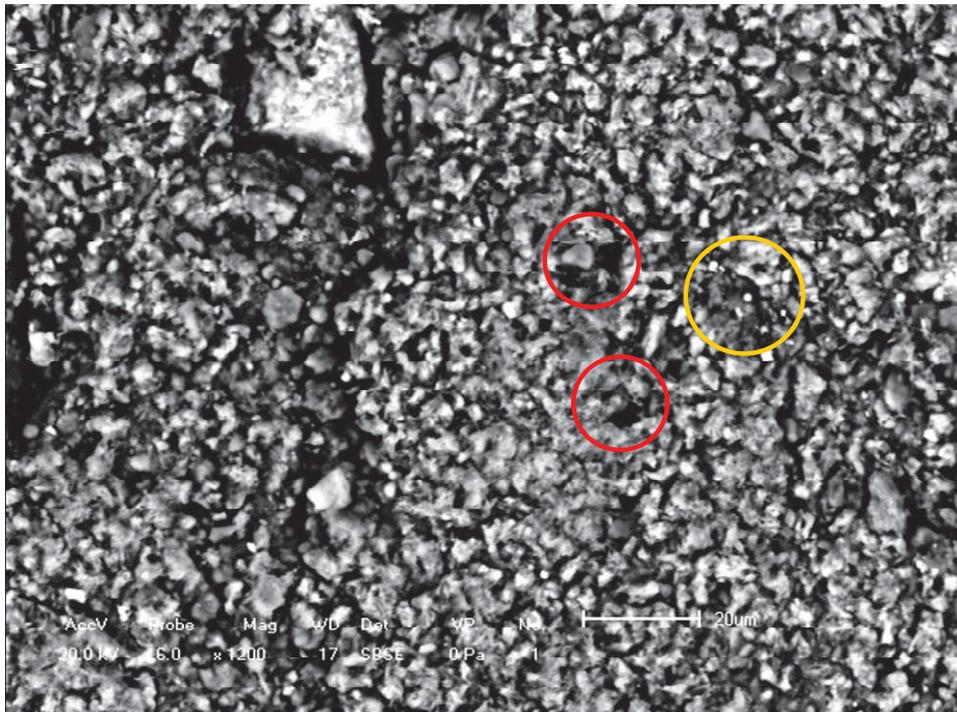
Para a análise de MEV foram encaminhadas duas amostras (em 180 dias): uma submetida a ciclos de molhagem e secagem e outra mantida em sala climatizada. Os blocos, ambos com 5% de adição de lodo e temperatura de queima de 850°C, são apresentados na Figura 28.



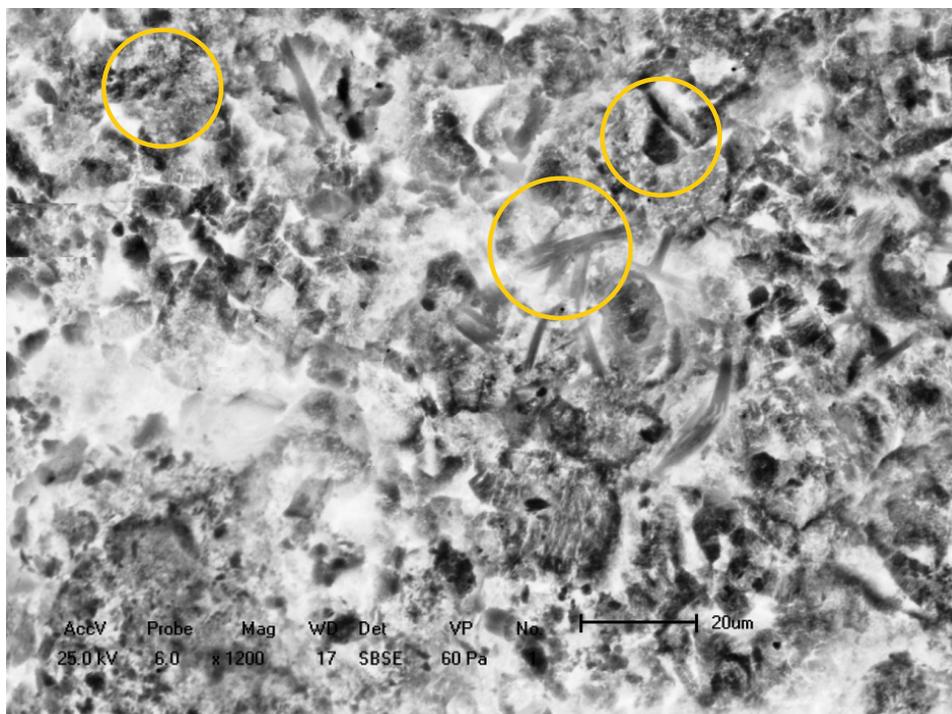
**Figura 28** – Amostra sem ciclos e com ciclos, respectivamente, que foi examinada via MEV.

Comparando-se as imagens, é identificada uma clara diferença entre as superfícies: a amostra submetida à ciclagem desenvolveu eflorescências perfeitamente visíveis e de textura grosseira, ao contrário daquela que não passou pelos ciclos.

As Figuras 29 e 30, respectivamente, apresentam as micrografias dessas amostras.



**Figura 29** - Superfície do bloco com 2,5% de LF (850°C) não submetido à ciclagem (aumento de 1200x)



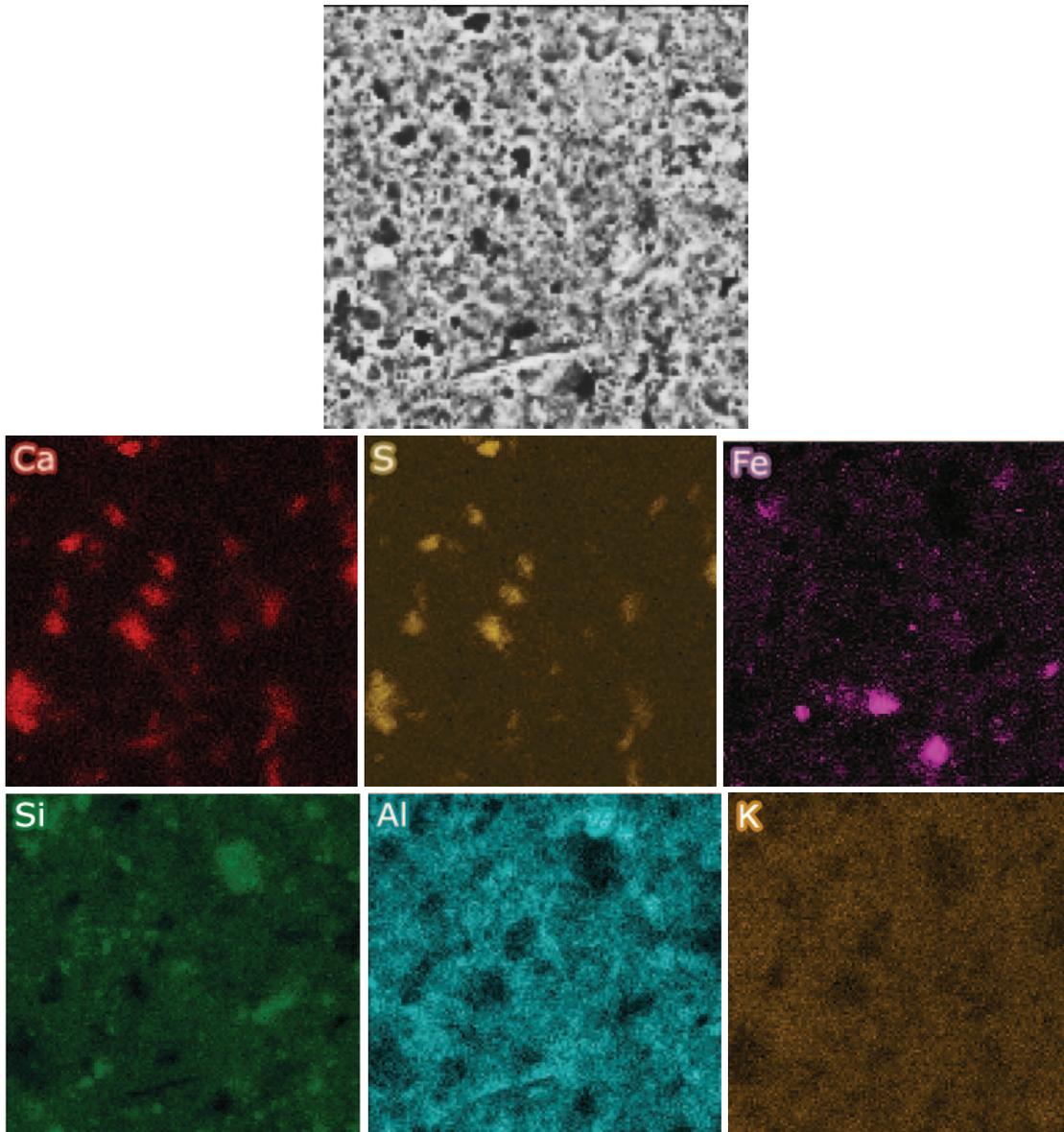
**Figura 30** - Superfície do bloco com 2,5% de LF (850°C) submetido a ciclagem (aumento de 1200x)

A amostra não submetida à molhagem-secagem, apresenta pequenos cristais de sais de aspecto granular (detalhe em amarelo) distribuídos sobre a superfície. Podem ser observados poros (detalhe em vermelho).

Já a amostra que passou por ciclos apresenta aspecto grosseiro, no qual se percebem diferentes hábitos sobre a superfície, conforme observado anteriormente na análise da Lupa. Apesar da análise macroestrutural não ser o objetivo, a análise via MEV permitiu uma melhor identificação dos cristais granulares, aciculares e de aspecto pulverulento e uma visão de como estão dispostos, seja isoladamente ou em aglomerados.

As amostras foram submetidas ao mapeamento por raios-x característicos para que se pudesse avaliar as distribuições dos elementos observados durante a análise química das matérias-primas, nas suas respectivas fases.

A figura 31 apresenta os elementos identificados no caso da amostra não submetida à ciclagem.

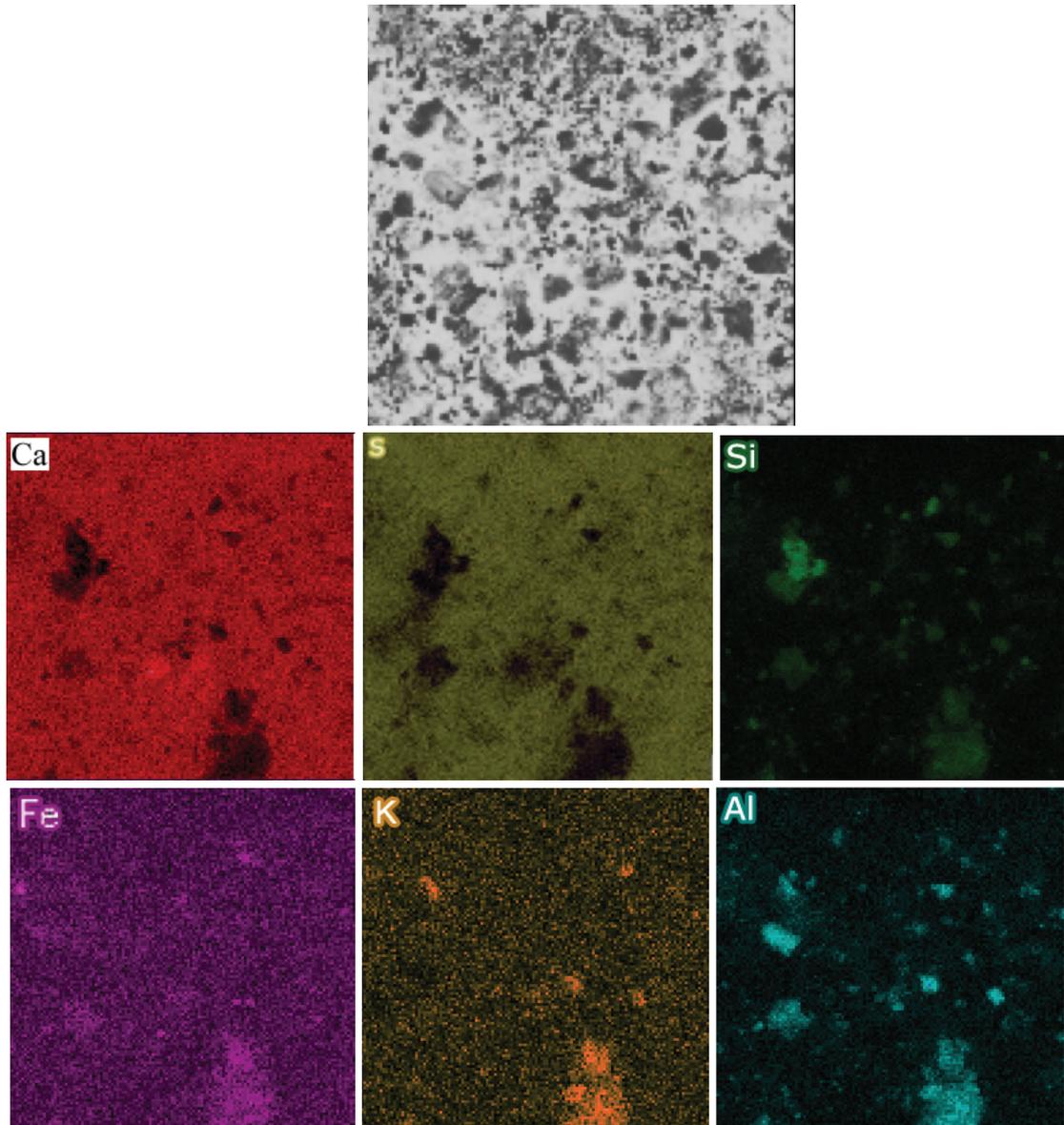


**Figura 31** - Superfície do bloco com 2,5% de LF, sinterizado a 850°C e não submetido à ciclagem.

Nesta seqüência, foram identificados alumínio e silício em maior quantidade, enquanto cálcio, potássio, enxofre, ferro e manganês apareceram em menor quantidade. Estes elementos foram anteriormente identificados na argila e no lodo de fosfatização (BREHM et al., 2008).

