

Influência do tipo e teor de pigmento no estado endurecido de ladrilhos hidráulicos

(Influence of kind and content of pigment on the hardened state properties of hydraulic tiles)

F. N. Zveibil¹, R. C. O. Romano^{1*}, R. G. Pileggi¹

¹Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Civil,
Av. Prof. Almeida Prado 83, 05424-970, S. Paulo, SP, Brasil

Resumo

A aplicação de ladrilhos hidráulicos voltou a ser valorizada nos últimos anos em função de sua beleza e versatilidade. O ganho de resistência sem necessidade de queima é uma considerável vantagem, mas o tempo e o custo de produção e a manutenção em estoque são algumas desvantagens observadas. Como são materiais que permanecem expostos durante o uso, devem ter propriedades como estabilidade de cor, resistência à abrasão e estanqueidade controladas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do tipo e teor de pigmento (à base de óxido de ferro ou negro de fumo) no estado endurecido dos pisos. As misturas foram realizadas com diferentes teores de pigmento (0,05%, 0,30% e 0,60%) e os resultados avaliados em função da alteração da cor, absorção de água, resistência à abrasão/flexão, módulo elástico e permeabilidade indicaram que não houve um padrão com relação ao pigmento utilizado e cada propriedade foi alterada de forma distinta.

Palavras-chave: ladrilho hidráulico, pigmento, estado endurecido.

Abstract

The application of hydraulic tiles has been valued in recent years due to its beauty and versatility. The gain of resistance without the need for burning is a considerable advantage, but the time and cost of production and maintenance of the product conformed in stock are some disadvantages observed. As these materials must remain exposed during the use, they must have properties like color stability, abrasion and stain resistance controlled. The main goal of this study was to evaluate the effect of the type and content of pigment (based on iron oxide or carbon black) on the hardened state properties of these tiles. Mixtures were carried out using different pigment content (0.05%, 0.30% and 0.60%) and the results evaluated as a function of color change, water absorption, resistance to abrasion/flexural strength, elastic modulus and permeability indicated that there was no correlation between the kind or content of pigment and the properties evaluated.

Keywords: hydraulic tile, pigment, hardened properties.

INTRODUÇÃO

A engenharia, como faculdade que influencia fortemente o mercado da construção civil, que representa cerca de 10% do PIB nacional, tem grande responsabilidade na criação e fomento de espaços para estudo das questões socioeconômicas e ambientais. O projeto global referente ao trabalho aqui apresentado tem o propósito de auxiliar nessa discussão, por meio da montagem de uma fábrica de peças cimentícias em local de alta vulnerabilidade social, com a função de aumentar a qualidade de vida daqueles que participam das atividades na fábrica e das comunidades em seu entorno, por meio do ofício e renda gerados, além de projetos educacionais que sustentam a mudança em um nível mais profundo. A iniciativa se baseia na pesquisa em tecnologia de materiais e na produção dos mesmos,

combinada com estudos de parâmetros de mercado e na economia solidária, que, por sua vez, está embasada em novas formas de pensar as relações econômicas e organizá-las no espaço e no tempo, visando uma distribuição do trabalho e seus resultados mais igualitária e com mais significado para aqueles que participam da cadeia de dado produto. O produto escolhido para iniciar o projeto foi o ladrilho hidráulico, visto que se trata de um componente cimentício de grande consumo e, no laboratório onde esta pesquisa foi realizada, já haviam sido desenvolvidas composições para facilitar a moldagem [1-3].

Historicamente o ladrilho hidráulico, apesar da origem remontar à época dos Mouros ou Bizantinos [1], apresentou maior aceleração na produção a partir de meados do século XIX na França, época de transição entre a era pré-industrial e industrial, entre processamento artesanal e produção em massa [2-5]. Em função de sua beleza e versatilidade, as peças podiam ser aplicadas em várias áreas, com diversos desenhos, cores e texturas. No entanto, a utilização do

*rcorjau@gmail.com

https://orcid.org/0000-0001-9630-7979

produto perdeu força por quase um século, retornando como revestimento em projetos residenciais apenas nos anos de 1920, mas foi novamente deixado de lado quando despontaram as novas tecnologias em acabamento na década de 1950, com a introdução da cerâmica industrializada, resultando no fechamento de muitas fábricas de ladrilho hidráulico. Somente a partir da década de 1980 a sua aplicação começou a ganhar espaço novamente, por apresentar um ótimo custo-benefício quando comparado a outros revestimentos artesanais e, além de ser utilizado para restauro de edificações antigas, por passar a ser também aplicado em novos projetos arquitetônicos. Tal redescoberta e a valorização dos ladrilhos hidráulicos como material de revestimento trouxe, como consequência, o resgate de seu processo de produção, pois este produto conserva as características essencialmente artesanais que fazem de cada ladrilho uma peça única [6]. Uma considerável vantagem sobre os pisos e azulejos convencionais é que não é necessário o processo de queima, sendo a resistência atingida a partir da ação do cimento Portland, por isso o uso do termo hidráulico. No entanto, de acordo com alguns autores, o termo pode se referir também ao uso da prensa hidráulica para a conformação das peças [2-5]. Algumas desvantagens são também observadas, principalmente com relação ao tempo e custo de produção e manutenção do material em estoque até atingir a resistência desejada. Também requer manutenção regular devido à baixa resistência a manchas e ação de agentes químicos [3, 4, 7].

