UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

ANTONIO AUGUSTO PEREIRA DE SOUSA

DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSA EXPANSIVA PARA LAVRA DE ROCHAS ORNAMENTAIS UTILIZANDO MINERAIS NÃO-METÁLICOS DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL

Campina Grande, PB
2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ANTONIO AUGUSTO PEREIRA DE SOUSA

DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSA EXPANSIVA PARA LAVRA DE ROCHAS ORNAMENTAIS UTILIZANDO MINERAIS NÃO-METÁLICOS DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de processos

Prof. Gelmires de Araújo Neves, Dr., UAEMa/UFCG
Orientador

Prof. Hélio de Lucena Lira, Ph.D., UAEMa/UFCG
Orientador

Campina Grande, PB
2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725d Sousa, Antonio Augusto Pereira de.
2007 Desenvolvimento de argamassa expansiva para lavra de rochas ornamentais utilizando minerais não-metálicos da Região Nordeste do Brasil / Antonio Augusto Pereira de Sousa.— Campina Grande, 2007.
114f.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Referências.
Orientadores: Gelmires de Araújo Neves, Dr., Hélio de Lucena Lira, Ph.D.

1. Rocha Ornamental. 2. Argamassa Expansiva.
3. Desmonte de Rochas. 4. Minerais Não-metálicos.
5. Medição da Pressão de Expansão. I. Título.

CDU – 622.23.054.8(043)

ANTONIO AUGUSTO PEREIRA DE SOUSA

DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSA EXPANSIVA PARA LAVRA DE ROCHAS ORNAMENTAIS UTILIZANDO MINERAIS NÃO-METÁLICOS DA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Tese aprovada em: 14/09/2007

Prof. Gelmires de Araújo Neves, Dr., UAEMa/UFCG
Orientador

Prof. Hélio de Lucena Lira, Ph.D., UAEMa/UFCG
Orientador

Prof. Carlos Magno Muniz e Silva, Dr., DEMinas/UFPE
Examinador Externo

Profa. Djane de Fátima Oliveira, Dra., DQ/CCT/UEPB
Examinadora Externa

Prof. Heber Carlos Ferreira, Dr., UAEMa/UFCG
Examinador Interno

Prof. Lisiane Navarro de Lima Santana, Dra., UAEMa/UFCG
Examinadora Interna

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por Antonio Augusto Pereira de Sousa e aprovada pela banca examinadora em 14 de setembro de 2007.

Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador

Prof. Ph.D. Hélio de Lucena Lira
Orientador

Aos meus pais, José Raimundo (in memorian) e Eone (in memorian) - eterna saudade.

Aos meus filhos Felipe e Fabrício e a minha filha Marianna – pela alegria e motivação.

A minha esposa Ianna – pelo carinho e compreensão.

Ao meu irmão Rai - pela amizade.

DEDICO.

“O desenvolvimento sustentável é aquele que atende às necessidades das presentes gerações sem comprometer a capacidade das futuras gerações atenderem às suas próprias necessidades”.

Comissão Brundtland

AGRADECIMENTOS

- Agradeço principalmente a Deus, todo poderoso e companheiro em mais esta caminhada.
- Aos professores orientadores, Dr. Gelmires de Araújo Neves e Ph.D Hélio de Lucena Lira pelo apoio, sugestões à realização da tese e confiança creditada.
- Ao professor Dr. Heber Carlos Ferreira a atenção, contribuição técnica e informações prestadas no decorrer deste trabalho.
- À Coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos na pessoa da Coordenadora Dra. Odelsia Leonor de Alsina pela dedicação e condições oferecidas para que esta tese fosse concluída.
- Ao MsC. Rômulo Augusto Ventura Silva pela valiosa contribuição técnica no desenvolvimento do equipamento de medição da pressão de expansão.
- Aos alunos-bolsistas de iniciação científica do CNPq, Carlos Tiago, Walber Nascimento, Danielly Lucena e Daniel Campos que contribuíram para a realização deste trabalho.
- Ao Dr. Romualdo Rodrigues Menezes pelo apoio técnico e ao Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB (João Pessoa/PB), na pessoa do Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima, pela ajuda nos ensaios de caracterização.
- Ao professor Flávio Luiz Honorato da Silva pela grande contribuição no estudo do planejamento experimental e modelagem de mistura realizado nesta tese.
- A Universidade Estadual da Paraíba - UEPB pelo incentivo a capacitação do seu corpo docente, ao qual me orgulho de participar e em especial à professora Dra. Djane de Fátima Oliveira pela amizade, incentivo e motivação para conclusão deste doutorado.
- A FUJI S/A, na pessoa do seu Presidente Antônio Fernando de Holanda, pelo incentivo e apoio ao convênio FUNDECI/BNB/FUJI/UFCG e na realização dos ensaios "*in loco*", e a ARMIL LTDA pelo fornecimento de matérias-primas.
- Ao Banco do Nordeste do Brasil – BNB pelo apoio financeiro do convênio FUNDECI/BNB/FUJI/UFCG.
- A minha Esposa e meus filhos, por todo seu carinho, amor, dedicação e compreensão nas minhas muitas ausências no transcorrer desta tese.

RESUMO

O Brasil têm participação significativa no mercado mundial de rochas ornamentais e o Nordeste vem se destacando como uma região de granitos exclusivos e de grande aceitação no mercado externo, especialmente, no fornecimento de blocos. O emprego de argamassa expansiva para desmonte de rochas ornamentais, vem sendo um dos métodos mais procurados pelas indústrias extrativas, por suas inúmeras vantagens, ante os outros métodos para lavra. Entretanto, os aspectos econômicos inibem o incremento do uso de argamassa expansiva no Brasil, devido ao elevado custo, por se tratar de um produto importado. O objetivo deste trabalho é estudar algumas matérias-primas de origem nacional, especialmente, minerais não-metálicos do nordeste brasileiro, visando à obtenção de argamassa expansiva. Para desenvolvimento deste trabalho foram realizados ensaios de caracterização como fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), granulometria a laser e análises térmicas (ATD e ATG) e propriedade tecnológica da pressão de expansão das argamassas comerciais para utilizá-las como padrão, em seguida, foram estudadas composições preliminares de argamassa de diferentes formulações. Durante o estudo foi projetado e executado um equipamento para medição da pressão de expansão das argamassas. Os resultados indicaram que as formulações estudadas apresentaram características e desempenho próximos aos das argamassas comerciais. Os resultados obtidos indicaram a utilização do carbonato como principal matéria-prima para a obtenção do constituinte CaO que é o responsável pela pressão de expansão que provoca o desmonte de rochas ornamentais pelo uso de argamassa expansiva. Finalmente, foi desenvolvida e aplicada *in loco* num bloco de granito uma argamassa teste com 70% de CaO, 20% de $CaCO_3$,10% de Cimento e 4% de retardador Industrial a base de carboximetilcelulose (CMC), hidratada com 42% de H_20 potável, provocando a ruptura num período de 29 horas após a aplicação.

Palavras-chave: rocha ornamental, argamassa expansiva, desmonte de rochas, minerais não-metálicos e medição da pressão de expansão.

ABSTRACT

Brazil has significant participation in the ornamental rock world market and the Northeast of Brazil is outstanding as a region with fashionable granite and with great acceptation in the outside market, especially in the blocks supply. The use of expansive mortar to ornamental rock dismount is become one of most important method in the extractive industries, due to their advantages when compared with other methods. However, the economic aspects inhibit the increase in the use of expansive mortar in Brazil, due to elevated costs, once is an imported product. The aim of this work is to study some national raw materials, mainly non-metallic minerals from Brazilian northeast region, to obtain expansive mortar. To development of the research it was done characterization analysis (X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), particle size by laser and thermal analysis (DTA and TG)) and technological properties measurement (expansion pressure) for the commercial mortar, to be used as a standard. It was studied some preliminary formulations and from this it was proposed the construction of a laboratory equipment to measure the expansion pressure of the mortars. The results indicate that the formulation show performance and characteristics close to the commercial mortars. The results also indicate the use of calcium carbonate as the main raw material to produce CaO, which is responsible for the expansion pressure and for the dismount of the ornamental rocks by expansive mortar. Finally, it was developed in laboratory and applied “in loco” in a granite block an expansive mortar with 70% of CaO, 20% of $CaCO_3$, 10% of cement and 4% of industrial additive (carboxyl methyl cellulose) with 42% of brackish water and a rupture of the rock occurred with 29 hours after employed.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Comparativo, em peso, do “commodities” mineral da pauta de exportação brasileira. 24
TABELA 2.2 – Propriedades físicas e químicas do cálcio 41
TABELA 2.3 - Consumo estimado de argamassa em pó. 51
TABELA 3.1 – Formulações preliminares desenvolvidas para os ensaios de caracterização. 68
TABELA 3.2 – Composições usadas no planejamento experimental para modelagem de misturas. 70
TABELA 4.1 – Composição química das argamassas expansivas comerciais 74
TABELA 4.2 – Diâmetros a 10%, 50%, 90% e médio de argamassa comercial.....79
TABELA 4.3 – Diâmetros das partículas acumuladas a 10%, 50%, 90% e médio das formulações preliminares. 88
TABELA 4.4 – Valores médios obtidos em três replicações da pressão de expansão para as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em arranjo simplex-centróide {3,2}, aumentado. 92
TABELA 4.5 – Estatísticas relevantes para análise de variância e os resultados dos testes de falta de ajuste para a variável pressão de expansão. 94
TABELA 4.6 – Composições utilizadas nos testes do modelo e os respectivos valores observados e previstos da pressão de expansão. 96
TABELA 4.7 – Diâmetros das partículas acumuladas a 10%, 50%, 90% e médio da argamassa teste. 102

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Fluxograma das etapas e principais produtos na indústria de rochas ornamentais. 27
FIGURA 2.2 – Esquema geral de um plano de trabalho para pesquisa de rocha ornamental..... 28
FIGURA 2.3 – Tear de Lâminas usado no desdobramento de blocos de granitos em chapas na empresa FUJI S/A – Campina Grande/PB 31
FIGURA 2.4 - Estruturas cristalinas do óxido de cálcio e do hidróxido de cálcio..... 36
FIGURA 2.5 - Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa expansiva (aumento de 1100X e metalização por carbono). 36
FIGURA 2.6 - Aplicação da argamassa no campo. 50
FIGURA 2.7 – Bloco de granito rompido após aplicação da argamassa expansiva. 50
FIGURA 3.1 – Fluxograma das etapas da metodologia desenvolvida neste trabalho..... 57
FIGURA 3.2 - Sistema de análise térmica modelo RB-3000-20 59
FIGURA 3.3 - Aparelho de granulometria a laser CILAS 1064..... 60
FIGURA 3.4- Oedómetro testado para ensaio preliminar de medição da pressão de expansão de argamassa. 61
FIGURA 3.5 - Corpo metálico com tampa móvel para ensaio de pressão de expansão. 62
FIGURA 3.6 - Equipamento de compressão usado no teste adaptado de pressão expansiva..... 62
FIGURA 3.7 - Projeto da Máquina em CAD. No detalhe, suportes laterais e plataformas. 63
FIGURA 3.8 – Fases de execução da estrutura mecânica da máquina de medição da pressão de expansão 64
FIGURA 3.9 - Corpo de prova para ensaio da pressão de expansão. 64
FIGURA 3.10 – Equipamento de medição de pressão de expansão em pleno funcionamento, após o re-projeto e calibração final da máquina..... 65
FIGURA 3.11 - Corpo de prova (molde) sendo preenchido com argamassa expansiva..... 66

FIGURA 3.12 - Ensaio preparado para execução no equipamento de medição de pressão de expansão desenvolvido nesta pesquisa. 67
FIGURA 3.13 - Fotografia bloco de Granito..... 71
FIGURA 3.14 - Esboço do bloco furado 71
FIGURA 3.15 – Fotografia do bloco de granito usado na aplicação da argamassa teste e chinesa, após a ruptura das aplicações de argamassa italiana e empíricas..72
FIGURA 4.1 – Curva de difração de raios-X da argamassa expansiva chinesa..... 75
FIGURA 4.2 – Curva de difração de raios-X da argamassa expansiva italiana..... 76
FIGURA 4.3 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa chinesa.. 76
FIGURA 4.4 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa italiana... 77
FIGURA 4.5 – Curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa chinesa.. 77
FIGURA 4.6 – curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa italiana.... 78
FIGURA 4.7 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa não hidratada (aumento de 10.000X e metalização por carbono)..... 79
FIGURA 4.8 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa não hidratada (aumento de 20.000X e metalização por carbono)..... 79
FIGURA 4.9 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa após hidratação (aumento de 10.000X e metalização por carbono). 80
FIGURA 4.10 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa após hidratação (aumento de 20.000X e metalização por carbono). 80
FIGURA 4.11 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana não hidratada (aumento de 10.000X e metalização por carbono)..... 81
FIGURA 4.12 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana não hidratada (aumento de 20.000X e metalização por carbono)..... 81
FIGURA 4.13 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana após hidratação (aumento de 10.000X e metalização por carbono). 82
FIGURA 4.14 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana após hidratação (aumento de 20.000X e metalização por carbono). 82
FIGURA 4.15 – Curva de análises térmicas diferenciais (ATD) das amostras de calcita e carbonato P.A..... 83
FIGURA 4.16 – Curva de análises térmicas diferenciais (ATD) das amostras de CaO. 83
FIGURA 4.17 - Curvas da análise térmica diferencial (ATD) das formulações 01 preliminares. 85

FIGURA 4.18 – Curvas da análise termogravimétrica (ATG) das formulações 01 preliminares. 86
FIGURA 4.19 - Curvas da análise térmica diferencial (ATD) das formulações 02 preliminares. 86
FIGURA 4.20 - Curvas da análise termogravimétrica (ATG) das formulações 02 preliminares. 87
FIGURA 4.21 – Curvas da análise por difração de raios-X das argamassas formuladas preliminarmente. 87
FIGURA 4.22 – Valores médios da pressão de expansão das argamassas expansivas comerciais em ensaios prolongados até 48 horas. 89
FIGURA 4.23 – Valores médios da pressão de expansão das argamassas expansiva formuladas preliminarmente. 91
FIGURA 4.24 – Projeções das superfícies de resposta para a pressão de expansão após 24 h, calculada a partir do modelo quadrático. 95
FIGURA 4.25 – Curvas de nível para a pressão de expansão após 24 horas, calculada a partir do modelo quadrático. 95
FIGURA 4.26 - Vista da superfície do bloco de granito que apresenta os furos. 97
FIGURA 4.27 - Bloco sem ruptura após aplicação da argamassa A1. 98
FIGURA 4.28 - Bloco rompido pela argamassa comercial italiana. 98
FIGURA 4.29 - Início da ruptura (propagação da trinca) pela expansão da argamassa comercial italiana. 98
FIGURA 4.30 - Bloco rompido pela argamassa comercial italiana, argamassa formulada A1 e A2. 99
FIGURA 4.31 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa teste. ..100
FIGURA 4.32 – Curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa teste....101
FIGURA 4.33 – Curva da pressão de expansão da argamassa teste. 102
FIGURA 4.34 – Argamassa teste. 103
FIGURA 4.35 – Argamassa chinesa.....103
FIGURA 4.36 – Preenchimento dos furos do blocos logo após aplicação das argamassas 104
FIGURA 4.37 – Aspecto visual das argamassas aplicadas no bloco de granito. 104
FIGURA 4.38 – Início da ruptura do bloco de granito após 29 da aplicação da argamassa teste e comercial chinesa.....105
FIGURA 4.39 - Bloco rompido pela argamassa teste e chinesa.....105

S U M Á R I O

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 OBJETIVOS 19
1.1.1 Objetivo Geral 19
1.1.2 Objetivos Específicos 19
1.2 JUSTICATIVA 19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 21
2.1 ATIVIDADE DE MINERAÇÃO 21
2.2 ATIVIDADE DE ROCHAS ORNAMENTAIS 23
2.2.1 Mineração de Rochas Ornamentais 28
2.2.2 Beneficiamento de Rochas Ornamentais 31
2.3 ARGAMASSA EXPANSIVA PARA DESMONTE DE ROCHAS ORNAMENTAIS 32
2.3.1 Caracterização de Argamassa Expansiva 34
2.3.2 Constituintes de Argamassa Expansiva 39
2.3.2.1 Elemento Químico Cálcio e Carbonatos 39
2.3.2.2 Cimento 41
2.3.2.3 Aditivos em Argamassas 47
2.3.3 Aspectos operacionais na aplicação da argamassa expansiva 49
2.3.4 Medição da pressão de expansão de argamassa expansiva 52
2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA 53
3 MATERIAIS E MÉTODOS 56
3.1 MATERIAIS 56
3.2 METODOLOGIA 56
3.2.1 Ensaios de caracterização 58
3.2.1.1 Análise química 58
3.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 59
3.2.1.3 Análises térmicas (ATD e ATG) 59
3.2.1.4 Difração de raios-X (DRX) 59
3.2.1.5 Distribuição do tamanho de partículas 60
3.2.2 Ensaios Tecnológicos da Pressão de Expansão 60
3.2.2.1 Equipamento para medição da pressão de expansão de argamassa 60

3.2.2.2 Metodologia do ensaio para medição da pressão de expansão de argamassa 65
3.2.3 Formulação das argamassas experimentais 67
3.2.4 Planejamento experimental para modelagem de misturas 68
3.2.5 Aplicação de argamassa expansiva desenvolvida em ensaios *in loco* .. 70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 74
4.1 CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSA EXPANSIVA COMERCIAL 74
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO $CaCO_3$ E DO CaO 82
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS EXPANSIVAS FORMULADAS PRELIMINARMENTE. 84
4.4 MEDIÇÃO DA PRESSÃO DE EXPANSÃO. 89
4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA MODELAGEM DE MISTURAS 92
4.6 ANÁLISE DO ENSAIO *IN LOCO* DE ARGAMASSA EXPANSIVA 96
4.6.1 Aplicação da argamassa empírica 96
4.6.2 Aplicação da argamassa teste 99
5 CONCLUSÕES 107
SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS 109
REFERÊNCIAS 111

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de rochas ornamentais têm grande relevância no mercado mundial. Tais rochas têm aplicações variadas, desde a própria ornamentação até a construção civil. Sua aceitação acentuou-se nos últimos anos, fazendo com que as empresas investissem em pesquisas na área, a fim de aperfeiçoar suas técnicas e inovar em conhecimento.

A produção mineral no Brasil é favorecida pelo elevado potencial geológico, principalmente em relação à abundância e diversidade em rochas. O Brasil já é um importante produtor mundial de mármores e granitos, com produção do primeiro semestre de 2006 alcançando mais de 1 bilhão de toneladas de produtos diversos de rochas ornamentais. Uma das rochas mais exigidas no mercado é o granito e este é responsável por 60% dessa mesma produção nacional (CHIODI FILHO, 2002 e BNDES, 2003).

Por razões de ordem econômicas, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas, em vários segmentos dessa atividade, com a finalidade de adequar os materiais encontrados em cada região, procurando viabilizar sua lavra e uso correto, proporcionando com isso, a busca de novos produtos e condições técnico-econômicas que venham de encontro com as necessidades regionais dos diversos segmentos industriais (LEVY, 1997).

Segundo Vale (1997), a Região Nordeste é uma das áreas mais requeridas quanto à pesquisa e exploração dessa atividade industrial, que está em grande expansão e influência significativamente a balança comercial do Brasil. Por outro lado, ao se analisar a indústria de rochas ornamentais e de revestimento no contexto da realidade econômica e social dessa região, uma série de fatores justifica a viabilidade dessa atividade, qualificando-a como estratégica para a consolidação de um processo auto-sustentável de desenvolvimento econômico e social do nordeste brasileiro. Dentre esses aspectos destacam-se:

- a expansiva extensão geográfica das áreas geologicamente favoráveis – cristalino – à ocorrência de rochas ornamentais na Região Nordeste eleva a indústria de rochas ornamentais à categoria de reconhecida vocação regional;
- a grande diversidade de rochas com cores, padrões e texturas diversas, principalmente nos Estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Ceará, Pernambuco e

Bahia, com forte apelo comercial frente às necessidades do mercado internacional e, portanto, grande capacidade de geração de divisas;

- a significativa interseção geográfica entre as áreas de maior potencial geológico e a extensa região do semi-árido, caracterizada pela adversidade climática e pela carência de alternativas econômicas mais perenes, sugerindo uma expressiva sinergia econômica e social com o setor em estudo, à luz dos seculares desafios impostos ao desenvolvimento da região;
- o perfil técnico-econômico do setor, receptivo à implementação de pequenas e médias unidades produtivas ao longo de toda uma cadeia industrial, favorecendo, inclusive, uma imobilização gradual de recursos, a partir de uma conceituação modular para os projetos;
- no contexto da criação de empregos estáveis, como política estrutural de combate à miséria da região, a indústria de rochas ornamentais e de revestimento apresenta distintas vantagens (socialmente) competitivas, ao acomodar espaço para a implementação de programas sociais.

Os granitos da Região Nordeste são exclusivos e de formação geológica específica, por exemplo, pegmatitos, predominando maciços rochosos, cujo método de lavra é de custo alto. Contudo, essa raridade de granito dessa região brasileira tem grande aceitação internacional conseguindo agregar valor comercial ao produto. Conseqüentemente, devem-se empregar tecnologias avançadas, que melhore os processos produtivos em qualidade e quantidade. Dentre as principais técnicas de desmonte em maciço rochoso têm-se o corte de fio helicoidal, por fio diamantado, corte a fogo e argamassa expansiva, sendo este, um dos mais procurados pelas indústrias extrativas.

A tecnologia que utiliza argamassa expansiva é baseada no processo de hidratação do óxido de cálcio, com retardadores, que promove o aumento volumétrico devido à reação química, promovendo uma pressão expansiva dentro dos furos lineares na rocha, o suficiente para o seu desmonte. Além do mais, essas argamassas são usadas largamente na construção civil em áreas urbanas (onde o uso de explosivos é proibitivo) para rompimento de concreto, corte de pilares, vigas, etc. (CAIMEX, 2005).

O uso de argamassas expansivas apresenta inúmeras vantagens na lavra, pois é necessário o mínimo de perfurações linear na rocha, além de não provocar

impacto ambiental e ser de simples aplicação não necessitando assim de mão-de-obra qualificada. Outra vantagem importante é a resposta no corte, resultando em cortes lineares contribuindo para o melhor aproveitamento e acabamento dos blocos de rochas ornamentais. O uso de explosivos muitas vezes não se obtém tal definição e irregularidades são comuns nos blocos. A desvantagem, hoje, do uso de argamassa expansiva é o seu elevado custo, por se tratar de um produto importado (ROGERTEC, 2006).

As principais empresas que fabricam as argamassas expansivas estão situadas na Itália, Espanha e China. Por isso, nesses países o seu uso é mais acentuado. O Brasil importa principalmente desses países, cerca de 160 toneladas por mês de argamassa expansiva, gerando um déficit na balança comercial mensal de aproximadamente US$ 180 mil. Além disso, o nordeste brasileiro dispõe de matéria-prima adequada para preparação de argamassa expansiva, pois existem diversas lavras e beneficiamento de calcário, argila, gesso, fábricas de cimento, usinas de açúcar, etc.

Diante do exposto, é fundamental que estudos sejam viabilizados através da inovação, desenvolvimento tecnológico, capacitação profissional e parcerias entre empresas e universidades na busca de soluções técnicas que venham disponibilizar argamassas expansivas com custos e qualidades adequadas para se ampliar o uso desse produto no mercado nacional, tornando a atividade de mineração de rochas ornamentais mais atrativas e competitivas, bem como, agregando valor aos outros minerais não metálicos disponíveis na região nordeste que possam ser utilizados na formulação de argamassa expansiva. Portanto, a meta deste trabalho consiste no desenvolvimento tecnológico de argamassa expansiva para desmonte de rochas ornamentais, utilizando matéria-prima nacionais, especificamente minerais não-metálicos do nordeste brasileiro.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

No âmbito geral, o objetivo principal deste trabalho consiste em formular e desenvolver argamassa expansiva para corte de rochas ornamentais que possa utilizar na sua composição matérias-primas da Região Nordeste do Brasil.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para realização deste trabalho foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos à obtenção de argamassa expansiva, com minerais não metálicos da Região Nordeste do Brasil:

- caracterizar argamassas expansivas comerciais e matérias-primas para desenvolver argamassa expansiva para corte de rochas ornamentais e demolição de concreto;
- pesquisar e desenvolver formulações de argamassa expansiva com matérias-primas da Região Nordeste do Brasil;
- desenvolver tecnologia para medição de ensaios de pressão de expansão em argamassas expansivas;
- formular, caracterizar e aplicar *in loco* argamassa expansiva desenvolvida neste trabalho.

1.2 JUSTICATIVA

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se ao fato de que se torna fundamental o conhecimento técnico e tecnológico na atividade de mineração no nosso país, especialmente na região Nordeste, que desponta com grande potencial de competitividade e atratividade no mercado nacional e internacional, sendo inclusive uma alternativa sócio-econômica viável para o sertão da nossa região que apresenta condições inóspitas para muitas outras atividades econômicas. Dentre as técnicas de lavra de rochas ornamentais tem sido

amplamente difundidas e aplicadas o uso de argamassas expansivas patenteadas e fabricadas fundamentalmente com minerais que disponibilizem o CaO livre que quando em contato com a água sofra a reação de hidratação, provocando o aumento volumétrico com significativa pressão de expansão, promovendo a ruptura da rocha ornamental. Esta técnica tem se mostrada adequada para os diversos tipos de granitos do Nordeste, devendo-se cada vez mais ampliar o uso de argamassa expansiva dentro do setor mineral da nossa região. Entretanto, o custo e a dificuldade de logística (importação, estoque, disponibilidade e acompanhamento técnico) têm limitado o incremento do consumo de argamassa expansiva nas empresas de mineração de granito do Nordeste do Brasil. Este trabalho pioneiro procura desenvolver argamassa expansiva para desmonte de rochas e concretos, utilizando especialmente minerais não-metálicos da região Nordeste, permitindo agregar valor e ampliar o consumo destes que são extraídos e beneficiados por inúmeras indústrias da região e promovendo efetivamente o desenvolvimento industrial e corroborando para a diminuição de importação de argamassa expansiva para o Brasil. Dessa forma, pode-se contribuir efetivamente para o superávit na balança comercial do Brasil e proporcionar diretamente participação no mercado globalizado, com produto que agrega tecnologia e valor comercial, especialmente para a Região Nordeste do Brasil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ATIVIDADE DE MINERAÇÃO

A atividade de exploração mineral ou mineração propriamente dita é indispensável à sobrevivência do homem moderno, dado a importância assumida pelos bens minerais em praticamente todas as atividades humanas; das mais básicas como habitações, construção, saneamento básico, transporte, agricultura, às mais sofisticadas como tecnologia de ponta nas áreas de comunicação e medicina (DIAS, 1999). Ao mesmo tempo, apresenta-se como desafio para o conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que retiram da natureza recursos naturais exauríveis e não-renováveis.

Segundo Bezerra (2000), as práticas envolvidas no ciclo produtivo dos bens minerais, dividem-se da seguinte forma:

a) reconhecimento, prospecção e exploração: a extração ou lavra dos recursos minerais deve ser precedida de ações introdutórias de reconhecimento, com a finalidade de identificar e delimitar as zonas de prováveis ocorrências de matérias-prima minerais e/ou descobrir formações geológicas associadas à presença de um determinado mineral de interesse. Compreende basicamente o inventário desses recursos e o seu registro em bases cartográficas. A fase de prospecção serve para localizar e definir potenciais jazidas e áreas de aproveitamento. Compreende trabalhos de campo nos quais podem ser utilizados métodos de investigação geológicos, geoquímicos e geofísicos. Na fase de exploração ocorre a abrangência do estudo detalhado das prováveis jazidas, aplicando-se os métodos da prospecção, porém com a ocorrência de intervenções diretas ao meio ambiente;

b) lavra a céu aberto: compreende a extração de matérias-primas minerais de jazidas próximas à superfície, geralmente com a retirada da camada superior (recobrimento estéril) para extração do minério, o que pode ser efetuado por meio da utilização de vários métodos de lavra: 1) a seco (geralmente enquadram-se todas as lavras de rochas ornamentais) – para minerais soltos ou consolidados, posteriormente transportados e processados mecanicamente; 2) via úmida – os materiais são extraídos mecânica ou hidraulicamente, sendo as unidades de lavra e beneficiamento instaladas, na maioria dos casos, diretamente na água, em

plataformas flutuantes nos leitos de rios ou lagos artificiais; 3) em plataforma continental – materiais soltos em jazidas próximas à costa, semelhante aos da via úmida; submarina de profundidade – extração de materiais do fundo marinho.

c) lavra subterrânea: os minerais são extraídos a médias e grandes profundidades e depois transportados à superfície por meio de poços e galerias para posterior beneficiamento.

Segundo Dias (1999), as atividades industriais, em geral, são geradoras de poluição e impactos ambientais. Entretanto, a mineração é tida como uma das mais impactantes ao meio ambiente, haja vista os diversos impactos que geram: degradação visual da paisagem, do solo, do relevo; alterações na qualidade das águas; transtornos gerados às populações que habitam entorno dos projetos mineráreis e à saúde das pessoas diretamente envolvidas no empreendimento.