Percebe-se na micrografia a associação de cálcio e enxofre. Já o alumínio coexiste com o potássio, enquanto o ferro e o silício aparecem isolados dos demais (o silício provavelmente como quartzo). A combinação cálcio e enxofre preenche as fases não ocupadas por alumínio e potássio.

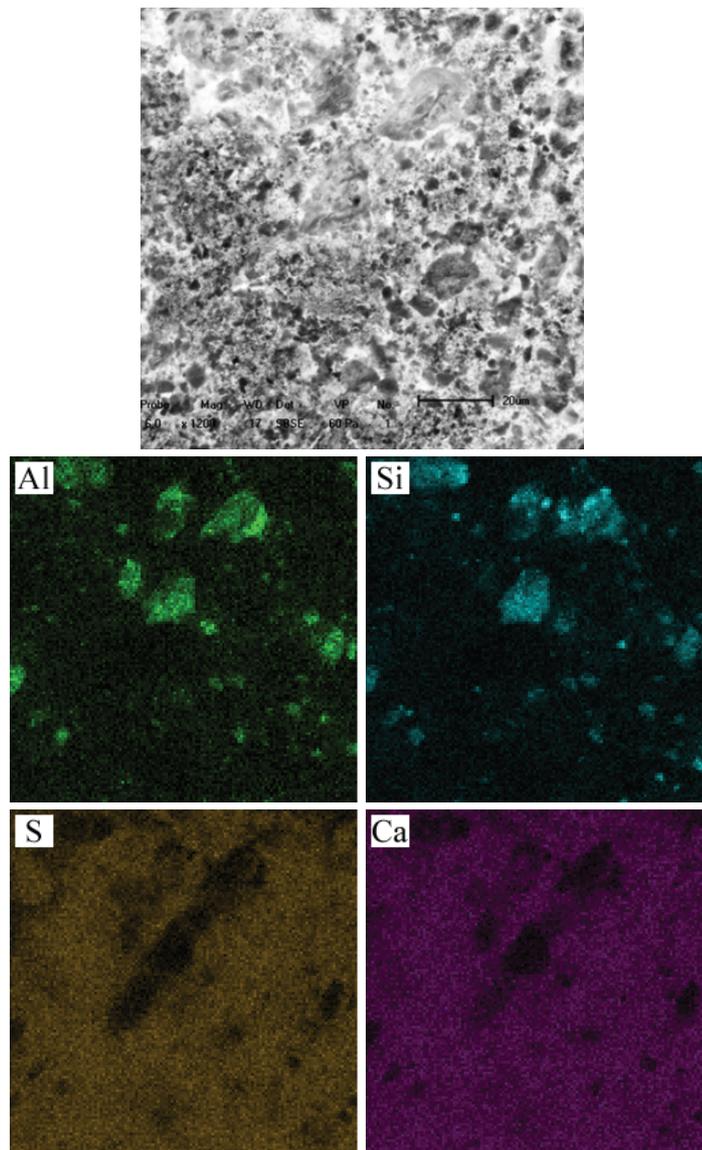
A micrografia a seguir (figura 32) apresenta as associações, no caso da amostra que foi submetida a ciclos de molhagem-secagem.



**Figura 32** - Superfície do bloco com 2,5% de LF, sinterizado a 850°C e submetido à ciclagem.

Observa-se novamente a presença dos elementos presentes na matéria-prima dos blocos cerâmicos, indicados no corpo-de-prova sem ciclagem. No entanto, agora o cálcio, enxofre e silício aparecem como elementos de maior presença. Já o alumínio, o ferro e o potássio aparecem em menor quantidade.

No caso do bloco que passou pelos ciclos, destaca-se a coexistência do cálcio com o enxofre, que aparecem em quantidades bem mais significativas. Também apresentam fases em comum o ferro, alumínio, silício e potássio. A Figura 33 reforça estas interações.



**Figura 33** - Superfície do bloco com 2,5% de LF, sinterizado a 850°C e submetido à ciclagem.

A partir das interações observadas, atribui-se, sobretudo à gipsita, a causa de eflorescência nos corpos cerâmicos, uma vez que é um dos maiores responsáveis pela eflorescência em paredes (Arnold & Zehnder, 1987).

Observou-se também a combinação entre silício e alumínio, os quais apareceram também associados ao ferro e potássio em alguns momentos. Esta combinação pode ser associada à argila, uma vez que esta é um silicato hidratado de alumínio, que contém impurezas como ferro e potássio (SANTOS, 1975 apud OLIVEIRA, 2003; MONTEIRO, 2009).

#### 4.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica (CE) é utilizada para medir a quantidade total de sais solúveis de lixiviados (LEITE, 2005). Partindo desse pressuposto, avaliou-se a água de ciclagem dos blocos (Tabela 14):

**Tabela 14** – Condutividade elétrica dos extratos

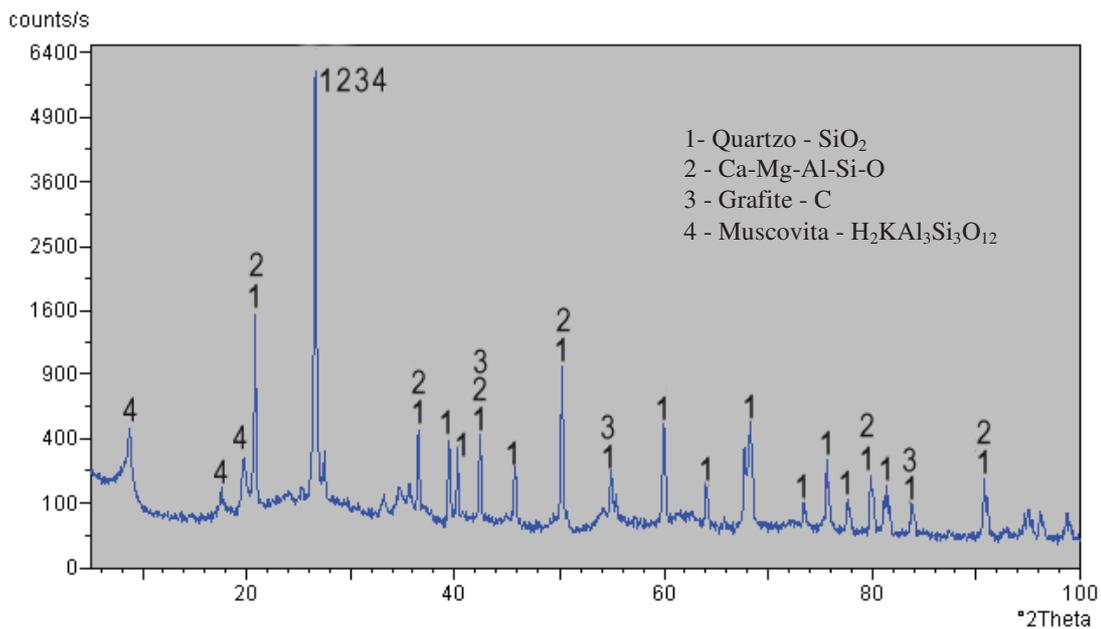
Água deionizada	Idade	Água de molhagem dos blocos com 0%	Água de molhagem dos blocos com 2,5%	Água de molhagem dos blocos com 5%
3,23 $\mu\text{s/cm}$ a 25°C	110 dias	152,0 $\mu\text{s/cm}$ a 25°C	826 $\mu\text{s/cm}$ a 25°C	1009 $\mu\text{s/cm}$ a 25°C
	180 dias	238 $\mu\text{s/cm}$ a 25°C	957 $\mu\text{s/cm}$ a 25°C	1132 $\mu\text{s/cm}$ a 25°C

Como esperado, os extratos indicaram uma tendência ao acúmulo progressivo de sais, devido às lixiviações ocasionadas pelos ciclos.

A presença de lodo também mostrou sua influência, com maior presença de sal conforme uma maior adição de lodo estava presente. Isto pode ser explicado pelo fato de o ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e os cátions cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) apresentarem quantidades mais consideráveis nos blocos com lodo (compostos presentes na matéria-prima e identificados na análise via MEV e FRX).

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O difratograma obtido para a amostra retirada da superfície cerâmica com sais está apresentado na Figura 34.

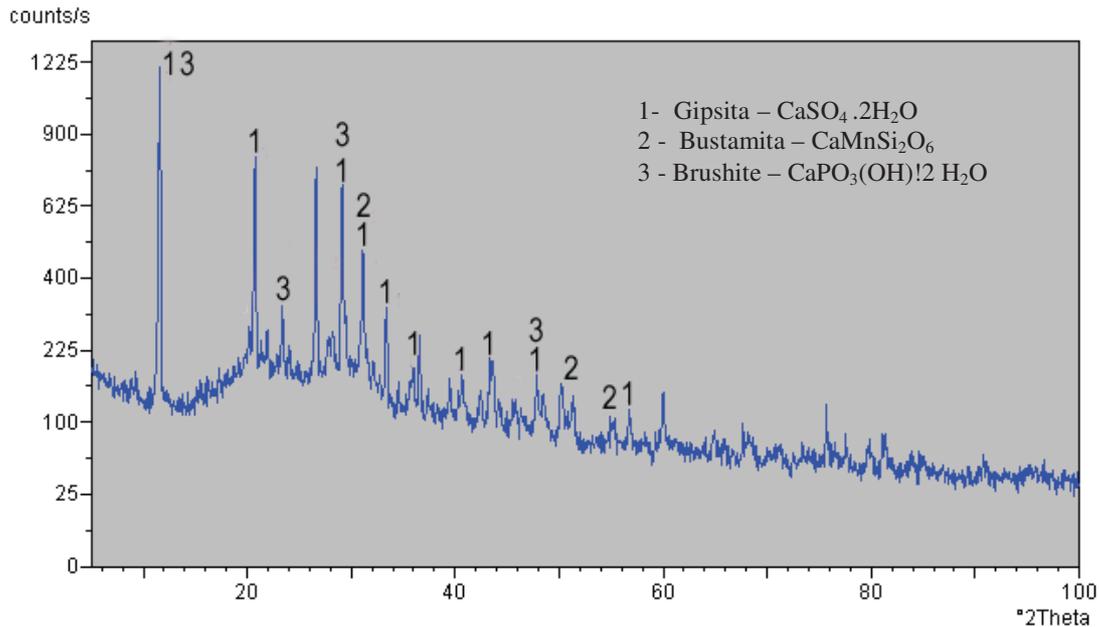


**Figura 34** – Difratograma dos sais retirados da superfície cerâmica.

O difratograma indica elementos constituintes e característicos de argilas, como o silício, alumínio, cálcio, magnésio e potássio (SANTOS, 1975 apud OLIVEIRA, 2003; MONTEIRO, 2009).

Os elementos oxigênio, potássio e cálcio haviam sido identificados na argila e no lodo em análises preliminares (BREHM et al., 2007; BREHM et al., 2008). Já o silício e alumínio, estiveram presentes apenas na argila.

Da mesma forma, os picos correspondentes à amostra de sais, retirada da água de ciclagem, apresenta fases cujos elementos foram identificados previamente (Figura 35).



**Figura 35** – Difratoograma dos sais retirados da água de ciclagem.

O ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e o cátion potássio ( $\text{K}^+$ ) recebem destaque na bibliografia relacionada a sais solúveis (ARNOLD & ZEHNDER, 1987; BROCKEN & NIJLAND, 2004; MENEZES et al., 2006; GONÇALVES, 2007; GALATTO et al., 2009; FRANZEN & MIRWALD, 2009). A gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é conhecida por ocasionar o desenvolvimento de sais solúveis (ARNOLD & ZEHNDER, 1987).

Cabe ressaltar que todos os elementos identificados através da difração de raios-x, também foram observados no mapeamento por raios-x via MEV. Inclusive, a análise de difração de raios-x confirmou a combinação entre o sulfato e o cálcio visualizada anteriormente.

Observa-se no difratograma uma elevação da linha de base indicando a presença de fases amorfas na amostra, o que pode explicar porque alguns elementos que foram anteriormente identificados, não foram observados nesta amostra.

#### 4.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Na tabela 15 são apresentados os elementos identificados através da análise química qualitativa (FRX), realizada em algumas amostras de blocos contendo 0; 2,5 e 5%, além da

amostra de sais retirada da água de ciclagem.