Frete às condições de aplicação e solicitação durante o uso, geralmente os parâmetros de desempenho e durabilidade são alcançados com a utilização de grandes quantidades de cimento Portland nas composições [8-11]. Por isso, a obtenção de propriedades adequadas com reduzido consumo de cimento é um grande avanço no desenvolvimento desses produtos. Adicionalmente, como se trata de materiais que devem permanecer expostos às intempéries naturais durante o uso, suas características de estabilidade de cor, facilidade de limpeza, resistência à abrasão e a manchas, estanqueidade, etc., somadas à sua beleza estética, são de primordial importância. Esse fato reforça a ideia de que a avaliação de pisos com os diferentes tipos e teores de pigmento deve ser realizada com maior aprofundamento científico, pois a presença desse tipo de material nas composições resulta em alterações nas características reológicas, afetando a etapa de moldagem e as propriedades dos materiais em uso [9]. No entanto, como são ainda moldados de forma artesanal, os ladrilhos hidráulicos apresentam grande variabilidade seja nas características mecânicas, microestruturais ou estéticas. Muitas vezes, tal variabilidade estética é desejada para aplicação em determinadas situações, mas os parâmetros de desempenho mecânico sempre devem ser atendidos de acordo com critérios normativos. Desta forma, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o impacto do tipo e teor de pigmento no estado endurecido dos ladrilhos hidráulicos, a partir de monitoramento da alteração na cor, absorção de água, resistência à abrasão e flexão, módulo de elasticidade e permeabilidade ao ar.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os pisos cimentícios foram formulados com cimento branco (Cemex) e dolomitas (Mineração Nemer) com diferentes distribuições granulométricas (Fig. 1a). Enquanto a distribuição de tamanho das partículas mais grossas foi determinada em um equipamento Qicpic (Sympatec) a partir de análise dinâmica de imagens (ADI), a caracterização das mais finas foi determinada por granulometria a laser em um equipamento Hellos (Sympatec). Na Tabela I são apresentadas a densidade real e área superficial específica (ASE) dos pós, completando a caracterização física das matérias-primas. No primeiro caso utilizou-se um picnômetro da Quantachrome e no segundo aplicou-se o método de BET em um equipamento Belsorp Max, após pré-tratamento em um equipamento Belprep-vac II por 24 h.

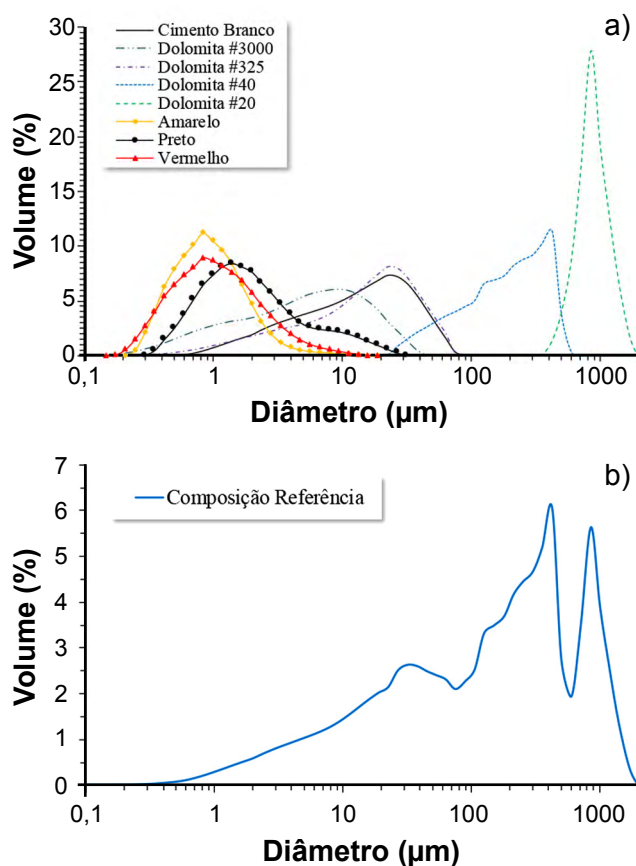


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica de: a) matérias-primas utilizadas nas formulações dos pisos; e b) formulação padrão dos pisos.

[Figure 1: Particle size distribution curves of: a) raw materials used in the formulations of hydraulic tiles; and b) standard formulation of hydraulic tiles.]

Com base nas características apresentadas, e considerando-se as teorias de dispersão e empacotamento de partículas [12], desenvolveu-se uma formulação autoadensável para os pisos visando facilitar a moldagem, para ser realizada em campo de forma simples por pessoas

Tabela I - Área superficial específica (ASE) e densidade real das matérias-primas.

[Table I - Specific surface area and real density of raw materials.]

Matéria-prima	ASE (m ² /g)	Densidade real (g/cm ³)
Cimento branco	0,9	2,84
Dolomita	#3000	2,0
	#325	1,5
	#40	0,5
	#20	0,3
Pigmento	Amarelo	5,4
	Preto	40,0
	Vermelho	5,4

com pouca prática, e obter produtos com adequado desempenho (quando comparado com materiais similares no mercado). O objetivo foi garantir, além do impacto socioeconômico, inserção de mercado e competitividade. Para tanto, utilizou-se também um aditivo superplastificante à base de policarboxilato de sódio (Melflux F2461, Basf) no teor de 0,35% em relação à massa de cimento. Como consequência, obteve-se a distribuição padrão de tamanho de partículas ilustrada na Fig. 1b e os parâmetros de formulação apresentados na Tabela II. Neste segundo caso, estão indicadas todas as composições avaliadas, com variação somente do teor e tipo de pigmento. As cores foram alteradas utilizando-se 3 tipos de pigmentos, dosados em três diferentes teores (0,05, 0,3 e 0,6%, em função do teor de cimento). Os pigmentos vermelho e amarelo foram soluções de óxido de ferro e o preto uma solução de fuligem processada, ou como é chamado popularmente negro de fumo. Deve ser salientado que é apresentada somente uma curva granulométrica padrão, pois as diferenças foram muito pequenas em função da pequena quantidade de pigmento utilizada nas composições. Da mesma forma, quase todos os parâmetros de formulação foram mantidos constantes, exceto a área superficial volumétrica e/ou área superficial específica nas composições com o pigmento preto, fruto da elevada ASE do negro de fumo.

Independentemente disso, todas as composições moldadas apresentaram características de autoadensáveis.