Por outro lado, os cuidados e responsabilidades ambientais quanto à lavra e recuperação de áreas degradadas são cada vez mais exigidos no setor de rochas ornamentais. Todavia, os projetos de pesquisa e lavra de rochas ornamentais são regulamentados pelo Código de Mineração Brasileiro e o Decreto Federal nº 97.632, de 10/04/1989 e exigem um Plano de Aproveitamento Econômico (PAE) que contempla um Plano de Controle Ambiental (PCA), Plano de Recuperação de Área Degradada (PRAD) e Relatório de Controle Ambiental (RCA), exigidos no licenciamento ambiental. Contudo, deve-se ter uma preocupação no reaproveitamento de rejeitos nas atividades de rochas ornamentais (ALMEIDA e PONTES, 2001; NEVES, 2002).

Segundo Caiado e Mendonça (1995) as gerações de resíduos líquidos e gasosos nas atividades produtivas de rochas ornamentais não provocam impactos ambientais significativos, especialmente pela sua composição qualitativa e quantitativa, além disso, por se tratar de áreas ou zoneamento bem delimitados e de pouco ou quase nenhuma urbanização. Entretanto, os resíduos líquidos devem ter um destino final por meio de tratamento, basicamente de método simples de sedimentação, decantação e/ou filtração, a fim de reutilizar a água no próprio processo produtivo.

2.2 ATIVIDADE DE ROCHAS ORNAMENTAIS

As rochas ornamentais são substâncias minerais não-metálicos que agregam valor principalmente através de suas características estéticas, destacando-se o padrão cromático, desenho, textura, granulação e exclusividade. As principais rochas consideradas como ornamentais e de revestimento incluem mármores, granitos, calcários, ardósias, quartzitos, sienitos, arenitos e pedras naturais. Os materiais naturais de ornamentação e revestimento abrangem os tipos de rochas que podem ser extraídas em blocos ou placas, cortadas em formas variadas e posteriormente beneficiadas com polimentos, lustros, etc. As rochas ornamentais e de revestimento são classificadas, do ponto de vista comercial, principalmente em mármores e granitos, que correspondem à cerca de 90% da produção mundial. No restante dos 10% destacam-se materiais como ardósia, quartzitos, pedra-sabão, entre outros, que são utilizados sem polimento de face. Rochas que não requerem acabamento de superfície para sua utilização em revestimentos são genericamente referidas no mercado como pedras naturais (FRAZÃO, 2002).

Segundo Peiter (2001) o padrão cromático é o principal atributo considerado para qualificação de uma rocha ornamental. Em função das características cromáticas, os materiais são enquadrados como clássicos, comuns ou excepcionais. Os materiais clássicos não sofrem influência de modismos, incluindo mármores vermelhos, brancos, amarelos e negros, bem como granitos negros e vermelhos. Os materiais comuns, de largo emprego em obras de revestimentos, incluem mármores bege e cinza, além de granitos cinza, rosados e marrons. Os materiais excepcionais são normalmente utilizados para peças isoladas e para pequenos revestimentos, abrangendo mármores azuis, violeta e verdes, além de granitos azuis, amarelos, multicolores (movimentados) e brancos. As aplicações de rochas ornamentais incluem tanto peças isoladas, como esculturas, tampos, pés de mesas, balcões, lápides e arte funerária em geral, quanto a edificações, destacando-se, nesse caso, os revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, colunas, soleiras (PEITER, 2001).

Como materiais dimensionais, portanto, aproveitados em volume, as rochas ornamentais e de revestimentos tem valor comercial muito significativo frente a outras matérias-primas minerais. Peiter (2001) mostra o comparativo do seu valor em peso relativamente aos minérios de ferro e ouro, que constituem “commodities”

minerais bastante conhecidas e importantes na pauta brasileira de produção e exportação, conforme apresentado na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – Comparativo, em peso, do “commodities” mineral da pauta de exportação brasileira.

Ferro (1)	Ouro (2)	Rochas Ornamentais (3)
US$ 22/tonelada	US$ 93/tonelada	US$ 185/tonelada

(1) Valor base de minérios US$ 22/t.
(2) Valor base de US$ 9,3/g em minério com teor de 10 g/t.
(3) Valor médio de US$ 500/m^3 no mercado internacional, atribuindo-se densidade de 2,7 t/m^3.
Fonte: PEITER, (2001).

De acordo Peiter (2001), o comércio de rochas ornamentais envolve transações com materiais brutos e produtos manufaturados (acabados ou semi-acabados). Os materiais brutos possuem menor valor na comercialização, não devendo, portanto, constituir a base prioritária de negócios para o mercado externo. No mercado externo a comercialização de chapas polidas proporciona uma receita três a quatro vezes maiores, por metro cúbico, que a venda em bloco. A venda de produtos finais, por sua vez, permite gerar uma receita seis vezes maior, por metro cúbico, que a venda em bloco.

Segundo BNDES (2003), tradicionais produtores, fornecedores e detentores da melhor tecnologia, como Itália, Grécia e Espanha, vêm assistindo, mais recentemente, o incremento da produção nos países emergentes, especialmente China, Índia e Brasil, que operam com custos mais atrativos e com participação crescente na composição da oferta mundial. Desses países, a China representa a maior ameaça ao mercado, produzindo em larga escala, mas com padrões de qualidade e preços inferiores aos dos produtores tradicionais.

Segundo Peiter (2001) existem condições favoráveis para o Brasil incrementar a produção interna, tanto de mármores quanto de granitos processados e beneficiados, visando o aumento das suas exportações. O país apresenta competitividade no segmento de mármores e granitos com baixos custos de produção, fato este que, aliado à abundância e diversidade das reservas de granitos, que abrangem cerca de 500 variedades comerciais, faz o diferencial em relação a outros produtores mundiais, situando-se entre os oito maiores produtores mundiais, embora não detendo ainda a melhor tecnologia nas máquinas de beneficiamento.

As negociações no setor de rochas ornamentais pressupõem o conhecimento integrado de todas as etapas da cadeia produtiva, visando ao atendimento de dois requisitos fundamentais para o sucesso de empreendimentos: a garantia de suprimento e de mercado (DIAS, 1999). Diante do exposto é importante ressaltar que a concepção de materiais natural, como as rochas ornamentais, não é “commodity” mineral, mas sim especialidades que demandam uma percepção estética de qualidade (valor subjetivo e emocional) e valor agregado.

Uma das questões de maior interesse para o desenvolvimento do setor refere-se à capacitação, implementação e desenvolvimento de técnicas e tecnologia de lavra e extração de rochas ornamentais. Entretanto, é importante salientar que se tem avançado com sucesso nessa atividade, porém torna-se fundamental o intercambio na busca de “know-how” e inovações (LIRA et al. 2005a).

Segundo Chiodi Filho (2002) o parque industrial brasileiro de beneficiamento deve buscar imediatamente a ampliação e modernização tecnológica, bem como, o fortalecimento do mercado interno, considerado básico para o desenvolvimento das exportações de produtos acabados e serviços.

Os avanços tecnológicos, observados nos processos produtivos, desde a pesquisa mineral, explotação, industrialização, marmorarias, chegando até ao assentamento, permitiram o aproveitamento e difusão de diversas rochas anteriormente não comercializadas, enquanto as novas utilizações viabilizaram soluções estéticas e funcionais muito interessantes e confiáveis na construção civil.

Os principais métodos de lavra de rochas ornamentais são as por bancadas, por painéis verticais, por desmoronamento, seletiva, de matacões e lavra subterrânea. Nesses métodos tem sido utilizada a tecnologia de argamassa expansiva, com exceção da lavra de matacões que podem usar métodos simples e conduzido através de mão-de-obra pouco especializada (VIDAL, 199).

O setor de rochas ornamentais ainda possui limitações no atendimento a padrões de nomenclatura, funcionalidade e durabilidade, baseado em norma técnica especifica. Entretanto, existem movimentos e tendências dos especificadores (arquitetos, “design”, engenheiros e fabricantes) de se aprofundar em discussões técnicas antes da comercialização desses produtos.

Atualmente, com novas tecnologias na lavra de rochas ornamentais, especialmente o uso de fio diamantado conjugado com a aplicação de argamassa expansiva é possível preservar e otimizar a extração de rochas que eram

impossíveis de serem retirados com a técnica de explosivos ou cunha mecânica. Além disso, no processo de beneficiamento, nos últimos dez anos têm sido amplamente aplicados o sistema de resinamento do granito com resinas de sistema epóxi, o que confere resistência e acabamento superficial de grande aceitação estética e comercial (SOUSA e RODRIGUES, 2002). A Figura 2.1 apresenta as principais etapas e produtos do setor de rochas ornamentais, especialmente de mármores e granitos.

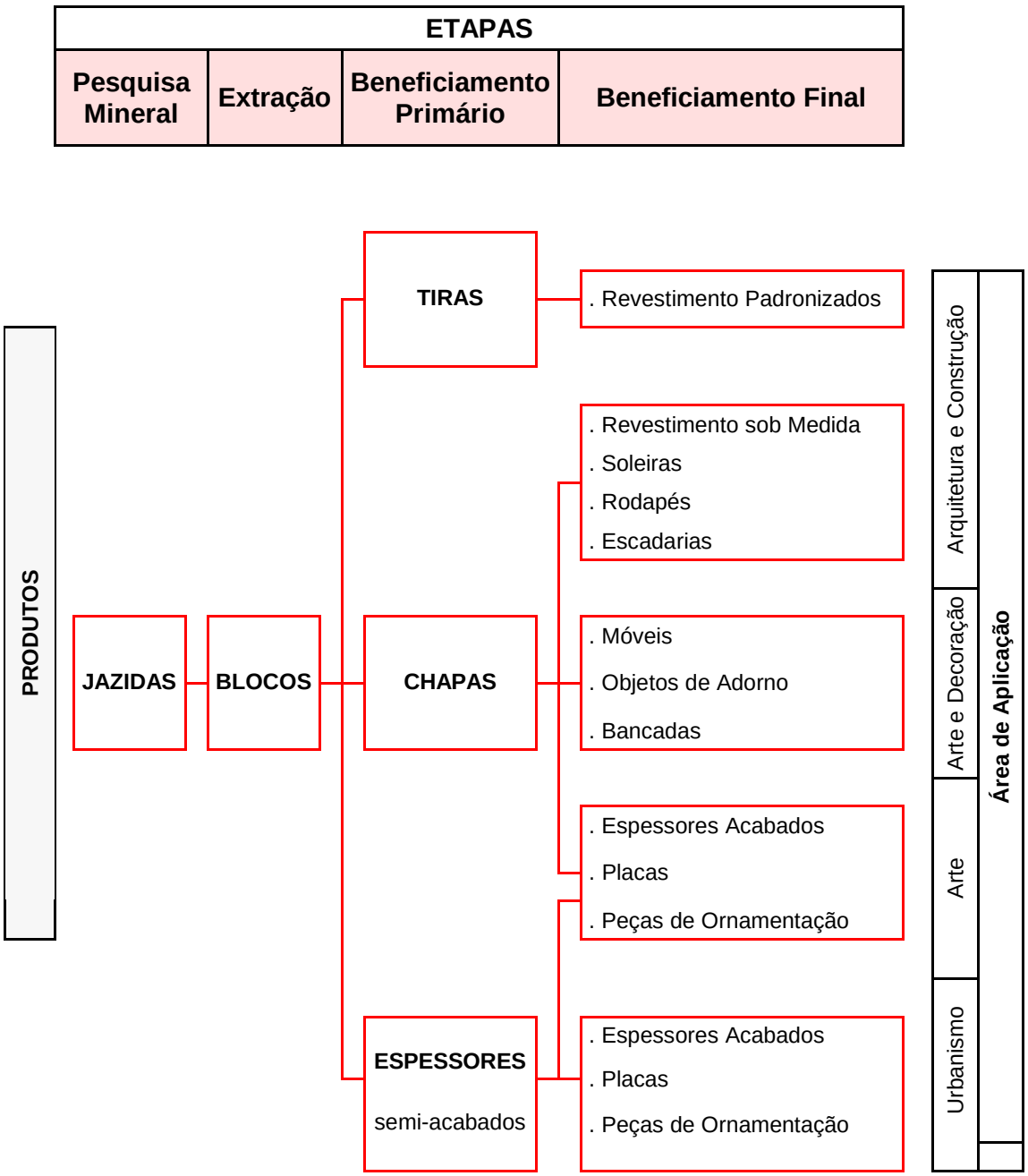


FIGURA 2.1 – Fluxograma das etapas e principais produtos na indústria de rochas ornamentais.
Fonte: PEITER (2001).

2.2.1 Mineração de Rochas Ornamentais

A atividade de mineração deve ser criteriosamente analisada e acompanhada, visando atender as exigências legais junto aos Distritos Estaduais do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2005) e as condições ambientais, através dos órgãos competentes de fiscalização municipais, estaduais e federais. Estando em conformidade com os requisitos acima, pode-se proceder a um plano de trabalho para pesquisa de rochas ornamentais seguindo um esquema geral mostrado na Figura 2.2.

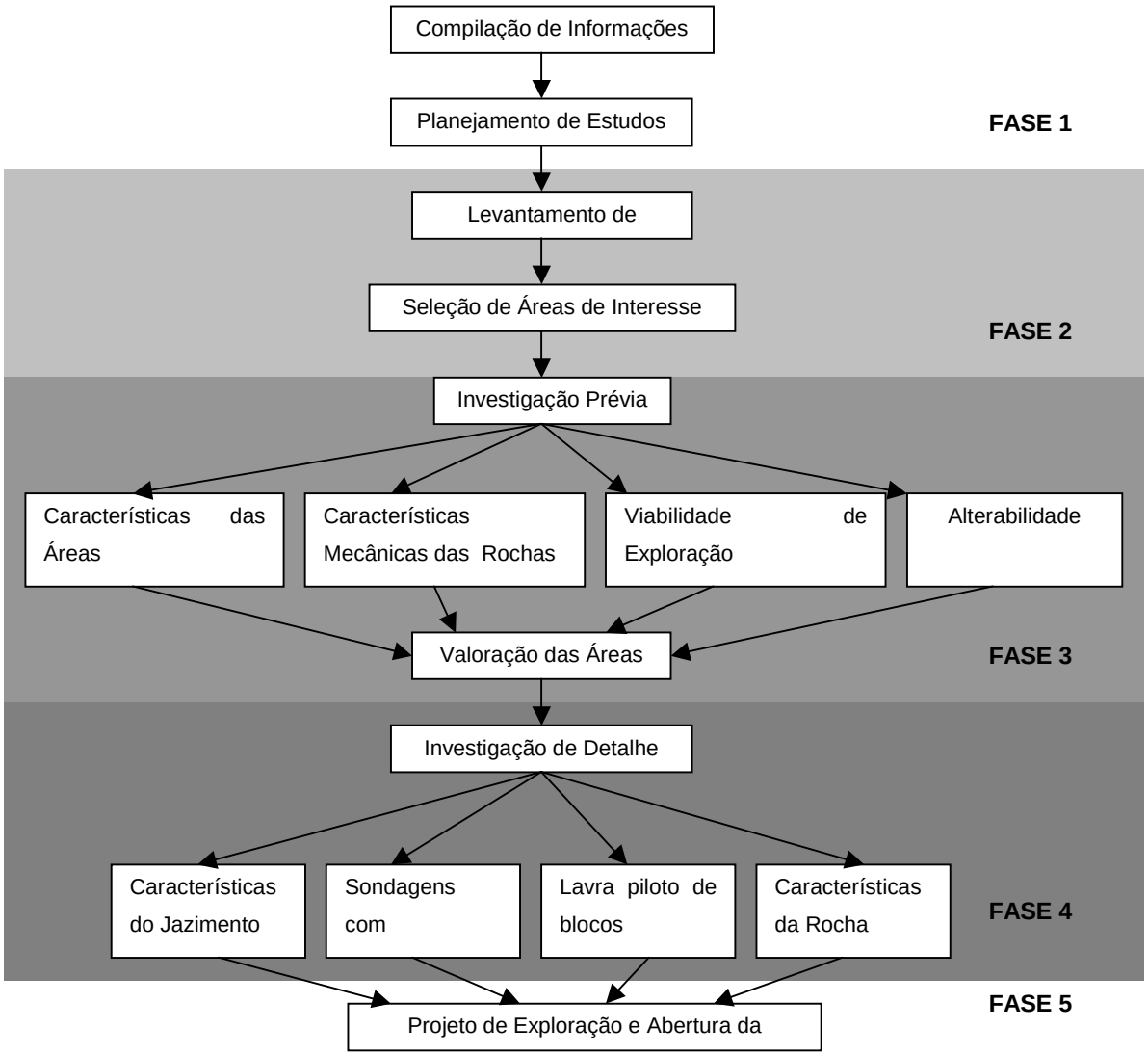


FIGURA 2.2 – Esquema geral de um plano de trabalho para pesquisa de rocha ornamental
Fonte: FRAZÃO (2002).

A lavra de rochas ornamentais requer longo período de pesquisa, devido principalmente a escolha e consumo deste bem mineral ser exclusivamente em função de aspectos subjetivos relacionados à estética e fatores mercadológico (preço, praça de consumo, liquidez, etc.), devendo-se ter um espaço de tempo considerável até se conseguir uma resposta sobre a previsão de consumo e aceitação do produto no mercado. Além disso, não existe garantia do tempo em que este produto terá demanda, portanto sendo de alto risco para o empresário e investidor.

Frazão (2002) recomenda alguns cuidados para implantação de uma jazida (pedreira) de rochas ornamentais, tais como:

- características do material - este é o principal fator envolvido para explotação de rochas ornamentais, pois, devem-se observar os aspectos estéticos, como a coloração, as estruturas, a homogeneidade ou heterogeneidade e texturas. Inicialmente, a previsão desses aspectos é observada através da avaliação de uma superfície fresca, previamente molhada com água;
- localização – está envolvida a posição geográfica e topográfica, a existência de acesso e distância das indústrias de beneficiamento, a existência de habitações ou condições que impossibilitem a instalação da pedreira, a disponibilidade de mão-de-obra (técnicos e braçal da região, bem como o custo desse pessoal), o investimento dos trabalhos de preparação da praça de serviço (estradas, terraplanagem, drenagem, etc.) e a disponibilidade de água, energia elétrica e comunicação;
- característica da lavra – o volume de material estéril que recubra o maciço (capeamento), quantidade e qualidade da rocha explorável, tipo ou modalidade de estruturação do maciço rochoso ou dos matacões. Em geral, se for matacões, deve-se verificar se é superficial, se está semi-enterrado ou totalmente enterrado; se a superfície do matacão é rugosa e se suas formas tendem a esférica ou tabular; se é ou não fraturada e, se for, qual é o espaçamento das fraturas; seu estado e tipo de alteração (esfoliações, aureolas, etc.) e se apresenta veios ou xenólitos, etc. No caso de maciço, pode-se utilizar sondagem rotativa, adequadamente distribuída para obtenção de informações sobre as características da rocha e para calcular a reserva;
- processo de desmonte – de acordo com as características da jazida será selecionado o processo de desmonte, que poderá ser manual, semimecanizado e mecanizado. O desmonte manual é o que melhor se aplica a jazida de matacões,

por ser mais econômico e pela própria distribuição e/ou volume desses na área da jazida. O desmonte semimecanizado é aplicável a jazidas de grandes matacões, dos quais se possam extrair vários blocos com um mínimo de movimentação de máquinas. Finalmente, o processo mecanizado é mais aplicável a jazidas na forma de maciço;

- técnicas de desmonte – as técnicas conhecidas para desmonte de rochas ornamentais consistem em o encunhamento e o misto (que compreende o de encunhamento e de fogacho) para lavra de matacões. Entretanto, a lavra de maciços pode ser executada com as técnicas de corte de fio helicoidal, por fio diamantado, corte a fogo e argamassa expansiva.

Existem diversas técnicas para a lavra de rochas ornamentais, como o desmonte a frio (sem explosivo), a fogo (com dinamite), com fogacho (com pólvora preta) e misto frio e com fogacho. O desmonte a frio é feito principalmente por encunhamento, por meio de ferramentais manuais apropriadas, por conte de fio helicoidal ou diamantado e por argamassa expansiva (FRAZÃO, 2002),

De acordo com Ciccu (1989) e Caranassios e Ciccu (1992) as tecnologias denominadas como tradicionais, podem ser agrupadas em tecnologias cíclicas e tecnologias de corte contínuo. Na primeira, os autores explicam que os cortes necessários para isolar um volume de rocha são realizados através da sucessão de diversas operações, algumas parcialmente ou totalmente sobrepostas, que vão constituir as fases de um ciclo. Enquadram-se nessa tecnologia os cortes através de perfuração e explosivos, perfuração contínua, divisão mecânica através de cunhas e argamassas expansivas.

As tecnologias de corte contínuo são operações efetuadas sem o uso predominante da perfuração e explosivo. Dentre estas se destacam o fio helicoidal, os cortadores a corrente, “flame-jet” e as tecnologias avançadas de corte (cortador a corrente diamantada, fio diamantado, raio-laser e “water-jet”) (ALENCAR, CARANASSIOS E CARVALHO, 1996).

2.2.2 Beneficiamento de Rochas Ornamentais

Essa fase compreende o desdobramento do bloco e seu beneficiamento. O desdobramento é feito em máquinas denominadas de teares em unidades chamadas de serrarias. O tear de lâminas, conforme Figura 2.3, é um engenho de múltiplas lâminas de aço, que auxiliada por uma lama abrasiva composta de granalha de aço, cal e água (esses dois últimos evitam a oxidação do aço da granalha e lâmina, além disso, também lubrificam as lâminas), corta os blocos de granitos num movimento de vai-e-vem. Blocos de mármores são mais usados os teares com lâminas diamantadas, não necessitando da lama abrasiva. Atualmente, já estão sendo comercializados teares de fio diamantados que apresentam viabilidade técnica e econômica competitivas com os teares de lâminas (SOUSA e RODRIGUES, 2002).

FIGURA 2.3 – Tear de Lâminas usado no desdobramento de blocos de granitos em chapas na empresa FUJI S/A – Campina Grande/PB

O beneficiamento, também chamado de processo de semitransformação ou de transformação, consiste em três fases, numa maquina denominada de polidora:

1. levigamento: consiste na retificação da superfície da chapa, deixando-a perfeitamente plana, porém ainda áspera;
2. fechamento: consiste em tirar a aspereza da chapa, deixando-a com superfície perfeitamente lisa, mas não brilhante;
3. lustro: consiste em deixar a superfície brilhante.

Outros tipos de acabamento podem ser executados nas chapas, como o flameamento, jateamento, apicoados e escovado, todos dando um aspecto de envelhecimento e rusticidade ao acabamento da chapa.

Segundo Frazão (2002) as rochas ornamentais são materiais nobres, destacando-se propriedades únicas, como a estética, durabilidade, resistência física, química e mecânica e de grande flexibilidade no uso, permitindo a obtenção de peças com formatos e dimensões variáveis. Portanto, as atividades das marmorarias consistem na serragem das chapas nas dimensões desejadas (por meio de serra com disco diamantado) e a regularização e acabamento das arestas (com uma lixadeira adaptada a uma polidora manual, ou em maquina especifica para este trabalho).

2.3 ARGAMASSA EXPANSIVA PARA DESMONTE DE ROCHAS ORNAMENTAIS

O emprego de argamassa expansiva para corte de rocha é uma das tecnologias modernas para lavra, em maciço rochoso, principalmente em pedreiras de granito e mármore. Também é largamente utilizada em rompimento de concreto de obras civis, corte de pilares, pontes, valas, vigas, etc. (CAIMEX, 2005).

O campo de ação da argamassa expansiva é praticamente ilimitado na atividade de desmonte, pois serve para romper, cortar e demolir rochas e concreto armado, naquelas situações onde, por razões de segurança, o uso de explosivos não é possível (ROGERTEC, 2006).

O desmonte é realizado pela liberação da rocha de modo progressivo e gradual, eliminando completamente todos os perigos e limitações que são típicas do uso de explosivos, inclusive é o mais apropriado em áreas urbanas, onde o uso dos mesmos é proibitivo.

Segundo Vidal (1999), em pedreiras de granito no Espírito Santo, Bahia e Ceará, ensaios com argamassa expansiva mostraram que é um bom aplicativo no resultado de corte de blocos, com desempenho satisfatório nos aspectos técnico, operacional e ambiental. Entretanto, o aspecto econômico inibiu o incremento do uso de argamassa expansiva, uma vez que o seu custo operacional é superior ao valor do desmonte convencional (perfuração e explosivo) justamente pelo seu alto custo de aquisição.

A aplicação da argamassa expansiva para ruptura e corte de rochas, vem sendo muito procurada pelas indústrias extrativas. A tecnologia que utiliza argamassa expansiva é baseada no processo de hidratação do óxido de cálcio, com retardadores, que promove o aumento volumétrico devido à reação química, promovendo uma elevada pressão de expansão (CAIMEX, 2005).

Dois fatores negativos marcantes no uso da argamassa expansiva são o tempo de desmonte e o custo da argamassa. No caso do uso de explosivos, tem-se um desmonte imediato da rocha após a preparação para o processo, embora se deve levar em conta às interrupções necessárias por medida de segurança, já usando fio diamantado, tem-se um corte um pouco mais lento, embora ainda mais rápido do que o período de 4 a 10 horas consumidas no corte com argamassa expansiva, podendo este período alcançar às 24 horas, dependendo da resistência do material a ser demolido.

O custo da argamassa expansiva é um outro fator limitante ao seu uso extensivo, sendo ainda agravado pela necessidade de importação, já que não se tem uma argamassa expansiva nacional em produção comercial. Neste sentido, tem sido crescente o interesse em pesquisas para melhor aproveitamento do uso da argamassa e, no caso do Brasil, no desenvolvimento de uma argamassa nacional com um custo mais compatível com a realidade do país.

Conforme o fabricante de argamassa expansiva inúmeras são as vantagens para lavra de rochas ornamentais, pois é necessário o mínimo de perfurações na rocha, além de não provocar impacto ambiental e ser de simples aplicação não necessitando assim de mão-de-obra qualificada. Outra vantagem importante é a resposta no corte, resultando em fissuras lineares contribuindo para o melhor aproveitamento e acabamento dos blocos de granito. O uso de explosivos muitas vezes não se obtém tal definição e irregularidades são comuns nos blocos (CHIMICALEDILE, 2005).

O efeito expansivo da argamassa resulta em corte linear, sem a necessidade de uso de explosivos, rompedores, cunhas, fios diamantados ou outros métodos de corte de rocha. A argamassa expansiva reduz o número de perfurações, aumentando assim a produção e a qualidade do produto obtido. Seu alto efeito de expansão permite cortes na vertical e horizontal, em blocos soltos, em bancadas ou em pranchas (CAIMEX, 2005).

O uso contínuo permite desenvolver técnicas de trabalho modernas e inovadoras, com uma diminuição drástica no volume de perda de matéria-prima, como também no acúmulo de detritos no local de trabalho, gerando com isso vantagens econômicas excepcionais (CHIMICAEDILE, 2005).

A argamassa expansiva é um produto ecológico, pois além de não ser explosivo, não produz gases e nem deixa resíduos nocivos. É necessária apenas a sua conservação em local seco e em recipientes invioláveis, evitando o contato com umidade, e conseqüentemente, uma expansão antecipada (ROGERTEC, 2006).

Outro fator importante a respeito da argamassa expansiva é a ausência de ensaios qualificadores e quantificadores das propriedades químicas e físicas destes agentes de desmonte de rochas. Não foram encontradas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) aplicadas diretamente a argamassas expansivas, nem tampouco normas internacionais. Verificou-se também que os dados fornecidos pelas empresas a respeito de suas argamassas comerciais foram obtidos a partir de ensaios não padronizados, tendo assim a sua utilização comparativa limitada a uma base teórica.

2.3.1 Caracterização de Argamassa Expansiva

As composições das argamassas expansivas comercializadas não são informadas pelos fabricantes, constituindo-se em segredo industrial. Entretanto, as patentes internacionais, embora divergentes entre si, oferecem subsídios quanto à composição da argamassa expansiva.

A argamassa expansiva se apresenta como um pó cinza ou branco, com densidade de 3,2 kg/L, inodoro e com área específica em torno de 3000cm^2/g. É praticamente insolúvel em água e tem ponto de fusão acima de 1000°C. Por ser altamente alcalino, (pH em torno de 13 em uma solução de 10g/L de H_2O) é considerado um material corrosivo. Estes valores variam levemente de acordo com o fabricante da argamassa e da faixa de temperatura para a qual foi projetada (ROGERTEC, 2006).

Shiro Ishi (2006) informa que uma argamassa expansiva comercial é composta de cal, argila e gesso misturados em proporções determinadas, mistura que é calcinada em forno rotatório a 1500°C. A massa resultante é então triturada até atingir 2000 a 3000 cm^2/g de área específica das partículas.

A argamassa expansiva para desmonte de rochas ornamental parte da propriedade físico-química da expansão volumétrica provocada pela hidratação de óxidos principalmente do CaO, produzindo hidróxidos de cálcio, conforme algumas reações abaixo (VAN VLACK, 1973):

$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$ - devido à presença de cal virgem

$Ca_3Al_2O_6 + 6H_2O \longrightarrow Ca_3Al_2(OH)_{12}$ - devido à presença do cimento Portland

$2Ca_2SiO_4 + (5 – y + x)H_2O \longrightarrow Ca_2[SiO_2(OH)_2]_2.(CaO)y\text{-}1.xH_2O + (3 - y)Ca(OH)_2.$

Onde x varia com a pressão parcial da água e y é aproximadamente 2, 3. - devido à presença do cimento Portland e demais óxidos de outros metais, tais como Na, K, Al, Fe, etc, que formarão outros hidróxidos.