**Tabela 15** – Análise de fluorescência de raios-x

Amostra	Elementos Identificados		
	Maior quantidade	Menor quantidade	Quantidade traço
<b>Bloco com 0% LF</b>	Silício (Si)	Ferro (Fe) Alumínio (Al) Potássio (K)	Enxofre (S) Titânio (Ti)
<b>Bloco com 2,5% LF</b>	Silício (Si)	Ferro (Fe) Alumínio (Al)	Enxofre (S) Titânio (Ti) Cálcio (Ca) Potássio (K)
<b>Bloco com 5% LF</b>	Silício (Si)	Ferro (Fe) Alumínio (Al)	Enxofre (S) Titânio (Ti) Cálcio (Ca) Potássio (K)
<b>Sais extraídos da água de ciclagem</b>	Cálcio (Ca)	Potássio (K) Enxofre (S)	Ferro (Fe) Silício (Si)

Observa-se que o elemento predominante no caso dos blocos cerâmicos é o silício (Si), uma vez que este é o elemento em maior quantidade na argila e também se encontra no LF.

Em menor quantidade, foram identificados o ferro o alumínio, potássio e enxofre. O ferro, o potássio e enxofre presentes na argila e no lodo e o alumínio, oriundo da argila. No lodo, o cálcio aparece em análise de DRX e FRX (BREHM et al., 2008).

Os elementos detectados nos sais são comuns para todas as amostras de blocos, existindo apenas uma alteração na quantidade presente.

Os resultados corroboram para a reação entre o cálcio e o enxofre, resultando em gipsita. Este sal, comum em eflorescências (ARNOLD & ZEHNDER, 1987; BROCKEN & NIJLAND, 2004; MENEZES et al., 2006; GONÇALVES, 2007; GALATTO et al., 2009; FRANZEN & MIRWALD, 2009), lixiviou durante os ciclos e acumulou-se no extrato. Cabe ressaltar que a gipsita apresenta solubilidade considerável, contribuindo para a solubilização no extrato.

Os elementos identificados foram anteriormente observados na matéria-prima e também nas análises de mapeamento por raios-x e difração de raios-x.

#### 4.8 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-AES)

A tabela 16 apresenta os resultados da análise via ICP.

**Tabela 16** – Resultados da análise via ICP

<b>Metais</b>	<b>0% (ppm)</b>	<b>2,5% (ppm)</b>	<b>5% (ppm)</b>
Al	3,25	<0,02	3,07
Fe	0,38	0,2	0,07
K	45,0	83,6	90,5
Mn	0,22	0,13	0,09
Zn	0,17	0,10	0,17
S	13,85	144,02	175,81
Ca	8,80	32,4	32,4

Foram identificados os elementos alumínio (Al), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), zinco (Zn), enxofre (S) e cálcio (Ca). Todos estes haviam sido identificados nas demais análises químicas.

O enxofre e o cálcio, principais responsáveis pelo fenômeno dos sais, apresentaram-se em maior quantidade para as amostras de água nas quais estavam dispostos os blocos com adição de lodo. Na análise de FRX, o enxofre também havia aparecido como elemento em maior quantidade.

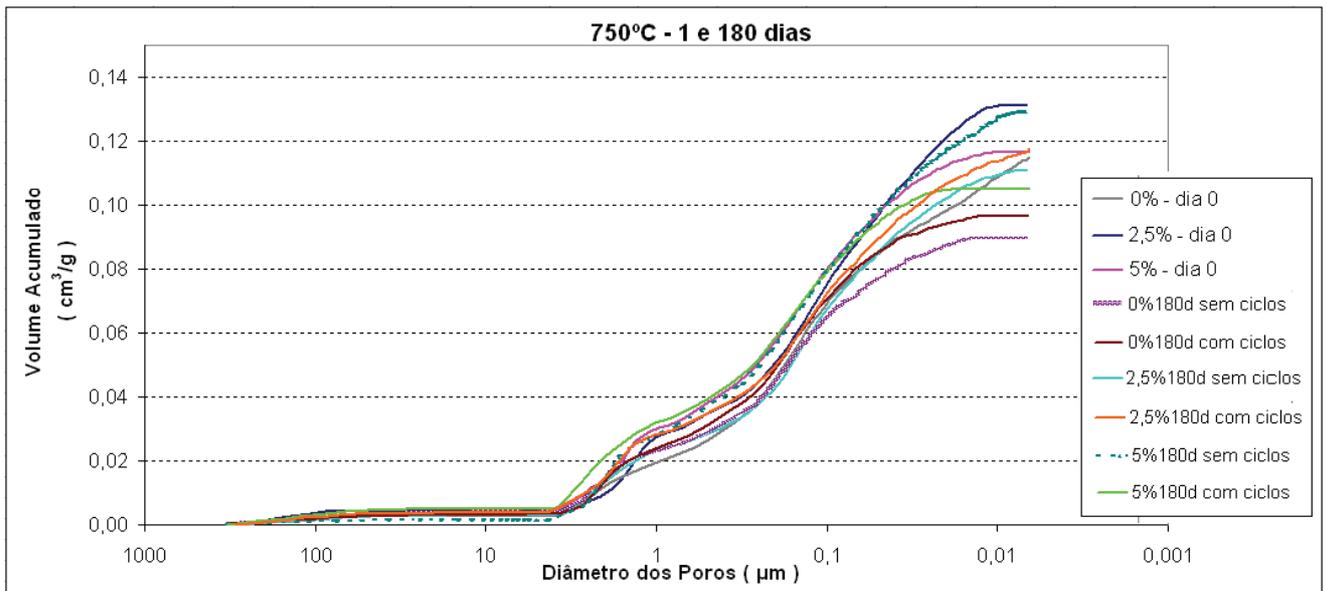
O potássio também mostrou presença considerável, o que pode indicar sua influência no desenvolvimento do fenômeno, uma vez que é apresentado na literatura como um dos principais causadores do fenômeno.

#### 4.9 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (ROUQUEROL et al., 1994), as faixas de tamanho de poros aceitas e empregadas dentro da perspectiva de aplicação destes materiais, são:

- microporos: < 2nm (ou <0,002 $\mu\text{m}$ );
- mesoporos: 2nm - 50nm (0,002 $\mu\text{m}$  - 0,05 $\mu\text{m}$ );
- macroporos: > 50nm (>0,05 $\mu\text{m}$ ).

A partir disso, os gráficos a seguir podem ser melhor analisados. O primeiro refere-se aos blocos sinterizados a temperatura de 750°C (Figura 36).



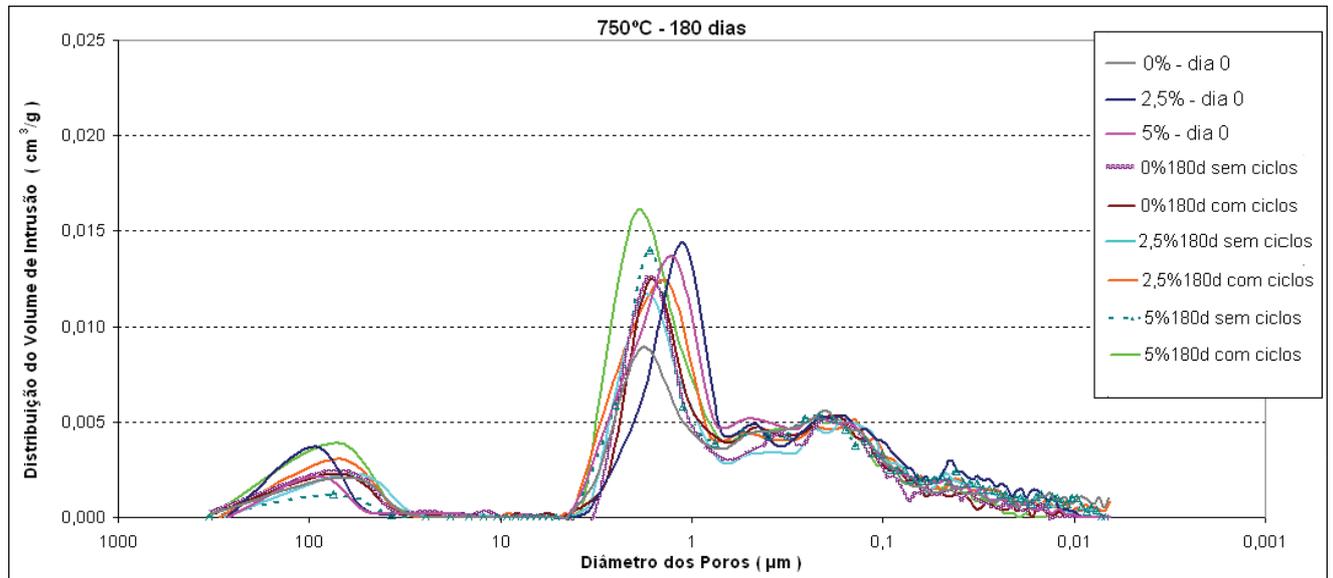
**Figura 36** – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 750°C

Na Figura 36 observa-se que, no dia anterior aos ciclos, o corpo-de-prova com 2,5% de lodo foi o que apresentou maior volume de poros (volume acumulado 0,13 cm<sup>3</sup>/g em 0,01 $\mu\text{m}$ ), enquanto o menor volume de poros foi apresentado pelo bloco sem adição de lodo (0,11 cm<sup>3</sup>/g em 0,01 $\mu\text{m}$ ).

Nota-se que na idade de 180 dias há uma diminuição do volume de poros no caso dos blocos com 0% e 2,5% de lodo, seja no bloco com ou sem ciclos. No caso do bloco com 5% de

lodo, apenas o bloco sem ciclos mostrou pequeno aumento, enquanto o bloco com ciclos, apresentou redução do volume de poros.

A seguir, a Figura 37 apresenta a distribuição do volume em função do diâmetro de poros.



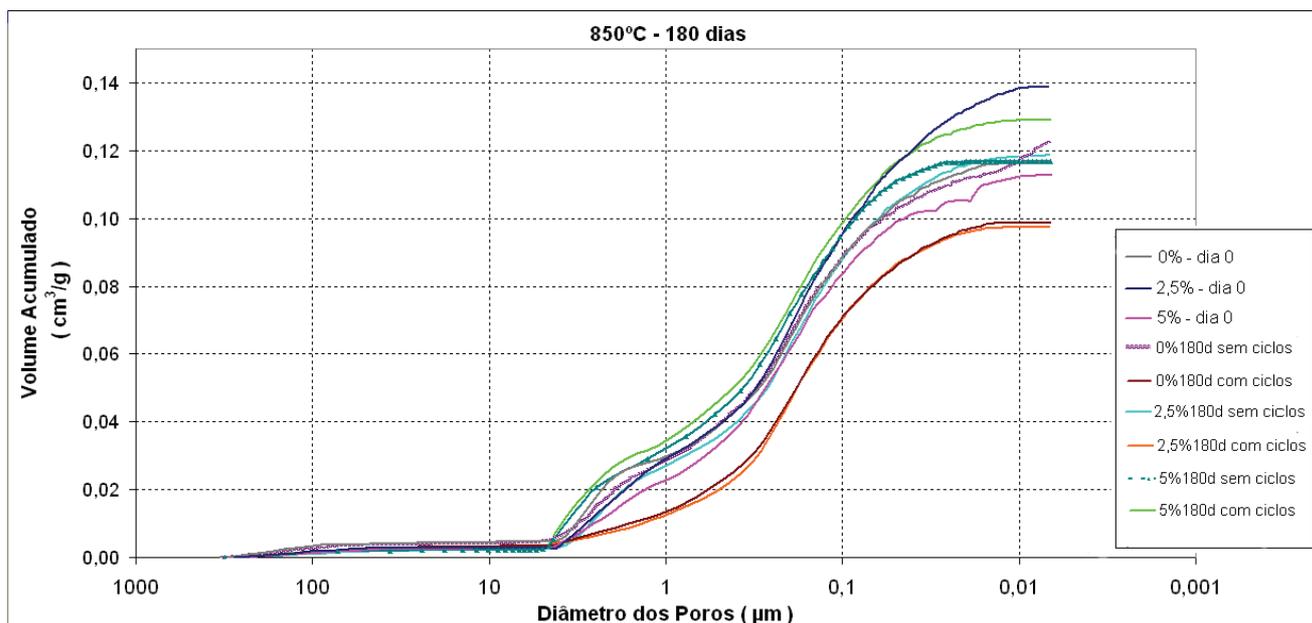
**Figura 37** – Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 750°C

Observa-se que as amostras apresentaram um comportamento semelhante, sendo a faixa entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , aquela em que se observam as maiores alterações.

No primeiro dia, o maior volume de poros é verificado no bloco com 2,5% de lodo (referente ao pico de  $0,014\text{cm}^3/\text{g}$  em  $1,11\mu\text{m}$ ), e menor no caso de 0%, porém com pico de maior diâmetro (referente a  $0,008\text{ cm}^3/\text{g}$  em  $1,83\mu\text{m}$ ).

Já em 180 dias, a maior volume de poros ocorre para o corpo-de-prova com 5% de lodo, submetido a ciclos (pico de  $0,0159\text{cm}^3/\text{g}$  em  $1,969\mu\text{m}$ ). O menor volume de poros ocorre em 2,5%, sem ciclos ( $0,11\text{cm}^3/\text{g}$  em  $1,8\mu\text{m}$ ). O bloco sem lodo (com e sem ciclos) apresenta picos próximos ao do bloco com 2,5% de lodo, com ciclos.