Moldagem e cura: todo o material seco, previamente homogeneizado, foi adicionado na cuba do reômetro (Pheso, Sciranda) e aplicou-se uma rotação de 500 rpm por 3 min. Após 30 s do início da rotação, adicionou-se a água (misturada com o pigmento) controlando a vazão em 90 g/s, por meio de um funil de vidro. O material misturado foi colocado em 6 fôrmas de 20 cm de comprimento por 10 cm de largura, além de três cilindros de 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura. O material então foi curado em uma câmara úmida a 25±2 °C, com 100% de umidade durante 21 dias. Após isso, foi transferido para uma câmara seca a 25±2 °C, com 50% de umidade durante 7 dias.

Métodos de ensaio. Variabilidade da cor: os ensaios foram realizados utilizando-se um espectrômetro portátil (BYK Gardner, Color Guide 45/0) para determinação de cor a partir da perspectiva do olho humano [13, 14]. Foram definidos 6 pontos de coleta de dados em cada peça e utilizaram-se 6 peças de cada cor. **Resistência a abrasão:** os ensaios foram realizados com base na norma brasileira NBR 9781/13 (Peças de concreto para pavimentação: especificação e métodos de ensaio). As amostras foram submetidas à abrasão por meio de um disco de 200 mm de diâmetro e 70 mm de espessura que girou em contato com a peça mantendo a rotação em 75 rps, enquanto um pó de alumina foi despejado entre o disco e a peça. Terminado o processo, a espessura da cavidade feita pelo disco foi medida em três posições e os resultados indicaram para qual tipo de tráfego (pesado ou leve) a peça pode ser aplicada. Espessuras de cavidade inferiores a 20 mm indicam peças próprias para o tráfego de veículos pesados capazes de produzir efeitos de abrasão acentuados. Alturas de cavidade inferiores a 23 mm e superiores a 20 mm são próprias para tráfego de pedestres, veículos leves e veículos comerciais de linha. **Absorção de água por capilaridade:** os ensaios foram realizados com base nas diretrizes da norma EN ISO 15148/02. As bordas dos pisos foram seladas com cera de abelha e as amostras colocadas em contato com uma película de água na superfície inferior, forçando a absorção do líquido somente por esta extremidade. Em cada tempo proposto, as amostras foram retiradas da bandeja, limpas para eliminação do excesso de água e pesadas [15]. O

Tabela II - Parâmetros de empacotamento e mobilidade das partículas das composições.

[Table II - Parameters of packing and particle mobility.]

Parâmetro	Ref	0,05-A	0,30-A	0,60-A	0,05-V	0,30-V	0,60-V	0,05-P	0,30-P	0,60-P
PE (%)	8,1	8,1	8,1	8,0	8,1	8,1	8,0	8,1	8,0	7,9
ASV (m ² /cm ³)	1,8	1,8	1,9	1,9	1,8	1,9	1,9	1,9	2,1	2,4
ASE (m ² /g)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9
IPS (µm)	0,52	0,52	0,51	0,50	0,52	0,51	0,50	0,51	0,43	0,36
MPT (µm)	2,93	2,93	2,94	2,96	2,93	2,94	2,95	2,93	2,95	2,98

PE - porosidade de empacotamento; ASV - área superficial volumétrica; ASE - área superficial específica; IPS - interparticle size separation distance (distância média de separação entre as partículas mais finas na pasta); MPT - maximum paste thickness (espessura da camada de pasta que afasta os agregados); pigmento: A - amarelo; V - vermelho; P - preto.

coeficiente de permeabilidade (W_d), expresso em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$, foi calculado a partir de:

$$W_d = \frac{m_t - m_i}{A\sqrt{t}} \quad (\text{A})$$

onde A é a área (m^2), t é o tempo em h e m_t e m_i são as massas, em kg , no tempo de pesagem e inicial, respectivamente. *Permeabilidade ao ar*: foi estimada a partir da técnica de *vacuum-decay*, em um equipamento desenvolvido por Innocentini (Fig. 2). O equipamento consistiu basicamente em uma bomba de vácuo ligada a uma câmara de sucção de nylon que ficou em contato com uma superfície da argamassa, onde foi formada inicialmente uma região de pressão negativa. Quando a bomba de vácuo foi ligada, um transdutor registrou as variações de pressão ao longo do tempo de ensaio e os dados foram coletados em uma placa aquisitora ligada ao computador. Os resultados, expressos na forma de constante de permeabilidade Darcyana (k_p), foram obtidos a partir da equação de Forchheimer (Eq. B) considerando, para efeito de simplificação, duas hipóteses: compressibilidade desprezível do gás e utilização apenas do termo linear [16]:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} V_s + \frac{\rho}{k_2} V_s^2 \quad (\text{B})$$

onde ΔP é o gradiente de pressão, v_s é a velocidade de percolação do ar, L é a espessura da amostra, μ é a viscosidade do fluido e ρ é a densidade do fluido. O valor de k_1 indica a velocidade de percolação do fluido, no caso o ar, pela microestrutura porosa dos ladrilhos hidráulicos e, quanto maior o valor, maior é a permeabilidade do componente. O valor de k_2 , referente à constante de permeabilidade não Darcyana, não foi estimado [16].



Figura 2: Imagem do ensaio de permeabilidade ao ar em peça com pigmento preto (0,05%).

[Figure 2: Image of air-permeability test in the tile formulated with 0.05% of black pigment.]