Esta reação do CaO com a H_2O, originando $Ca(OH)_2$, com um aumento de volume de 1,96 e com geração de calor - $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ + calor (16.5 kcal/mol) promove a alteração volumétrica que é a responsável pela carga originada na expansão da argamassa, logo, ela age em função do próprio inchamento, exercendo nas paredes do furo uma pressão superior a 69 MPa, segundo os fabricantes, provocando o aparecimento de fissuras.

Em termos cristalográficos, tem-se a mudança de um sistema isométrico no óxido de cálcio para um sistema trigonal do hidróxido de cálcio. Esta alteração cristalográfica, facilmente identificada na Figura 2.4, provoca uma queda de densidade e um conseqüente aumento de volume da argamassa. Esse aumento de volume é o fato gerador da carga gerada pela argamassa durante o seu uso.

A observação da argamassa expansiva por microscopia eletrônica revela uma acentuada esfoliação dos grânulos após sua hidratação e conseqüente expansão, conforme ilustra a Figura 2.5.

Definida a reação fundamental do processo de expansão da argamassa, deve-se considerar a presença de outros componentes minerais ou orgânicos responsáveis pelo controle da cinética da reação, tendo assim uma reação química lenta para que os furos preenchidos com essa argamassa possam provocar uma tensão lenta e gradual, tendo o plano de alinhamento dos furos como preferencial para o rompimento da rocha, evitando também a perda da água por evaporação e a explosão da argamassa contida nos furos.

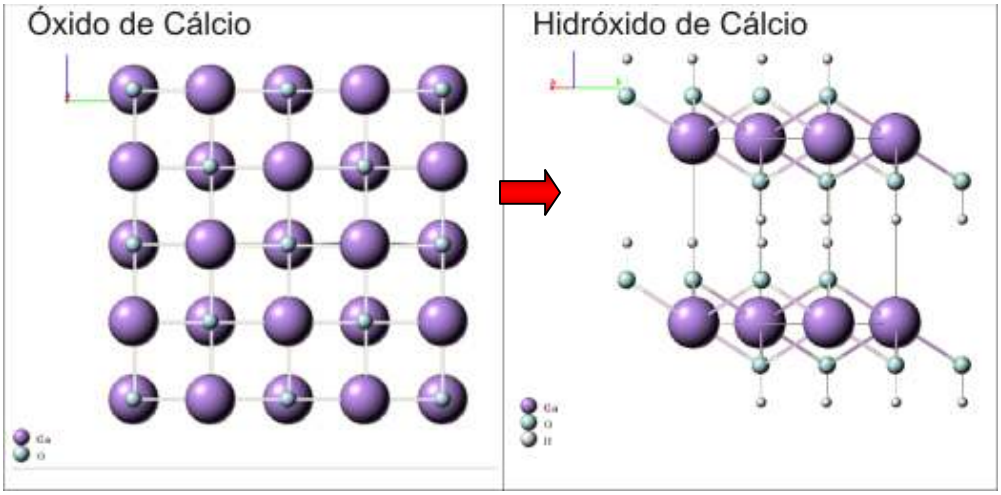


FIGURA 2.4 - Estruturas cristalinas do óxido de cálcio e do hidróxido de cálcio.
Fonte: Webminerals (2007).

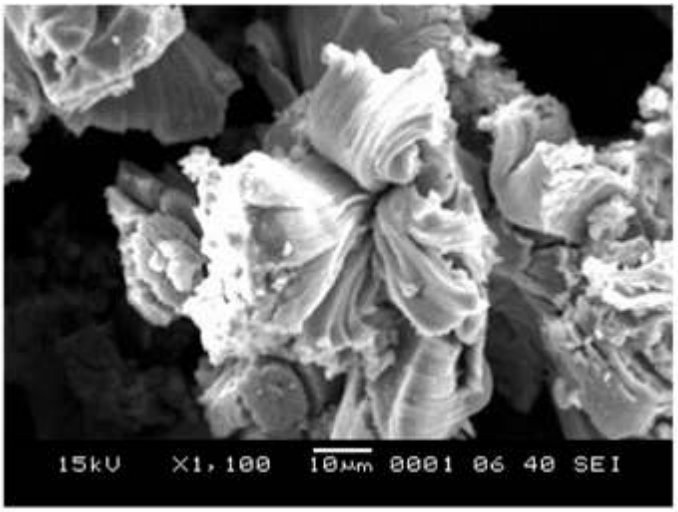


FIGURA 2.5 - Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa expansiva (aumento de 1100X e metalização por carbono).
Fonte: Luz, Balarezo, Pereira, (2003).

Também é importante o ajuste da reologia da pasta hidratada, com uso de fluidificantes, de forma que se possa ter uma pasta com fluidez adequada ao seu escoamento, com o mínimo de fase líquida, para dentro dos furos previamente executados na rocha a ser desmontada.

O controle da cominuição e de outros fatores responsáveis pela porosidade é fundamental para o funcionamento da argamassa expansiva. Quanto menor a porosidade inicial do sistema particulado constituinte da argamassa, menor é o espaço interno disponível para acomodações morfológicas com o avanço das

reações de hidratação da argamassa, permitindo – essa falta de espaço livre – uma expansão real do volume do material que preenche os furos na rocha a ser desmontada, com o inchamento das fases cristaloquímicas, e levando conseqüentemente à transmissão de tensões tracionantes.

Dois fatores relevantes de elevação de custos de produção dos agentes expansivos comerciais são a calcinação especial e a cominuição intensiva requeridas. A operação unitária de calcinação das matérias-primas para as argamassas expansivas convencionais é feita dentro de rigorosas condições termodinâmicas, para o surgimento de fases mineralógicas que retardam a reação de hidratação, onerando o processo. A cominuição, em especial a moagem, também é operação de alta incidência de custos industriais.

Conforme Minegishi et al., (1983), a argamassa expansiva, para as suas devidas aplicações, deve possuir três propriedades relacionadas com a reação de hidratação, que são:

1. o início da reação deve ocorrer após um determinado tempo, ou seja, após a adição de água, devendo-se ter tempo suficiente para a colocação da mistura no furo de forma adequada ou suficiente;
2. a mistura vertida no furo deve expandir de forma que exerça pressão na estrutura a ser desmontada ou demolida de forma eficaz, sem transbordamento;
3. durante a reação deve existir pressão expansiva suficiente para o corte da estrutura em um período de tempo relativamente curto.

Os parâmetros dos fabricantes que tomamos como referência é de que o início da reação deve ocorrer de 10 a 30 minutos após a adição de água e possua pressão expansiva superior a 69 MPa, num período de tempo de no máximo 30 horas após a aplicação no furo. Outro fator relevante é que a expansão deva acontecer sem transbordamento no furo, ou seja, seguindo um sentido de expansão preferencialmente unilateral, através de um tamponamento natural provocado pelo contato, na superfície do furo, da massa com a atmosfera;

Segundo Kawano et al., (1982) essas argamassas são preparadas pela pulverização de um clínquer obtido principalmente pela mistura de óxidos de cálcio (CaO), óxidos de silício (SiO_2) e sulfato de cálcio ($CaSO_4$). No entanto, Miki et al., (1970) substitui o SiO_2 pelo Al_2O_3. Também estão presentes outros tipos de óxidos,

como o de ferro e magnésio em menores quantidades. A calcinação do clínquer deve ser a alta temperatura, entre 1350 e 1550 °C.

De acordo com Moyer et al. (1980) também é formado o clínquer de uma mistura, onde ele destaca o uso de óxido de cálcio (80 – 95%), cimento Portland, hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Já conforme a patente de Rice et al., (1983) o clínquer consiste em CaO, Al_2O_3 e $CaSO_4$, que depois de pulverizado é acrescido de cimento Portland e gesso novamente.

Segundo Suzukawa et al., (1984) o clínquer é obtido da temperatura de 1000 a 1400ºC e contem CaO (60%), CaF_2 (30%) e Al_2O_3 que depois de pulverizado é acrescido de óxido de alumínio novamente e gesso ($CaSO_4$) (1,0 - 3,5%). Recomenda atenção especial para evitar impureza no gesso, especialmente de P_2O_5, devido à diminuição da pressão de expansão.

Segundo Makino et al. (2005), estudando o uso de cimento em argamassa expansiva, foi observada que grande concentração de CaO promove rápida hidratação com diminuição acentuada da viscosidade da massa. Por outro lado, a colocação de muita água promove dissolução da suspensão, provocando diminuição da pressão de expansão da argamassa. No mesmo estudo, evidenciou-se que as partículas finas promovem a hidratação adequada, pois a viscosidade é suficiente para encher os furos da perfuração da rocha a ser demolida, fornecendo pressão de expansão suficiente. Entretanto, argamassa expansiva com a distribuição de partículas grossa apresenta-se com alto tempo de retenção e com reação extremamente lenta.

Apesar das diferenças, observa-se que todas obedecem ao princípio da cinética e termodinâmica do processo químico onde a argamassa (clínquer pulverizado) sofre hidratação em uma velocidade relativamente baixa, mas com aumento volumétrico e grande pressão de expansão por umidade.

Ishii et. al. (2005) estudou o uso de acelerador da reação, através da adição de CaCl em pequena proporção (0,2 – 5%) do peso, observando que a temperatura da reação de hidratação chega até 180° C (exotérmica) sem o acelerador e de 120° C com o CaCl, indicando a importância do acelerador para diminuir o tempo para se alcançar à pressão de expansão requerida no desmonte de rochas com a argamassa expansiva. No controle da cinética da reação tem sido sugerido o uso de compostos orgânicos, tais como da função ácido carboxílico e álcool, com o objetivo de retardar a hidratação dos óxidos da argamassa (LIRA et al., 2005-b).

Segundo Rogertec (2006), com a colocação da pasta expansiva em um furo será exercida uma pressão na direção ortogonal as paredes do furo (uma pressão “p” uniforme foi determinada experimentalmente em 78 MPa. O valor de “p” varia sensivelmente com o tempo de reação e com a temperatura). De fato, com temperaturas mais elevadas, obtém-se resultados em tempos mais breves. Com temperaturas mais baixas alcançam-se os mesmos resultados em tempos mais longos, ou resultados mais modestos para um mesmo tempo. O valor de 78 MPa fixado refere-se a tempos de reação de 20/24 horas com temperaturas próximas a 20ºC. Com tempos de reação mais longos (a argamassa expansiva continua a agir por muitos dias) podem-se obter valores de “p” consideravelmente superiores a 78 MPa.

As patentes sobre argamassas estudadas mostram atenção especial aos parâmetros de processamento, como a viscosidade (fluidez) e pressão de expansão. Dessa forma, relacionando a viscosidade com a área especifica e distribuição das partículas (granulometria) e a pressão com a temperatura da reação de hidratação do CaO para $Ca(OH)_2$ e velocidade da reação, tais como:

- área específica variando entre 1500 – 4000 cm^2/g – (Método de permeabilidade de Blaine);
- granulometria até 20% retido na peneira ABNT Nº 200 (0,074 mm);
- temperatura de calcinação do carbonato – calcita entre 1200 ºC – 1500 ºC.

2.3.2 Constituintes de Argamassa Expansiva

2.3.2.1 Elemento Químico Cálcio e Carbonatos

Cálcio é um elemento químico de símbolo Ca, do grupo II da tabela periódica (metais alcalino-terrosos). Trata-se de um metal leve, de brilho prateado e considerável na natureza. Seu ponto de fusão é 842-848º C e o de ebulição eleva-se a 1494º C. O nome do elemento deriva precisamente de “calx”, o nome latim para cal. Entretanto, foi Sir Humphrey Davy quem, em 1808, isolou pela primeira vez este elemento através de eletrólise. Contudo, alguns dos seus compostos são conhecidos desde tempos remotos, pois já os romanos usavam a cal apagada (hidróxido de cálcio), a cal hidráulica e a cal viva (óxido de cálcio) nas construções (UFAM, 2006).

Segundo Bauer (1994), a cal apresenta duas variedades conforme a composição química, que são a cal cálcica e a cal magnesiana. A primeira, com o mínimo de 75% de CaO e a segunda com 20% no mínimo de MgO, devendo sempre a soma de CaO e MgO ser superior a 95%. Os compostos argilosos SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 devem somar no máximo 5%. A proporção residual de CO_2 deverá ser inferior a 3%, quando a amostra for tirada do forno de calcinação, e inferior a 10%, quando a amostra for retirada de outro local.

O cálcio não aparece livre na natureza, devido a sua grande reatividade. Embora só se encontre em combinações minerais, o cálcio ocupa lugar entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre (com cerca de 3,64%). Entretanto, ocorrem sob a forma de carbonatos, sulfatos, fluoretos, fosfatos, silicatos e boratos. Na forma de carbonato de cálcio, surge como mármore, giz, pedra de cal e calcita e como sulfato de cálcio surge na anidrita ($CaSO_4$) e no gipso (gesso-de-paris). O fluoreto de cálcio ocorre em fluorespatos e na fluorita (CaF_2), enquanto o fosfato de cálcio se encontra na apatite. O cálcio ocorre também em numerosos silicatos e aluminossilicatos. As águas naturais, incluindo a água do mar, contêm normalmente sais de cálcio dissolvidos, como o carbonato e o sulfato de cálcio (RUSSELL, 2004).

O mais importante dos seus compostos é o carbonato de cálcio que se apresenta na natureza em cristais incolores, como na calcita, possuindo a propriedade da birrefringência e apresenta seus cristais na forma romboédrica ou trigonal, ou ainda numa segunda forma cristalina, a aragonita que apresenta seus cristais na forma ortorrômbica. É o principal constituinte das pérolas e conchas marinhas e encontra-se nas formações das cavernas calcárias. Por aquecimento dá a cal viva que reage com a água formando a cal apagada; esta, misturada com água e areia, forma a argamassa para construção civil (UFAM, 2006).

O carbonato de cálcio é o principal componente de rochas como os calcários. Tem características alcalinas (ou seja, é um sal com características básicas, e possui pH alto quando em solução aquosa), e é resultado da reação do óxido de cálcio (cal virgem) com dióxido de carbono ($CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$). Quando em solução aquosa sofre uma hidrólise salina, produzindo uma base forte ($CaCO_3 + H_2O \rightarrow CO_2 + Ca(OH)_2$). Esta característica básica é utilizada para reduzir a acidez do solo para a agricultura (BAUER, 1994).

Segundo Russell (2004), obtém-se o cálcio mediante a redução de cal com alumínio em um meio quente e a baixa pressão. Em estado puro entra em ligas

constituídas por diversos metais (chumbo, cobre, alumínio, etc.). É empregado também como eliminador do enxofre nos derivados de petróleo e purificador de metais como o urânio ou o cromo. De seus principais compostos, a cal, óxido de cálcio, de fórmula CaO, é empregada como fertilizante e em numerosas reações químicas; o carbonato de cálcio, na construção e na cerâmica; a cal extinta — hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$ — e o gesso, na construção; e o carbureto, Ca_2C, como matéria-prima do acetileno.

O hidróxido de cálcio apresenta-se como um pó branco, alcalino (pH 12,8), pouco solúvel em água (solubilidade de 1,2 g/L de água, à temperatura de 25º C). Trata-se de uma base forte obtida a partir da calcinação (aquecimento) do carbonato de cálcio, até sua transformação em óxido de cálcio (cal viva). Com a hidratação do óxido de cálcio chega-se ao hidróxido de cálcio e a reação entre este e o gás carbônico leva à formação do carbonato de cálcio (BRADY & HUMISTON, 1983).

A Tabela 2.2 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do elemento químico cálcio.

TABELA 2.2 – Propriedades físicas e químicas do cálcio

Número atômico:	20
Peso atômico:	40,08
Ponto de fusão:	842-848 ºC
Ponto de ebulição:	1.494º C
Densidade:	2,34 g/L (20º C)
Estados de oxidação:	+2
Configuração eletrônica:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Fonte: UFAM, (2006).

2.3.2.2 Cimento

O cimento consiste basicamente da operação de moagem (operação unitária) na fabricação do clínquer, onde a mistura do calcário e argila é britada grosseiramente passando por moinhos giratórios de bolas ou a martelos, sendo depois secada, classificada e cominuida mais finamente e classificada. Este material seco, pulverizado entra diretamente no forno onde ocorrem operações unitárias como a evaporação, perda de água combinada na argila, à cristalização de produtos amorfos de desidratação da argila, aliadas a reação de decomposição do calcário

para formação do óxido de cálcio, e a reação química principal entre a cal e a argila, isto é, entre o óxido de cálcio formado e o silicato de alumínio, resultando um produto intermediário denominado clínquer (sílico-aluminatos mono, bi, tri e tetra cálcicos), ao qual é adicionado um agente retardador como gesso, produzindo o conhecido Cimento Portland (ABCP, 2006).

Dependendo da sua aplicabilidade as argamassas geralmente são compostas de cimento associado a outros aditivos. Segundo MAIA (2002), o cimento conhecido como Portland, é obtido, também, de uma mistura de componentes, que estão selecionados abaixo, os três principais e mais comuns são:

- o próprio clínquer Portland: material inorgânico obtido por cozedura, até princípio de fusão (clínquerização ou sinterização), dos correspondentes cru (mistura fina, homogênea e dosada de matérias-primas calcária e argilosa, contendo basicamente CaO, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3). Este clínquer é um material hidraulicamente ativo, que contém pelo menos 2/3 de silicatos de cálcio, sendo o restante basicamente aluminatos e ferratos de cálcio e uma relação $CaO/SiO_2 \geq 2,0$;
- "filler" ou carga: material geralmente o calcário, que, moído em determinadas proporções com o clínquer, melhoram algumas propriedades do cimento, tais como a aptidão a sua manipulação, a exsudação e retração;
- reguladores de pega ou retardadores de pega: materiais naturais ou produtos artificiais, que adicionados aos outros constituintes do cimento, e moídos com eles, asseguram a regulação do tempo de pega. A pega é caracterizada pela perda de plasticidade da pasta. Utilizam geralmente sulfatos de cálcio naturais, como o gesso ou produtos obtidos como subprodutos de processos industriais.

As propriedades do cimento Portland estão diretamente relacionadas às concentrações de suas fases constituintes, principalmente a alita, a belita, a fase ferrítica e o aluminato. A alita, de composição $3CaO.SiO_2$ e abreviada por C_3S, deve ser o constituinte majoritário do clínquer após o processamento, pois é sua reação de hidratação que confere a resistência mecânica ao cimento curado. A belita, de composição $2CaO.SiO_2$ e abreviada por C_2S, está presente como o primeiro complexo de cal e sílica formado no aquecimento e, sendo mais estável a baixas

temperaturas que o C_3S, volta a se formar no resfriamento. O aluminato está presente principalmente na forma de $3CaO.Al_2O_3$, abreviado por C_3A, enquanto a ferrita aparece como constituinte principalmente na forma $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$, abreviada por C_4AF. Os teores de ferrita e alumina, no entanto, alteram a estabilidade da alita, com conseqüentes alterações na reatividade do cimento (TENÓRIO, 2003).

O mecanismo de reação do processo de hidratação do cimento inicia-se quando a água entra em contato com a superfície das partículas do cimento, sendo esta etapa descrita por meio da seguinte equação química (Oliveira et al,. 2006):

$$Ca(AlO_2)_2 + 4H_2O \longrightarrow Ca_2^+ + 2Al(OH)_4^- .$$

Os íons $Al(OH)_4^-$ comportam-se como uma base, sendo que uma pequena parte deles se dissocia em íons Al_3^+ e OH^- em solução, estabelecendo um equilíbrio comandado pela constante básica K_b. Este fenômeno é o responsável pelo aumento do pH do meio:

$$Al(OH)_4^- + Al_3^+ + 4OH^- \quad (Kb = 1,8 \times 10^2)$$

A ocorrência destas reações químicas provoca a dissolução das fases anidras que compõem o cimento proporcionando um aumento das concentrações dos íons Ca_2+ e $Al(OH)_4^-$ em solução. Este processo continua até que um estado de saturação da solução, em relação à dissolução do cimento, seja alcançado. Desta forma, o processo atinge um estado de equilíbrio químico e a dissolução do cimento é interrompida. Entretanto, em relação aos produtos da reação de hidratação, o equilíbrio alcançado não é estável, ou seja, a solução está supersaturada em relação aos compostos formados e, por esse motivo, existe uma tendência natural para que ocorra a precipitação desses produtos (OLIVEIRA et al., 2006).

Apesar de favorecida, a precipitação dos hidratos envolve um processo lento de nucleação, durante o qual não ocorre precipitação. Esse tempo de espera para que se atinja condições ideais para a precipitação é conhecido como período de indução. Este estado de equilíbrio metaestável é mantido até que se vença a barreira de energia de ativação (Ea) necessária à formação dos primeiros germes dos cristais dos hidratos (GEORGE, 1994).

A partir da formação destes germes de hidratos a velocidade do processo não é mais limitada pela Ea, uma vez que a precipitação passa a ocorrer por meio do crescimento deles. Dessa maneira, íons de Ca_2^+ e $Al(OH)_4^-$ são retirados da solução, proporcionando a retomada da dissolução das partículas de cimento, o que possibilita um contínuo crescimento dos hidratos (GEORGE, 1994).

O primeiro cimento Portland lançado no mercado brasileiro foi o cimento comum, que corresponde atualmente ao CP I – Cimento Portland comum, um tipo de cimento Portland sem quaisquer adições além do gesso (utilizado como retardador da pega). Ele acabou sendo considerado na maioria das aplicações usuais como termo de referência para comparação com as características e propriedades dos tipos de cimento que surgiram posteriormente (ABCP, 2006).

Foi a partir do amplo domínio científico e tecnológico sobre o cimento Portland comum que se desenvolveram outros tipos de cimento, com o objetivo inicial de atender a casos especiais. Com o tempo verificou-se que alguns desses cimentos, inicialmente tidos como especiais, tinham desempenho equivalente ao do cimento Portland comum original, atendendo plenamente às necessidades da maioria das aplicações usuais e apresentando, em muitos casos, certas vantagens adicionais. A partir dos resultados dessas conquistas e a exemplo de países tecnologicamente mais avançados, como os da União Européia, surgiram no mercado brasileiro em 1991 um novo tipo de cimento Portland composto, cuja composição é intermediária entre os cimentos Portland comuns e os cimentos Portland com adições (alto-forno e pozolânico), estes últimos já disponíveis há algumas décadas (ABCP, 2006).

Os cimentos Portland normalizados são designados pela sigla e pela classe de resistência. A sigla corresponde ao prefixo CP acrescido do algarismo romano I ou II, sendo as classes de resistências indicadas pelos números 25, 32 e 40. As classes de resistência apontam os valores mínimos de resistência à compressão (expressos em megapascal - MPa) garantidos pelos fabricantes, após 28 dias de cura (ABCP, 2006).

O consumo apreciável de energia durante o processo de fabricação de cimento motivou mundialmente a busca de medidas para reduzir o consumo energético. Uma das alternativas de sucesso foi o uso de escórias granuladas de alto-forno e materiais pozolânicos na composição dos chamados CP III – Cimento Portland de alto forno e CP IV - Cimento Portland pozolânico, respectivamente. O cimento

Portland de alta resistência inicial (CP V - ARI) tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação.

Existem ainda disponível no mercado cimentos com características específicas que podem ser aplicados dentro de algumas especificações requeridas de desempenho, tais como (ABCP, 2006):

1. Cimentos Portland (CP) se diferenciam de acordo com a proporção de clínquer e sulfatos de cálcio, material carbonático e de adições, tais como escórias, pozolânas e calcário, acrescentadas no processo de moagem. Podem diferir também em função de propriedades intrínsecas, como alta resistência inicial, a cor branca etc. O próprio Cimento Portland Comum (CP I) pode conter adição (CP I-S), neste caso, de 1% a 5% de material pozolânico, escória ou "filler" calcário e o restante de clínquer. O Cimento Portland Composto (CP II- E, CP II-Z e CP II-F) tem adições de escória, pozolana e "filler", respectivamente, mas em proporções um pouco maiores que no CP I-S. Já o Cimento Portland de Alto-Forno (CP III) e o Cimento Portland Pozolânico (CP IV) contam com proporções maiores de adições: escória, de 35% a 70% (CP III), e pozolana de 15% a 50% (CP IV). O Cimento Portland de alta resistência inicial (CP ARI) desenvolve esta propriedade através da utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, e pela moagem mais fina do cimento. Assim, ao reagir com a água o CP V ARI adquire elevadas resistências, com maior velocidade. Os cimentos CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V ARI são regulamentados pelas Normas NBR 5732, NBR 11578, NBR 5735, NBR 5736 e NBR 5733, respectivamente.

2. Cimentos Portland resistentes aos sulfatos (RS) são aqueles - como o próprio nome diz - que têm a propriedade de oferecer resistência aos meios agressivos sulfatados, tais como os encontrados nas redes de esgotos de águas servidas ou industriais, na água do mar e em alguns tipos de solos. De acordo coma norma NBR 5737, quaisquer um dos cinco tipos básicos (CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V-ARI) podem ser considerados resistentes aos sulfatos, desde que obedeçam a pelo menos uma das seguintes condições:

   - teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clinquer e teor de adições carbonáticas de, no máximo, 8% e 5% em massa, respectivamente.

- cimentos do tipo alto-forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa.
- cimentos do tipo pozolânico que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa.
- cimento que tiverem antecedentes de resultados de ensaios de longa duração ou de obras que comprovem resistência aos sulfatos.

3. Cimentos Portland de baixo calor de hidratação (BC) são usado quando o aumento da temperatura no interior de grandes massas de concreto devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento pode levar ao aparecimento de fissuras de origem térmica, que podem ser evitadas se forem usados cimentos com taxas lentas de evolução de calor, sendo regulamentado pela Norma NBR 13116.

4. Cimento Portland branco (CPB) é um tipo de cimento que se diferencia dos demais pela coloração. A cor branca é conseguida a partir de matérias-primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês e por condições especiais durante a fabricação, especialmente com relação ao resfriamento e à moagem do produto. No Brasil o CPB é regulamentado pela Norma NBR 12989, sendo classificado em dois subtipos: cimento portland branco estrutural e cimento portland branco não estrutural.

5. Cimento Portland para poços petrolíferos (CPP) tem aplicação bastante específica, qual seja a cimentação de poços petrolíferos. O consumo desse tipo de cimento é pouco expressivo quando comparado ao de outros tipos de cimentos normalizados no País. O CPP é regulamentado pela NBR 9831 e na sua composição não se observam outros componentes além do clínquer e do gesso para retardar o tempo de pega. No processo de fabricação do cimento para poços petrolífero são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades reológicas (plasticidade) necessárias nas condições de pressão e temperatura elevadas presentes a grandes profundidades, durante a aplicação nos poços petrolíferos. O CPP pode ser identificado como sendo um cimento classe G (CPP-G).

Diante de tais considerações vê-se o emprego do cimento Portland, como aditivo constituinte da argamassa expansiva, comparado aos referenciais das patentes internacionais.

2.3.2.3 Aditivos em Argamassas

Há registros bem antigos da utilização de aditivos em argamassas, a exemplo dos romanos que já usavam alguns ingredientes como a clara de ovo, sangue de animal entre outros. Já os aditivos como hoje os conhecemos começaram sua evolução a partir do início do século XX.

Conforme o Manual da VEDACIT (2000) os aditivos são produtos químicos adicionados nas misturas de cimentos ou concretos. Os principais aditivos utilizados no Brasil são: aceleradores, retardadores, plastificantes e incorporadores de ar.

Os aditivos aceleradores, como o próprio nome já diz, têm como principal objetivo acelerar o processo de pega da argamassa, enquanto os retardadores adiam essa reação no processo. Os retardadores de pega possuem composição básica de carboidratos; estes além de retardar o início da pega, funcionam como plastificante e possibilita reduzir a água de amassamento, mantendo-se à mesma trabalhabilidade.

Os aditivos plastificantes são muito utilizados no Brasil, com a função de reduzir a quantidade de água e melhorar a trabalhabilidade da mistura, facilitando o seu acabamento e adensamento. Além disso, melhoram as condições de transporte até a obra, pois reduzem a perda da consistência ao longo do tempo. As patentes internacionais estudadas neste trabalho apontam como aceleradores de pega os diversos cloretos, principalmente, o de cálcio ($CaCl_2$).

Os aditivos incorporadores de ar, por sua vez, consistem na introdução de microbolhas de ar, com o objetivo de melhorar a trabalhabilidade, aumentar a durabilidade, diminuir a permeabilidade e a segregação, deixando a mistura mais coesa e homogênea. Os incorporadores de ar reduzem ainda a exsudação, que é a subida de água livre na argamassa.

Podemos dizer que o emprego de aditivos estabilizantes, plastificantes ou incorporadores de ar, pode propiciar melhorias nas características de diversas argamassas, tais como: redução da exsudação, aumento da aderência ao substrato,

maior retenção de água, reduzindo significativamente o fator água-cimento (FIORITO, 1994).