Partindo-se para a temperatura de 850°C, tem-se o gráfico a seguir (Figura 38):

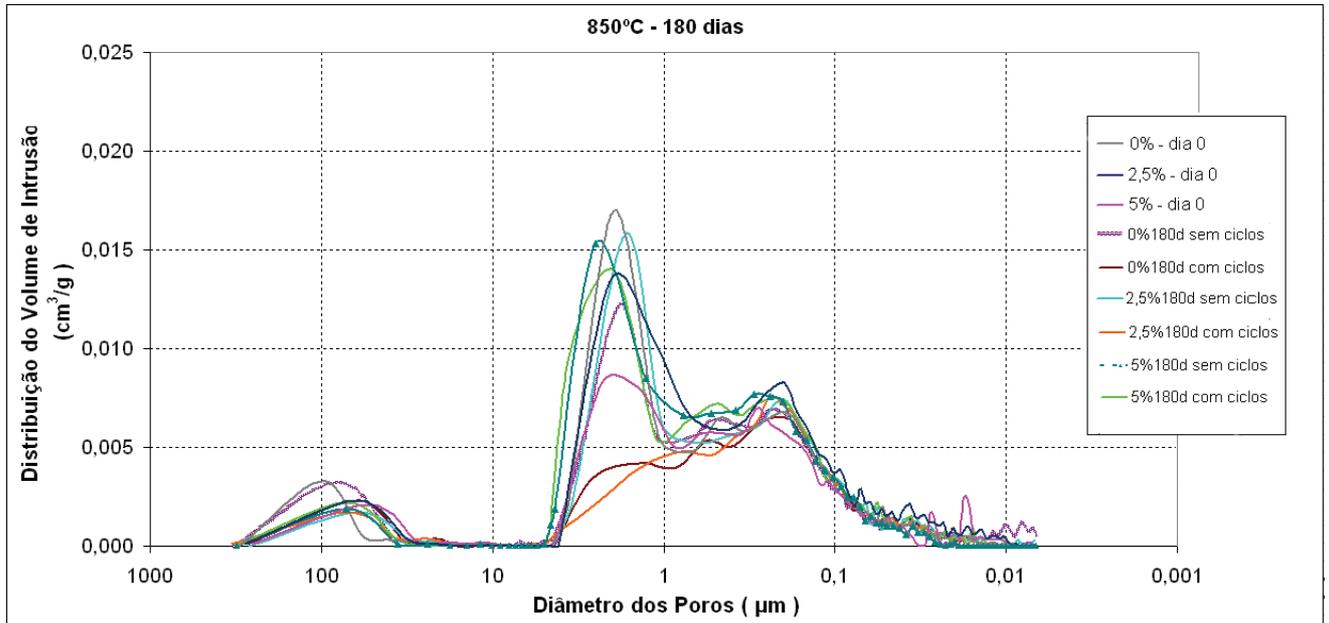


**Figura 38** – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 850°C

Observa-se que o volume total de poros, referente ao corpo-de-prova referência (0%), que foi submetido aos ciclos, diminuiu entre o período inicial e final (de 0,12cm<sup>3</sup>/g, para 0,09cm<sup>3</sup>/g). Esta diminuição se tornou mais visível no caso do bloco com adição de 2,5% de lodo, o qual apresentou redução do volume total de poros, tanto no bloco submetido aos ciclos, quanto naqueles mantidos a temperatura ambiente (de 0,14cm<sup>3</sup>/g para 0,09 e 0,12cm<sup>3</sup>/g, respectivamente).

Já no caso do bloco com 5% de lodo, o volume total de poros apresentou aumento ao longo dos ciclos, de 0,11cm<sup>3</sup>/g para 0,12cm<sup>3</sup>/g (sem ciclos) e 0,13cm<sup>3</sup>/g (com ciclos).

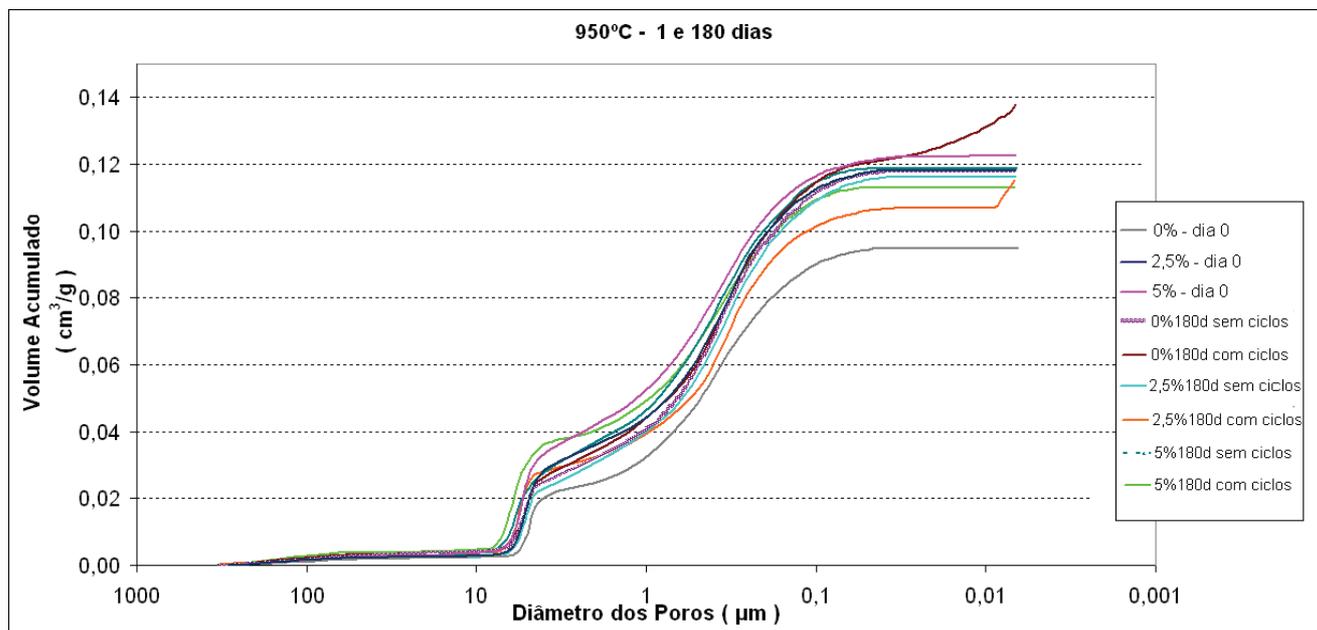
A figura 39 apresenta o gráfico com a relação entre a distribuição do volume e o diâmetro de poros, no caso da temperatura de 850°C.



**Figura 39** – Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 850°C

No dia anterior aos ciclos, para os blocos sinterizados a 850°C, a maior distribuição ocorreu para o caso do bloco com 0% de lodo (pico de 0,017 cm<sup>3</sup>/g em 1,949µm). A menor distribuição ocorreu para o corpo-de-prova com 5% (0,008cm<sup>3</sup>/g em 1,9µm). Em 180 dias, o maior pico pertenceu ao bloco com 2,5%, sem ciclos (0,015cm<sup>3</sup>/g em 1,67 µm). A faixa entre 1 e 10 µm continua sendo o parâmetro diferencial.

Na figura 40, pode-se observar o volume acumulado em relação ao diâmetro para a temperatura de 950°C.

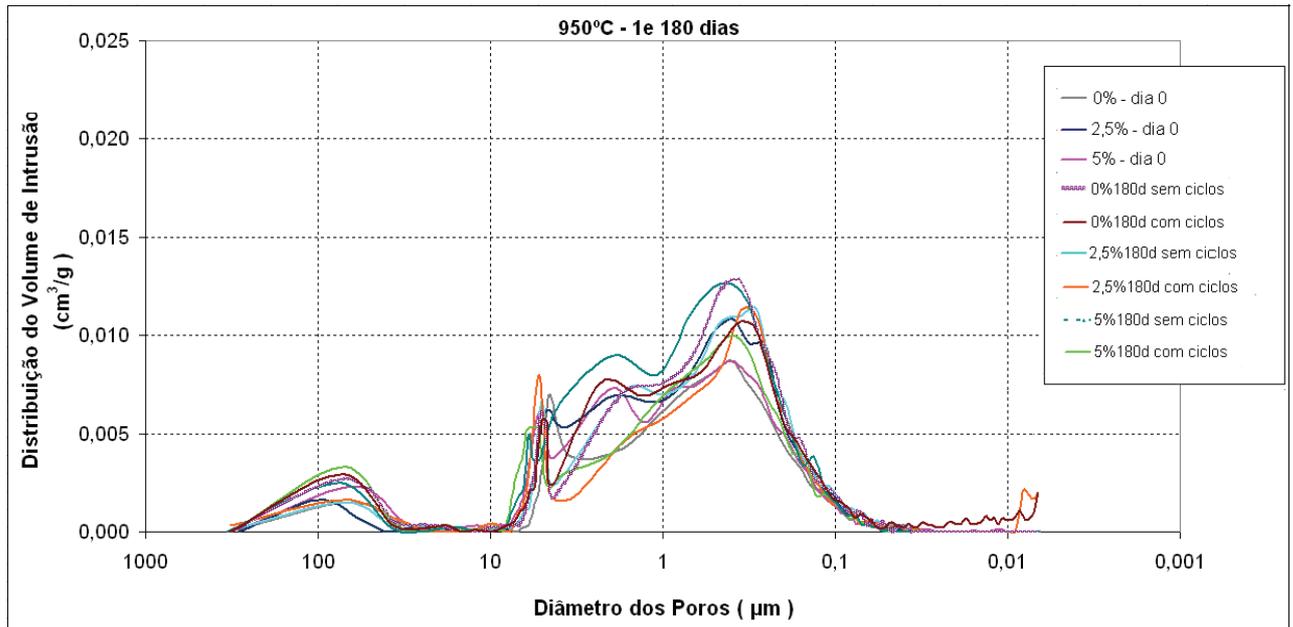


**Figura 40** – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 950°C

Ambos os blocos de referência, o mantido em temperatura ambiente e o submetido aos ciclos de molhagem-secagem, apresentaram aumento do volume total de poros aos 180 dias em relação ao primeiro dia (de 0,09cm<sup>3</sup>/g para 0,14 e 0,11cm<sup>3</sup>/g). No caso dos blocos com adição (2,5% e 5%), houve uma leve redução do volume total de poros em ambos os casos (ciclo e não ciclo), de 0,12cm<sup>3</sup>/g para 0,11cm<sup>3</sup>/g.

No bloco com 2,5% de LF com idade de 180 dias e submetido a ciclos, ocorre uma mudança na direção da curva, o que, de acordo com Kulakowski (2002), pode indicar uma ruptura na comunicação para determinada faixa de diâmetro.

A distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 950°C, é apresentada na figura 41.

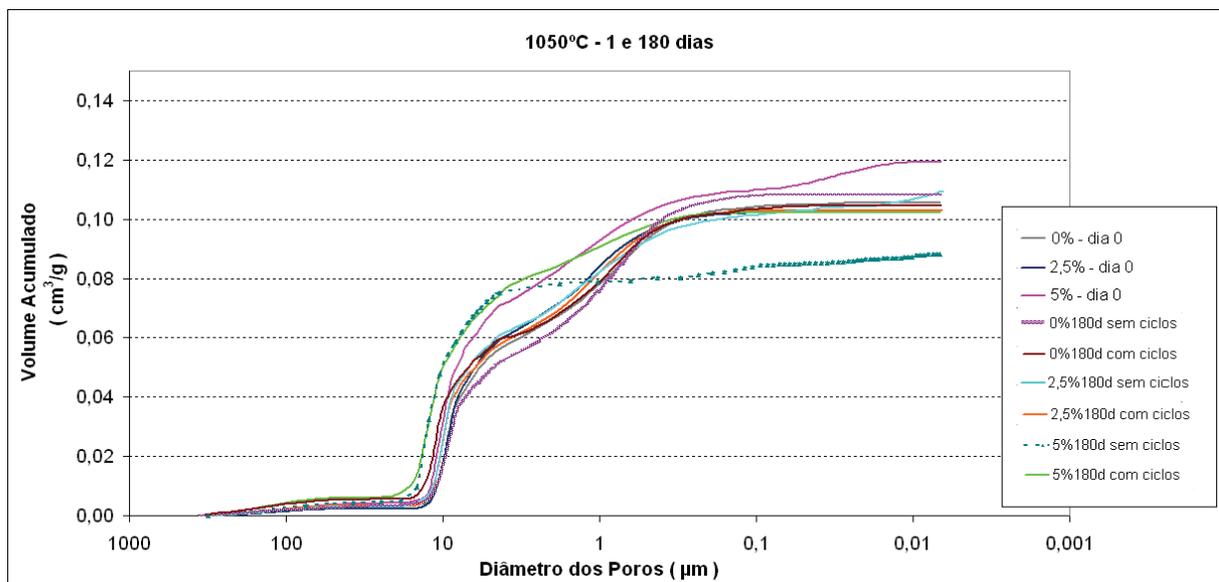


**Figura 41** - Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 950°C

No primeiro dia, os blocos submetidos a 950°C apresentaram oscilações na faixa entre 0,1 e 10, pertencendo o maior pico ao bloco com 2,5% (0,010 em 0,39  $\mu\text{m}$ ). Em 180 dias, as oscilações se mantêm, sendo que o maior pico parece pertencer ao bloco sem lodo, não submetido a ciclos (0,01 e 0,4  $\mu\text{m}$ ).

Percebe-se que nas duas menores temperaturas (750°C e 850°C), a faixa de poros predominante ou com maiores alterações, foi entre 1 $\mu\text{m}$  e 10 $\mu\text{m}$ . Já na temperatura de 950°C, passaram a predominar poros com diâmetro entre 0,1 $\mu\text{m}$  e 1 $\mu\text{m}$ . Estes resultados mostram a redução do diâmetro dos poros, provavelmente em função do processo de vitrificação.