Resistência à flexão em 4 pontos: os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios universal (Instron,

mod. 5569). As placas foram cortadas com uma serra circular em duas metades de 5 cm de largura por 20 cm de comprimento. Os cutelos superiores foram posicionados com distância de 45 mm entre os dois contatos e os dois debaixo com distância de 130 mm. A carga foi aplicada na peça progressivamente, com a velocidade de carregamento de 100 ± 10 N/s, seguindo a recomendação da NBR 15805 (Placas para pisos de concreto). A partir dos resultados obtidos para cada peça, foi calculado o valor de resistência característica estimado a partir de:

$$f_{\text{tk,est}} = 2 \cdot \left(\frac{f_{\text{tf}1} + f_{\text{tf}2} + \dots + f_{\text{tf}(i-1)}}{i-1} \right) - f_{\text{tf}i} \quad (\text{C})$$

sendo $f_{\text{tk,est}}$ a resistência característica estimada, $f_{\text{tf}i}$ os valores de resistência individual para cada placa, $i = n/2$ se n é par ou $(n-1)/2$ se n é ímpar, e n o número de placas na amostra. *Módulo de elasticidade dinâmico*: determinado de acordo com a norma técnica brasileira NBR 15630/08 (Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultrassônica) utilizando-se um equipamento (Pundit) com transdutores de frequência de 200 kHz e seção transversal circular de 20 mm de diâmetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variabilidade da cor: conforme apresentado na Fig. 3, a alteração de cor nos pisos cimentícios em função do teor de pigmento foi visível a olho nu e perceptível mesmo para observadores inexperientes. Essa informação era esperada visto que os pigmentos foram utilizados em quantidades muito distintas. Somente no caso das peças pretas, a partir de 0,3%, não foram observadas alterações, indicando que a saturação pode ter sido atingida. No entanto, as alterações foram somente qualitativas e não permitiram qualquer avaliação científica sobre os produtos. Por outro lado, com a determinação dos parâmetros L^* , a^* e b^* , obtidos a partir do espectrômetro, pôde-se diferenciar quantitativamente o impacto do teor de pigmento nas composições. De acordo com a ISO 10545-16 (105 J03 Apêndice A), o limite para divergência de cor entre duas amostras de cor teoricamente igual deve ser convencionado entre cliente e fabricante, a partir de um valor numérico. Assim, a norma traz um valor denominado ΔE_{cmc} , que é a representação do volume interno de um elipsoide gerado pela variação dos aspectos da cor. São ainda considerados: brilho (*lightness*), parâmetro que relaciona a cor a uma escala de cinza entre o branco e o preto; croma (há duas dimensões de *chroma*), atributo da cor que representa seu desvio do cinza de mesmo brilho (quanto maior o desvio, maior o croma) e é definido como a saturação da cor; e matiz (*hue*), qualidade de uma cor determinada pelo seu comprimento de onda dominante. A medição de ΔE_{cmc} se deu através dos parâmetros L^* , a^* e b^* , que obtêm a cor de um dado material a partir das curvas espectrais de refletância, dadas pela CIE (Commission Internationale l'Éclairage). A norma recomenda o uso de no mínimo 5 peças distintas e três

pontos por peça, mas foram utilizadas 6 peças e 6 pontos por peça afim de obter um maior número de dados para a análise estatística dos resultados. Os limites do observador comum para as diferentes situações de ΔE_{cmc} são [17]: $0 < \Delta E_{cmc} < 1$, o observador não nota a diferença entre as cores; $1 < \Delta E_{cmc} < 2$, somente observadores experientes notam a diferença entre as cores; $2 < \Delta E_{cmc} < 3,5$, observadores inexperientes também notam a diferença entre as cores; $3,5 < \Delta E_{cmc} < 5$, diferença clara entre as cores; e $\Delta E_{cmc} > 5$, observador nota duas cores distintas.

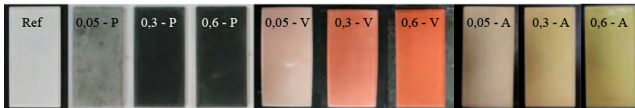


Figura 3: Imagem de peças moldadas com diferentes tipos e teores de pigmento.

[Figure 3: Image of tiles prepared with different kind and content of pigment.]

A aferição dos resultados pelo espectrômetro foi feita em três etapas e a compilação das duas primeiras é apresentada na Tabela III. A primeira parte indicou a variação de cor dentro de uma mesma peça, ou seja, foram tomados 6 pontos em cada uma das 6 amostras, sendo que os valores representados na tabela são as médias e os desvios padrões. A partir dos resultados obtidos e dos limites de diferenciação de cores citados, é possível inferir que apenas a amostra de referência apresentou uma cor realmente estável, enquanto a cor amarela, dentro da mesma peça, só pôde ser diferenciada por um observado experiente. Já nas amostras com pigmento vermelho, os valores tiveram uma variação maior, permitindo a diferenciação por observadores não experientes também. Houve, no teor de 0,05% um ΔE máximo de 6,3, indicando uma mancha no produto. Nas amostras com pigmento preto a diferenciação foi consideravelmente maior, demonstrando alterações muito nítidas entre as cores. Na segunda etapa foram calculados os valores máximos de ΔE_{cmc} entre duas peças com o mesmo teor de pigmento, sendo cada uma das 6 comparada com as demais de mesmo teor de pigmento. Ficou claro que a variação de cor entre as peças foi similar à variação interna nas mesmas e a tendência de maior instabilidade no pigmento preto se repetiu. Também foi possível observar que houve maior estabilidade nas amostras com pigmento vermelho entre as peças do que internamente entre as mesmas, ficando na faixa de distinção somente por observadores experientes. Os dois resultados indicaram que, como estipula a norma, deve estar explícito na venda e na embalagem a possibilidade de variação tonal desta natureza.

Já na terceira parte da avaliação foram calculados os valores de ΔE_{cmc} máximos entre as peças de teores 'contíguos', ou seja, o branco foi comparado com o teor de 0,05%, que por sua vez foi comparado com o teor de 0,3% das respectivas cores, que foi comparado com o teor de 0,6% de cada cor, e os resultados são apresentados na Tabela IV. Foi possível observar que houve uma diferença representativa entre os ladrilhos brancos e os demais com as distintas cores, mesmo com o menor teor de pigmento avaliado (0,05%), e entre o teor 0,05% e o teor 0,3%, ou seja, os valores de ΔE_{cmc} foram

Tabela III - Estabilidade de cor em cada ladrilho hidráulico. [Table III - Color stability in each hydraulic tile.]