É importante salientar que o uso de finos como filito, caulim, argila e saibro, com o objetivo de melhorar a aderência das argamassas, tão largamente difundido e empregado, devem ser feitos com critério rígido, de modo a não empregá-lo em excesso, para não provocar uma retração hidráulica acentuada propriedades e patologias inconvenientes, além de reduzir a sua durabilidade (POTTY, 1996). Esses últimos aditivos mencionados, assim como não podem ser usados em excesso, também os retardadores de pega devem ser usados em quantidades convenientes.

O CMC (carboximetilcelulose) é derivado da celulose, polímero natural insolúvel em água. Para tornar-se solúvel é modificado para a forma de polieletrólito. Esta modificação envolve uma alteração da unidade de repetição do polímero pela introdução do grupo carboximetil aniônico ($CH_2OCH_2COO^-Na^+$). No Brasil, o CMC vem sendo utilizado desde a década de 70 com excelentes resultados de produtividade dos poços fizeram deste aditivo a mais nobre matéria-prima dos fluidos de perfuração. O CMC é o polímero mais comum e rotineiramente utilizado em fluidos como viscosificante e redutor de filtrado (PEREIRA, 2002).

Carboidratos ou hidratos de carbono (hidrocarbonetos) são substâncias orgânicas, de fórmula geral $(CH_2O)n$ e dividem-se em mono, oligo e polissacarídeos. A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é um oligossacarídeo e abundante na natureza, principalmente na cana-de-açúcar, razão porque é chamado açúcar de cana, comumente identificado como o açúcar doméstico.

Segundo Caldeira (1997) o açúcar é utilizado em argamassas, na Amazônia (AM), onde existem muitos problemas com patologias das argamassas, isto devido à utilização de cimento Portland e agregados miúdos lateríticos. Estas ocorrências estão sendo sanadas com a utilização de açúcar dissolvido na água de amassamento das argamassas. O amido ($C_6H_{10}O_5$) é um polissacarídeo e constitui a substância de reserva das plantas, pois é formado pela fotossíntese a partir do CO_2 e água.

Segundo Bauer (1994) o gesso é o termo genérico de uma família de aglomerantes simples, constituídos basicamente de sulfatos mais ou menos hidratados e anidros de cálcio, sendo obtidos pela calcinação da gipsita natural, constituída de sulfato biidratado de cálcio, geralmente acompanhado de impurezas, como sílica, alumina, óxidos de ferro e carbonatos de cálcio e magnésio, cujas

impurezas podem variar até um limite máximo de 6%. A desidratação da gipsita por calcinação, dentro do limite das temperaturas e pressões correntes na operação de cozimento, produz os seguintes sulfatos:

- entre 100ºC e 180ºC, aproximadamente, são produzidas duas variedades de semi-hidratados – $Ca\ SO_4$. ½ H_2O, denominados de alfa e beta;
- entre 100ºC e 300ºC, aproximadamente, são produzidas duas variedades de sulfato-anidro solúvel – $CaSO_4$, derivados, respectivamente, dos dois semi-hidratados e também denominados de alfa e beta;
- em temperaturas superiores a 300ºC é produzido o sulfato-anidro insóluvel.

A hidratação, em temperatura ordinária, dos semi-hidratos e os sulfatos-anidro solúveis, reconstituem rapidamente o sulfato biidratado original. Essa combinação faz-se com a produção de uma fina malha cristalizada, interpenetrada, responsável pela coesão do conjunto. Tal fenônemo, denominado de pega do gesso, é acompanhado de elevação de temperatura, por ser a hidratação uma reação exotérmica. O sulfato-anidro insolúvel não é suscetível a reidratação, sendo praticamente inerte, participando do conjunto como material de enchimento (BAUER, 1994).

Como a argamassa expansiva é fabricada à base de óxidos e caso haja utilização de cimento na sua formulação, há necessidade de promover o retardamento do início da pega, por meio de aditivos, a fim de que suas características iniciais de dosagem sejam garantidas por um período apropriado.

2.3.3 Aspectos operacionais na aplicação da argamassa expansiva

De acordo com CAIMEX (2005), quanto ao uso da argamassa expansiva em desmonte de rochas ornamentais, toma-se um recipiente com capacidade suficiente, coloca-se a quantidade de água necessária e depois, lentamente, adiciona-se o pó, e sempre sob agitação, de forma que a mistura se apresente como uma pasta fluida, sem grumos. Coloca-se a pasta num intervalo de tempo de 5 a 15 minutos, como mostrado na Figura 2.6.

Alguns fabricantes citam a necessidade de um processo efetivo e contínuo de mistura, dadas às características tixotrópicas da pasta obtida. Depois disto, deve-se verter a pasta nos furos previamente executados na rocha. Estes furos devem ser preenchidos até 2,5 cm da borda e devem ter cerca de 80% da altura da rocha. Os

fabricantes indicam também o uso de uma proteção leve do sol, como uma lona, para evitar que a argamassa reaja muito rapidamente e haja expulsão do furo, o que seria potencialmente perigoso para os operadores próximos.

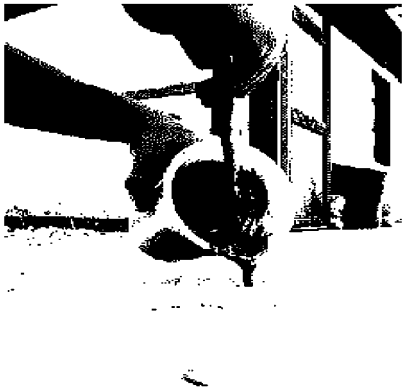


FIGURA 2.6 - Aplicação da argamassa no campo.
Fonte: CAIMEX, (2005).

A argamassa expansiva reduz o número de perfurações, aumentando assim a produção e a qualidade do produto obtido. Seu alto efeito de expansão permite cortes na vertical e horizontal, em blocos soltos, em bancadas ou em pranchas Furos adequadamente alinhados e preenchidos permitem o corte de maciços rochosos de modo mais controlado do que aquele obtido por explosivo, conforme se observa no bloco da Figura 2.7. A evolução dos esforços é lenta e são necessárias cerca de 8 a 24 horas para a completa ação de desmonte, dependendo da temperatura ambiente (CAIMEX, 2005).

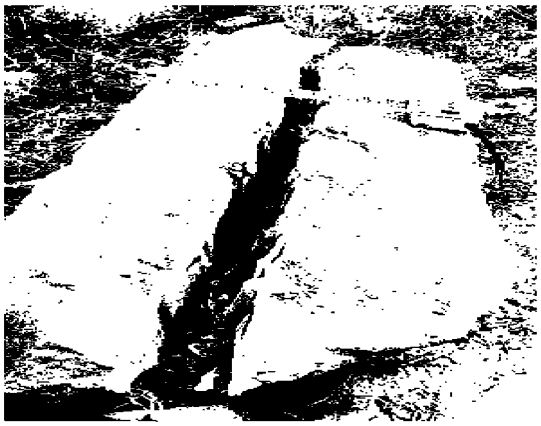


FIGURA 2.7 – Bloco de granito rompido após aplicação da argamassa expansiva.
Fonte: CAIMEX, (2005).

A distância entre furos deve ser de 40 a 80 cm, variando em função do diâmetro do furo. Para o concreto armado deverá ser de 20 a 30 cm. Esta distância entre os furos varia em função do seu diâmetro (32 mm a 50 mm) e do tipo de material a ser desmontado ou cortado. A Tabela 2.3 mostra o consumo estimado de argamassa expansiva em pó para um metro linear de furo.

TABELA 2.3 - Consumo estimado de argamassa em pó.

Diâmetro do furo (mm)	30	32	34	38	40	45	50
kg/m	1,1	1,2	1,5	1,8	2,0	2,6	3,0

Fonte: ROGERTEC, (2006).

Os furos devem ser verticais ou inclinados possibilitando que a argamassa entre com facilidade, onde os mesmos não devem ser tampados e, somente em casos de chuva, devem ser cobertos com um material impermeável evitando água nos furos. Em caso de infiltração, ou onde existem muitas fissuras que não permitam o uso correto do furo, aconselha-se colocar dentro do furo um tubo plástico de PVC e, depois encher este último. O tempo de reação da argamassa hidratada depende da temperatura ambiente, variando de 4 a 30 horas para promover a ruptura da rocha (ROGERTEC, 2006).

Quando se faz uma serie de furos ao longo da linha do material que deverá ser demolido ou cortado, haverá tendência a quebrar-se ao longo desta linha, para a região que se deseja cortar. No concreto armado deve-se fazer com que o plano de ruptura seja paralelo às armaduras principais. O ideal e que os furos no concreto armado, sejam feitos com 80% da altura da peça a ser demolida. As resistências à tração de materiais a serem extraídos ou demolidos são variadas, tais como os dados aproximados de alguns tipos de rochas mais comuns e do concreto: granitos (1,5 MPa), concretos (3 MPa), arenitos (7,5 MPa), dolomitas (10 MPa), calcáreos (12 MPa), mármores (14 MPa) e gnaises (18 MPa) (ROGERTEC, 2006).

Na aplicação da argamassa expansiva deve haver cuidado especial com os funcionários para não aproximar o rosto dos furos nas primeiras 2 ou 3 horas, pois existe a possibilidade de haver expulsão violenta de material, se as condições de uso não forem respeitadas, (CHIMICAEDILE, 2005).

Hanif e Al-Maghrabi (2006) fizeram tentativas de economizar a quantidade de argamassa expansiva misturando outros materiais e deixando alguns furos vazios.

Os testes realizados com as misturas provaram a ineficiência deste método, entretanto, deixar alguns furos vazios mostrou-se positivo, embora deixar dois furos consecutivos vazios não foi eficaz.

No sentido do dimensionamento dos furos e seu intervalo, temos a indicação da literatura de que, 5 a 8 vezes o diâmetro do furo é a faixa de variação adequada para a distância entre os furos.

Em comparação com furos em linha com espaçamentos uniformes, Hanif e Al-Maghrabi (2006) também verificaram que a mesma quantidade de furos, com o espaçamento crescendo gradativamente, provoca um inicio da fratura e sua propagação mais rapidamente, começando onde o espaçamento é menor.

2.3.4 Medição da pressão de expansão de argamassa expansiva

Os ensaios aplicados a um determinado material ou produto podem definir a qualidade do mesmo para a finalidade ao qual se propõe. Além desta finalidade direta, pode-se mensurar de forma consistente a maioria de suas propriedades físicas e químicas do objeto do ensaio. Entretanto, é fundamental que a metodologia e a normalização do ensaio para qualquer produto comercializado seja divulgado, pois se cada fábrica criar o seu próprio ensaio, os resultados só podem ser considerados para efeitos de controle interno, uma vez que não podem ser comparados com resultados obtidos em outros lugares.

Para evitar este tipo de problema, costuma-se seguir normalizações nacionais ou internacionais para a realização de alguns ensaios. Normas são conjuntos de procedimentos que são considerados padrões para a obtenção de certos resultados e, quando seguidos, permitem comparações com resultados obtidos em outros laboratórios. Normalmente são especificados desde o tipo de equipamento que vai fazer o ensaio, até o formato da peça que será ensaiada, bem como a obtenção de seus resultados. Normalizações importantes no mundo são da ISO (International Standards Organization), ASTM (American Society of Testing Materials), SAE (Society of Automotive Engineers, também americana) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Cada ensaio necessita de uma norma e dependendo, cada tipo de material também. As normas são conjuntos de fascículos em número muito grande, subdivididos em volumes de acordo com o ensaio, finalidade e material a ser ensaiado.

No caso da argamassa expansiva, têm-se ensaios qualitativos e quantitativos genéricos para a maioria das suas propriedades, como densidade, área superficial, reologia quando em estado fluido, etc. Mas quando se parte em busca de ensaios definidos especificamente para a sua aplicação, encontra-se uma lacuna.

Neste trabalho não foi possível encontrar normas específicas para a medição do tempo de pega, carga originada no processo de expansão, viscosidades e outras propriedades específicas da argamassa expansiva. Estas propriedades, embora indicadas pelos fabricantes, foram obtidas de maneira não padronizada, conseqüentemente, tem seu uso limitado e seus dados não reprodutíveis, tendo em vista que os mesmos não citam os padrões utilizados na obtenção destas informações, além disso, deve-se considerar a origem das argamassas aplicadas no Brasil.

Por se tratarem de produtos fabricados em outros continentes, devem-se salientar as diferenças climáticas destes paises, na maioria de clima temperado. Para as condições nacionais, normalmente, tem-se temperatura e umidade relativamente maiores na maior parte do ano. A temperatura tem papel importante na cinética da reação de hidratação. Considerando que a maioria dos fornecedores tem composição específica para cada faixa de temperatura, indica-se que a faixa escolhida contenha o valor da temperatura padrão do ensaio.

Algumas empresas importadoras apontam que a pressão exercida da argamassa comercial pode ultrapassar 69 MPa, mas nenhuma informa esse valor com precisão, nem tão pouco o meio ou equipamento empregado na obtenção deste dado. Entretanto, não existe no mercado equipamento específico para aferição desta propriedade, por isso, a princípio, este foi o grande entrave para realização deste trabalho.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA

A quimiometria consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos, buscando efetivamente o planejamento e otimização de experimentos. A modelagem de uma dada propriedade usando essa metodologia de otimização é muito comum em diversas áreas e tem permitido obter uma maior confiança nos resultados e eficiência em termos de racionalização de custo.

O delineamento de misturas pode ser entendido como um caso especial da metodologia do cálculo de superfície de respostas, a qual utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelar, simular e otimizar uma determinada propriedade de uma mistura em função de seus componentes (MYERS & MONTGOMERY, 2002).

Segundo Barros Neto et al. (1995) as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disto, as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem de dar sempre 100%. Portanto, se houve interesse em otimizar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar atendendo o percentual de 100%.

Segundo Cornell (1990) a função resposta (superfície) de planejamento experimental de mistura pode geralmente ser expressa, na forma canônica, como um polinômio de primeiro, segundo ou terceiro grau, e é calculado por regressão a partir de valores da propriedade, obtidos experimentalmente, para misturas selecionadas. O número e a localização dessas misturas selecionados no espaço fatorial em que se representam às composições são, normalmente, definidos por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecidos como arranjo simplex {q,m}, onde q é o número de componentes e m é o parâmetro de espaçamento no arranjo. A equação polinomial obtida por regressão, só pode ser considerada como modelo válido da propriedade quando os erros (diferença entre os valores experimentais e os preditos pela equação) estão distribuídos aleatoriamente em torno da média zero, com uma variância constante. De posse de um modelo válido, uma estimativa da propriedade pode ser calculada para qualquer outra mistura dos mesmos q componentes, sem necessidade, portanto, de uma determinação experimental (CORREIA et al., 2004).

Na fabricação de argamassas expansivas são usadas matérias-primas de minerais não-metálicos, cuja composição pode variar largamente e, idealmente, suas proporções são ajustadas em conformidade, por forma a manter inalteradas as várias etapas do processo e de qualidade da argamassa. Por isso, é freqüente o uso intensivo de certas propriedades tecnológicas (viscosidade, temperatura e pressão de expansão) como controle das etapas do processo e de qualidade do produto final. Estas propriedades tecnológicas são delineadas basicamente pela combinação de matérias-primas e pelos parâmetros, ajustáveis, das etapas de processamento.

Se estes últimos são mantidos constantes, estas propriedades passam a ser apenas função das proporções das matérias-primas e podem ser modelados usando a metodologia de otimização das superfícies de respostas e delineamento de misturas.

Nesse triângulo de composições é definido o arranjo simplex {q, m} com vista à otimização de qualquer propriedade da mistura. O valor da propriedade pode ser representado em um eixo perpendicular ao triângulo de composições (prisma), originando a correspondente superfície de resposta.

Por outro lado, a mistura dos componentes das argamassas expansiva para ser processada é necessária impor limites inferiores ou superiores de composição x_i ‘, que deixa de poder variar entre 0 e 1. Então, apenas uma sub-região do triângulo original é de interesse, e pode ser utilizado o conceito de pseudocomponentes para criar um triângulo restrito de composição x_i ‘ no qual é definido o arranjo simplex {q,m}. As composições das misturas determinadas pelo simplex (x_i ‘) são primeiramente convertidas em componentes originais (x_i) para que as misturas de teste possam ser preparadas e a propriedade determinada experimentalmente (MYERS & MONTGOMERY, 2002 e CORNELL, 1990). A equação de regressão obtida a partir dos valores experimentais da propriedade é expressa em função de x_i ‘, que é de novo revertido para x_i, para que a propriedade possa agora ser calculada para qualquer mistura dos componentes originais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais usados para o desenvolvimento deste trabalho foram os seguintes:

- Argamassas expansivas importadas pela FUJI S/A – Mármores e Granitos de origem italiana e chinesa.
- Calcita ($CaCO_3$) proveniente da empresa Armil – Mineração do Nordeste Ltda.
- $CaCO_3$ P. A. - Jand Química Ind. e Com. Ltda
- CaO P. A. - Jand Química Ind. e Com. Ltda
- Cimento Portland – CPII, proveniente da CIMPOR do Brasil.
- Gesso ($CaSO_4$) semi-hidratado, adquirido no comércio local.
- Açúcar doméstico, da empresa Ouro Branco.
- Retardador industrial líquido CMC (carboximetilcelulose) proveniente da LabSynth Ltda.

3.2 METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho constitui as etapas descritas no fluxograma da Figura 3.1.

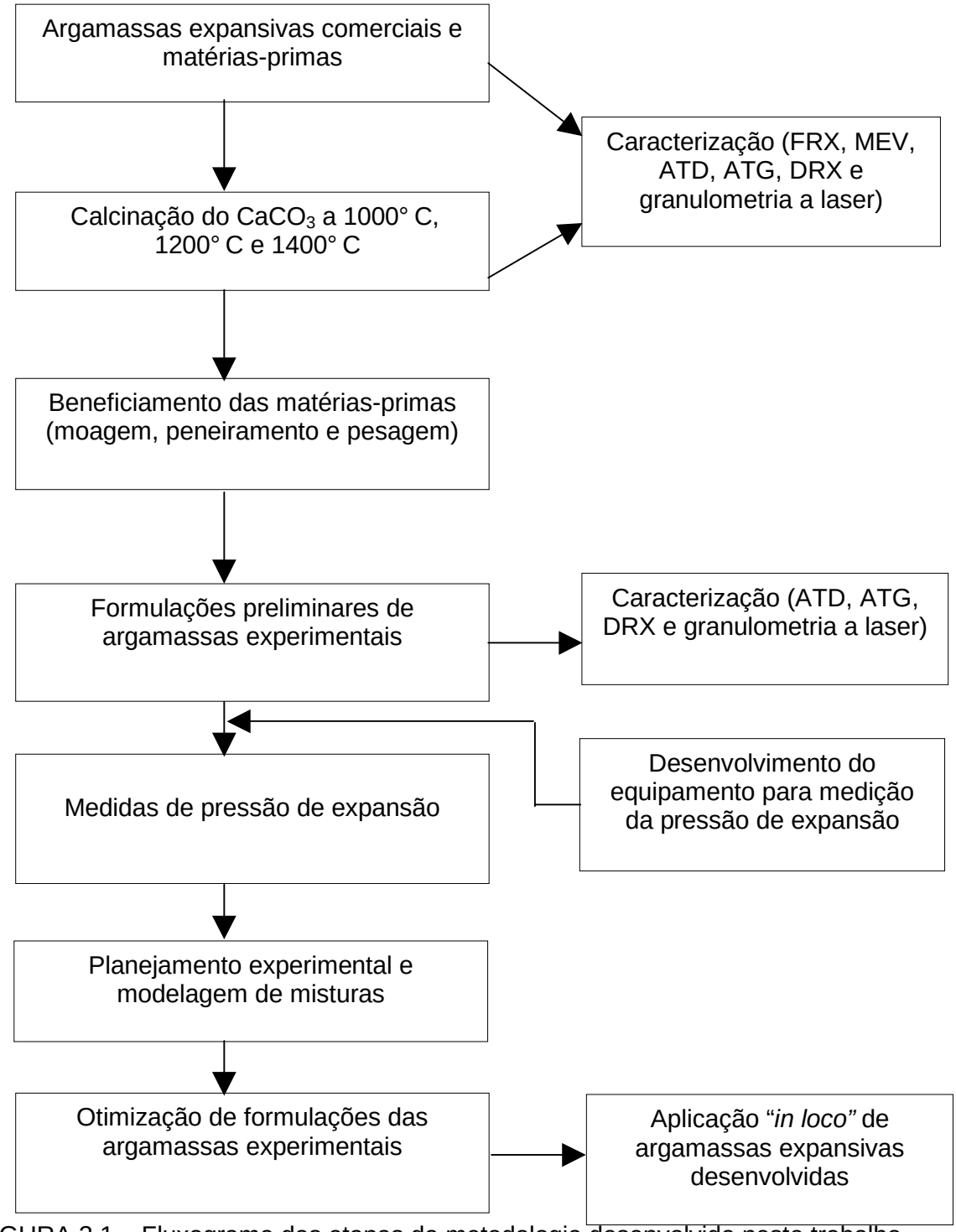


FIGURA 3.1 – Fluxograma das etapas da metodologia desenvolvida neste trabalho.

3.2.1 Ensaios de caracterização

As argamassas expansivas existentes no mercado são produtos estudados e patenteado, obtidos de formulações especificas, portanto, sendo de fundamental importância à caracterização de algumas delas (origem italiana e chinesa) servindo de parâmetro para desenvolvimento de argamassa com matéria-prima da Região Nordeste do Brasil. Nessa caracterização foram realizados os seguintes ensaios: análise química por fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferenciada (ATD) e termogravimétrica (ATG), difração de raios-X (DRX), granulometria a laser e medição da pressão de expansão.

Inicialmente foi realizado ensaio de caracterização de carbonatos da empresa Armil onde se realizou ensaio de caracterização, tais como: análises térmicas de ATD e ATG, DRX e de distribuição do tamanho de partículas (granulometria a laser), a fim de obter os parâmetros necessários para o desenvolvimento de novas formulações.

Para caracterização do CaO foi feito inicialmente um estudo com amostra de carbonato proveniente da Armil. As amostras foram peneiradas em malha ABNT N°200 (0,074mm), visando uma melhor distribuição de partículas. Em seguida essas amostras de carbonato foram calcinadas em três temperaturas distintas: 1000°C, 1200°C, 1400°C a fim de se determinar qual temperatura é mais viável à queima. Esta queima baseou-se na seguinte reação para obtenção do óxido de cálcio:

$CaCO_3$ + calor $\rightarrow$ CaO + CO_2 (reação endotérmica: 423 kcal/kg de $CaCO_3$).

Várias queimas foram feitas para obter além de boa variedade, quantidade de CaO suficiente para as diversas composições. O CaO foi pulverizado e classificado em peneira ABNT N°200 (0,074mm). Além disso, foi ensaiado também $CaCO_3$ P.A e CaO P.A para análise comparativa desta matéria-prima pura.

3.2.1.1 Análise química

Este ensaio foi realizado pelo ensaio por fluorescência de raios-X (FRX), em um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800, sendo um ensaio semiquantitativo,

com tubo de 3 kW e alvo de ródio, no Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB (João Pessoa/PB).

3.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Estes ensaios foram realizados num microscópio eletrônico de varredura – LEO 1430, da marca Shimandzu, do Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB (João Pessoa/PB).

3.2.1.3 Análises térmicas (ATD e ATG)

Estas análises foram realizadas no Sistema de Análise Térmicas modelo RB-3000-20 (Figura 3.2) do Laboratório de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG (Campina Grande/PB).

FIGURA 3.2 - Sistema de análise térmica modelo RB-3000-20

3.2.1.4 Difração de raios-X (DRX)

Estes ensaios foram realizados em um aparelho XRD 6000 no Laboratório de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG (Campina Grande/PB). A radiação usada na construção do difratograma foi a Kα do cobre.

3.2.1.5 Distribuição do tamanho de partículas

O granulômetro a laser usado nessa análise esta localizado no Laboratório de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG (Campina Grande/PB), da marca CILAS modelo 1064, conforme Figura 3.3, para medida da distribuição granulométrica do material em uma faixa de tamanho entre 0,5 e 500 μm. O tempo de medida total é inferior a três minutos. Os resultados são expressos em curvas de distribuição granulométrica das partículas e também fornece o diâmetro médio das partículas.

FIGURA 3.3 - Aparelho de granulometria a laser CILAS 1064

3.2.2 Ensaios Tecnológicos da Pressão de Expansão

3.2.2.1 Equipamento para medição da pressão de expansão de argamassa

Um dos principais parâmetros a ser observado na argamassa expansiva é a pressão de expansão, que é caracterizada pela pressão exercida nas paredes do furo da rocha. Dados importantes são coletados deste ensaio, que é a comparação da argamassa comercial com as argamassas desenvolvidas em termos de pressão de expansão.

Nesta etapa o desenvolvimento do trabalho foi complexo e demandou muito tempo, pois no decorrer do projeto, na elaboração de argamassa expansiva, verificou-se a necessidade de uma metodologia adequada e de um equipamento que possibilitasse, de forma simplificada e eficiente, avaliar a pressão produzida por esta argamassa durante o processo de expansão.

Inicialmente foi estudada a possibilidade de adaptação do ensaio edométrico amplamente usado nos estudos de compressibilidade de solos, utilizando o equipamento Oedômetro do laboratório de solos do Departamento de Engenharia Civil – UAEC/UFCG. O ensaio não se mostrou adequado para esta medida, pois

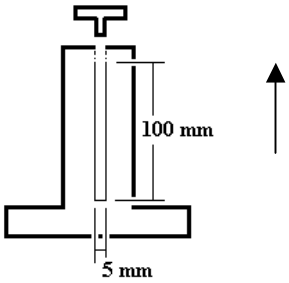
este equipamento, utilizado na medida de compactação de solos, impõe uma carga para compensar uma expansão prévia de volume do solo após a absorção de uma determinada quantidade de água, o que, no caso da argamassa expansiva, se torna inexeqüível, uma vez que, após a expansão, a argamassa expansiva não retorna as suas dimensões anteriores. Isto ocorre devido à natureza química da expansão da argamassa, em contraposição à expansão puramente física de um determinado solo em contato com certa quantidade de água.

A Figura 3.4 mostra o equipamento Oedômetro do laboratório de solos do Departamento de Engenharia Civil – UAEC/UFCG utilizado para viabilizar uma metodologia de medição da pressão de expansão de argamassas expansivas comerciais, tendo sido descartado devido o comportamento dinâmico do aumento volumétrico da argamassa expansiva a que o ensaio foi submetido.

FIGURA 3.4- Oedómetro testado para ensaio preliminar de medição da pressão de expansão de argamassa.

Outra tentativa de medição da pressão de expansão de argamassa foi utilizando o princípio dos ensaios dinâmicos de tração e compressão de materiais através da máquina universal de ensaios mecânicos, para isso, foi construído um corpo metálico, conforme se observa na Figura 3.5, que simulasse as dimensões dos furos na rocha.

A leitura foi obtida através da máquina universal de ensaio mecânico (equipamento de compressão uniaxial D-6940), com suporte de carga de 1/2 tonelada, do Laboratório de Engenharia de Materiais –UAEMa/UFCG (Campina Grande/PB), apresentado na Figura 3.6. Este ensaio foi denominado de teste adaptado de pressão de expansão.



Área = 0,196 cm^2

Volume = 1,9635 cm^3

↑ = sentido da pressão exercida pela argamassa

FIGURA 3.5 - Corpo metálico com tampa móvel para ensaio de pressão de expansão.

O corpo metálico (molde) mostrado na Figura 3.5 era preenchido com amostra e fechado com a tampa, em seguida fixado na máquina universal (Figura 3.6) de modo que não houvesse nenhum deslocamento durante a reação. Este equipamento fornece três tipos de dados: velocidade, deslocamento e força. No início, todos esses dados foram zerados e durante a reação somente à força era alterada. Esta força verificada negativa pelo aparelho e dada em kgf, era dividida pela área da abertura do corpo (0,196 cm^2, molde cilindro de 10 cm de altura e diâmetro de 0,5 cm) obtendo-se assim o respectivo valor da pressão de expansão.

O equipamento de compressão uniaxial (Figura 3.6) apresentou limitações para realização do ensaio de pressão de argamassa devido à limitação da célula de carga observado durante os ensaios iniciais das argamassas comerciais, além disso, como este equipamento é projetado para ensaios dinâmicos, com software (programa computacional) também projetado para esta finalidade, não permite a obtenção de curvas entre a força versus tempo, por isso, houve a necessidade de um projeto para desenvolvimento de um equipamento adequado para a continuidade da pesquisa no tocante a ensaio tecnológico da pressão de expansão.

FIGURA 3.6 - Equipamento de compressão usado no teste adaptado de pressão expansiva.

Após as tentativas para medição de pressão utilizando o equipamento Oedômetro e o de compressão unixial elaborou-se um projeto para a elaboração de um equipamento de medição da pressão de expansão, inclusive resultando numa Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais aprovado em maio de 2007 do Engenheiro Rômulo Augusto Ventura Silva com o Título: Desenvolvimento de um equipamento para ensaio de pressão de expansão em argamassa expansiva, constando ainda com a colaboração e apoio financeiro do projeto FUNDECI/Banco do Nordeste do Brasil (BNB)/FUJI S/A - Mármores e Granitos e do programa de bolsas de iniciação científica do CNPq.