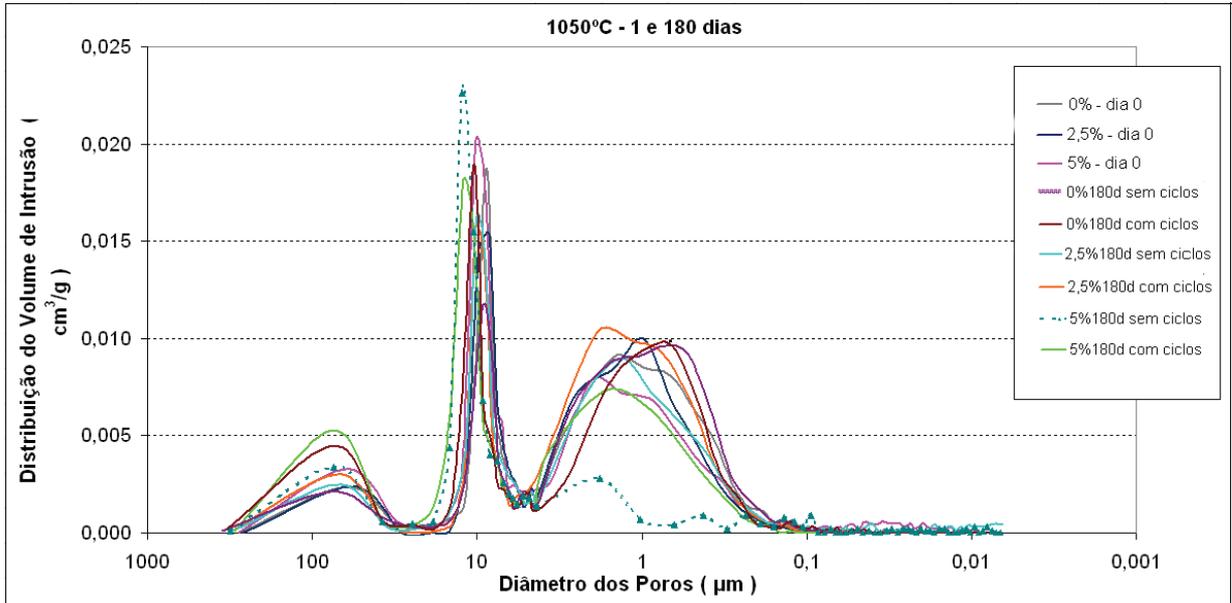
Por fim, a figura 42 apresenta o volume acumulado, relacionado ao diâmetro de poros para amostras submetidas a 1050°C.



**Figura 42** – Volume acumulado de poros para amostras submetidas a 1050°C

Percebe-se um resultado aproximado entre as amostras com 0% e 2,5%, em ambas as idades. A maior diferença é observada nas amostras com 5% de adição, nas quais se percebe uma diminuição do volume total de poros na idade de 180 dias em relação a data inicial (de 0,12cm<sup>3</sup>/g para 0,08cm<sup>3</sup>/g no sem ciclos e 0,10cm<sup>3</sup>/g no com ciclos.).

A relação entre a distribuição do volume intrudido e o diâmetro dos poros, está na figura 43.



**Figura 43** – Distribuição do volume de intrusão de acordo com o diâmetro de poros para amostras submetidas a 1050°C

A temperatura de 1050°C ocupa, no espectro, um intervalo mais amplo do que as demais temperaturas, com elevações entre 0,1μm e pouco mais que 10μm. O maior pico identificado na primeira idade, pertencente ao bloco com 5% de adição, ocorreu entre 1μm e 10μm (0,02 cm<sup>3</sup>/g em 10,25 μm). Aos 180 dias, o maior pico foi o de 5% sem ciclos (0,02 cm<sup>3</sup>/g em 12,24 μm) e o menor, o 0% sem ciclos.

Para melhor comparação, a tabela 17 apresenta a descrição do volume acumulado em relação ao diâmetro de poros (0,01 μm) indicado nos gráficos anteriormente apresentados.

**Tabela 17** – Volume acumulado para ambas as idades

	750°C	850°C	950°C	1050°C
<b>1 dia</b>	cm <sup>3</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g
0%	0,11	0,12	0,09	0,10
2,5%	0,13	0,14	0,12	0,10
5%	0,12	0,11	0,12	0,12
<b>180 dias</b>				
0% sem ciclos	0,09	0,12	0,14	0,11
0% com ciclos	0,10	0,09	0,11	0,10
2,5% sem ciclos	0,11	0,12	0,11	0,11
2,5% com ciclos	0,12	0,09	0,11*	0,10
5% sem ciclos	0,13	0,12	0,11	0,08
5% com ciclos	0,11	0,13	0,11	0,10

De forma geral, observa-se que para as amostras referentes ao primeiro dia (anterior aos ciclos), o volume total de poros diminui com aumento da temperatura de queima, sendo o bloco com 5% de adição, o que apresentou as menores variações. O menor volume total de poros foi observado para o bloco sem lodo e o maior, para aquele com 2,5% de adição.

Os blocos de referência apresentaram diminuição, aos 180 dias, do volume acumulado nas temperaturas de 750°C e 850°C e certa estabilidade em 1050°C. Apenas sob a temperatura de 950°C houve um pequeno aumento.

Os blocos com 2,5% de adição apresentaram certa tendência em diminuir o volume acumulado com a idade, independente da temperatura. Apenas o bloco sob a temperatura de 1050°C manteve certa estabilidade (o valor praticamente não apresentou variação).

Os corpos-de-prova submetidos às menores temperaturas e que passaram por ciclos, foram os que apresentaram maior diminuição do volume acumulado após os 180 dias. Como temperaturas menores resultam em maior porosidade, os sais têm maior possibilidade de aglutinação, o que torna mais difícil a solubilização e apresenta a tendência de fechar os poros.

No caso do bloco com 5% submetidos à ciclagem, também houve a diminuição de volume ao longo do tempo (com exceção dos blocos sob 850°C), sobretudo nas maiores temperaturas. Estas apresentam capilares de menor diâmetro, poros não interconectados e uma maior quantidade de sais insolubilizados, o que impossibilita que a água carregue para a superfície uma quantidade de sais equivalente àquela carreada pelos blocos submetidos a menores temperaturas, em um mesmo período (MENEZES et al., 2006).

Além disso, a variação da porosidade pode estar associada aos processos de recristalização, uma vez que estes vêm acompanhados de um aumento no tamanho dos cristais (BECERA, 2009). Enquanto os sais passam pelos processos de solubilização e recristalização, pode ocorrer a obstrução dos poros, o que pode afetar o resultado da porosimetria, indicando uma menor porosidade.

Para reforçar esta idéia deve-se tomar a indicação de Benavente et al., 2003 e Lindqvist et al., 2007 apud Ferreira, 2009, os quais afirmam que em materiais com poros pequenos, a cristalização é mais elevada do que nos materiais com poros maiores, ocorrendo a precipitação de minerais em regiões mais profundas, formando a subflorescência. Como observado anteriormente, na análise de imagem, a maior intensidade do depósito superficial ocorreu apenas em 110 dias para as temperaturas de 950°C e 1050°C.

Paralelamente, a maior concentração do lodo, de pequena granulometria (7.63  $\mu\text{m}$ ), pode ter afetado o preenchimento de muitos poros, visto que a porosimetria indicou uma distribuição de poros concentrada na faixa entre 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ .

Nas temperaturas menores, 750°C e 850°C, a faixa de poros predominante foi entre 1 $\mu\text{m}$  e 10 $\mu\text{m}$ , mas com o aumento da temperatura a 950°C e 1050°C, houve uma faixa de poros diferente das demais, predominando um intervalo mais amplo, entre 0, 1 $\mu\text{m}$  e 10 $\mu\text{m}$ .

O bloco de referência apresentou um comportamento diverso entre as temperaturas, quanto à distribuição e diâmetro de poros.

Os corpos-de-prova com 2,5% de adição nas temperaturas de 750°C e 850°C apresentaram redução dos picos de distribuição em relação ao primeiro dia, enquanto que em 950°C e 1050°C, os picos ficaram próximos.

Nos blocos com maior percentual de adição, houve aumento de distribuição do volume de intrusão (picos) nas temperaturas de 750, 850 e 950°C. Sob 1050°C, os blocos submetidos a ciclos apresentaram diminuição nos picos, enquanto os sem ciclos mantiveram o aumento.

Observa-se que o intervalo encontrado (entre 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ ) vai de encontro com a faixa de poros indicada pela bibliografia na qual são verificados os fenômenos de cristalização: Brocken e Nijland (2004) detectaram que a eflorescência ocorre entre 0,2 e 2  $\mu\text{m}$ , enquanto que Arnold & Zehnder (1987) e Charolq (2000) apud Ferreira (2009) indicam a faixa de formação de cristais ocorre entre 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

#### 4.10 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE

A tabela 18 apresenta os valores obtidos quanto à absorção por capilaridade dos blocos cerâmicos para 1, 3 e 5 minutos no decorrer das idades de ensaio. Os valores referentes à idade de 110 dias foram desconsiderados, pois houve troca da balança do laboratório. Eventualmente, os resultados para a idade de 180 dias podem ter sofrido pequena distorção (o valor pode ser menor).

**Tabela 18** – Média dos resultados obtidos para o ensaio de capilaridade (em g/193,55cm<sup>2</sup>/min)

<b>0%</b>		<b>1 dia</b>	<b>30 dias</b>	<b>180 dias</b>
<b>750 °C</b>	<b>1 min</b>	13,77	12,98	8,25
	<b>3 min</b>	26,79	23,93	23,03
	<b>5 min</b>	33,95	30,09	25,73
<b>850°C</b>	<b>1 min</b>	18,43	15,11	13,13
	<b>3 min</b>	30,62	27,77	31,31
	<b>5 min</b>	41,18	38,48	37,05
<b>950°C</b>	<b>1 min</b>	28,52	25,32	23,46
	<b>3 min</b>	50,80	47,93	51,55
	<b>5 min</b>	64,59	70,09	60,22
<b>1050°C</b>	<b>1 min</b>	38,09	31,85	30,65
	<b>3 min</b>	67,27	64,67	60,57
	<b>5 min</b>	72,90	73,18	72,92
<b>2,5%</b>		<b>1 dia</b>	<b>30 dias</b>	<b>180 dias</b>
<b>750 °C</b>	<b>1 min</b>	18,61	12,98	10,95
	<b>3 min</b>	27,62	25,73	19,17
	<b>5 min</b>	37,92	31,36	32,64
<b>850°C</b>	<b>1 min</b>	21,18	16,68	14,77
	<b>3 min</b>	36,25	30,39	27,40
	<b>5 min</b>	44,85	41,28	41,67
<b>950°C</b>	<b>1 min</b>	30,80	26,77	23,69
	<b>3 min</b>	54,26	48,11	46,19
	<b>5 min</b>	66,52	61,84	65,50
<b>1050°C</b>	<b>1 min</b>	37,74	31,90	28,19
	<b>3 min</b>	62,44	56,85	52,60
	<b>5 min</b>	63,25	63,29	62,81
<b>5%</b>		<b>1 dia</b>	<b>30 dias</b>	<b>180 dias</b>
<b>750 °C</b>	<b>1 min</b>	22,74	18,69	15,09
	<b>3 min</b>	39,86	33,41	26,14
	<b>5 min</b>	38,80	34,81	35,16
<b>850°C</b>	<b>1 min</b>	22,86	18,73	16,21
	<b>3 min</b>	40,03	35,60	27,51
	<b>5 min</b>	52,70	46,22	49,26
<b>950°C</b>	<b>1 min</b>	35,69	30,82	27,30
	<b>3 min</b>	61,35	51,90	47,39
	<b>5 min</b>	73,00	65,94	68,81
<b>1050°C</b>	<b>1 min</b>	42,69	38,82	33,51
	<b>3 min</b>	62,40	61,96	67,47
	<b>5 min</b>	63,20	63,13	63,77

Cabe aqui recordar que todos os blocos utilizados no ensaio de capilaridade foram submetidos aos ciclos de molhagem e secagem. Além disso, diferem em forma dos corpos-de-prova utilizados nos demais ensaios (tensão de ruptura a flexão e análise de imagem).

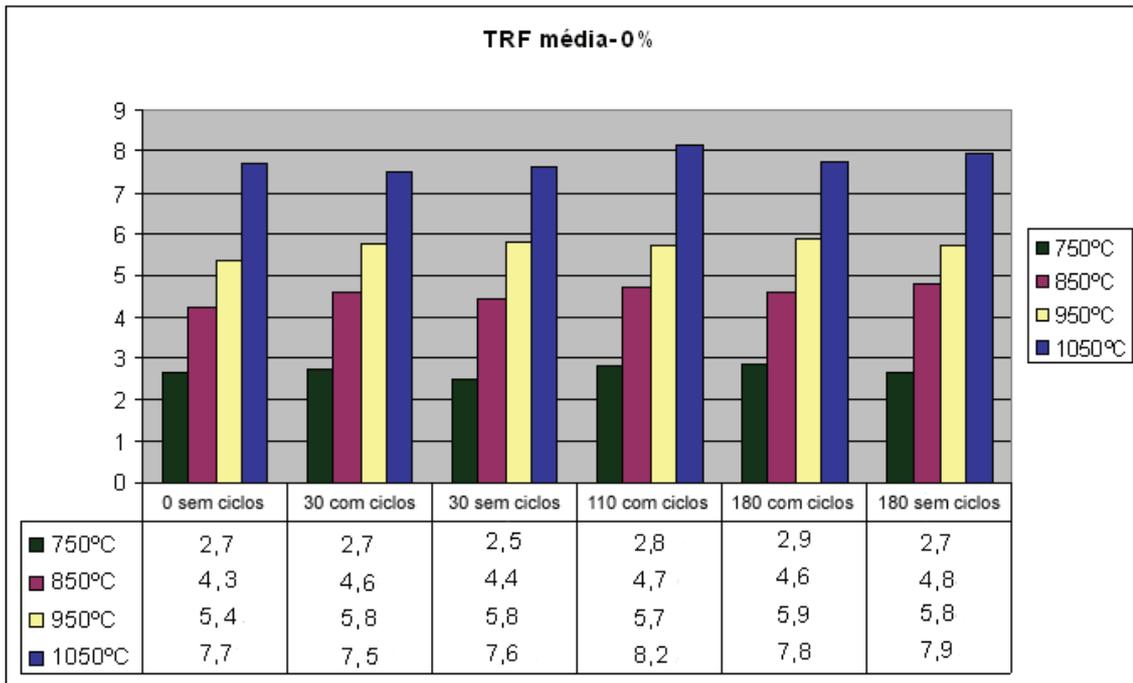
Pela tabela, observa-se aparente diminuição do coeficiente de absorção capilar ao longo dos ensaios, o que pode ser explicado pelo maior preenchimento dos poros durante o processo de cristalização. O preenchimento dos muitos poros, devido aos ciclos de hidratação e desidratação, acaba afetando o material.