Pigmento	ΔE_{cmc} máximo	ΔE_{cmc} médio	Desvio
Branco	0,70	0,52	0,13
Amarelo - 0,05%	1,36	0,95	0,26
Amarelo - 0,30%	1,38	1,03	0,28
Amarelo - 0,60%	1,77	1,38	0,39
Vermelho - 0,05%	6,30	2,25	2,02
Vermelho - 0,30%	4,00	2,48	1,18
Vermelho - 0,60%	2,00	1,03	0,54
Preto - 0,05%	4,80	3,38	1,13
Preto - 0,30%	7,10	4,32	1,58
Preto - 0,60%	6,00	3,02	1,78

consideravelmente maiores do que 5 (limite estabelecido por norma), representando cores efetivamente distintas. Já para a cor vermelha, somente houve diferença representativa entre os teores 0,3% e 0,6%, já que houve saturação do teor de pigmento, ou seja, a adição de maior quantidade de pigmento não alterou de maneira significativa a tonalidade do ladrilho, por mais que ambas tenham se tornado ligeiramente mais intensas do que o teor anterior. Em suma, houve alteração significativa de um teor de pigmento para outro em todos os casos, com exceção do preto 0,3% para o preto 0,6%, no qual nem um observador experiente seria capaz de determinar a diferença entre as cores, e entre os teores de pigmento amarelo 0,3% e amarelo 0,6%, onde se notou a diferença entre as cores, porém elas não foram claramente distinguíveis [17]. Na prática isso indicou que a dosagem do pigmento deve ser precisa, assim como o controle das variáveis operacionais, como proporcionamento das matérias-primas, tipo de cimento, teor de água, etc.

Tabela IV - ΔE_{cmc} entre a cor branca e as demais cores e entre cada teor de cor igual.

[Table IV - ΔE_{cmc} between the white tiles and the other colors.]

Pigmento	Teor de pigmento	ΔE_{cmc}
Branco	-	-
	0,05%	12,7
	0,30%	9,8
Amarelo	0,60%	3,8
	0,05%	15,9
	0,30%	16,2
Vermelho	0,60%	11,0
	0,05%	13,7
	0,30%	31,0
Preto	0,60%	1,0

Resistência a abrasão: esta resistência determina se a peça tem desempenho suficiente para ser submetida a duas classes distintas de tráfego: tráfego leve, ou seja, de pedestres, veículos leves e veículos comerciais de linha; ou tráfego pesado, se veículos especiais e solicitações capazes de produzir efeitos de abrasão acentuados. Uma peça com resistência à abrasão inferior às solicitações às quais a mesma é submetida pode determinar uma vida útil do produto menor do que a exigida em lei. Na Fig. 4 são ilustradas as espessuras das cavidades formadas nos pisos após ensaio de abrasão. A região delimitada indica a faixa de cavidade relativa à utilização dos produtos para o tráfego leve. Abaixo de 20 mm o piso é indicado para tráfego pesado. Para avaliação da significância da variação do teor de pigmento foi utilizada análise de variância (Anova, fator único), para rejeitar ou aceitar a hipótese da igualdade das médias, dentro e entre os grupos e os resultados resumidos são mostrados na Tabela V. O valor-p indica o valor de prova e demonstra se a hipótese de igualdade entre os resultados referentes à variação do teor de pigmento nas composições deve ser aceita ou rejeitada. Se o valor de prova for superior ao erro, ou seja 0,05, deve-se aceitar, caso contrário deve-se rejeitar a igualdade. Nos casos avaliados, o valor foi muito inferior somente nas amostras moldadas com o pigmento amarelo.

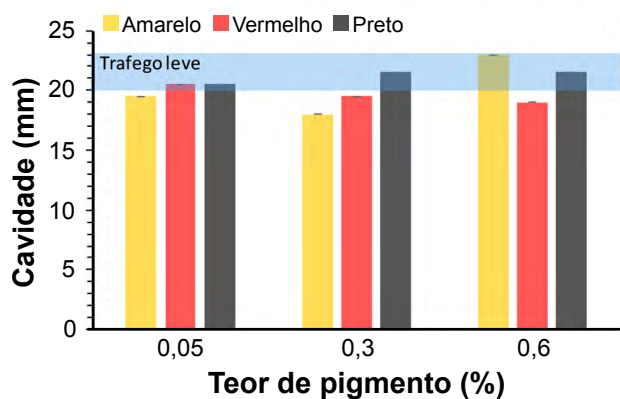


Figura 4: Espessura da cavidade formada nos pisos após ensaio de abrasão.

[Figure 4: Thickness of the cavity formed on the tiles after abrasion test.]

Tabela V - Síntese dos resultados da ANOVA (ensaio de abrasão) para diferentes teores do mesmo pigmento.

[Table V - Summary of the ANOVA results (abrasion test) for different contents of the same pigment.]

Pigmento	F-calculado	Valor-p	F-crítico
Amarelo	5,95	0,02	4,07
Vermelho	1,24	0,36	4,07
Preto	2,36	0,21	6,59

Outra forma de se concluir se houve igualdade é comparar o valor de F-calculado com F-crítico: o F-crítico limita a região de rejeição e significa que para valores de

Tabela VI - Teste Tukey para os teores de pigmento amarelo. O valor em destaque ilustra a amostra estatisticamente distinta das demais.

[Table VI - Tukey's test for the yellow pigment contents. The highlighted value represents the sample statistically different from the others.]

	Branco	Amarelo 0,05%	Amarelo 0,30%	Amarelo 0,60%
Branco	-	0,762	0,229	0,280
Amarelo 0,05%	1,393	-	0,685	0,072
Amarelo 0,30%	2,985	1,592	-	0,015
Amarelo 0,60%	2,766	4,159	5,751	-

F-calculado superiores à hipótese da igualdade deve ser rejeitada. Portanto, como o valor de F-calculado foi maior do que o de F-crítico somente nas amostras moldadas com o pigmento amarelo, houve indicativo de que o aumento do teor de pigmento resultou em alteração da cavidade formada, e o valor-p menor do que 0,05 comprovou a significância do resultado comparativo de F com F-crítico. No entanto, somente a partir da análise estatística de variância (fator único), não foi possível diferenciar o teor de pigmento distinto dos demais. Sendo assim, aplicou-se o teste Tukey para comparação entre teores sucessivos dos pigmentos amarelo, sendo observado que a diferença ocorreu apenas para a concentração de 0,6% de pigmento, conforme mostrado na Tabela VI. Desta forma, apesar de todos os pisos serem enquadrados para tráfego leve, foi possível confirmar que a resistência à abrasão foi estatisticamente significativa somente nos produtos com diferentes tonalidades de amarelo.