O projeto deste equipamento foi desenvolvido utilizando tecnologia de micro controladores, conversores analógico-digitais do tipo SAR (successive approximation register), célula de carga do tipo “S” com capacidade para duas toneladas e, com relação à estrutura física, onde se utilizou o CAD (Computer Aided Design) tanto para o projeto do equipamento em si, como para o projeto dos circuitos elétricos de controle. A Figura 3.7 apresenta o projeto em CAD da máquina de medição da pressão de expansão.

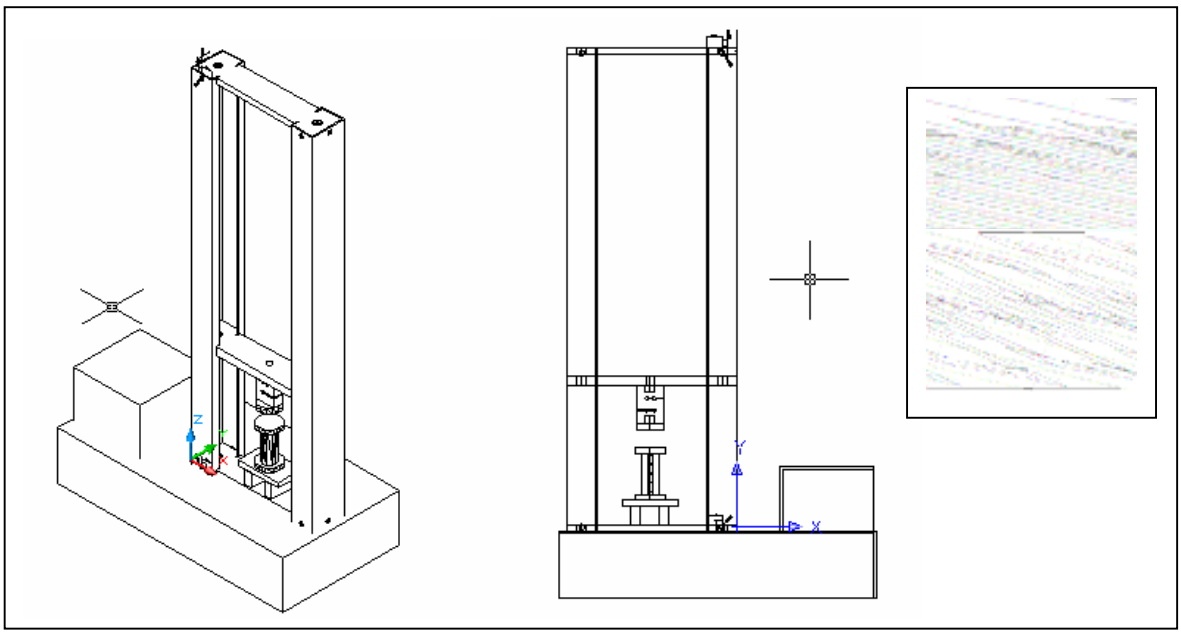


FIGURA 3.7 - Projeto da Máquina em CAD. No detalhe, suportes laterais e plataformas.

A Figura 3.8 mostra a estrutura mecânica principal, abrangendo o motor, parafusos sem fim, engrenagens mecânicas, inclusive testadas para a

movimentação e ajuste da altura. Em se tratando da parte mecânica, houve re-projeto devido à necessidade de melhorias na parte e ajuste do suporte, principalmente nos rolamentos e no fuso de regulagem da altura do suporte de carga. Na parte eletrônica, as principais causas de falhas foram resolvidas pela a correta calibração dos leitores dos sensores, até atingir as precisões requeridas.

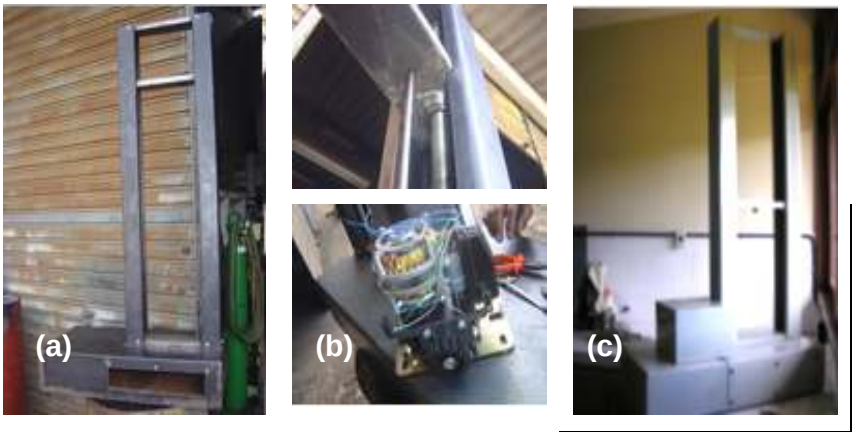


FIGURA 3.8 – Fases de execução da estrutura mecânica da máquina de medição da pressão de expansão: (a) máquina em fase de confecção na oficina. (b) estrutura do suporte da célula de carga e na parte inferior o motor de acionamento dos fusos. (c) a máquina pronta para os primeiros ensaios no Laboratório de Engenharia de Materiais da UAEMa/UFCG.

Os suportes mecânicos que são: suporte da célula de carga, suporte do corpo de prova e o botão de carga, foram confeccionados dentro das especificações do projeto. Assim, tendo todos atingiram as metas iniciais. A Figura 3.9 apresenta as partes que compõe o corpo de prova deste equipamento.

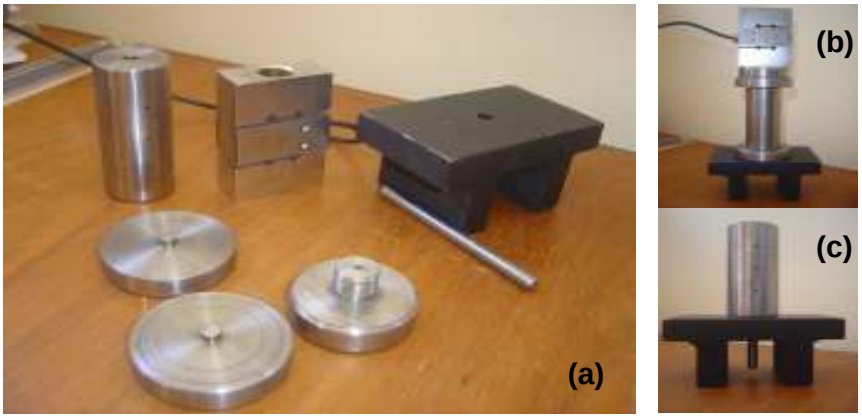


FIGURA 3.9 - Corpo de prova para ensaio da pressão de expansão: (a) peças prontas. (b) corpo de prova montado com a célula de carga e (c) pino de limpeza no centro do corpo de prova.

A Figura 3.10 apresenta o equipamento de medição em pleno funcionamento no Laboratório de engenharia de materiais da UAEMa/UFCG. Após conclusão das etapas propostas para o desenvolvimento foi colocada em funcionamento à máquina e viabilizada a metodologia para o ensaio de medição da pressão de expansão de argamassa. O equipamento durante a realização dos ensaios (mais de 50 ensaios com o tempo mínimo de 24 horas) demonstrou ser robusto e confiável para o desempenho esperado de medição da pressão de argamassa expansiva.

FIGURA 3.10 – Equipamento de medição de pressão de expansão em pleno funcionamento, após o re-projeto e calibração final da máquina: (a) painel de controle. (b) célula de carga e molde do corpo de prova.

3.2.2.2 Metodologia do ensaio para medição da pressão de expansão de argamassa

A preparação da amostra é uma das etapas mais importantes, onde se deve ter a máxima atenção na correta proporção dos componentes e na mistura, para garantir a reprodutibilidade dos dados obtidos.

A amostra para o ensaio de pressão de expansão deve ser feita a partir de 30g de argamassa expansiva, recém retirada da embalagem. Esses 30g devem ser acrescidos de 9mL de água em um recipiente plástico com pelo menos 4 cm de diâmetro interno para facilitar o processo de homogeneização. A correta quantidade de água é fundamental, pois tem também influência na cinética de reação, assim, dosagens incorretas podem comprometer os dados obtidos. Contudo, o volume de água deverá ser o que possibilite trabalhabilidade e consistência adequada para se colocar a argamassa no molde.

A mistura deve ser feita com um bastão, de forma intensa, em movimentos circulares em um tempo de 3 minutos. Neste momento, a argamassa deve apresentar uma viscosidade elevada no começo da mistura, se tornando menor

conforme a homogeneização prossegue, devido ao comportamento tixotrópico da mistura.

A amostra preparada deve ser imediatamente vertida no molde metálico. Para isso, a mesma deve ser mantida sob constante agitação e ser lentamente transferida, para evitar a formação de bolhas no interior do molde. Após a transferência, deve-se bater levemente algumas vezes no molde para que as bolhas geradas durante o processo de transferência aflorem a superfície. A Figura 3.11 apresenta a colocação da amostra de argamassa dentro do molde para ser ensaiado no equipamento de medição de pressão. Após a transferência, fecha-se o molde com a parte superior, lentamente, e faz-se a limpeza externa com o auxilio de um pano úmido.

FIGURA 3.11 - Corpo de prova (molde) sendo preenchido com argamassa expansiva

Durante todo o processo de preparação da amostra, devem ser utilizados óculos de proteção. Devido a alta alcalinidade da argamassa que pode provocar queimaduras se entrar em contato com a pele ou com os olhos. O corpo de prova consome cerca de 20 gramas da mistura para ser preenchido, o resto deve ser deixado no recipiente plástico da mistura para o acompanhamento visual do processo de expansão.

Depois de preparado, o molde com a argamassa deve ser colocado na máquina de ensaio como apresentado na Figura 3.12. Neste momento, deve-se observar a centralização do corpo de prova na máquina e o tempo máximo para o início da medição, recomenda-se que, do inicio da mistura até o início da leitura, não se exceda, 10 minutos. Programa-se o intervalo de leituras e o programa computacional de captura dos dados. O intervalo programado no equipamento vai

definir a qualidade estatística dos dados obtidos. Quando menor o intervalo, maior a quantidade de dados, embora uma quantidade muito grande de dados aumente consideravelmente o tempo de processamento e os recursos computacionais requeridos.

FIGURA 3.12 - Ensaio preparado para execução no equipamento de medição de pressão de expansão desenvolvido nesta pesquisa.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG, sendo os dados capturados em uma estação de trabalho local e analisados posteriormente em um computador Pentium III com 750MHz. A temperatura do laboratório, aferida nas primeiras horas do ensaio com um multímetro modelo ET-2042C da marca Minipa, estavam dentro do intervalo de $26^{o} \pm 2°$ C.

3.2.3 Formulação das argamassas experimentais

As formulações preliminares seguiram as recomendações descritas no item 2.3.1 da fundamentação teórica. Todas as argamassas desenvolvidas seguiram o padrão de formulação constituído de 100% de mistura de CaO, cimento e $CaCO_3$, mais a porção de 4% em peso de retardador. Na mistura de CaO, cimento e $CaCO_3$ foi adotado os percentuais mínimos e máximos para cada um dos constituintes, conforme mostra a Tabela 3.1. Após a calcinação a 1400°C do carbonato da empresa Armil obteve-se o CaO, denominando-o de “CaO AR”. Em cada argamassa foi usado o carbonato de cálcio da mesma empresa do CaO, portanto tem-se

"$CaCO_3$ AR". O cimento utilizado foi caracterizado pelo fabricante. Os retardadores testados foram: açúcar, gesso e retardador industrial a base de CMC.

É importante mencionar que todos os componentes antes da mistura foram secos em estufa a 110ºC e após a preparação das formulações foram colocados num moinho de bolas por duas horas. As argamassas desenvolvidas foram armazenadas em recipientes fechados e isentos de umidade. Na preparação dessas argamassas todas foram hidratadas com 35% de água potável, da concessionária de água de abastecimento da Paraíba (CAGEPA). Nessas amostras foram realizados ensaios de caracterização, como FRX, ATD, ATG, DRX, distribuição do tamanho de partículas, bem como, da propriedade tecnológica da pressão de expansão.

TABELA 3.1 – Formulações preliminares desenvolvidas para os ensaios de caracterização.

Formulação 01		
Comp. 01 – Gesso	**Comp. 02 – Açúcar**	**Comp. 03 – Industrial**
CaO (80%)	CaO (80%)	CaO (80%)
$CaCO_3$ (10%)	$CaCO_3$ (10%)	$CaCO_3$ (10%)
Cimento Portland (10%)	Cimento Portland (10%)	Cimento Portland (10%)
Gesso (4%)	Açúcar (4%)	Retardador Industrial (4%)
Formulação 02		
Comp. 04 – Gesso	**Comp. 05 – Açúcar**	**Comp. 06 – Industrial**
CaO (50%)	CaO (50%)	CaO (50%)
$CaCO_3$ (25%)	$CaCO_3$ (25%)	$CaCO_3$ (25%)
Cimento Portland (25%)	Cimento Portland (25%)	Cimento Portland (25%)
Gesso (4%)	Açúcar (4%)	Retardador Industrial (4%)

3.2.4 Planejamento experimental para modelagem de misturas

As matérias-primas usadas na fabricação das argamassas experimentais foram de quatro tipos, levando-se em conta o papel que afetam as propriedades tecnológicas: a substância reativa (o CaO irá sofrer hidratação), os silicatos e aluminatos que possibilitam a trabalhabilidade da argamassa (Cimento), o aglomerante ($CaCO_3$) e o retardador industrial. Entretanto, como a proporção do retardador é baixa, entre 2% – 4% do peso, foi adotado um valor fixo de 4% e conseqüentemente deixando de ser um parâmetro variável no planejamento

experimental da mistura, pois a mistura terá a seguinte proporção: 100 partes em peso de argamassa experimental (CaO, Cimento e $CaCO_3$) e 4 partes em peso do retardador. Então, pode ser considerada uma mistura daqueles três tipos (componentes independentes, q = 3), e sua composição pode ser representada pelo triângulo eqüilátero que eles definem. Nesse triângulo de composições é definido o arranjo simplex {q, m} com vista à otimização de qualquer propriedade da mistura. O valor da propriedade pode ser representado em um eixo perpendicular ao triângulo de composições (prisma), originando a correspondente superfície de resposta.

Com o intuito de definir as misturas das matérias-primas a serem investigadas foi utilizado um arranjo simplex-centróide {3,2}, aumentando com pontos interiores (total de dez pontos). As misturas selecionadas foram processadas seguindo os procedimentos de preparação das argamassas experimentais aplicadas nesse trabalho, com calcinação do carbonato, moagem e peneiramento dos componentes da mistura, homogenização das matérias-primas, hidratação, tendo-se preparado três bateladas para cada composição (replicação). A propriedade tecnológica avaliada de importância prática para as argamassas experimentais foi à pressão de expansão, onde o valor final considerado foi à média dos resultados obtidos na medida de 10 corpos-de-prova.

No sistema de componentes independentes CaO-cimento-$CaCO_3$, foi estabelecido, por exigência de processamento e propriedades tecnológicas, limites inferiores e superiores, respectivamente, de 50% - 80% de CaO, 10% - 40% de cimento e 10% - 40 % de $CaCO_3$ (em peso), criando um triângulo de composições restrito (triângulo de pseudocomponentes). Neste triângulo, foi adotado um arranjo simplex {3,2} (6 pontos) com um ponto central (simplex-centróide), ao qual se têm adicionado mais três pontos (arranjo simplex-centróide {3,2} aumentado), num total de dez composições, conforme mostra a Tabela 3.2.

Na representação do ajuste dos valores de resposta (pressão de expansão) utilizou-se o modelo linear (Equação 1), quadrático (Equação 2) e cúbico especial (Equação 3).

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (1)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2)$$

$$Y(x_1, x_2, x_3) = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (3)$$

Sendo:

Y = estimativa da resposta da pressão de expansão (P);

B = coeficientes da equação determinada conforme Cornell (1990);

X = proporção dos componentes na mistura.

TABELA 3.2 – Composições usadas no planejamento experimental para modelagem de misturas.

Mistura	CaO - %	Cimento - %	$CaCO_3$ - %
1	80	10	10
2	50	40	10
3	50	10	40
4	65	25	10
5	65	10	25
6	50	25	25
7	60	20	20
8	70	15	15
9	55	30	15
10	55	15	30

Os resultados da Tabela 3.2 foram utilizados para calcular (iterativamente, até serem obtidos modelos estatisticamente significantes) os coeficientes das equações de regressão que relacionam a pressão de expansão com as proporções das matérias-primas presentes na massa. Os modelos foram ajustados para representar as respostas sobre uma superfície, com o objetivo de encontrar modelos que descrevam o comportamento da pressão de expansão das misturas com a menor margem de erro possível, quando comparados com os resultados reais, com relação aos experimentais. Os cálculos foram executados com o software Statistica 6.0 (StarSoft, 2000).

3.2.5 Aplicação de argamassa expansiva desenvolvida em ensaios *in loco*

A Figura 3.13 e 3.14 apresenta um bloco de granito utilizado nos ensaios *in loco* durante a realização deste trabalho, onde se aplicou empiricamente argamassas expansivas e posteriormente foi aplicada argamassa desenvolvida após o planejamento experimental, denominada de argamassa teste, neste bloco de granito.

O bloco da Figura 3.13 é do tipo Pegmatito, da jazida de granito amarelo do Município de São Vicente do Seridó/PB. Possuía as seguintes dimensões: 315 x 180 x 80 (cm), e apresentava três linhas de furação contínua (broca de 32 mm), distante de 50 cm entre si e de 40 cm das bordas, com espaçamento entre os eixos dos furos de 17 cm, feitos na superfície do bloco de 315 x 180 cm. Estes parâmetros podem ser observados na Figura 3.14 e seguem as dimensões e proporções convencionais da lavra de rochas ornamentais. O ensaio foi realizado na empresa FUJI S.A.-Mármores e Granitos em Campina Grande/PB.

As argamassas expansivas empíricas usadas neste trabalho foram as seguintes: argamassa comercial italiana, formulação experimental denominada A1 (80%-8%-8%-4% do peso da misturas com as composições de CaO AR - $CaCO_3$ AR – Cimento – Açúcar, respectivamente) e A2 (85%-6%-6%-3% do peso da misturas com as composições de CaO AR - $CaCO_3$ AR – Cimento – Açúcar, respectivamente).

FIGURA 3.13 - Fotografia bloco de Granito

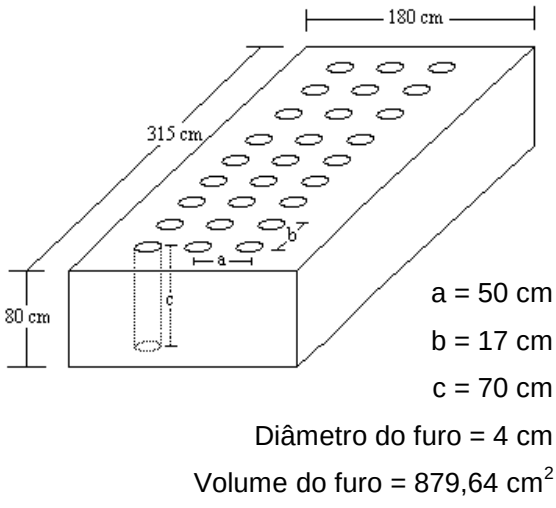


FIGURA 3.14 - Esboço do bloco furado

Inicialmente aplicou-se a argamassa comercial e a experimental A1, tomando um eixo lateral do bloco e preenchendo três furos na mesma linha de furação, deixando um furo alternado sem argamassa, com cada tipo de argamassa, partindo-se das extremidades opostas da mesma linha de furação do bloco. A argamassa A1 foi preparada passando o CaO AR (calcinado a 1400ºC) na peneira ABNT Nº200, misturando os componentes após o peneiramento, a fim de melhorar-se a consistência. Na argamassa comercial foram necessários apenas 35% de H_2O

potável, conforme recomendação dos fabricantes. Por outro lado, na argamassa A1 foi colocada H_2O em 40% em peso de água potável, devido à consistência não ser satisfatória para trabalhabilidade da amostra, além disso, este teor de H_2O foi o que proporcionou um bom escoamento da argamassa A1 nos furos.

Posteriormente se preparou uma argamassa com maior porcentagem de CaO e com diminuição de retardador, denominada formulação A2 (85% CaO AR-6% $CaCO_3$ AR - 6% Cimento- 3% de açúcar). A preparação desta argamassa foi feita de forma semelhante à argamassa A1. Mesmo assim, para atingir-se uma consistência satisfatória para um bom escoamento da pasta a argamassa A2 foi hidratada com 46% em peso de H_2O potável.

Após o estudo de caracterização das argamassas comerciais (chinesa e italiana) e das matérias-primas ($CaCO_3$ AR e CaO AR) e, conseqüentemente, com a realização do estudo de argamassas experimentais formuladas preliminarmente, foi possível desenvolver as argamassas expansivas e realizar o planejamento experimental como também a modelagem de mistura, possibilitando a aplicação *in loco* de uma argamassa expansiva para ser testada (argamassa teste) no desmonte do bloco de granito da Figura 3.15. Este bloco é o mesmo da Figura 3.13 após a ruptura feita durante a aplicação da argamassa italiana e as composições empíricas. Portanto, durante a realização deste trabalho foram aplicadas argamassas expansivas em duas linhas de furação do bloco de granito usado para esta finalidade.

FIGURA 3.15 – Fotografia do bloco de granito usado na aplicação da argamassa teste e chinesa, após a ruptura das aplicações de argamassa italiana e empíricas. (a) vista geral do bloco. (b) detalhe das duas linhas restantes de furação do bloco de granito.

A argamassa teste (AT) é uma mistura em 100 partes em peso de CaO AR-$CaCO_3$ AR-Cimento com 70%-20%-10%, respectivamente e 4 partes do retardador industrial a base de CMC. Esta mistura foi preparada passando o CaO AR (calcinado a 1400ºC) na peneira ABNT Nº200, misturando os componentes após o peneiramento, a fim de melhorar-se a consistência. Todos os componentes antes da mistura foram secos em estufa a 110ºC e após a preparação das formulações foram colocados num moinho de bolas por duas horas.

Na hidratação da argamassa AT foram necessários 42% de H_2O potável. Este teor de água foi o que proporcionou trabalhabilidade satisfatória para verter esta argamassa nos furos do bloco. Neste ensaio foi aplicada concomitantemente a argamassa chinesa para servir de comparativo com a argamassa teste. Na hidratação da argamassa chinesa foram necessários 39% de H_2O potável, conforme especificação do fabricante.

Inicialmente aplicou-se argamassa AT, tomando um eixo lateral do bloco (Figura 3.15) e preenchendo três furos na mesma linha de furação, deixando um furo alternado sem argamassa. Partindo-se da extremidade oposta na mesma linha de furação do bloco, aplicou-se a argamassa chinesa, preenchendo cinco furos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSA EXPANSIVA COMERCIAL

A Tabela 4.1 apresenta a composição química obtida por fluorescência de raios-X feitos nas argamassas comerciais.

TABELA 4.1 – Composição química das argamassas expansivas comerciais

Composição	Chinesa (% por peso)	Italiana (% por peso)
PR (perda ao rubro) (*)	15,85%	29,50%
CaO (óxido de cálcio)	79,62%	63,62%
SiO_2 (óxido de silício)	3,61%	2,83%
Fe_2O_3 (óxido de ferro)	0,27%	1,66%
SO_3 (óxido de enxofre)	0,22%	1,24%
Al_2O3 (óxido de aluminio)	0,33%	0,62%
Na_2O (óxido de sódio)	-	0,28%
CuO (óxido de cobre)	-	0,08%
TiO_3 (óxido de titânio)	-	0,05%
K_2O (óxido de potássio)	0,01%	0,04%
SrO (óxido de estrôncio)	0,05%	0,03%
MnO (óxido de mangânes)	0,02%	0,02%
P_2O_5 (óxido de fósforo)	-	0,02%
Cl (cloro)	0,06%	0,01%

(*) *Perda ao rubro determinada pela ATD das respectivas argamassas comerciais.*

Analisando os resultados acima, verifica-se que as argamassas comerciais italiana e chinesas apresentam alto teor de óxido de cálcio, CaO – aproximadamente 64% e 80%, respectivamente. Óxidos de silício, ferro, enxofre, e alumínio também fazem parte da composição de ambas e o óxido de sódio está presente apenas na italiana. Evidencia-se a presença de alguns traços de outros óxidos (K_2O, SrO e MnO) e também traços de cloro, provavelmente resultante dos retardadores usados nestas argamassas. A argamassa italiana ainda apresenta na sua composição traços de outros óxidos (CuO, TiO_2 e P_2O_5). A presença P_2O_5 na argamassa italiana não é recomendada, podendo comprometer o desempenho da pressão de expansão (Suzukawa, 1984).

Segundo Souza Santos (1989), a perda ao rubro (PR) representa a perda de água livre intercalada, a perda de água de hidroxilas, matéria orgânica e carbonatos. Observa-se que houve perda ao rubro superior na argamassa italiana (29,5%) do que na chinesa (15,85%), indicando a possibilidade de mais constituintes orgânicos, oriundos dos retardadores usados na argamassa italiana. Diante destas análises pode-se afirmar que o desenvolvimento de uma argamassa expansiva deve partir de matérias-primas de elevado teor de CaO, portanto, é necessário que após calcinação de carbonatos haja produção de CaO reativo.

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os difratogramas de raios-X das argamassas expansivas comerciais chinesa e italiana, respectivamente, onde se observa à presença dos principais picos característicos do óxido de cálcio – CaO, do hidróxido de cálcio - $Ca(OH)_2$, como também presença de outras fases, tais como, alumina (Al_2O_3), calcita ($CaCO_3$) e sílica (SiO_2).

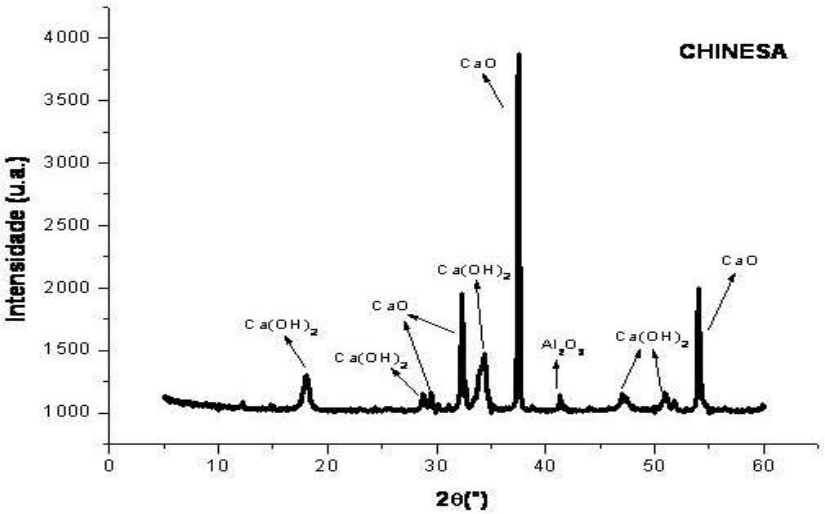


FIGURA 4.1 – Curva de difração de raios-X da argamassa expansiva chinesa.

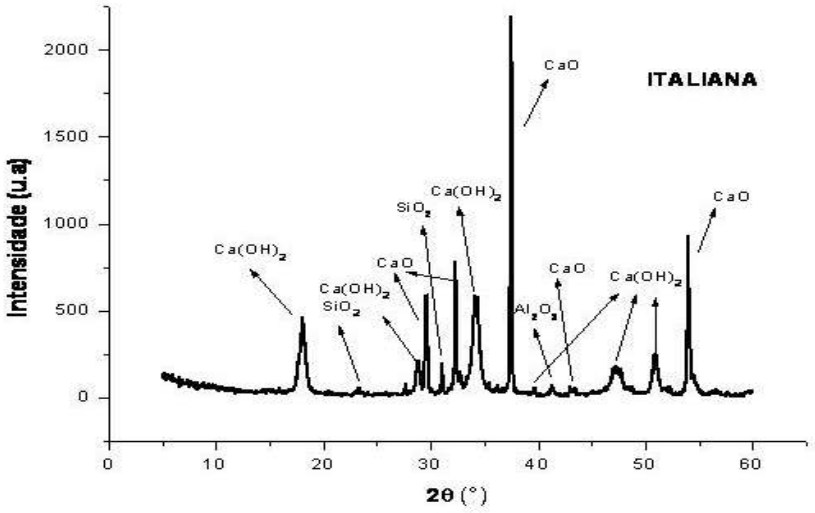


FIGURA 4.2 – Curva de difração de raios-X da argamassa expansiva italiana.

A Figura 4.3 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa chinesa, onde se observa dois picos endotérmicos de grande intensidade; o primeiro em torno dos 545°C indica a presença de $Ca(OH)_2$ na argamassa. Outro pico próximo aos 800°C, indica a presença do $CaCO_3$. Verificam-se também dois picos exotérmicos de baixa intensidade; o primeiro próximo a 95ºC e o outro em torno de 705ºC, provavelmente devido à presença de retardadores orgânicos utilizados nesta argamassa.