A diminuição da absorção capilar está relacionada com a cristalização de sais na estrutura de poros, sendo necessário um tempo maior para os corpos-de-prova alcançarem o estado de saturação (BECERRA 2009). Percebe-se que aos 3 e 5 minutos, após um maior fluxo de líquido, ocorreu aumento de alguns valores, o que pode estar associado aos processos de solubilização. A variação da área de poros ocasionada pela hidratação, acaba por produzir variação de pressão e velocidade da água dentro do sistema de poros, facilitando a ocorrência da saturação.

De acordo com Kazmierczak (1989), a umidade relativa do componente afeta na força de ascensão capilar, uma vez que após saturação dos poros, a força capilar deixa de existir. Por este motivo, o efeito da capilaridade aumenta à medida que a largura do poro diminui, como observado entre as temperaturas de queima. O maior diâmetro de poro, característico das temperaturas inferiores, acabou facilitando a entrada, a circulação e a cristalização dos sais no interior do material.

#### 4.11 RUPTURA A FLEXÃO

O gráfico da Figura 44 apresenta a média dos resultados de tensão de ruptura à flexão das amostras com 0% de adição de lodo, nas quatro temperaturas avaliadas.



**Figura 44** – Tensão média de ruptura para os blocos com 0% de LF (valores em MPa)

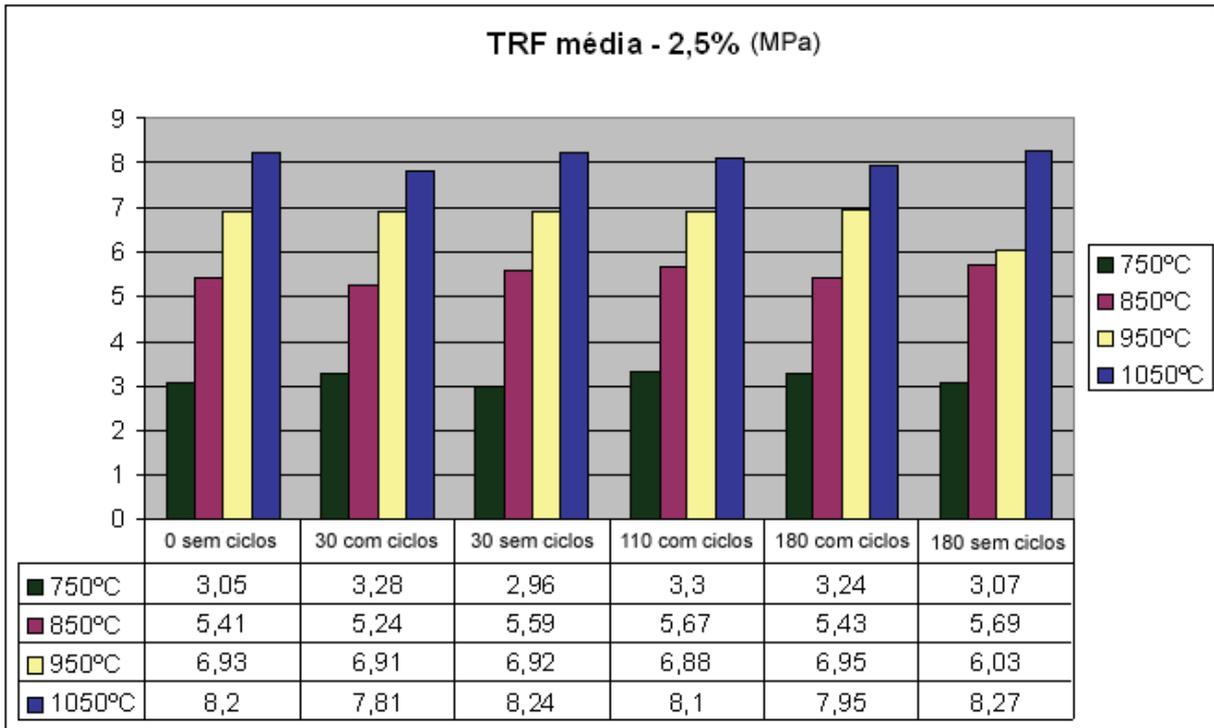
Pode-se observar que ocorreu um aumento significativo de resistência conforme aumentou a temperatura de queima, o que era esperado, uma vez que maiores temperaturas causam o fechamento de poros e a formação de fase vítrea.

A tensão praticamente não apresentou variações ao longo das idades de ensaio (coeficiente de variação máximo igual a  $\pm 0,6$ MPa), mesmo entre blocos submetidos aos ciclos de molhagem e secagem.

Considerando-se as médias, o menor valor (2,5MPa) foi obtido pelos corpos-de-prova sinterizados a 750°C (sem ciclos) e avaliados na idade de 30 dias. A média máxima (8,2 MPa) ocorreu no grupo sinterizado a 1050°C, submetido a ciclos e avaliado aos 110 dias.

Dentre todos os resultados de resistência para os blocos com 0% de adição, o menor valor foi de 2,4 MPa para um bloco submetido a 750°C e avaliado no dia anterior aos ciclos. O valor máximo foi de 8,6 MPa, para um bloco sinterizado a 1050°C e avaliado na idade de 110 dias (não submetido a ciclagem).

A Figura 45 apresenta os resultados de resistência mecânica para os blocos com percentual de adição de 2,5%.

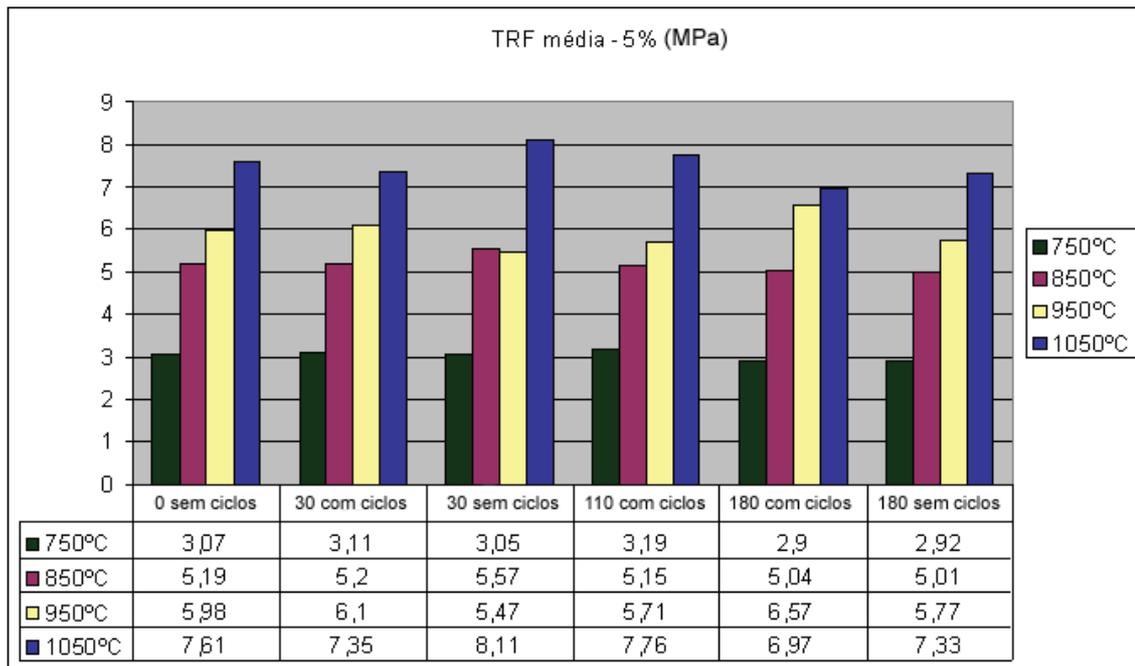


**Figura 45** – Tensão média de ruptura para os blocos com 2,5% de LF

A resistência manteve o crescimento conforme o aumento da temperatura de queima. No entanto, os valores médios em relação aos blocos com 0% de LF aumentaram. O valor mínimo entre as médias foi de 3 MPa (2,96 MPa) na idade de 30 dias, para os blocos sinterizados a 750°C e não submetidos a ciclos. O valor máximo foi de 8,3 MPa (8,27 MPa) na idade de 180 dias, para os blocos submetidos a 1050°C e não submetidos a ciclos de molhagem-secagem.

O valor mínimo de resistência foi 2,96 MPa para um bloco na idade de 30 dias, na temperatura de 750°C, não sendo submetido à ciclagem. O maior valor foi de 8,7 MPa em 180 dias, para a temperatura de 1050°C em blocos não submetidos aos ciclos. A variação máxima entre os valores de resistência foi de  $\pm 0,6$  MPa.

A Figura 46 apresenta os resultados de resistência mecânica para os blocos com percentual de adição de 5%.



**Figura 46** – Tensão média de ruptura para os blocos com 5% de LF

Como nos casos anteriores, nos blocos com 5% de lodo ocorreu aumento de resistência conforme a temperatura de queima. No entanto, os valores médios se mostraram mais próximos aos do 0% de adição e menores do que nos blocos com 2,5% de adição.

O menor valor de resistência foi de 2,9MPa em 180 dias, para um bloco sinterizado a 750°C e submetido a ciclos, enquanto o valor de 8,1MPa, em 30 dias, de um bloco(1050°C) que não passou por molhagem e secagem. O coeficiente de variação médio foi de  $\pm 0,2$  e o máximo foi de  $\pm 0,7$ MPa.

Na tabela 19, encontram-se relacionados os valores médios de resistência para os três percentuais de adição, as quatro temperaturas e a presença ou não de ciclos.

Tabela 19 – Ruptura à flexão (valores médios)

Idade	Temperatura	Ciclos	Resistência à flexão (MPa)		
			0% LF	2,5% LF	5% LF
Dia 0	750	Não	2,7	3,1	3,1
	850		4,6	5,4	5,2
	950		5,4	6,9	6
	1050		7,7	8,2	7,6
30 dias	750	Sim	2,7	3,3	3,1
		Não	2,5	3	3
	850	Sim	5,6	5,2	5,2
		Não	4,4	5,6	5,6
	950	Sim	5,8	6,9	6,1
		Não	5,8	6,9	5,5
	1050	Sim	7,5	7,8	7,3
		Não	7,6	8,2	8,1
110 dias	750	Sim	2,8	3,3	3,2
	850		4,7	5,7	5,2
	950		5,7	6,9	5,7
	1050		8,2	8,1	7,8
180 dias	750	Sim	2,9	3,2	2,9
		Não	2,7	3,1	2,9
	850	Sim	4,6	5,4	5
		Não	4,8	5,7	5
	950	Sim	5,9	6,9	6,6
		Não	5,8	6,0	5,8
	1050	Sim	7,8	8	7
		Não	7,9	8,3	7,3

É possível visualizar o aumento de resistência conforme a temperatura de queima e a proximidade entre valores ao longo das idades de ensaio. Além disso, a partir do tempo de ciclagem estudado, não é possível concluir se os sais têm influência sobre a resistência.

#### 4.12 ANÁLISE ESTATÍSTICA.

A ANOVA realizada a partir dos resultados obtidos é apresentada na tabela 20, na qual são avaliadas as influências do percentual de adição (A), da temperatura (B), da idade (C) e dos ciclos de molhagem-secagem(D) sobre a resistência à flexão, assim como a influência do efeito isolado das variáveis estudadas.

**Tabela 20** – Análise de variância quanto ao ensaio de ruptura a flexão

Fonte	Soma dos quadrados	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	SIG
Principais efeitos						
A: Adição	27,4358	2	13,7179	171,53	0,0000	S
B: Temperatura	988,522	3	329,507	4120,15	0,0000	S
C: Idade	0,500458	3	0,166819	2,09	0,1021	NS
D: Ciclos	0,0119145	1	0,0119145	0,15	0,6998	NS
Interações						
AB	11,0626	6	1,84376	23,05	0,0000	S
AC	1,7488	6	0,291467	3,64	0,0017	S
AD	0,01291	2	0,00645502	0,08	0,9225	NS
BC	3,4929	9	0,388099	4,85	0,0000	S
BD	5,24937	3	1,74979	21,88	0,0000	S
ABC	5,83744	18	0,324302	4,06	0,0000	S
ABD	1,86018	6	0,310029	3,88	0,0010	S
RESIDUAL	23,9924	300	0,0799747			
TOTAL (Corrigido)	1185,78	359				

Pela análise de variância é possível inferir através do teste  $p$ , que o percentual de adição e a temperatura de queima, quando analisados isoladamente, possuem influência significativa sobre a resistência mecânica obtida no ensaio de ruptura à flexão à um nível de confiança de  $\alpha = 5\%$ . Contudo, as variáveis independentes “idade” e “número de ciclos”, quando analisadas isoladamente, não apresentam efeito significativo sobre a variável de resposta Resistência à flexão.