Absorção de água por capilaridade: por serem porosos, os sistemas cimentícios podem sofrer muita influência da absorção da água pelo fenômeno da capilaridade ao longo do tempo. Quanto maior a susceptibilidade à penetração de líquidos, teoricamente, menor a durabilidade ou maior a possibilidade da existência de manifestações patológicas, visto que há facilidade para a penetração dos agentes de degradação. No caso dos pisos avaliados, cujos resultados do ganho de massa ao longo do tempo de absorção são apresentados na Fig. 5, ficou claro que a utilização do pigmento vermelho resultou em maior absorção, porém sem confirmação científica com trabalhos encontrados em literatura. De acordo com a norma europeia CEN/TC139 (Paints and coatings of the European committee for standardization), o coeficiente de absorção por capilaridade pode ser estratificado nos níveis dispostos na Tabela VII. Independentemente do tipo ou teor de pigmento, as amostras tiveram valores muito baixos de absorção por capilaridade se comparados com a norma de argamassas para revestimento, sendo que o maior valor foi ainda dez vezes menor do que o limite da classe menos absorvente da norma. Os valores foram adaptados para ficar na mesma unidade da NBR 13281 (Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: requisitos) de $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$ para $\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1/2}$. Comparando a classificação com os resultados obtidos, foi

possível afirmar que até 24 h de exposição (1440 min) todas as amostras podem ser classificadas como impermeáveis à água, sendo que após 48 h de exposição apenas uma das amostras (vermelho 0,05%) deixou de ser impermeável e passou a ser classificada como repelente, enquanto as demais se mantiveram impermeáveis.

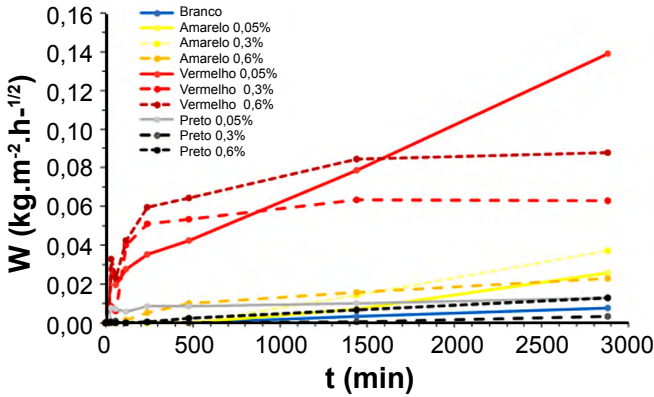


Figura 5: Coeficiente de absorção de água por capilaridade (W) em função do tempo de absorção (t).
 [Figure 5: Coefficient of water absorption by capillarity (W) as a function of the absorption time (t).]

Tabela VII - Coeficiente de absorção de água por capilaridade (W) segundo CEN/TC139 (Paints and coatings of the European committee for standardization).
 [Table VII - Coefficient of water absorption by capillarity (W), according to CEN/TC139 - Paints and coating of the European committee for standardization.]

W (kg.m ⁻² .h ^{-1/2})	Classificação	Classe
W<0,13	Impermeável à água	I
0,13<W<0,65	Repelente à água	II
0,66<W<2,58	Resistente à água	III
W>2,58	Permeável à água	IV

Permeabilidade ao ar: a permeabilidade é uma medida macroscópica que determina a facilidade com que um fluido, submetido a um gradiente de pressão, percola os vazios em um meio poroso. Uma adequada descrição de permeabilidade deve, portanto, combinar aspectos do fluido, da estrutura porosa e do escoamento. Trata-se de um parâmetro que apresenta íntima relação com a durabilidade dos materiais cimentícios e com a possibilidade de penetração dos agentes de degradação ao interior dos pisos. Os resultados obtidos para as peças avaliadas neste trabalho são apresentados na Fig. 6a. A primeira observação é que a faixa de k_1 (constante de permeabilidade Darcyana) indicou que todos os pisos avaliados apresentaram permeabilidade ao ar muito baixa, tratando-se de um limite inferior ao observado para materiais cerâmicos em geral [18]. Adicionalmente, pode-se dizer que as menores permeabilidades foram obtidas nos pisos formulados com o pigmento amarelo, sem diferença estatística entre os teores utilizados. Por outro lado, a utilização do pigmento à base de negro de fumo resultou

em uma microestrutura mais susceptível à percolação do ar, com valores de k_1 de quase 2 ordens de grandeza maiores quando comparados com os pisos com diferentes tonalidades de amarelo. Independente disso, para todos os pisos formulados com os pigmentos amarelo ou vermelho, o nível de permeabilidade ao ar foi menor em comparação com os pisos de referência, diferentemente do caso dos pisos pretos.