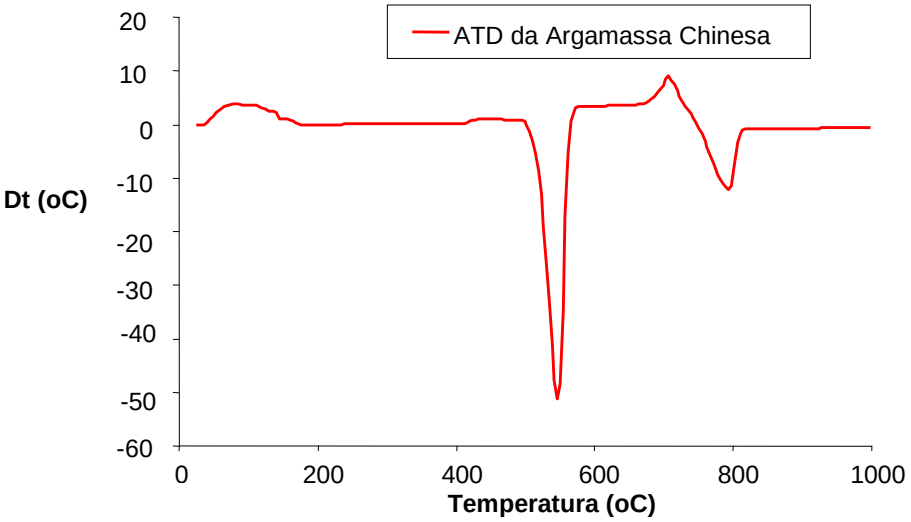


FIGURA 4.3 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa chinesa.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa italiana, onde se observa dois picos endotérmicos de grande intensidade; o primeiro em torno dos 520°C indica a presença de $Ca(OH)_2$ na argamassa. Outro pico próximo aos 850°C, indica a presença do $CaCO_3$.

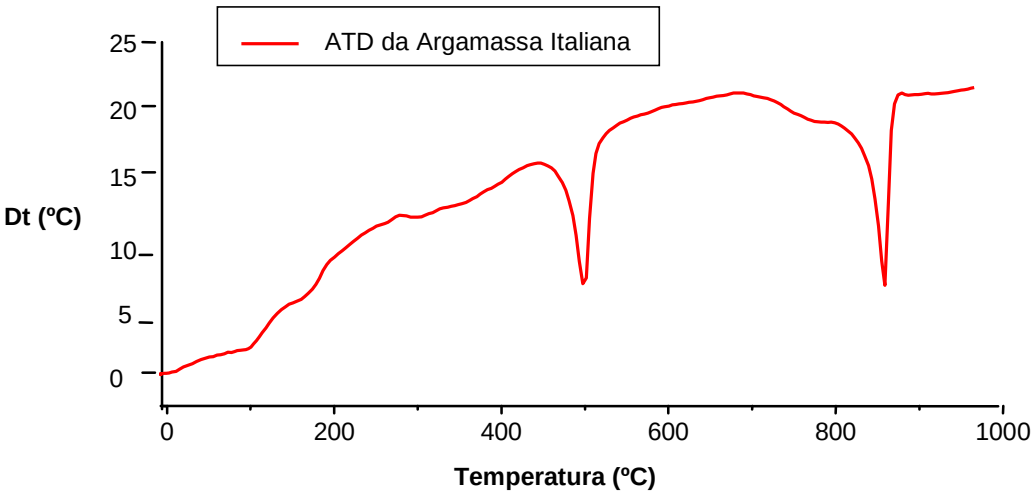


FIGURA 4.4 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa italiana.

A Figura 4.5 apresenta a ATG da argamassa chinesa, apresentando as perdas de massa características: entre 36ºC e 300ºC onde observa-se a perda de apenas 1,0% indicando água absorvida; de 300° C até aproximadamente 700ºC há uma redução de 11,9%, indicando à perda de hidroxilas (OH^-) devido a concentração elevada de Cão; finalmente de 700° C até 995ºC há uma redução da ordem de 2,9%, indicando a perda de CO_2. A ATD e a ATG indicam que argamassa chinesa possui baixo teor de $CaCO_3$.

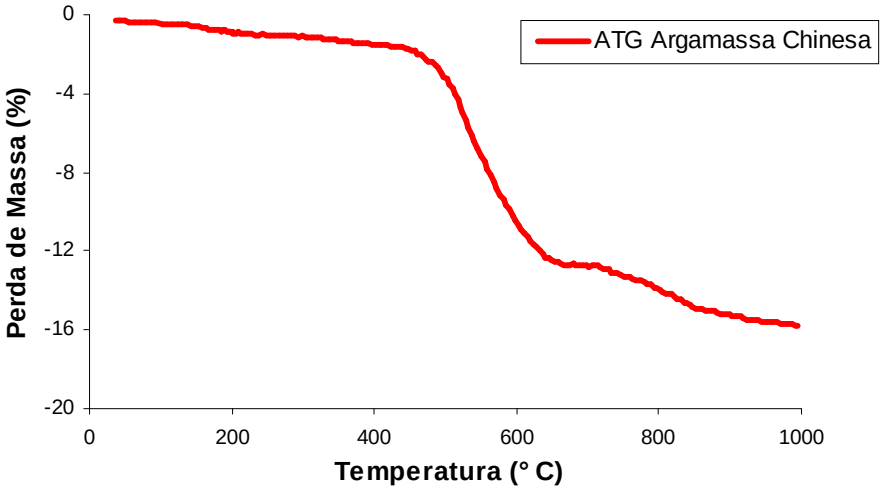


FIGURA 4.5 – Curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa chinesa.

A Figura 4.6 apresenta a ATG da argamassa comercial italiana, onde observa-se as perdas de massa características: entre 23ºC e 296ºC há uma perda de aproximadamente 4,3% indicando água absorvida; de 296ºC a 687ºC ocorre uma perda de massa de 18,7% referente à perda de hidroxilas (OH^-); por fim de 687ºC a 969ºC há uma diminuição da ordem de 6,5%, indicando a perda de CO_2. A análise térmica diferencial (ATD) e a termogravimétrica (ATG), confirmam os resultados obtidos pela difração de raios-X, indicando que as argamassas expansiva italiana e chinesa possuem teores consideráveis de CaO.

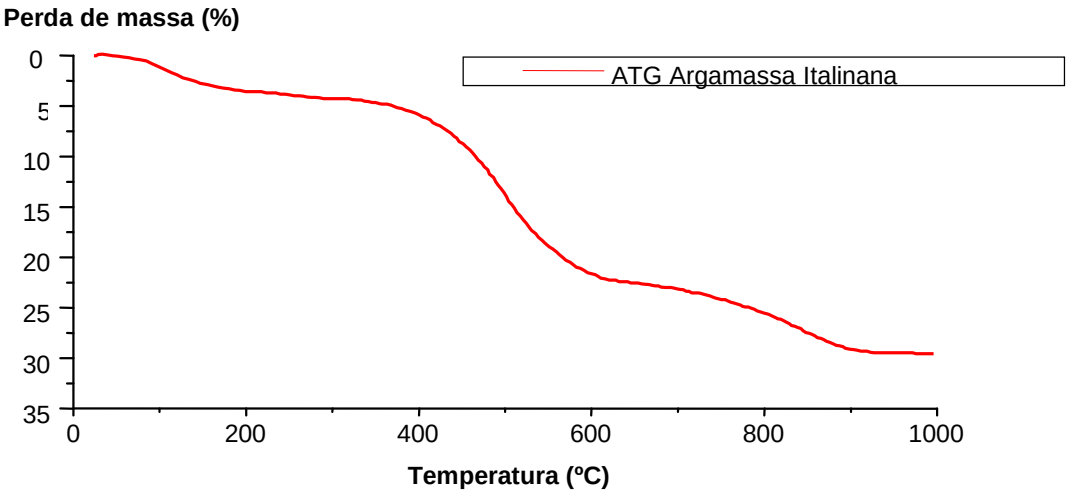


FIGURA 4.6 – curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa italiana.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise granulométrica a laser feita nas argamassas expansivas comerciais chinesa e italiana. Observa-se na argamassa expansiva chinesa a seguinte distribuição: possui teor de 10% das partículas com diâmetro inferior a 1,22 µm, um teor de 50% das partículas com diâmetro inferior a 12,72 µm e 90% das partículas com diâmetro inferior a 39,18 µm, obtendo assim um diâmetro médio de 16,81 µm. Por outro lado, a argamassa italiana possui teor de 10% das partículas com diâmetro inferior a 2,98 µm, um teor de 50% das partículas com diâmetro inferior a 16,93 µm e 90% das partículas com diâmetro inferior a 53,88 µm, obtendo assim um diâmetro médio de 23,3 µm.

Verifica-se que as partículas da argamassa italiana comparada com a chinesa apresenta a distribuição granulométrica superior para o diâmetro médio e no teor de 10%, 50% e 90%.

TABELA 4.2 – Diâmetros a 10%, 50%, 90% e médio de argamassa comercial.

Composição	D (μm) a 10%	D (μm) a 50%	D (μm) a 90%	$\bar{D}$ (μm)
Comercial Chinesa	1,22	12,72	39,18	16,81
Comercial Italiana	2,98	16,93	53,88	23,30

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam a imagem por microscopia eletrônica de varredura da argamassa expansiva chinesa antes de sofrer hidratação, com aumento de 10.000X e 20.000X e metalização por carbono, respectivamente. Observa-se grânulos com distribuição e tamanho não uniforme.

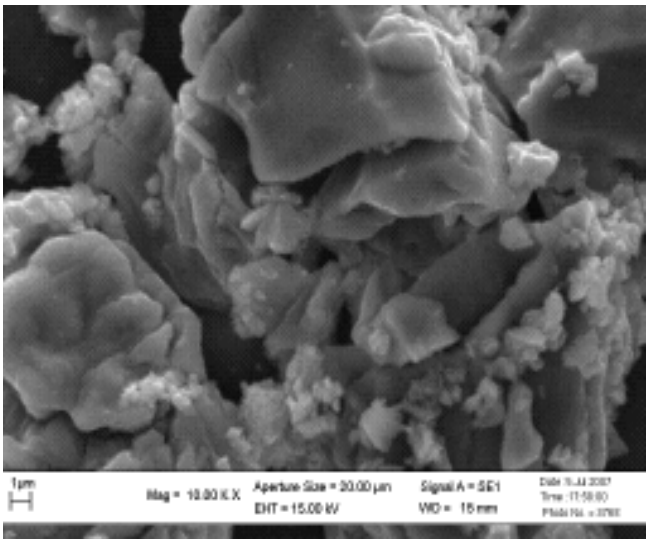


FIGURA 4.7 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa não hidratada (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

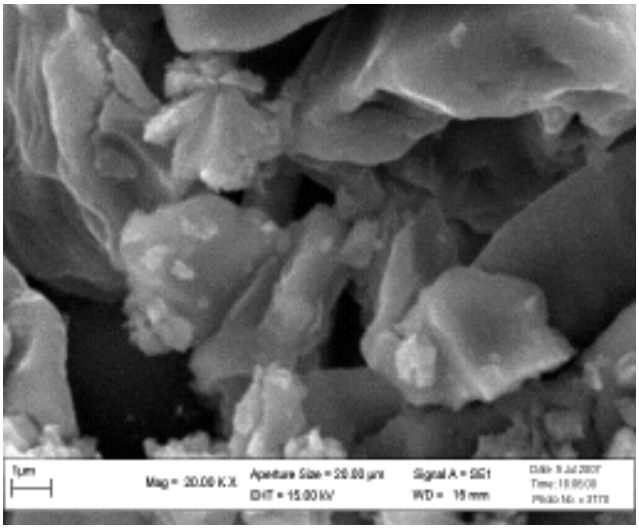


FIGURA 4.8 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa não hidratada (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam a micrografia obtida para a argamassa expansiva chinesa após a reação de hidratação, com aumento de 10.000X e 20.000X, respectivamente. A vista geral da morfologia e distribuição dos tamanhos dos aglomerados mostra que após a hidratação houve formação de grânulos com esfoliações laminares.

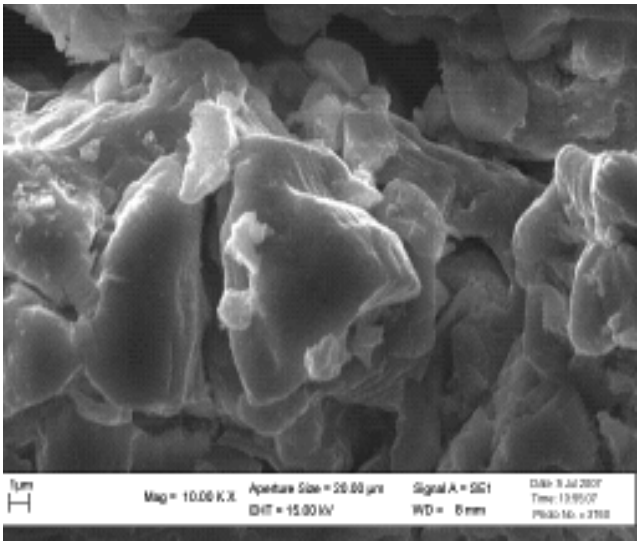


FIGURA 4.9 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa após hidratação (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

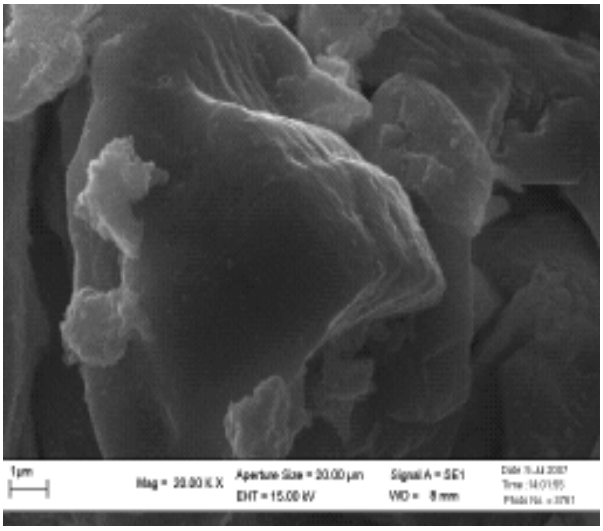


FIGURA 4.10 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa após hidratação (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

As Figuras de 4.11 e 4.12 apresentam imagem por microscopia eletrônica de varredura da argamassa expansiva italiana com aumento de 10.000X e 20.000X e

metalização por carbono, antes de sofrerem hidratação. Estas micrografias mostram a morfologia e dispersão dos grânulos com superfície irregular.

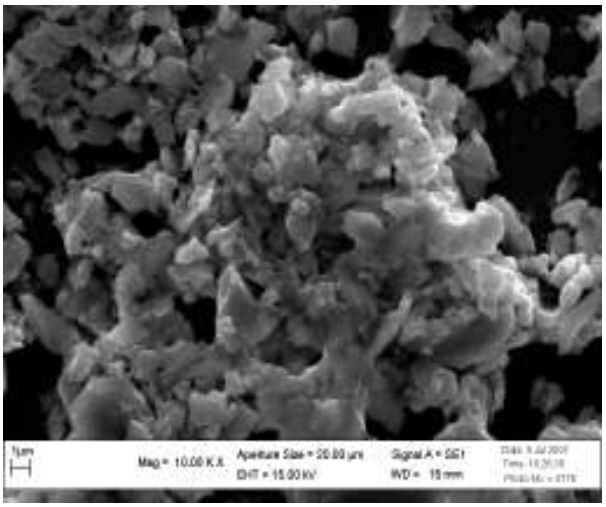


FIGURA 4.11 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana não hidratada (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

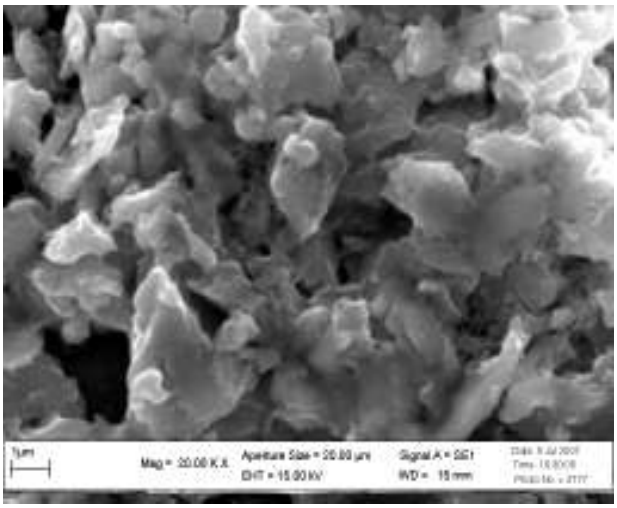


FIGURA 4.12 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana não hidratada (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

Nas Figuras 4.13 e 4.14 verifica-se a micrografia da argamassa expansiva italiana com aumento de 10.000X e 20.000X, respectivamente, após a hidratação, mostrando a morfologia irregular com os grânulos espessos e apresentando esfoliações, provavelmente com aumento volumétricos devido a mudança da estrutura cristalina do CaO, que é um sistema isométrico, para o sistema trigonal do $Ca(OH)_2$. Este comportamento também se verificou na argamassa chinesa não-

hidratada e após hidratação havendo aumento de volume dos grânulos (Figuras 4.7 a 4.10).

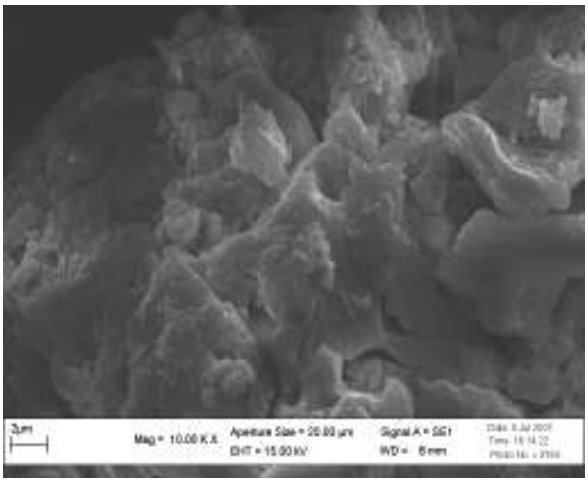


FIGURA 4.13 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana após hidratação (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

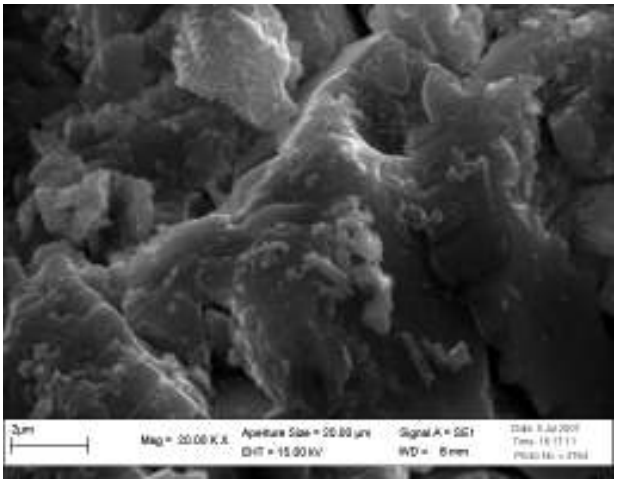


FIGURA 4.14 – Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana após hidratação (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO $CaCO_3$ E DO CaO

Na Figura 4.15, encontram-se as análises térmicas diferenciais da amostra de calcita da empresa Armil ($CaCO_3$ AR) e do $CaCO_3$ P.A.. Deste gráfico, pode-se concluir que a amostra é formada basicamente de $CaCO_3$, já que o pico endotérmico ocorre em torno de 900 ºC, característico da presença de tal carbonato. Há também um pico de menor intensidade próxima aos 100ºC caracterizando a presença de água livre na amostra. A curva de ATD do carbonato P. A apresenta comportamento

semelhante ao $CaCO_3$ AR. A partir da calcinação de amostras de calcário, realizaram-se novamente ensaios de ATD.

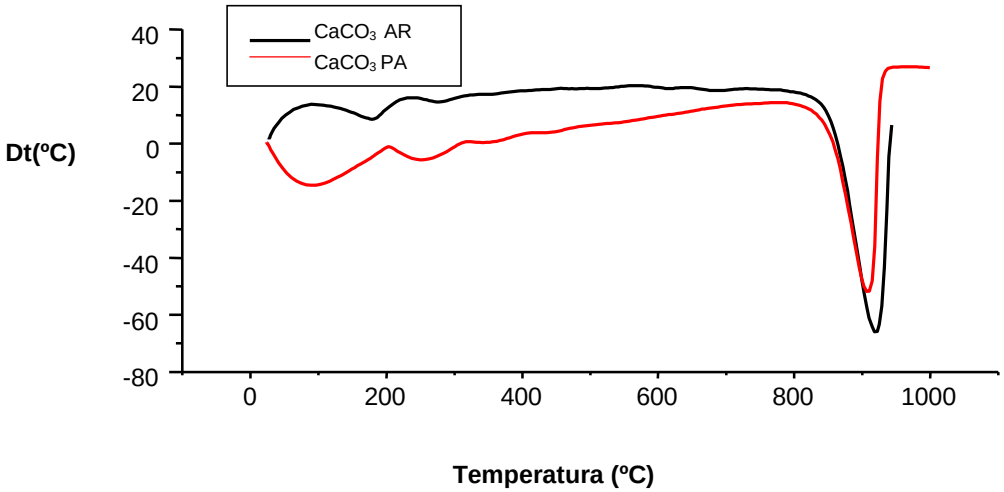


FIGURA 4.15 – Curva de análises térmicas diferenciais (ATD) das amostras de calcita e carbonato P.A.

Na Figura 4.16 encontram-se três amostras de CaO AR resultantes da calcinação do $CaCO_3$ AR a 1000ºC, 1200ºC e 1400ºC e uma de CaO puro (P.A), também calcinado a 1400ºC. Percebem-se picos referentes à água absorvida próximo dos 190ºC; verifica-se também que estes mesmos picos são menos acentuados na amostra de CaO P.A. à 1400ºC. Há um pico endotérmico de grande intensidade em torno dos 495ºC, em todas as amostras, referente à presença de hidroxilas (OH^-).

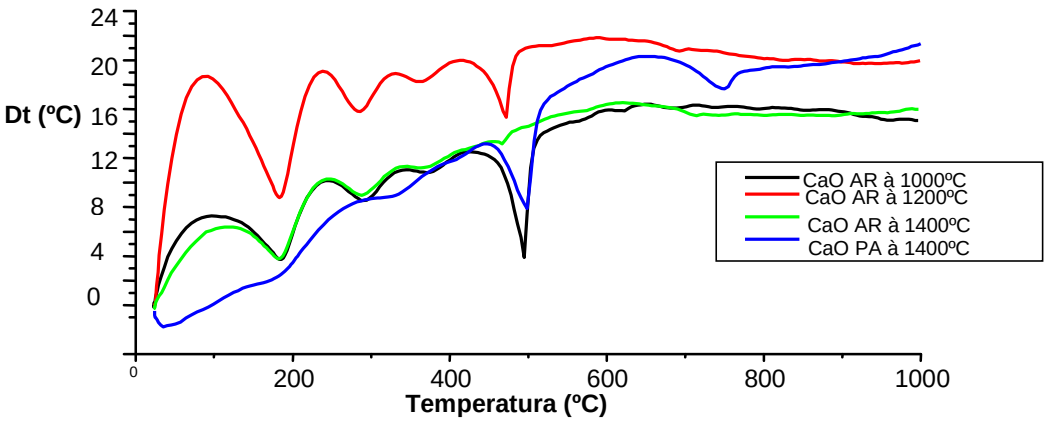


FIGURA 4.16 – Curva de análises térmicas diferenciais (ATD) das amostras de CaO.

Com a calcinação da amostra de CaO AR em temperaturas mais elevadas (em torno de 1400° C) verifica-se uma menor quantidade de hidroxila, isto significa uma

menor velocidade de hidratação do CaO, como era de se esperar, ou seja, quanto maior a temperatura de calcinação do $CaCO_3$ mais estável será o CaO obtido.

A estabilidade do CaO tem grande importância na reatividade e cinética da hidratação da argamassa expansiva, pois é fundamental que nestas argamassas se mantenha o CaO efetivamente disponível para sofrer a reação de hidratação, produzindo o $Ca(OH)_2$ e conseqüentemente promovendo o aumento volumétrico e significativa pressão de expansão. Observa-se na Figura 4.16 que a pequena intensidade do pico endotérmico na amostra de CaO AR ocorre preferencialmente à 1400ºC, sendo esta a temperatura de calcinação mais adequada para formulação de argamassa expansiva e portanto a que será utilizada nas formulações de argamassas experimentais deste trabalho.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS EXPANSIVAS FORMULADAS PRELIMINARMENTE.

Diante da caracterização das argamassas expansivas comerciais chinesa e italiana, bem como, do estudo de carbonatos, tornou-se possível à formulação e preparação das argamassas de composições preliminares, denominadas neste trabalho de argamassas formuladas preliminarmente. Este estudo teve como fundamentação teórica as patentes comentadas no capítulo 2, item 2.3.1 de caracterização de argamassa expansiva, buscando efetivamente a utilização dos minerais não-metálicos carbonato de cálcio e cimento que têm grande disponibilidade e produção industrial instalada na Região Nordeste do Brasil.

As Figuras 4.17 e 4.19 ilustram a análise térmica diferencial (ATD) e as Figuras 4.18 e 4.20 a análise termogravimétrica (ATG) das formulações preliminares estudadas neste trabalho, variando o tipo de retardador, onde se estudou o gesso, açúcar e retardador industrial a base de CMC, mantendo-se a mesma proporção de 4% do peso e as composições de CaO, $CaCO_3$ e Cimento, entre 80%-10%-10% e 50%-25%-25%, denominadas de composição 01 e 04 – Gesso, 02 e 05 – Açúcar, 03 e 06 – Industrial, respectivamente, num total de seis argamassas expansivas formuladas preliminarmente.

Nas curvas das Figuras 4.17 e 4.19 de ATD das seis formulações preliminares podemos observar a presença de picos característicos de $Ca(OH)_2$, em torno de

550° C e de $CaCO_3$, em aproximadamente 850° C. Observa-se estes picos semelhantes nas análises térmicas diferenciais das argamassas comerciais italiana e chinesa, conforme Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

A partir da ATG (Figuras 4.18 e 4.20) observa-se perda de massa para as Composições 01–Gesso, 02–Açúcar e 03–Industrial de 2% devido às (OH^-) e em torno de 6% com relação ao CO_2 para essas três composições. As composições 04–Gesso, 05–Açúcar e 06–Industrial apresentam perda de massa referente às (OH^-) em torno de 2% e de 12% para o CO_2, estes resultados de ATG estão de acordo com os resultados de ATD. A maior quantidade de CO_2 nas composições formuladas preliminarmente se deve a adição de $CaCO_3$, em torno de 10% para as formulações 01 (01–Gesso, 02–Açúcar e 03–Industrial) e de 25% para as formulações 02 (04–Gesso, 05–Açúcar e 06–Industrial).

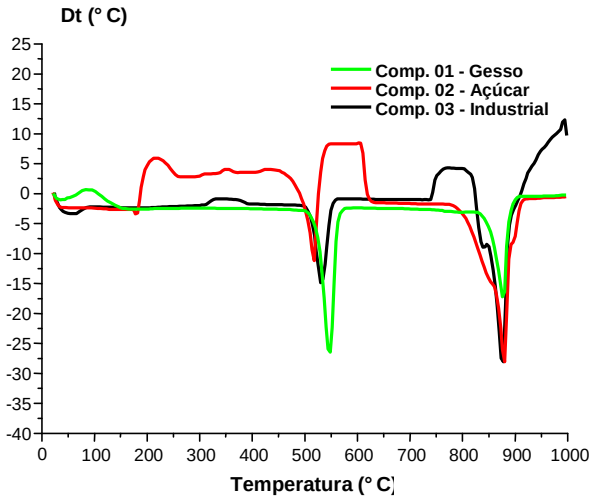


FIGURA 4.17 - Curvas da análise térmica diferencial (ATD) das formulações 01 preliminares.

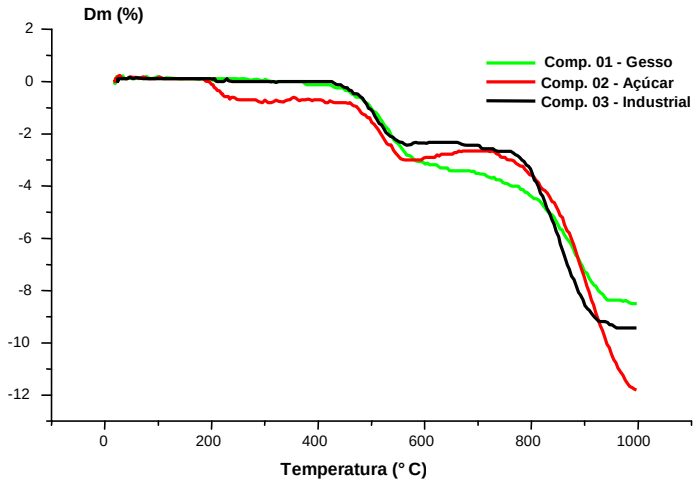


FIGURA 4.18 – Curvas da análise termogravimétrica (ATG) das formulações 01 preliminares.