Também exercem efeito significativo sobre a resistência as interações de 1ª e 2ª ordem entre os fatores:

- o percentual de adição e a temperatura;
- o percentual de adição e as idades de ensaio;
- a temperatura e as idades de ensaio;
- a temperatura e os ciclos;
- o percentual de adição, a temperatura e as idades;
- o percentual de adição, a temperatura e os ciclos.

A Figura 47 apresenta os efeitos das interações entre as variáveis: teor de adição, temperatura de queima e presença de ciclos, sobre a resistência mecânica.

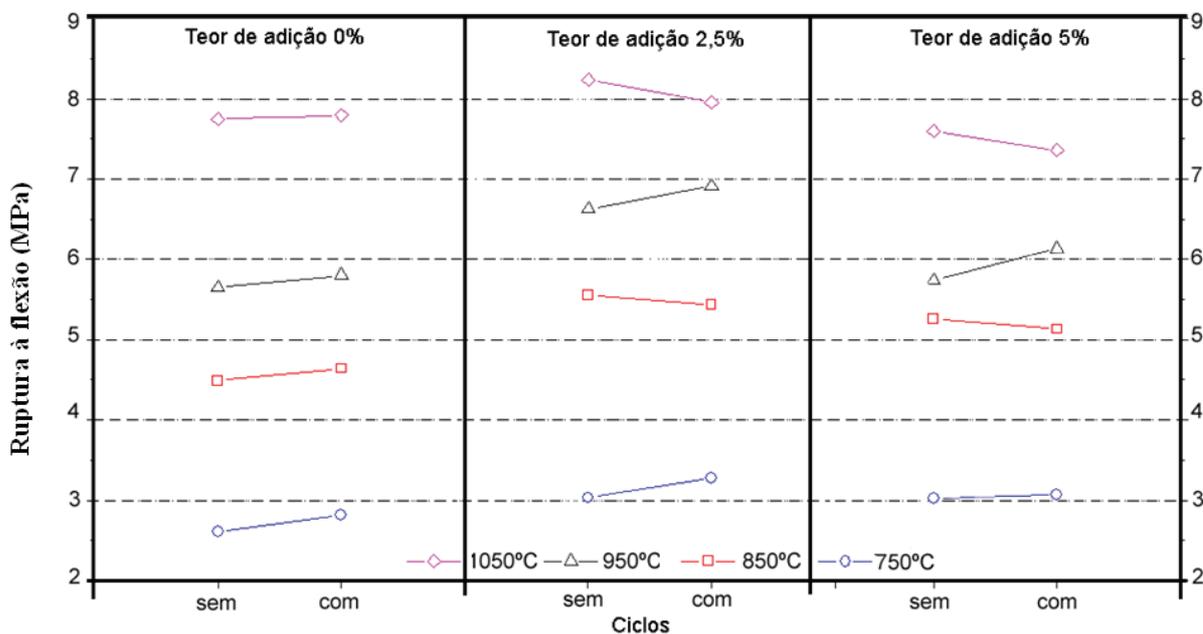


Figura 47 – Relação entre teor de adição, temperatura e presença de ciclos quanto ao ensaio de resistência mecânica.

Observa-se o aumento de resistência conforme o aumento de temperatura, bem como a diminuição da resistência do bloco com 5% de lodo perante aquele com 2,5%, como observado anteriormente para todas as temperaturas de queima.

A resistência também acompanhou as temperaturas de queima, quanto maior a temperatura, maior a resistência.

Já presença de ciclos apresentou comportamento variável, não apresentando, isoladamente, um efeito significativo sobre a resistência. Isto pode ser explicado pela presença de sais (solubilização e recristalização) que pode ter mascarado o resultado, conseqüentemente, mostrando que as idades de ensaio também influenciam no comportamento do material.

A figura 48 apresenta a resistência mecânica em função das idades de ensaio e percentual de adição. Percebe-se a maior variação de valores entre os blocos com adição de LF e que também apresentaram maior percentual de eflorescência.

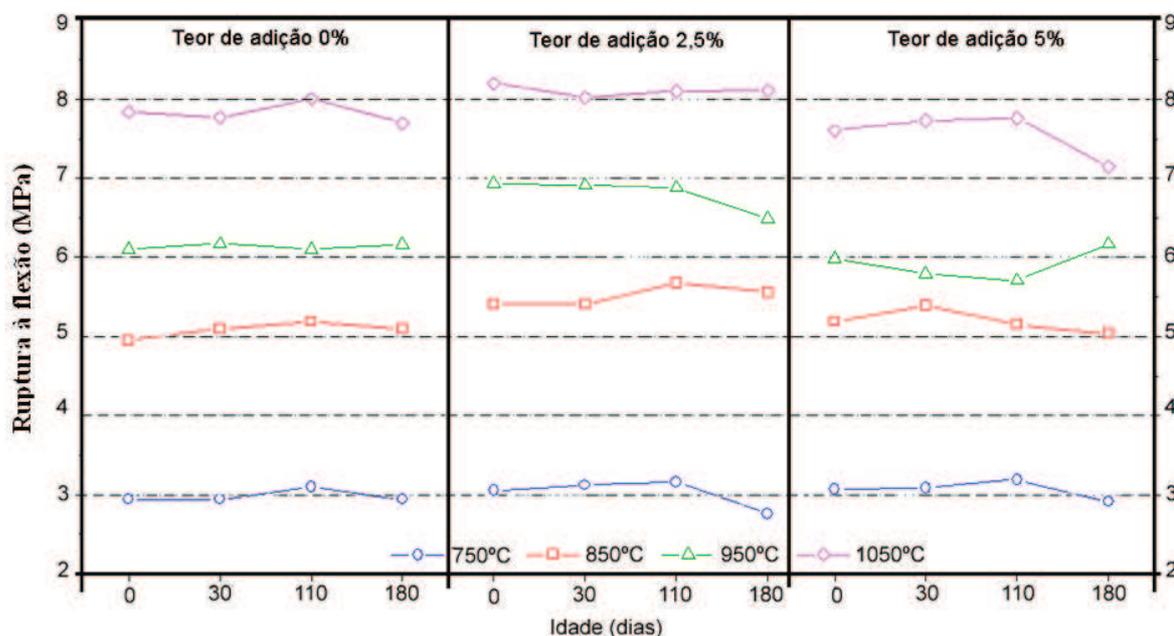


Figura 48 – Relação entre teor de adição, temperatura e idades de ensaio quanto ao ensaio de resistência mecânica.

A tabela 21 apresenta os valores relativos à análise de variância para o percentual de eflorescência, no qual é possível inferir através do teste  $p$ , que todas as variáveis (percentual de adição, temperatura de queima, idade de ensaio, ciclos de molhagem-secagem) são significativas, seja isoladamente ou através de interações de 1ª e 2ª ordem.

Tabela 21 – Análise de variância quanto ao ensaio de análise de imagem em software

Fonte	Soma dos quadrados	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	Sig
Principais efeitos						
A: Adição	53012,9	2	26506,5	385,69	0,0000	S
B: Temperatura	979,829	3	326,61	4,75	0,0030	S
C: Idade	892,217	3	297,406	4,33	0,0053	S
D: Ciclos	15662,4	1	15662,4	227,90	0,0000	S
Interações						
AB	1928,84	6	321,473	4,68	0,0001	S
AC	2713,21	6	452,202	6,58	0,0000	S
AD	10210,4	2	5105,18	74,28	0,0000	S
BC	1387,67	9	154,185	2,24	0,0194	S
BD	7064,79	3	2354,93	34,27	0,0000	S
ABC	3451,01	18	191,723	2,79	0,0002	S
ABD	4783,35	6	797,224	11,60	0,0000	S
RESIDUAL	20617,5	300	68,7249			
TOTAL (Corrigido)	153717,	359				

Mais uma vez, os depósitos alterados por ciclos de solubilização e re-cristalização ao longo das idades de ensaio podem ter afetado nos resultados, juntamente com a presença de lodo.

## 5 CONCLUSÕES

Os depósitos brancos apresentaram variada extensão e intensidade nos corpos-de-prova avaliados. Nos blocos de referência, o percentual eflorado não chegou a 1%. Já no caso dos blocos com lodo, foram detectados extensos depósitos, chegando a 68% de área para os blocos com 2,5% de adição e 750°C, submetidos a ciclos e ensaiados na idade de 30 dias.

Dessa forma, se observou maior presença de sais nos blocos com adição de lodo de fosfatização, devido aos constituintes desta matéria-prima. Nas amostras foram identificados alumínio, silício, cálcio, potássio, enxofre, ferro e manganês, destacando-se a coexistência do cálcio com o enxofre, o que indica que a gipsita apresenta-se como principal causadora do fenômeno neste estudo.

A resistência mecânica dos blocos com ou sem adição de lodo, não apresentou variações consideráveis ao longo das idades de ensaio, mesmo entre blocos submetidos aos ciclos e com presença considerável de sais na superfície.

Os resultados obtidos para os ensaios de porosimetria e absorção capilar apontaram para uma possível colmatação de poros, o que indica que pode estar ocorrendo também o fenômeno de criptoflorescência. Dessa forma, estudos envolvendo ciclos mais longos poderiam determinar se este fenômeno afetará a resistência mecânica ao longo do tempo.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade ao estudo realizado, sugerem-se as seguintes investigações:

- Executar ciclos mais longos (testes à longo prazo);
- avaliar o comportamento dos sais em paredes (relação com outros materiais).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

\_\_\_\_\_.**NBR10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_.**NBR 15270-1**:Componentes Cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_\_.**NBR 15270-3**: Componentes Cerâmicos Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. **UNE 67029**: Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de eflorescência. EX. AENOR, 1995.

AGUIAR, G. **Estudo de argamassas com agregados reciclados contaminados por gesso de construção**. 2004. 282 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.São Paulo, 2004.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O.Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. V.48, n.305, p.34-37. São Paulo, jan./fev./mar. 2002. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em: 10 de nov. 2010.

ALI, Z. B. A. **Properties of Malaysian fired clay bricks and their evaluation with international masonry specifications – A case study**. 2005. 203 f. Dissertação de Mestrado, Faculty of Civil Engineering, Universiti Teknologi Malasya, Johor Bahru, 2005.

ANDRÉS, A.; DÍAZ, M. C.; COZ, A.; ABELLÁN, M. J.; VIGURI, J. R. Physico-chemical characterisation of bricks all through the manufacture process in relation to efflorescence salts. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 29, p.1869–1877, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 03 de Nov 2009.

ANGELI, M; HÉBERT, R; MENÉNDEZ, B; DAVID, C; BIGAS, J.P. Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulphate. **Engineering Geology**. V. 115, p. 193–199, 2010. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/enggeo](http://www.elsevier.com/locate/enggeo)>. Acesso em: 10 de Nov 2010.

ARNOLD, A.; ZEHNDER, K. Monitoring Wall Paintings Affected by Soluble Salts. **In: The conservation of wall paintings**; proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute. Getty Conservation Institute, London, p. 103-135, Jul 13-16, 1987.

ASEFA. Patologia da Edificação 43: Eflorescencias en Fachadas. **Site**. 2006. Disponível em: [www.asefa.pt/repositoriopt/paginas/pdf/patologia43p.pdf](http://www.asefa.pt/repositoriopt/paginas/pdf/patologia43p.pdf). Acesso em: 03 de Nov 2009.

BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**. V.7, n. 6, p. 42-45, 2002. Disponível em: <[www.ceramicaindustrial.org.br/](http://www.ceramicaindustrial.org.br/)>. Acesso em: 27 de out 2009.

BEAUVALET, M. S. Desenvolvimento de processos para produção de nanocompósitos de polietileno de alta densidade via polimerização in situ. 2010. 77 f..Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

BECERA, J. E. B. **Avaliação da susceptibilidade aos processos de deterioração dos calcários ornamentais da Formação La Tampa usados na construção civil de Medellín – Colômbia**. 2009. 180 f. Tese (Doutorado em Geologia Econômica e Aplicada). Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**. 2005.164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear - Física Nuclear Aplicada). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

BENAVENTE, D.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J.; CUETO, N.; GARCÍA-DEL-CURA, M.A. Salt weathering in dual-porosity building dolostones. **Engineering Geology**. 2007, n. 94, p. 215–226. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 15 de ago. 2009.

BERSCH, R.A. **Análise do Ciclo de Vida da produção de blocos cerâmicos convencionais e com adição de Lodo de Fosfatização**. 2008. 66 f. . Trabalho de Conclusão (Graduação em Gestão Ambiental). Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2008.

BORKERT, C. M.; PAVAN, M.A.; LANTMANN, A.F. Considerações sobre o uso de gesso na agricultura. **Informações Agronômicas**. V. 40, p. 1-3, 1987. Piracicaba. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/item/18636/1/comtec40.pdf>> . Acesso em: 17 de dez 2010.