Esperava-se que os resultados de permeabilidade e absorção de água por capilaridade convergissem entre si,

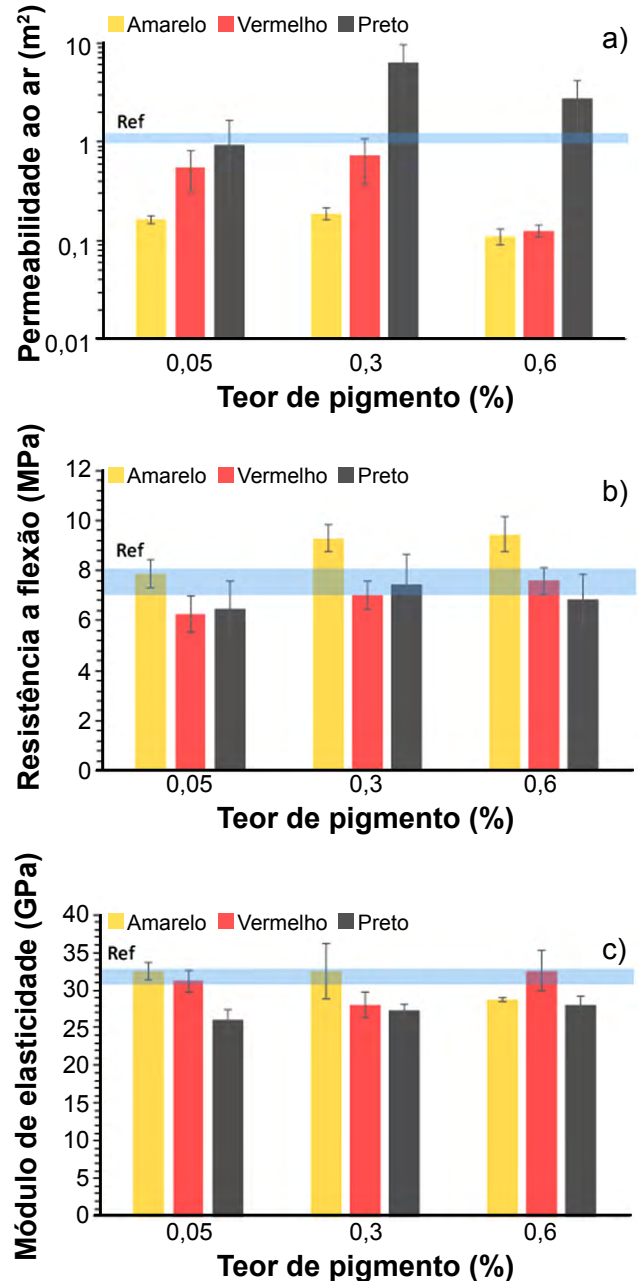


Figura 6: Resultados de permeabilidade ao ar (a), resistência à flexão (b) e módulo de elasticidade (c) dos pisos em função do tipo e teor de pigmento.
 [Figure 6: Results of air-permeability (a), flexural strength (b), and modulus of elasticity (c) as a function of kind and content of pigment.]

mas não foi observada tal relação, o que pode ser explicado pela distribuição de tamanho dos poros na microestrutura dos pisos: nas amostras com o pigmento preto houve formação de macroporos que induziram a percolação do ar, mas não a ação das forças de capilaridade. Apesar de não ter sido feita nenhuma comprovação por análise de imagens, esse fato foi indiretamente comprovado a partir dos resultados de resistência mecânica e módulo de elasticidade. Também neste caso foi realizada a análise de variância (ANOVA), permitindo discernir melhor onde ocorreu diferença efetiva entre os resultados obtidos. Como as tabelas foram similares às já apresentadas anteriormente, a partir deste ponto do trabalho não são mais apresentadas, focando-se somente na discussão dos resultados. Em todos os casos foi avaliado o impacto do teor de pigmento dentro de uma mesma cor e foi constatada diferença entre teores do pigmento preto, especificamente entre as concentrações de 0,3% e a referência (sem pigmento) e entre as concentrações de 0,05% e 0,3%. No caso dos pigmentos vermelho e amarelo, não houve diferenças significativas.

Resistência a flexão em 4 pontos: a resistência à flexão determina a capacidade da peça ser submetida a tensões de tração em sua face inferior, caso a mesma esteja biapoiada em seus extremos, ou em sua face superior, caso a peça esteja engastada em apenas uma de suas extremidades. No caso das peças aqui descritas, a resistência à flexão tem importância crítica para peças aplicadas em pisos elevados, pois as mesmas são necessariamente submetidas a estes esforços. Para peças apoiadas, conforme definição da NBR15805/15, estes esforços são incomuns e relacionados a defeitos na camada de apoio da placa ou na aplicação da mesma, gerando vazios sob a peça e esforços de flexão por consequência. Ainda de acordo com a referida norma, o limite mínimo esperado de resistência é de 3,5 MPa e carga de ruptura característica estimada superior a 4,5 kN. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 6b e ilustram que: i) em todos os casos o limite estabelecido por norma foi atingido; e ii) independente do teor de pigmento a resistência média

dos pisos amarelos foi maior que para os demais. A partir dos dados de resistência à flexão de cada peça foi obtido o valor de resistência característica estimada e os resultados são apresentados na Tabela VIII, demonstrando que as peças tiveram resistência mecânica superior à solicitada na norma, em alguns casos quase duas vezes. Porém, a carga ficou aquém da estipulada na norma, possivelmente em função de dois fatores principais: i) a norma solicita o uso de peças de no mínimo 20 cm de largura e 30 cm de comprimento; e ii) diferença do ensaio de 4 pontos para o ensaio de 3 pontos. A partir da análise de variância para as amostras com o mesmo tipo de pigmento, constatou-se que não houve diferenças significativas em função do teor de pigmento utilizado.

Módulo de elasticidade (E): está relacionado ao comportamento elástico do revestimento, podendo fornecer informações a respeito da deformabilidade do material. A porosidade tem uma influência deletéria sobre as propriedades elásticas dos materiais e o módulo de elasticidade decresce com a fração de volume de poros, concentradores de tensões que reduzem área de seção reta através da qual uma carga é aplicada [19]. Conforme observado na Fig. 6c, nas amostras com o pigmento preto, independente do teor utilizado, o valor de E foi menor do que para o piso de referência. Nestes casos, estatisticamente foi comprovado impacto significativo em relação às peças brancas. Por outro lado, a avaliação estatística dos resultados obtidos para as peças amarelas e vermelhas indicou que não houve significância nas alterações nem em relação à referência nem em função do teor de pigmento utilizado.