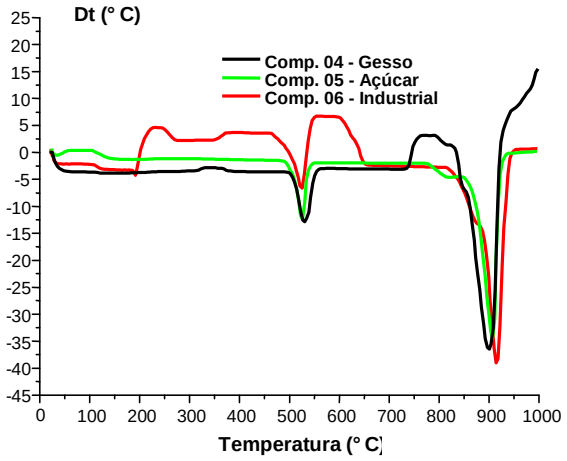


FIGURA 4.19 - Curvas da análise térmica diferencial (ATD) das formulações 02 preliminares.

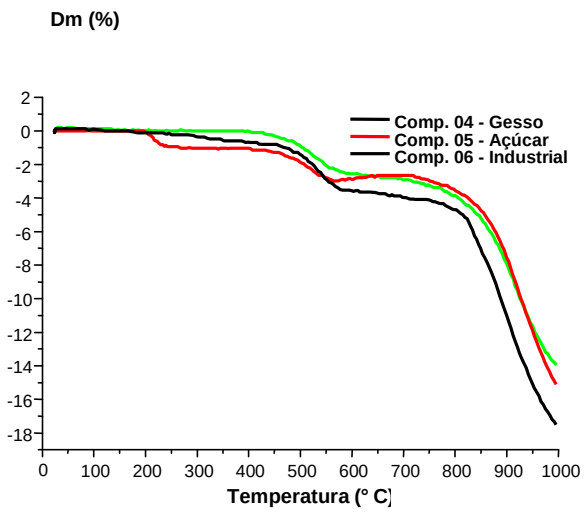


FIGURA 4.20 - Curvas da análise termogravimétrica (ATG) das formulações 02 preliminares.

A Figura 4.21 apresenta os difratogramas de raios-X das argamassas desenvolvidas preliminarmente.

Os difratogramas de raios-X das argamassas desenvolvidas preliminarmente apresentam fases cristalinas semelhantes ao das argamassas comerciais, verificando-se a presença dos principais picos característicos do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), como também presença de outras fases como alumina (Al_2O_3), calcita ($CaCO_3$) e sílica (SiO_2).

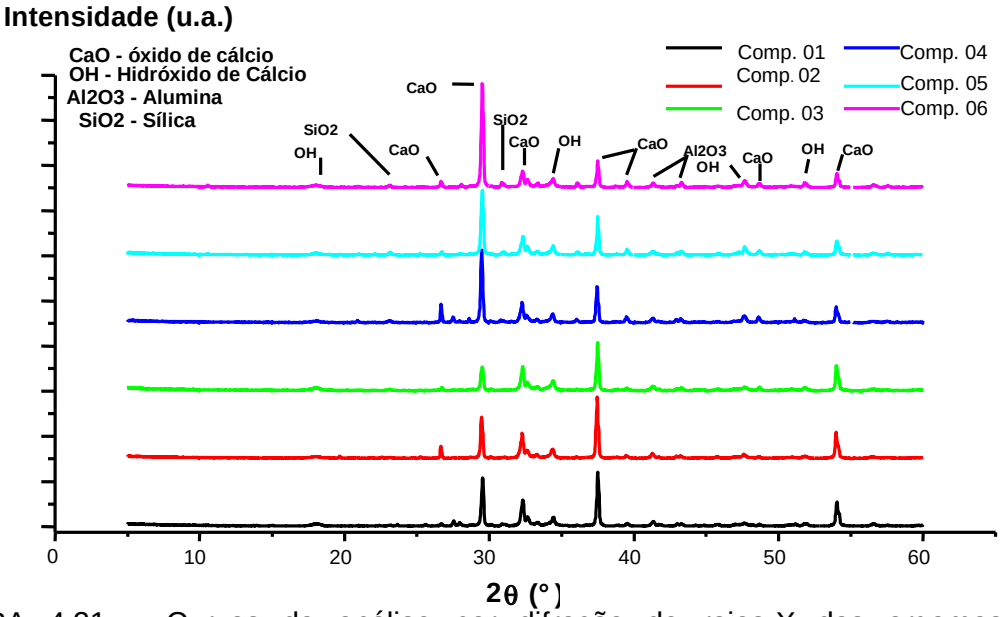


FIGURA 4.21 – Curvas da análise por difração de raios-X das argamassas formuladas preliminarmente.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da análise granulométrica a laser realizado nas argamassas expansivas formuladas preliminarmente. Para as seis composições formuladas observam-se partículas com diâmetro bem inferior nos teores acumulados em 10%, 50% e 90% e na média comparadas com as argamassas comerciais, conforme Tabela 4.2. Esta distribuição granulométrica indica que o tempo de moagem (duas horas) foi mais que suficiente para a desaglomeração das partículas, resultando em uma granulometria mais fina, apresentando valores médios inferiores para as composições estudadas do que a argamassa chinesa e italiana, que foram de 16,81 µm e 23,30 µm, respectivamente. Esta menor finura poderá influenciar nas propriedades reológicas das argamassas quando da preparação para aplicação no desmonte de rochas.

TABELA 4.3 – Diâmetros das partículas acumuladas a 10%, 50%, 90% e médio das formulações preliminares.

Formulações	D (µm) a 10%	D (µm) a 50%	D (µm) a 90%	$\bar{D}$ (µm)
Comp. 01 – Gesso	1,13	10,05	33,46	13,78
Comp. 02 –Açúcar	1,01	9,49	31,17	13,05
Comp. 03 – Industrial	1,14	10,36	30,32	13,34
Comp. 04 – Gesso	0,97	9,45	32,69	13,47
Comp. 05 –Açúcar	0,97	8,66	29,09	12,22
Comp. 06 – Industrial	1,00	9,70	30,59	13,14

4.4 MEDIÇÃO DA PRESSÃO DE EXPANSÃO.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam os ensaios de pressão das argamassas comerciais e formuladas neste trabalho no equipamento de medição de pressão desenvolvido durante esta pesquisa.

A Figura 4.22 apresenta o comportamento dos valores médios de dois ensaios da pressão de expansão de cada uma das argamassas comercial (chinesa e italiana) num período de 48 horas, para acompanhar a evolução da pressão de expansão em ensaio prolongado.

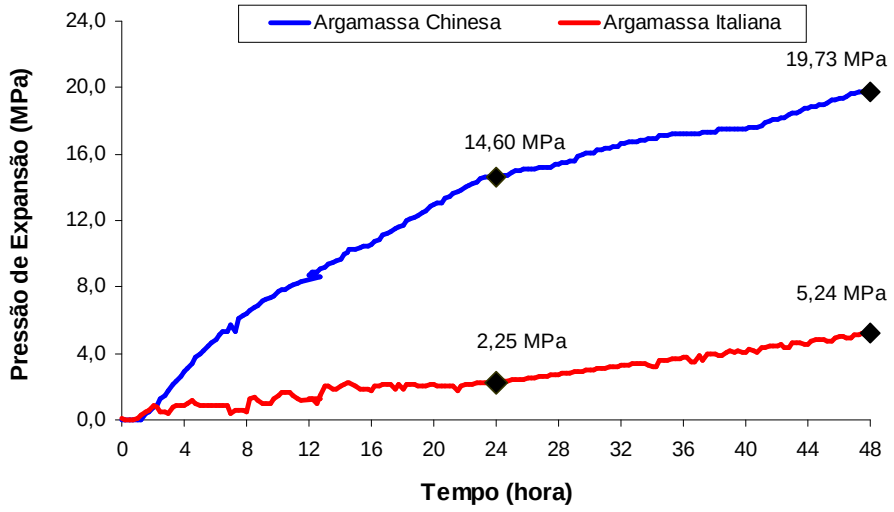


FIGURA 4.22 – Valores médios da pressão de expansão das argamassas expansivas comerciais em ensaios prolongados até 48 horas.

A argamassa chinesa mostra um desempenho da propriedade tecnológica analisada da pressão de expansão de aproximadamente 6,5 vezes superior à italiana num período de 24 horas e diminuindo esta diferença para 3,8 vezes em 48 horas. Embora ambas tenham desempenho operacional satisfatório no desmonte de rochas ornamentais quando aplicado *in loco* (no campo), atendendo a demanda técnica do mercado consumidor (mineradores), o que indica que a pressão de expansão destas argamassas é superior a resistência das rochas ornamentais sob condições práticas na lavra de rochas ornamentais. O valor médio da pressão de expansão obtido da argamassa chinesa e italiana foi de 14,60 MPa e 2,25 MPa sobre a área de 0,785 cm^2 do corpo de prova com 1 cm de diâmetro, respectivamente.

Nas curvas da Figura 4.22 de pressão de expansão pelo tempo verifica-se que a argamassa chinesa e italiana efetivamente inicia a expansão após aproximadamente 1 hora e 2 horas do início do ensaio, respectivamente, o que sugere uma reação mais lenta da argamassa italiana.

Com estes resultados, observa-se que a pressão de expansão da argamassa chinesa e italiana atingiu apenas 21% e 3% das citadas pelos fabricantes (69 MPa). Entretanto, o valor da pressão de expansão das argamassas comerciais determinadas por essa metodologia e utilizando o equipamento desenvolvido ao longo deste trabalho, servirá como parâmetro de controle e comparação para as pressões de expansão obtidas nas argamassas formuladas experimentalmente e ensaiadas com a mesma metodologia e no mesmo equipamento realizado para estas argamassas comerciais. Desta forma, pode-se verificar que no desenvolvimento de argamassa expansiva utilizando minerais não-metálicos do Nordeste, que consiste do objetivo geral deste trabalho, é possível utilizar formulações que estejam neste intervalo de valores da pressão das argamassas expansiva chinesa e italiana medidas neste trabalho, ou seja, entre 14,60 MPa a 2,25 MPa, respectivamente.

A Figura 4.23 apresenta os valores médios de dois ensaios de pressão de expansão nas seis argamassas formuladas preliminarmente conforme o item 3.2.4, utilizando os três tipos de retardadores (açúcar, gesso e retardador industrial a base de CMC) e variando as concentrações de CaO, $CaCO_3$ e cimento. O ensaio foi executado em um período de 24 horas, pois na aplicação prática destas argamassas em lavra de rochas ornamentais este é o período máximo aceitável para que ocorra o desmonte da rocha.

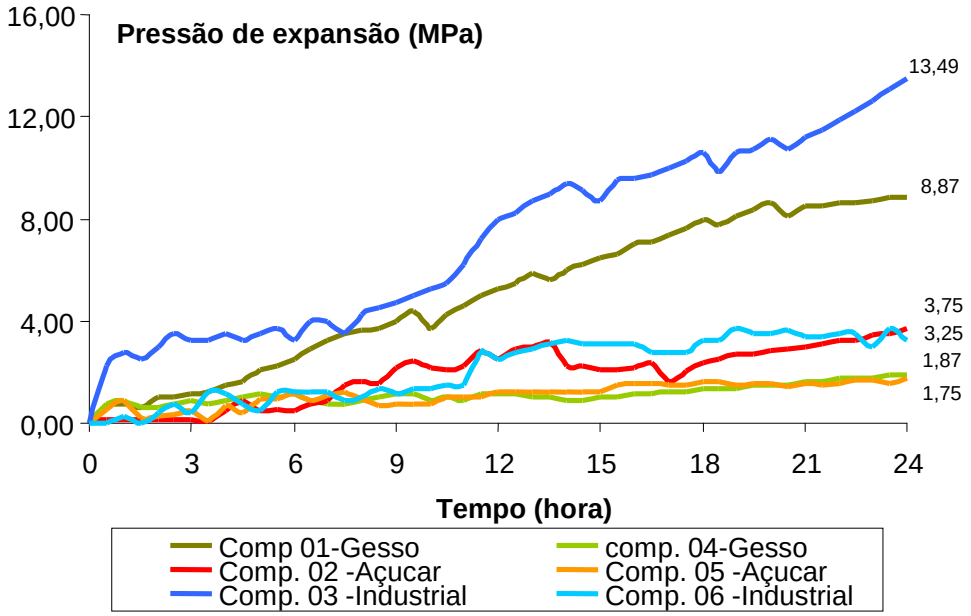


FIGURA 4.23 – Valores médios da pressão de expansão das argamassas expansiva formuladas preliminarmente.

A partir destas formulações preliminares, conforme a Figura 4.23, foi possível ter uma visão geral da relação da pressão de expansão com diferentes retardadores da reação de hidratação do CaO, sendo este o principio físico-químico que promove a expansão das misturas que são utilizadas como argamassa expansiva aplicada no desmonte de rochas ornamentais.

O retardador industrial a base de CMC apresentou o melhor desempenho para ser utilizado no planejamento experimental realizado neste trabalho, quando comparado ao uso de açúcar e gesso, para esta mesma finalidade. Além disso, por se tratar de um produto industrializado as composições e controle de qualidade possibilitam uma confiabilidade e reprodutibilidade das suas propriedades físicas e químicas, permitindo dessa forma, maior precisão nas diversas misturas das argamassas experimentais ensaiadas neste trabalho.

O comportamento das argamassas com o retardador industrial a base de CMC obtido nas formulações preliminares ter sido superior ao gesso e açúcar, nas mesmas composições das misturas, não indica que a pressão de expansão sofre influencia deste componente, pois provavelmente a qualidade e a quantidade de retardador interfere apenas na cinética e termodinâmica da reação de hidratação do

CaO, desta forma, contribuindo efetivamente no tempo para o mecanismo das reações das argamassas expansivas.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA MODELAGEM DE MISTURAS

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos do planejamento experimental para modelagem de misturas com as formulações apresentadas na Tabela 3.2. Com o intuito de facilitar a discussão dos resultados, os valores dos componentes da mistura serão designados de acordo com a Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – Valores médios obtidos em três replicações da pressão de expansão para as diferentes composições estabelecidas pelo planejamento em arranjo simplex-centróide {3,2}, aumentado.

Composições	Proporções dos componentes na mistura em % do peso			Pressão de expansão após 24 horas
	A CaO	B $CaCO_3$	C Cimento	P (MPa)
1	80	10	10	17,5
2	50	40	10	4,7
3	50	10	40	2,6
4	65	25	10	9,9
5	65	10	25	8,0
6	50	25	25	3,2
7	60	20	20	4,5
8	70	15	15	12,7
9	55	30	15	6,9
10	55	15	30	2,2

Especificação: 2,25 ≤ P ≤14,60 MPa. (conforme limites entre os valores dos ensaios da argamassa italiana (P = 2,25 MPa) e chinesa (P = 14,60 MPa).

Comparando os resultados da pressão de expansão dentro dos limites estabelecidos para o planejamento experimental, a composição 1 (17,5 MPa) apresentou a pressão após 24 horas superior ao limite estabelecido de 14,6 MPa,

embora, em termos práticos, teria um desempenho significativo no desmonte de rochas. As demais composições estão dentro da especificação.

A partir dos resultados foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções do CaO (principal agente da pressão de expansão da mistura) com o parâmetro de pressão, escolhendo-se a que satisfaz um nível de significância de 5%. Os modelos dos ajustes dos valores de respostas linear e cúbico especial não se apresentaram estatisticamente significativos e foram descartados.

O modelo matemático (estatisticamente significativo) correlacionado com a pressão de expansão e com as proporções de CaO (A), $CaCO_3$ (B) e cimento (C) que melhor apresentou-se foi o modelo quadrático, conforme equação (4) abaixo:

$$P = 17{,}98\ A + 5{,}20\ B + 2{,}18\ C - 5{,}40\ AB - 10{,}63\ AC - 4{,}20\ BC \qquad (4)$$

Analisando os termos estatisticamente significativos do modelo ajustado, observa-se que na equação ajustada para pressão de expansão os três componentes (CaO (A), $CaCO_3$ (B) e cimento (C)) interagem antagonisticamente, isto é, contribuem para redução do valor da pressão. Portanto, o modelo ajustado mostra que para o aumento da pressão de expansão os componentes significativos são o CaO e $CaCO_3$.

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros estatísticos para os modelo ajustado (Equação 4). Analisando os parâmetros estatísticos principais (Teste F, Valor p, coeficiente de múltipla determinação - R^2 e a Razão entre o $F_{calculado}/F_{tabelado}$) observa-se que o modelo é estatisticamente significativo ao nível estipulado (Valor p ≤ nível de significância), que o R^2 mostra que o modelo ajustado para a pressão de expansão não apresenta variabilidade considerável, pois quanto mais perto da unidade estiver o valor de R^2, melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados. Além disso, como a Razão entre o $F_{calculado}/F_{tabelado}$ é superior a 1, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa.

TABELA 4.5 – Estatísticas relevantes para análise de variância e os resultados dos testes de falta de ajuste para a variável pressão de expansão.

Variável	Modelo	Teste F	Valor p	R^2	Razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$
Pressão de Expansão	Quadrático	16,74	0,0087	0,954	2,67

Em resumo, o modelo ajustado pode ser tomado como sendo estatisticamente significativo para descrever o comportamento da pressão de expansão em função das proporções dos componentes de CaO, $CaCO_3$ e cimento na mistura, visto que o objetivo deste estudo é apenas encontrar a superfície de resposta e curvas de nível que apresenta dispersões com a pressão de expansão, não havendo, pois necessidade de um ajuste mais rigoroso.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam as superfícies de respostas e as curvas de nível calculadas para o valor da pressão de expansão, respectivamente. Nestas figuras visualizam-se a influencia individual de cada componente sobre a propriedade tecnológica de pressão de expansão de argamassa usada para desmonte de rochas ornamentais.

Analisando a Figura 4.24 observa-se que os maiores valores da pressão de expansão foram encontrados para as composições localizadas próximo aos vértices do CaO, devido o CaO ser o componente que efetivamente promove a reação de expansão.

Através da Figura 4.25 observa-se que as curvas de níveis com os maiores valores da pressão de expansão estão próximos ao vértice do CaO, comprovando o comportamento da mistura com maior concentração de CaO maior será a pressão de expansão.

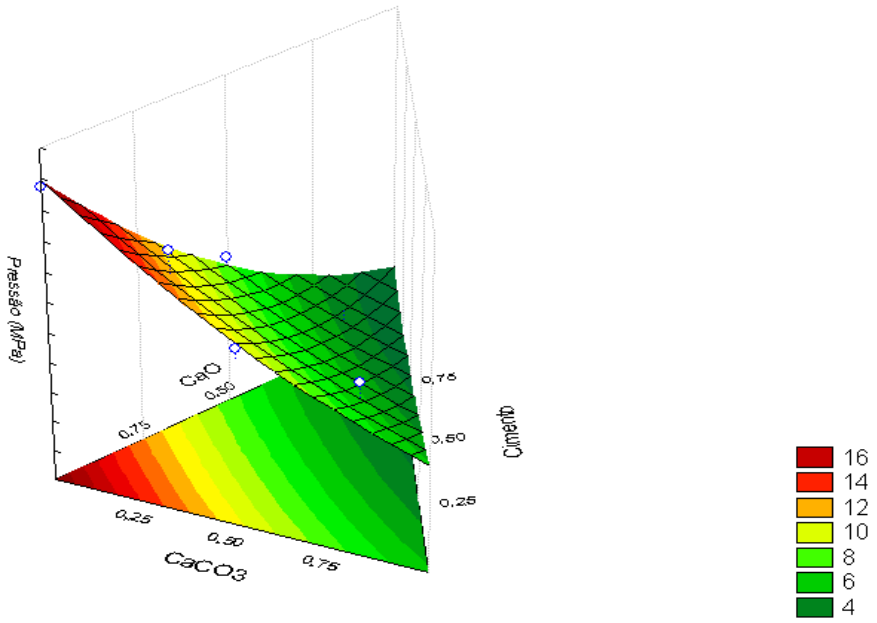


FIGURA 4.24 – Projeções das superfícies de resposta para a pressão de expansão após 24 h, calculada a partir do modelo quadrático.

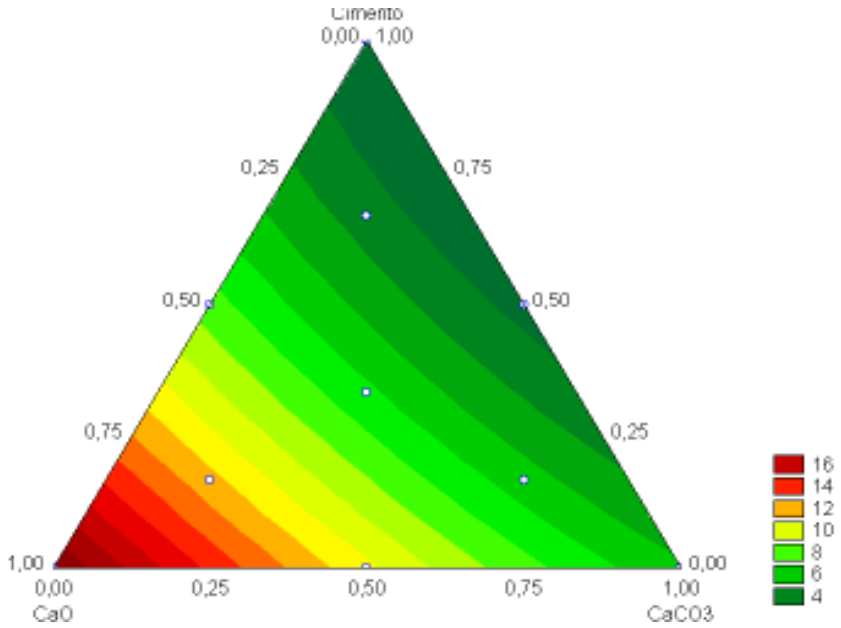


FIGURA 4.25 – Curvas de nível para a pressão de expansão após 24 horas, calculada a partir do modelo quadrático.

Com o objetivo de validar o modelo e o resultado obtido com a resolução da Equação 4, foram selecionadas as composições apresentadas na Tabela 4.6, que mostra as composições de teste, os valores medidos e os valores preditos pelo modelo.

TABELA 4.6 – Composições utilizadas nos testes do modelo e os respectivos valores observados e previstos da pressão de expansão.

Composições	Proporções dos componentes na mistura em % do peso			Pressão de expansão após 24 horas - P (MPa)	
	A CaO	B $CaCO_3$	C Cimento	Valores Previstos	Valores Observados
A	70	20	10	12,9	11,5
B	60	25	15	6,7	7,1

Observa-se que as medidas experimentais da pressão de expansão encontram-se próximas das estimadas calculadas pelo modelo proposto. A pequena variabilidade entre os valores previstos e valores observados experimentalmente, confirmam o comportamento observado através da análise de variância dos modelos ajustados a esta variável. Em geral, os resultados obtidos com o modelo escolhido para a formulação contendo CaO, $CaCO_3$ e Cimento, quando comparados com os resultados obtidos experimentalmente mostram que o modelo é significativamente eficaz para previsão dos resultados da propriedade de pressão de expansão estudada.

4.6 ANÁLISE DO ENSAIO *IN LOCO* DE ARGAMASSA EXPANSIVA

4.6.1 Aplicação da argamassa empírica

No início deste trabalho foi realizado um ensaio empírico, com aplicação *in loco* num bloco de granito, de argamassa experimental a fim de se investigar alguns aspectos operacionais de argamassa com minerais não-metálicos provenientes da região Nordeste, utilizando o CaO, $CaCO_3$, cimento e como retardador foi usado açúcar, numa mistura de 100% de peso destes quatro componentes. O teste serviu para fazer uma comparação com argamassa comercial de origem italiana.

As argamassas expansivas usadas neste ensaio foram as seguintes: argamassa comercial italiana, formulação experimental denominada A1 (80%-8%-8%-4% do peso) e A2 (85%-6%-6%-3% do peso), sendo de composições CaO AR - $CaCO_3$ AR-Cimento-Açucar, respectivamente.

No ensaio da argamassa A1 o rendimento foi de 26% inferior ao da argamassa italiana, pois ambas preencheram três furos com um volume total de 2,64 L para 3,8 kg de argamassa A1 hidratada, com rendimento de 1,4 kg/L, contra o rendimento de 1,9 kg/L e 5,0 kg da argamassa italiana hidratada. Este baixo rendimento da argamassa A1 foi provavelmente devido à quantidade de H_2O requerida na preparação da misturas comparada à italiana, sendo 40% e 35%, respectivamente. Quanto ao início da reação, foi observado um período satisfatório para se preparar e misturar antes da pega, com mais de 20 minutos entre o início da preparação e colocação nos furos na argamassa italiana e A1.

A argamassa A2 apresentou rendimento semelhante ao ensaio anterior da A1, pois foram preenchidos três furos e mais uma pequena quantidade num quarto furo (aproximadamente 15 cm) com um volume total de 2,83 L para 4,25 kg de argamassa, com rendimento de 1,5 kg/L. Os furos estão localizados no mesmo lado de A1. Quanto ao início da reação, foi observado um período satisfatório para se preparar e misturar antes da pega, em torno de 15 minutos, embora tenha verificado um aquecimento durante a mistura da massa, logo após a colocação da água. Entretanto, foi possível a operação de mistura e aplicação no furo.

As Figuras 4.26 a 4.29 apresentam as fases distintas do desempenho operacional da aplicação *in loco* das argamassas no ensaio empírico no bloco de granitos.

A argamassa italiana promoveu a ruptura praticamente 8 horas após aplicação. A argamassa A1 não promoveu ruptura, problema este provavelmente gerado pelo longo período da estocagem e/ou de forma inadequada do CaO ou da própria argamassa formulada.

FIGURA 4.26 - Vista da superfície do bloco de granito que apresenta os furos.

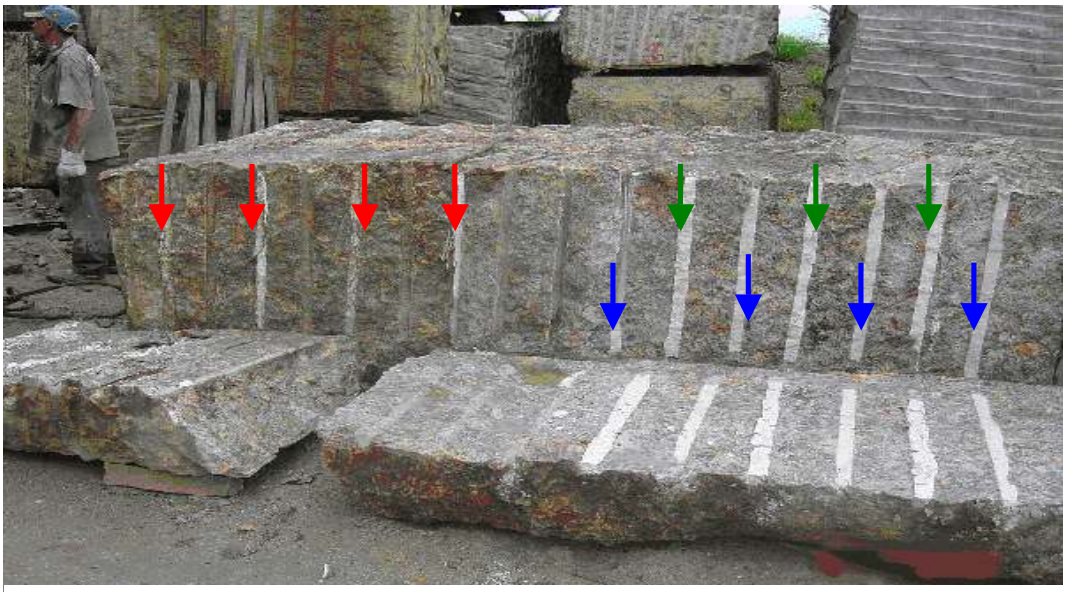
FIGURA 4.27 - Bloco sem ruptura após aplicação da argamassa A1.

FIGURA 4.28 - Bloco rompido pela argamassa comercial italiana.

FIGURA 4.29 - Início da ruptura (propagação da trinca) pela expansão da argamassa comercial italiana.

A argamassa A2 promoveu a ruptura do bloco a noite, tendo sido observado tombamento da parte do bloco no dia seguinte, as 07:30 h, quase 24 horas após a aplicação. Atingindo assim o mesmo desempenho final da argamassa italiana, ou seja, ruptura do bloco, conforme mostra a Figura 4.30. A temperatura ambiente

durante os ensaios foi de 22 ± 3 ºC e umidade relativa média 91 (%). É importante observar que a argamassa A2 pode ter sofrido contribuição da pressão da argamassa A1, que foi aplicada uma semana antes é que não promoveu o corte do bloco, mas provavelmente teve ação de expansão durante o período da aplicação.



Legenda: → **Furos com argamassa italiana** , → **Furos com argamassa A1**, → **Furos com argamassa A2**

FIGURA 4.30 - Bloco rompido pela argamassa comercial italiana, argamassa formulada A1 e A2.

4.6.2 Aplicação da argamassa teste

Dentro dos objetivos específicos deste trabalho foi proposto aplicação *in loco* de uma argamassa expansiva desenvolvida com minerais não-metálicos, tendo sido desenvolvido a seguinte composição: CaO-$CaCO_3$-Cimento-retardador industrial a base de CMC na proporção de 70-20-10-4%, respectivamente, dentro das misturas estudadas no planejamento experimental para modelagem de misturas, cujos resultados estão mostrados no item 4.5 deste capítulo, tendo sido usada para validação do planejamento experimental. Denominou-se esta mistura como argamassa teste, inclusive tendo contribuído para atender os objetivos deste trabalho na busca da inovação e conhecimento tecnológico do desenvolvimento de argamassa expansiva para desmonte de rochas ornamentais.