BRICK INDUSTRY ASSOCIATION. Technical Notes on Brick Construction 23a - Efflorescence: Causes and Prevention. June 2006. Disponível em: <<http://www.gobrick.com/omnisam/common/getfile.cfm?file=/bia/technotes/TN23a.pdf>>. Acesso em: 17 de set 2009.

BREHM, F.A. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**. 2004. 105 f. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

BREHM, F. A.; BERSCH, R. A.; COLATTO, D.; MORAES, C. A. M.; KAZMIERCZAK, C. de S. ; PAMPANELLI, A.; ROXO, K.; RODRIGUES, V.; LIEDKE, E. Reciclagem de lodo de fosfatização como adição em cerâmica vermelha. In: 62º Congresso Anual da ABM, 2007. Vitória. **CD-ROM do 62º Congresso Anual da ABM**. São Paulo: Associação Brasileira de Materiais, 2007. v. 1. p. 2115-2126.

BREHM, F. A.; BERSCH, R. A.; COLATTO, D.; MORAES, C. A.; RODRIGUES, V. ; ROXO, K. Produção de blocos cerâmicos com adição de lodo de fosfatização como matéria-prima escala industrial. In: XII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído - ENTAC, 2008. Fortaleza. Anais do XII ENTAC. Fortaleza: ANTAC, 2008. v. 1. p. 1-10.

BROCKEN, H.; NIJLAND, T.G. 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, jun. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 17 de set 2009.

CALLEBAUT, K. State of the Art of Research/Diagnostics of Historical Building Materials **in Belgium. in Belgium [online]**. Limelette, Belgium : Belgian Building Research Institute (BBRI). 2002. Disponível em: <<http://www.arcchip.cz/>>. Acesso em: 03 de nov 2009.

CENTRO RISORSE INTERPROVINCIALE SERVIZI PER L'EDILIZIA (CRISED). **Site**. Disponível em: <<http://www.crisedpuglia.org/>>. Acesso em: 03 de nov 2009.

ČUKOVSKA, L.; GRUPČE, O.; MINČEVA-ŠUKAROV, B.; KUZMANOVSKI, I. Characterization of Salt Efflorescence using Target Factor Analysis - Development of the Method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. São Paulo, v. 20, n. 1, p. 57-63, 2009. Disponível em: <<http://jbcs.sbq.org.br/>>. Acesso em: 03 de Nov 2009.

CULTRONE, G.; SEBASTIÁN, E.; ELERT, K.; TORRE, M. J. DE LA; CAZALLA, O.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 24, p. 547-564, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 10 de nov. 2010.

CULTRONE, G.; SEBASTIÁN, E. Laboratory simulation showing the influence of salt efflorescence on the weathering of composite building materials. **Environmental Geology**. V. 56, n. 3-4, p.729-740, dez 2008. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/>>. Acesso em: 03 de nov 2009.

DOW, C.; GLASSER, F.P. Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials. **Cement and Concrete Research**. V. 33, p. 147-154, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 17 de set. 2009.

ESPINOSA, R.M.; FRANKE, L.; DECKELMANN, G. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. **Construction and Building Materials**. V. 22, p. 1350-1367, 2008. Disponível: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 13 de Nov. 2009.

ESTRELA, C; PÉCORÁ, J. D. Características químicas do hidróxido de cálcio. **[Documento em meio eletrônico]**. 04 nov. 1997. Disponível em: <<http://www.forp.usp.br/restauradora/calcao/quimica.htm>>. Acesso em 12 dez. 2010.

FERREIRA, C.C. **Formação da eflorescência em cerâmica vermelha: fatores de influência no transporte dos íons  $SO_4^{-2}$  e  $Ca^{+2}$** . 2009.102 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia. Porto Alegre, 2009.

FLORES-COLEN, I; BRITO, J. de; FREITAS, V. P. de. Stains in facades' rendering – Diagnosis and maintenance techniques' classification. **Construction and Building Materials**. V. 22, p. 211-221, 2008. Disponível: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 13 de Nov. 2009.

FRANZEN, C.; MIRWALD, P. W. Moisture sorption behaviour of salt mixtures in porous stone. **Chemie der Erde**. V. 69, p. 91-98, 2009. Disponível em: <[www.elsevier.de/chemer](http://www.elsevier.de/chemer)>. Acesso em: 10 de nov. 2010.

GALATTO, S. L.; PETERSON, M.; ALEXANDRE, N. Z.; COSTA, J. A. D. DA; IZIDORO, G.; SORATO, L.; LEVATI, M. Incorporação de resíduo do tratamento de drenagem ácida em massa de cerâmica vermelha. **Cerâmica**. V.55, n.333 p.53-60, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 03 de Nov 2009.

GONÇALVES, T. C. D. **Salt crystallization in plastered or rendered walls**. 2007. 262 f...Tese (PhD em Engenharia Civil). Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) em parceria com o Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2007.

GONÇALVES, T. D.; PEL, L.; RODRIGUES, J. D. Influence of paints on drying and salt distribution processes in porous building materials. **Construction and Building Materials**. V. 23, p. 1751–1759, 2009. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/conbuildmat/](http://www.elsevier.com/locate/conbuildmat/)>. Acesso em: 04 de dez 2010.

HATTGE, A. F. **Estudo comparativo sobre a permeabilidade das alvenarias em blocos cerâmicos e alvenarias em blocos de concreto**. 2004. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

HEES, R.P.J. VAN; BROCKEN, H.J.P. Damage development to treated brick masonry in a long-term salt crystallisation test. **Construction and Building Materials**. V. 18, p. 331–338, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 21 de set 2009.

HENNETIER, L.; ALMEIDA, J. V.; CORREIA, A. M. S.; FERREIRA, V. M. Efflorescence and its quantification in ceramic building materials. **British Ceramic Transactions**. V.100, n. 2, p. 72-76, 2001.

KAZMIERCZAK, C. S. **Desempenho de paredes de materiais cerâmicos a penetração de água da chuva: uma análise de fatores condicionantes**. 1989. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1989.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. 2002. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

LAMA, E. A. DEL; ANDRADE, F. R. D. DE ; KIHARA, Y.; TIRELLO, R. A. Estudo de eflorescências em pinturas murais de Fulvio Pennacchi. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**. V.1, n.3, p. 092 – 095, 2007. Disponível em: <<http://www.restaurabr.org/>>. Acesso em: 04 de maio 2009.

LARBI, J.A. Microscopy applied to the diagnosis of the deterioration of brick masonry. **Construction and Building Materials**. v. 18, p. 299–307, jun. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 17 de set. 2009.

LEITE, E. M. **Utilização de corretivos químicos em solos degradados por sódio usando Milheto (*Pennisetum americanum* L.) como planta teste**. 2005. 62 p. Dissertação (Mestrado em Manejo de Solo e Água). Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba. Areia, PB, 2005.

LUBELLI, B.; HEES, R.P.J. VAN.; BROCKEN, H.J.P. Experimental research on hygroscopic behaviour of porous specimens contaminated with salts. **Construction and Building Materials**. V. 18, n. 5, p. 339–348, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 27 de out 2009.

MAGUREGUI, M.; SARMIENTO, A.; MARTÍNEZ-ARKARAZO, I.; ÂNGULO, M.; CASTRO, K.; ARANA, G.; ETXEBARRIA, N. ; MADARIAGA, J. M. Analytical diagnosis methodology to evaluate nitrate impact on historical building materials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. V. 391, n. 4, p.1361–137. Jun, 2008. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/>>. Acesso em: 07 de out 2009.

MALAGA-STARZEC, K.; PANAS, I.; LINDQVIST, J.E.; LINDQVIST, O. Efflorescence on thin sections of calcareous stones. **Journal of Cultural Heritage**. V. 4, p. 313–318, 2003.

MARCOS, J. J. O. (org.). ESTUDIO GENERAL SOBRE LAS EFLORESCENCIAS EN OBRA. Abril de 1998. Disponível em: <<http://www.frupesa.com/>>. Acesso em: 03 de nov 2009

MARZAL, R. M. E.; SCHERER, G. W. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. **Environmental Geology**. V.56, n.3-4, p.605-621, 2008. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/er867543j7606w61/>>. Acesso em: 10 de nov. 2010.

MATTEINI, MAURO. In Review: An Assessment of Florentine Methods of Wall Painting Conservation Based on the Use of Mineral Treatments. In: **The conservation of wall paintings**; proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute. Getty Conservation Institute, London, p. 137-149, Jul, 1987.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. **Cerâmica**. São Paulo, v. 52, n. 321, p. 37-49, jan./mar. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 20 de ago 2009.

MILLER, F.;MELANDER, J.M..Efflorescence – A Synopsis of the Literature. In: Ninth North American Masonry Conference, 2003. **[Documento em meio eletrônico]**. Clemson, South Carolina, USA. p. 10-24. Disponível em: <<http://www.cement.org/bookstore/download.asp?mediatypeid=1&id=6820&itemid=SN2515a>>. Acesso em: 10 de nov. 2010.

MONTEIRO, C. M. de O..**Influência da gipsita no surgimento de eflorescência em telhas cerâmicas**. 2009. 69 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN. 2009.

MORAES, C. A. M.; KIELING, A.G.; CAETANO, M.O.; GOMES, L.P. Life cycle analysis (LCA) for the incorporation of rice husk ash in mortar coating. **Resources, Conservation and Recycling**. V. 54, p.1170–1176. Out 2010.Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/> >. Acesso em 12 dez. 2010.

MORALES, A. F. **La Pintura Mural, Su Soporte, Conservación, Restauración y las Técnicas Modernas**. 2ª ed. Sevilla, Universidad de Sevilla, 1998.

MORGANO, M.A.; QUEIROZ, S.C. do N.; FERREIRA, M. M. C. Determinação dos teores de minerais em sucos de frutas por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). **Ciência e Tecnologia de Alimentos [online]**. V.19, n.3, p. 344-348. Set./Dez. 1999. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20611999000300009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611999000300009&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 03 dez. 2010.

NASRAOUI, M.; NOWIK, W.; LUBELLI, B. A comparative study of hygroscopic moisture content, electrical conductivity and ion chromatography for salt assessment in plasters of historical buildings. **Construction and Building Materials**. V. 23, p. 1731–1735. Mai 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/> >. Acesso em 12 dez. 2010.

OLIVEIRA, L. A. Caracterização dos latossolos da chapada de Araguari: minerais argilosos, granulometria e evolução.. **Caminhos da Geografia (UFU. Online)**. V.8, p.20 - 37, 2003. Disponível em: <<http://paje.fe.usp.br/~mef-pietro/mef2/app.upload/42/Recurso3.1.pdf>>. Acesso em: 03 de dez. 2010.

OLIVEIRA, E. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Influência da adição de resíduo (lodo) de estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**. V.54, n. 330, p.167-173. Jun 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 03 de nov 2009.

OLIVEIRA, L.T.; SILVA, J.B. da; IDE, C.N. Avaliação das Propriedades Físicas de Corpos-de-prova moldados com a adição de lodo de reciclo de cromo. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 2007. p. 1-8. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/>>. Acesso em 20 de out 2009.

QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.; ALEIXO, D. M. Determinação de sais solúveis em argamassas endurecidas: análise dos parâmetros de ensaio. **e-Mat - Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil**. V. 2, n. 1, p. 12-20, mai, 2005. Disponível em: <<http://www.antac.org.br/>>. Acesso em: 01 de Nov 2009.

ROCHA, G. P. da; MONTEIRO, M.I.C.; CARNEIRO, M. C. Determinação de metais-traço por ICP-OES em amostras de minério. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM, 2007. **Anais**. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_I\\_jpci\\_2007/Genilda\\_Rocha.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_I_jpci_2007/Genilda_Rocha.pdf)>. Acesso em: 15 de nov 2007.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W; UNGER, K. K. IUPAC Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**. V. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994. Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1994/pdf/6608x1739.pdf>>. Acesso em: 03 dez. 2010.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. **Cerâmica**. V. 48, n. 307, jul/ago/set 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 13 de set. 2009.

SILVA, F.A.N.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F; LOPES, M.F.S. Influência do Sulfato de Bário nas Características de Cerâmica Vermelha Incorporada com Resíduo Oleoso Inertizado. **Cerâmica**. São Paulo, v. 52, n. 321, p. 15-21, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 03 de nov 2009.

SILVEIRA, P. M. da; VEIGA, R.; BRITO, J. de. Eflorescências em estuques antigos. **In Ingenium**, n.º 68, Jul/Ago de 2002. Disponível em: <<http://www.quintacidade.com/>>. Acesso em: 02 de set 2009.

VERDUCH, A. G.; SOLANA, V. S. Formação de Eflorescências na Superfície dos Tijolos. **Cerâmica Industrial [online]**. V. 5, n. 5, p. 38-46, 2000. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/>>. Acesso em: 29 de mai 2009.

VINOTTI, Irineu. **Controle dos banhos de fosfato via espectrofotometria de absorção atômica**. Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI. Departamento de tecnologia em processos industriais. Joinville, 2004. Disponível em: <<http://www.univille.br/>>. Acesso em: 16 de out. 2007.

WAYBRICOLAGE. **Site**. Disponível em: <[http://www.waybricolage.net/root/211\\_1721.asp](http://www.waybricolage.net/root/211_1721.asp)>. Acesso em 23 de Nov 2009.

XAVIER, G. C.; SABOYA, F.; MAIA, P. C. A.; ALEXANDRE, J. Análise de processos de degradação acelerada em laboratório para estudo da durabilidade de peças cerâmicas vermelhas incorporadas com resíduo de granito. **Cerâmica**. 55 (333), p. 1-10, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 03 de nov 2009.