CONCLUSÕES

Composições de ladrilhos hidráulicos foram avaliadas em função do tipo e teor de pigmentos. Foram utilizados óxidos de ferro, nas colorações amarela e vermelha, e negro de fumo, cor preta, e os teores variaram de 0,05% a 0,6%. Para as composições com os aditivos de óxido de ferro, foram observadas diferenças nítidas de coloração em função

Tabela VIII - Resistência e carga característica estimada.
[Table VIII - Estimated strength and characteristic load.]

Pigmento	Teor de pigmento	Resistência mecânica (MPa)	Carga (kN)	Resistência mínima, $\psi=0,89$ (MPa)	Carga mínima, $\psi=0,89$ (kN)
Branco	-	5,1	0,32	4,5	0,28
	0,05%	7,0	0,38	6,3	0,34
Amarelo	0,30%	6,8	0,42	6,0	0,38
	0,60%	5,8	0,30	5,2	0,27
Vermelho	0,05%	6,1	0,32	5,5	0,28
	0,30%	6,5	0,53	5,8	0,47
	0,60%	6,7	0,43	5,9	0,39
Preto	0,05%	5,1	0,36	4,6	0,32
	0,30%	4,2	0,27	3,8	0,24
	0,60%	4,6	0,30	4,1	0,26

do teor. Porém, nas peças com 0,3% e 0,6% do pigmento preto não foram observadas diferenças perceptíveis a olho nu por observador inexperiente (com base na classificação BYK Gardner, *Spectrophotometer: portable color control for solid colors*). Houve maior estabilidade da cor nas peças com o pigmento vermelho e as variações não foram perceptíveis a observadores inexperientes. Com base nos resultados de resistência à abrasão, todos os pisos se enquadraram para aplicação em regiões de tráfego leve. Comparando-se a utilização de diferentes teores, somente no caso do pigmento amarelo foi observada variação estatisticamente significativa no resultado. Com base nos resultados de absorção de água, todas as amostras podem ser classificadas como impermeáveis à água, sendo que apenas uma delas, vermelho 0,05%, foi classificada como repelente. Todos os pisos avaliados apresentaram baixa permeabilidade ao ar, mas a utilização do pigmento à base de negro de fumo resultou em uma microestrutura mais susceptível à percolação do ar do que as obtidas com os pigmentos à base de óxido de ferro. Todos os pisos apresentaram resistência mecânica acima da média estabelecida por norma e nas composições formuladas com pigmento amarelo foram observados os maiores valores. Somente as peças pretas apresentaram módulo de elasticidade estatisticamente distinto do material de referência, e as vermelhas e amarelas foram similares entre si e sem relação com o teor de pigmento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência de Materiais e à FAPESP (Projeto 2014/50948-3, INCT CEMtec, Tecnologias Cimentícias Ecoeficientes Avançadas) pelo apoio durante a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Ladrilhos hidráulicos: saiba mais sobre a fabricação artesanal e a possibilidade personalização de acordo com seu projeto, www.archdaily.com.br, ac. 25/07/2017.
- [2] A.F. Cavalli, L. Valduga, in XI Enc. Nac. Tecnol. Amb. Constr. (2006) 4042.
- [3] T. Catoia, “Ladrilhos e revestimentos hidráulicos de alto desempenho”, Diss. Mestr., Un. S. Paulo, S. Carlos (2007).
- [4] C.F. Campos, “Trajetória e significado do ladrilho hidráulico em Belo Horizonte”, Diss. Mestr., Un. Fed. Minas Gerais, Belo Horizonte (2011).
- [5] Manual do ladrilho hidráulico, ABCP (2010).
- [6] J.S. Marques, “Estudo do processo de produção de ladrilhos hidráulicos visando à incorporação de resíduos sólidos”, Diss. Mestr., Un. Est. Londrina, Londrina (2012).
- [7] F. Lollini, E. Redaelli, L. Bertolini, *Cem. Concr. Compos.* **46** (2014) 32.
- [8] T. Vuk, V. Tinta, R. Gabrovšek, V. Kaučič, *Cem. Concr. Compos.* **31**, 1 (2001) 135.
- [9] R.C.O. Romano, H.M. Bernardo, M.A. Cincotto, R.G. Pileggi, in Anais 61º Congr. Bras. Cerâm., Gramado (2017).
- [10] V.G. Papadakis, S. Tsimas, *Cem. Concr. Res.* **32**, 10 (2002) 1525.
- [11] G.C.P. Brasileiro, H.M. Bernardo, J.A.F.S. Mesquita, T.S. Almeida, M.H. Maciel, R.C.O. Romano, R.G. Pileggi, in Anais 61º Congr. Bras. Cerâm., Gramado (2017).
- [12] R.C.O. Romano, M.S. Rebmann, H.M. Bernardo, J. Raucci, C. Massucato, R.G. Pileggi, in Anais 26th Nordic Rheol. Conf., Copenhagen **25** (2017) 397.
- [13] F.N. Zveibil, Proj. Crescimento: engenharia de materiais e economia solidária voltados para os desafios socioambientais da atualidade, Un. S. Paulo, S. Paulo (2016).
- [14] BYK Gardner, Spectrophotometer - portable color control for solid colors, www.byk.com, ac. 25/05/2016.
- [15] C.E. Carbone, H. Santos, R.C.O. Romano, R.G. Pileggi, *Amb. Constr.* **13**, 3 (2013) 317.
- [16] D.R. Torres, A.L. Fujii, R.C.O. Romano, R.G. Pileggi, *Amb. Constr.* **14**, 2 (2014) 141.
- [17] W.S. Mokrzycki, M. Tatol, *Mach. Graph. Vision* **8** (2012).
- [18] M.D.M. Innocentini, V.P. Rodrigues, R.C.O. Romano, R.G. Pileggi, G.M.C. Silva, J.R. Coury, *J. Hazard. Mater.* **162**, 1 (2009) 212.
- [19] W.D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed., John Wiley Sons, New York (2007). (Rec. 20/09/2018, Rev. 03/12/2018, 30/01/2019, 08/03/2019, Ac. 25/03/2019)