As Figuras 4.31 a 4.39 e a Tabela 4.7 apresentam a caracterização, o ensaio de pressão e fases distintas do desempenho operacional da aplicação *in loco* da argamassa teste no bloco de granitos.

A Figura 4.31 apresenta a curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa teste, onde se observa dois picos endotérmicos de grande intensidade; o primeiro em torno dos 540°C indica a presença de $Ca(OH)_2$ na argamassa. Outro pico próximo aos 910°C, indica a presença do $CaCO_3$. Verifica-se também um pico exotérmico de grande intensidade próximo a 550ºC, provavelmente devido à presença de retardadores a base de CMC utilizados nesta argamassa.

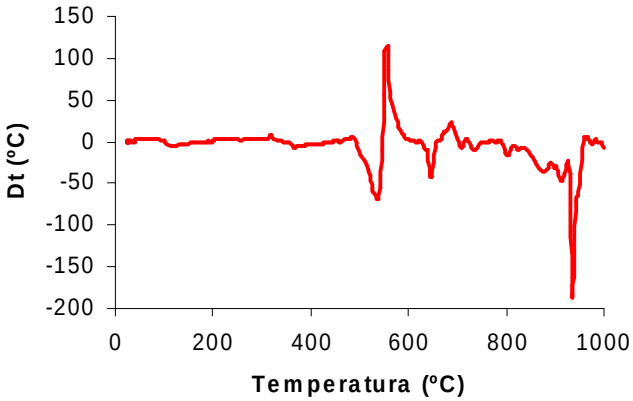


FIGURA 4.31 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa teste.

A Figura 4.32 apresenta a ATG da argamassa teste mostrando as perdas de massa características: entre 22ºC e 300ºC há uma perda de apenas 1% indicando água absorvida, de 300° C até aproximadamente 700ºC há uma redução de 3%, indicando à perda de OH^- e finalmente de 700° C até 995ºC há uma redução da ordem de 11%, indicando a perda de CO_2, devido a concentração elevada de $CaCO_3$.

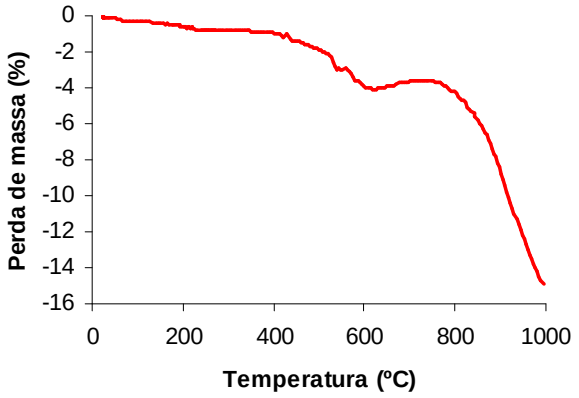


FIGURA 4.32 – Curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa teste

As curvas de ATD e ATG da argamassa teste confirmam o comportamento estudado na formulação preliminar da argamassa 06 – Industrial, devido à composição serem próximo com CaO-$CaCO_3$-Cimento-retardador industrial na proporção de 70-20-10-4% e 80-10-10-4%, respectivamente. Observa-se na Figura 4.32 que a perda de CO_2 na argamassa teste foi quase duas vezes superior à formulação preliminar 03 – industrial (Figura 4.18), sendo de 11% e 6%, respectivamente. Esta perda foi praticamente à mesma obtida na argamassa preliminar 06 – industrial que teve a composição de CaO-$CaCO_3$-Cimento-retardador industrial com 50-25-25-4%, respectivamente, com perda de CO_2 de 12%, conforme Figura 4.20, devido à concentração de $CaCO_3$ ser diferente em apenas 5%.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados da análise granulométrica a laser realizado na argamassa teste, onde verifica-se partículas com diâmetro semelhante ao da argamassa chinesa, com teores acumulados em 10%, 50% e 90% e na média de 1,22 µm, 12,72 µm, 39,18 µm e 16,81 µm, respectivamente. Esta distribuição granulométrica indica que o tempo de moagem (duas horas) foi mais que suficiente para a desaglomeração das partículas, comprovando os resultados obtidos com as seis argamassas formuladas preliminarmente. Com esta distribuição granulométrica a argamassa teste apresentou comportamento reológico satisfatório quando da hidratação no ensaio *in loco*.

TABELA 4.7 – Diâmetros das partículas acumuladas a 10%, 50%, 90% e médio da argamassa teste.

Formulação	D (µm) a 10%	D (µm) a 50%	D (µm) a 90%	$\overline{D}$ (µm)
CaO – 70% CaCO3 – 20% Cimento – 10% Retardador Industrial (CMC) – 4%	1,34	11,92	37,14	15,85

A Figura 4.33 apresenta o comportamento da argamassa teste no ensaio de pressão de expansão num período de 24 horas. Esta curva foi obtida durante o ensaio da pressão de expansão para validação do modelo quadrático determinado no planejamento experimental.

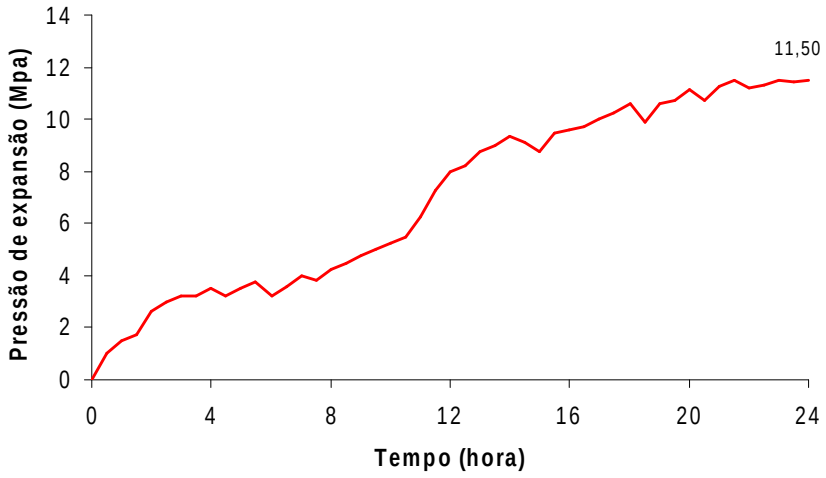


FIGURA 4.33 – Curva da pressão de expansão da argamassa teste.

As Figuras 4.34 e 4.35 apresentam a preparação e aplicação da argamassa teste e chinesa no bloco de granito, respectivamente. Este bloco também foi usado para aplicação das argamassas empíricas, conforme descrição no item 4.6.1 deste capítulo. A aplicação da argamassa chinesa concomitantemente com a argamassa teste teve como objetivo o controle operacional da viscosidade e tempo de ruptura da rocha, tendo sido aplicada na outra extremidade da linha de furação do bloco.

FIGURA 4.34 – Argamassa teste: (a) preparação da argamassa teste.
(b) aplicação da argamassa teste.

FIGURA 4.35 – Argamassa chinesa: (a) preparação da argamassa chinesa.
(b) aplicação da argamassa chinesa.

A argamassa teste apresentou rendimento de 1,2 kg/L, pois foram preenchidos três furos 2,64 L para 3,2 kg de argamassa, por outro lado, o rendimento da argamassa chinesa foi de 1,3 kg/L, pois foram preenchidos 4 furos e mais 26 cm do quinto furo, num total de 3,85 L para 5 kg da argamassa chinesa. Os rendimentos próximos para as duas argamassas provavelmente ocorreram devido à relação sólido-líquido nas misturas terem sido praticamente a mesma, com os teores de água de 42% e 39% para argamassa teste e chinesa, respectivamente.

A Figura 4.36 apresenta o furo do bloco preenchido logo após a aplicação da argamassa teste e chinesa. Observa-se que a argamassa teste ficou com a cor amarelo e a chinesa na cor cinza, provavelmente devido as diferentes composições químicas destas argamassas.

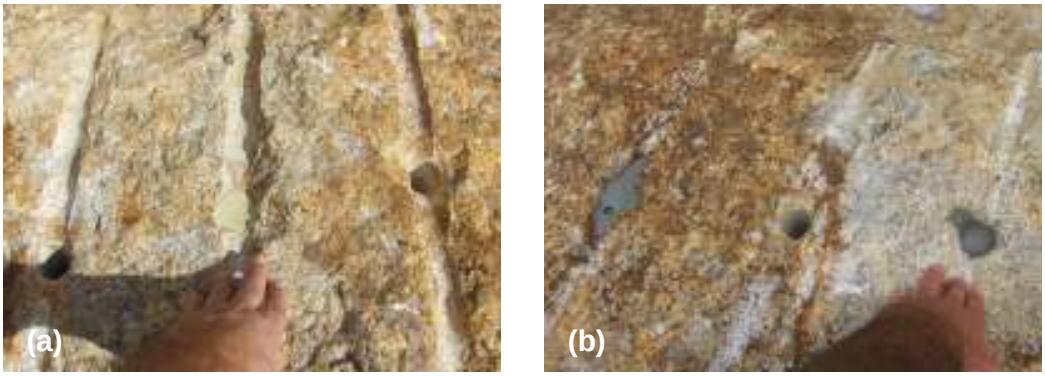


FIGURA 4.36 – Preenchimento dos furos do blocos logo após aplicação das argamassas: (a) argamassa teste – cor amarelo. (b) argamassa chinesa – cor cinza.

A Figura 4.37 apresenta o comportamento das argamassas durante o ensaio *in loco*, após 8 e 24 horas da aplicação, nos mesmos furos apresentados na Figura 4.36, onde se observa a modificação da cor e a ação de uma capa de tamponamento do furo, com aspectos de esfoliação e aumento volumétrico, inclusive com transbordamento acentuado após 24 horas (Figura 4.37 - b).

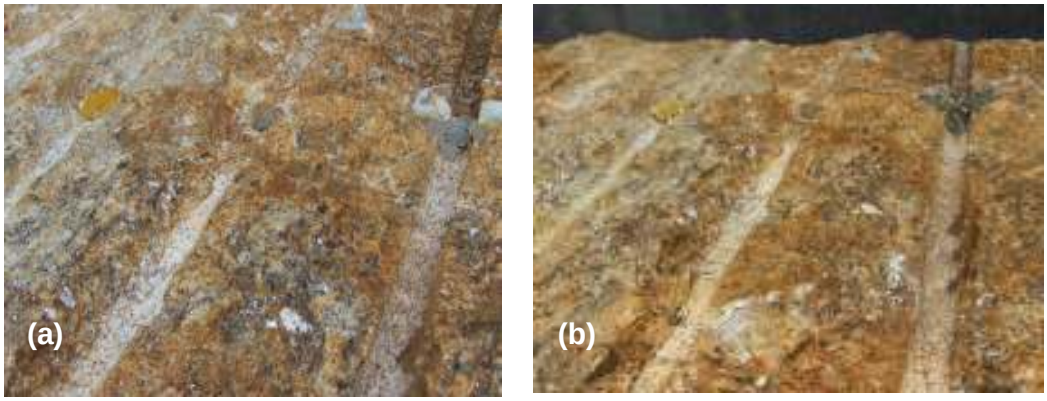
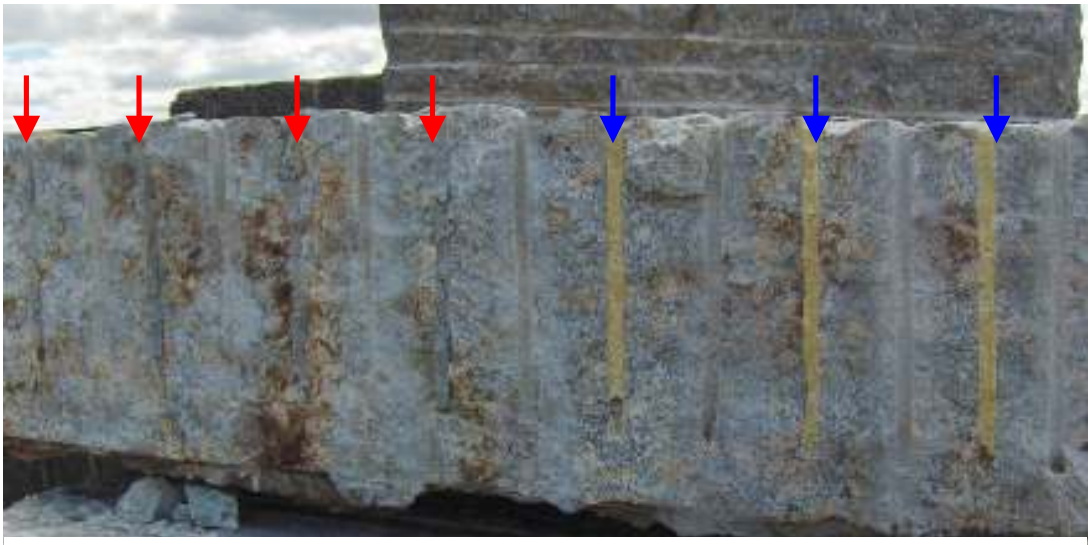


FIGURA 4.37 – Aspecto visual das argamassas aplicadas no bloco de granito. Argamassa teste (à esquerda – cor amarela) e chinesa (à direita – cor cinza). (a) comportamento após 8 horas da aplicação. (b) comportamento após 24 horas da aplicação.

A Figura 4.38 mostra o início da ruptura do bloco de granito pela ação da argamassa teste e chinesa, após 29 horas da aplicação. Observa-se que a ruptura ocorreu de forma linear e simultânea ao longo do bloco, independente do lado ser da argamassa teste ou da chinesa. A temperatura ambiente durante os ensaios foi de 20 $\pm$ 3 ºC e umidade relativa média 86%, com chuva no período de 10 horas durante o ensaio. A baixa temperatura combinada com a água da chuva, provavelmente retardou e inibiu a reação de hidratação, provocando um tempo relativamente longo para a ruptura do bloco.

FIGURA 4.38 – Início da ruptura do bloco de granito após 29 da aplicação da argamassa teste e comercial chinesa.

A Figura 4.39 mostra os furos preenchidos com a argamassa chinesa e AT após o tombamento do bloco, que ocorreu num período de após 29 horas da aplicação das mesmas.



Legenda: → Furos com argamassa chinesa / → Furos com argamassa teste

FIGURA 4.39 - Bloco rompido pela argamassa teste e chinesa.

A temperatura tem um papel importante na cinética da reação de hidratação, tendo em vista que a maioria dos fornecedores tem uma composição específica para cada faixa de temperatura. A influência da temperatura e da água de chuva é comprovada na aplicação prática nas jazidas de granito, sendo um parâmetro

operacional importante para o controle do tempo de ruptura durante o uso de argamassa expansiva na lavra de rochas ornamentais.

Com a ruptura do bloco devido à pressão de expansão da argamassa teste, aplicada concomitantemente com argamassa chinesa, é possível ampliar os estudos para fabricação em escala industrial da argamassa teste, dessa forma, disponibilizando argamassa expansiva para desmonte de rochas e concreto, com qualidade e quantidade, possibilitando a ampliação do uso deste produto e agregando valor às indústrias de beneficiamento de carbonatos e óxidos de cálcio da Região Nordeste do Brasil.

5 CONCLUSÕES

Das análises realizadas neste trabalho foi possível chegar as seguintes conclusões:

1) A argamassa expansiva é formada basicamente de óxido de cálcio (CaO), este é o responsável pela expansão via hidratação. Outros componentes também estão presentes na argamassa comercial: SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, SO_3;

2) a amostra de calcário da empresa Armil apresenta condições ideais para sua utilização de obtenção do CaO a ser usado em argamassa expansiva e sua melhor temperatura para calcinação é 1400ºC;

3) as composições formuladas se aproximaram das características da argamassa comercial (chinesa e italiana) segundo os testes analisados (ATD, ATG, DRX). Estas amostras apresentaram características semelhantes na ATD apresentando os picos característicos da presença de $Ca(OH)_2$ e do $CaCO_3$. O DRX das argamassas comerciais, bem como das composições estudadas apresentaram picos característicos de CaO, $Ca(OH)_2$, Sílica, calcita e alumina;

4) as análises granulométricas de todas as formulações preliminares apresentadas tiveram valores inferiores de granulometria das argamassas comercial italiana e chinesa, isso ocorreu devido ao tempo de moagem de 2 horas das argamassas experimentais ter sido mais que suficiente para a desaglomeração, necessitando assim de um menor tempo de moagem;

5) o equipamento de medição de pressão de expansão foi desenvolvido com sucesso e atende as necessidades para comparação das argamassas comerciais e as formuladas neste trabalho. É importante salientar, que a metodologia e o equipamento de medição da pressão serve para padronizar o ensaio de pressão conforme estudo realizado nesta pesquisa, o que não representa efetivamente o comportamento das argamassas quando aplicado *in loco*;

6) o planejamento de experimentos com misturas e o uso da metodologia de superfície de respostas e curvas de níveis pode ser usada para selecionar as melhores combinações das três matérias-primas (CaO, $CaCO_3$ e Cimento) para produzir argamassa expansiva com propriedade específica de desempenho operacional da pressão de expansão. No caso da pressão de expansão estudada o modelo estatisticamente significativo foi o quadrático, no arranjo simplex-centróide

{3,2} aumentado, evidenciando-se que o componente CaO é o que significativamente influencia na pressão de argamassa expansiva.

7) A argamassa teste desenvolvida neste trabalho com a composição de CaO-$CaCO_3$-Cimento-retardador industrial a base de CMC na proporção de 70-20-10-4%, respectivamente, hidratada com 42% de H_2O potável, teve desempenho satisfatório na aplicação *in loco*, pois provocou o desmonte do bloco de granito no período de 29 horas. Este longo tempo provavelmente foi devido as condições ambientais (baixa temperatura ambiente 20 $\pm$ 3 ºC e umidade relativa média 86%), bem como, pela chuva durante 10 horas do ensaio, conseqüentemente retardando a ruptura do bloco.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Os conhecimentos obtidos no desenvolvimento deste trabalho podem ser ampliados através de novas pesquisas, conforme algumas sugestões abaixo, que possam ser estudados em trabalhos futuros que venham contribuir como extensão desta tese:

1- realização de ensaios em escala piloto industrial, visando identificar com mais precisão as condições ideais para fabricação de argamassa expansiva com as formulações estudadas nesta pesquisa;
2- otimização do equipamento de medição da pressão de expansão de argamassa expansiva, incorporando ensaios de outros importantes parâmetros tecnológicos de avaliação do desempenho de argamassa, como medição da temperatura e do tempo da reação exotérmica de hidratação do CaO e de condutividade, o que possibilitará avanços tecnológicos significativos nesta área de pesquisa;
3- estudar diferentes moldes para o ensaio de pressão expansiva no equipamento desenvolvido para medição de pressão, possibilitando a variação de volume ao longo do tempo da argamassa ensaiada, desta forma, aproximando o ensaio ao que efetivamente ocorre na aplicação *in loco*;
4- analisar o desempenho das argamassas desenvolvidas nesta tese variando a concentração do retardador industrial e ampliar a pesquisa com os retardadores açúcar e gesso avaliados inicialmente neste trabalho, bem como buscar outros tipos de retardadores na preparação de argamassa expansiva;
5- fazer estudo da temperatura e tempo de calcinação do carbonato, inclusive analisando o uso direto dos óxidos de cálcio comercializado na região para ser misturados na preparação de argamassa expansiva;
6- avaliar a influência da granulometria nas propriedades reológicas e na pressão de expansão de argamassa expansiva;
7- fazer estudo da influencia das condições ambientais (temperatura ambiente e umidade relativa do ar) e do perfil da temperatura na profundidade da furação da rocha ornamental para o desempenho operacional da pressão de expansão, correlacionado estas propriedades com o tempo necessário para a ruptura da rocha;

8- realização de pesquisa com a utilização de outras composições de argamassa fazendo a mistura de CaO com pó de pedra, resíduos das serrarias de granitos (lamas abrasivas), argila, areia, etc;
9- realização de estudos comparativos e de correlação da caracterização petrográfica e tecnológica (comportamento físico e químico) das rochas ornamentais com a propriedade da pressão de expansão de argamassa expansiva, sendo possível adotá-los como parâmetro operacional no desmonte de rochas ornamentais.

REFERÊNCIAS

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. www.abcp.org.br.Acesso em março de 2006.

ALENCAR, C.R.A., CARANASSIOS A.; CARVALHO D.L.C. Estudo econômico sobre rochas ornamentais, tecnologias de lavra e beneficiamento. V. 3, Fortaleza/CE, Instituto Euvaldo Lodi da Federação das Indústrias do Estado do Ceará. Fortaleza, 225p. 1996.

ALMEIDA, S. L. M. e PONTES, I. F., Aproveitamento de rejeitos de pedreiras e finos de serrarias de rochas ornamentais brasileiras. In: I Simpósio de Rochas Ornamentais. 2001, Salvador/BA. Anais. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – Ministério das Ciências e Tecnologia. Salvador/BA, p. 89 – 94. 2001.

BARROS NETO, B., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S., Planejamento e otimização de experimentos. Editora da UNICAMP. Campinas/SP, 299p. 1995.

BAUER, L. A. F., Materiais de Construção. 5ª Edição. Rio de Janeiro/RJ. LTC – Livros Técnicos e Científicos. 1994

BEZERRA, F. D., Competitividade industrial: estudo da performance competitiva do setor graniteiro do Ceará no mercado brasileiro. Dissertação de Mestrado. João Pessoa, 2000. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa/PB, 162p. 2000.

BNDES Setorial. Banco Nacional de Desenvolvimento. Rochas Ornamentais: exportações promissoras Rio de Janeiro, n. 17, mar. 2003, p. 69-92.

BRADY, J. E. & HUMISTON, G. E., Química Geral. 1ª Ed. – Rio de Janeiro/RJ. LTC – Livros Técnicos e Científicos. 1983.

CAIADO, M. A. C.; MENDONÇA, A. S. F., Impactos de atividades de exploração de mármores e granitos sobre a qualidade de água de bacias hidrográficas, coletânea de trabalho de Espírito Santo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 18, 1995. Salvador/BA. Anais. ANTAC, 1995. P.54-59.

CAIMEX. Produtos Kayati SL-CRAS. www.caimex.com.br. Acesso em janeiro de 2005.

CALDEIRA, C. P. Controle da degradação das argamassas de cimento Portland e agregado miúdo laterítico. In. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 2º, Salvador, Anais, CETA/ANTAC, 1997 p. 110-119.

CARANASSIOS, A.; CICCU, R., Tecnologia de extração e valorização das rochas ornamentais. Rochas de Qualidade, São Paulo, Nº 109, p. 58 – 77, 1992.

CARANASSIOS, A., Applicazione di tecnologie avanzate per il taglio del granito. Tesi di dottorato. Cagliare, 1993. Universitá Degli Studi di Cagliari. Cagliari. 1993, 368p.

CHIODI FILHO, C. The dimension of stones in Brazil. ABIROCHAS. 12 p, 2002.

CHIMICAEDILE. Cimento expansivo. www.chimicaedile.com.br. Acesso em janeiro de 2005.

CICCU, R. Coltivazione e valorizzazione dei lapidei silicei quarrying and processing of eruptive rocks. ATTI DELLE GIONATE DI STUDIO, Convegno Internazionale Su: Situazione e Prospettive Dell' Industria Lapídea, A.N.I.M., Cagliari, 1989. Anais. Caggliari, 1989, p. 165-177.'

CORNELL, J. A., Experiments with mixtures, designs, models and the analysis of mixture data. New York: John Wiley and Sons, 3 rd edition, 1990.

CORREIA, S. L., HOTZA, D., SEGADÃES, A. M., Uso de técnicas de planejamento experimental e programação não linear para otimização de massa cerâmicas triaxiais. Revista Matéria, v. 9, nº 4, pp. 271 – 279, 2004.

DIAS, M. DO C. O. et alli, Manual de impactos ambientais: orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividades produtivas. Banco do Nordeste. Fortaleza. 297p. 1999.

DNPM. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral. www.dnpm.org.br. Acesso em janeiro de 2005.

FIORITO, A. J. S.. Manual de argamassas e revestimentos: estudos e procedimentos de execução /Antônio J. S. I., São Paulo: Pini – 1994.

FRAZAO, E. B., Tecnologia de rochas na construção civil. São Paulo. Associação Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental, 132p. 2002.

GEORGE, C. M. , "Aspects of calcium aluminate cement hydration", Refractories Symposium, The Am. Ceram. Soc., St. Louis, USA (1994) 1-21.

HANIF, M., AL-MAGHRABI, M. N. H. Effective Use of Expansive Cement for the Deformation…. G.U. Journal of Science, Jeddah – Arabia Saudita, p. 1-5, 22 de novembro de 2006. Disponível em < http://www.fbe.gazi.edu.tr/dergi/ tr/ dergi/tam/20(1)/1.pdf >. Acesso em 7 de maio de 2007.

ISHII, et al. Patente nº 4,807,530. www.patft.uspto.gov. Acesso em fevereiro de 2005.

KAWANO, et al. Patente nº 4,316,583. www.patft.uspto.gov. 1982. Acesso em fevereiro de 2005.

LEVY, S. M. Reciclagem do entulho de construção civil,para utilização como agregado de argamassas e concretos. São Paulo, 1997. 145p - Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia Civil

LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SOUSA, A , A, P. e CUNHA, C.T.C., Caracterização Mineralógica de Argamassa Expansiva e sua Obtenção Utilizando Minérios Não-Metálicos do Nordeste. In: I Congresso Internacional de Rochas Ornamentais. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – Ministério das Ciências e Tecnologia. Guarapari/ES. 2005-a .

LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SOUSA, A. A. P. e CUNHA, C.T.C., Estudo de Matéria-prima Cerâmica para Obtenção de Argamassa Expansiva para Lavra de Rochas Ornamentais. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica. São Pedro/SP. 2005 - b.

LUZ, J. A. M., BALAREZO, F. J. M., PEREIRA, C. A. Emprego de argamassa expansiva em termoconsolidação de peças em cantaria. R. Esc. Minas, Ouro Preto, 56(3): 161-167, jul. set. 2003.

MAIA, J. N., Indústria Cimenteira. ICTE. p 3-15.Lisboa. 2002.

MAKINO, et al. Patente nº 4,717,503. www.patft.uspto.gov. Acesso em fevereiro de 2005.

MIKI et al. Patente nº 3,510,326. www.patft.uspto.gov. 1970. Acesso em janeiro de 2005.

MINEGISHI, et al. Patente nº 4,409,030. www.patft.uspto.gov. 1983. Acesso em fevereiro de 2005.

MOYER, Jr, et al. Patente nº 4,205,994. www.patft.uspto.gov. 1980. Acesso em fevereiro de 2005.

NEVES, G. A. Reciclagem de Resíduos da Serragem de Granitos para Uso como Matéria-Prima Cerâmica. Campina Grande. 2002. 242 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande/PB, 242p. 2002.

OLIVEIRA, I. R., GARCIA, J. R., PANDOLFELLI, V. C., Influência de aditivos dispersantes e acelerador na hidratação de cimento e cimento-matriz.Cerâmica v.52 n.323 São Paulo, jul./sep. 2006.

PEREIRA, E. Carboximetilcelulose – CMC. http:// www.perfuradores. com.br /index.php?pg=colunistas&coluna=cl_fluidos_cia&artigo=cl_fc_009. 2002.

PEITER, C. C. et al., Rochas Ornamentais no Século XXI: bases para uma política de desenvolvimento sustentado das exportações brasileiras. CETEM/ABIROCHAS. Rio de Janeiro, 160p. 2001.

POTTY, E. F. Argamassas. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - Notas de Aula, Belo Horizonte, MG, 1996 p 2-13.

RICE E., et al. Patente nº 4,419,136. www.patft.uspto.gov. 1983. Acesso em fevereiro de 2005.

ROGERTEC. Cimento expansivo. www.rogertec.com.br. Acesso em janeiro de 2006.

RUSSELL, J. B., Química Geral. 2ª Ed. – São Paulo/SP. Makron Books, 2004. Volume II.

SOUSA, A. A. P. e RODRIGUES, R., Consumo dos Principais Insumos no Desdobramento de granitos do Nordeste, de Diferentes Grau de Dureza. In: III Simpósio de Rochas Ornamentais. 2002, Recife-PE.Anais. CETEM – Centro de

Tecnologia Mineral – Ministério das Ciências e Tecnologia. Recife/PE, p.171-178. 2002.

SOUZA SANTOS, P. Ciências e Tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blücher, vol. 2, São Paulo, 1992.

SHIRO ISHI. Study of a Demolition Method Using Non Explosive Demolition Agent, R & D Laboratório de Novos Produtos, Onada Cement Co., Japão, 2006.

SUZUKAWA, et al. Patente nº 4,452,637. 1984. www.patft.uspto.gov. Acesso em fevereiro de 2005.

TENÓRIO, J. A. S., Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: alita com adições de Fe e Al. Revista Escola de Minas, vol.56 no.2 Ouro Preto Apr./June 2003.

UFAM – Universidade Federal do Amazonas, Clube de Química/Departamento de Química.www.cq.ufam.edu.br. Acesso em fevereiro de 2006.

VALE, Eduardo. Aspectos Legais e Institucionais do Setor de Rochas Ornamentais. Vol 1. Fortaleza, 1997. Instituto Euvaldo Lodi.

VEDACIT S.A. Manual Técnico Vedacit, 36ª ed. p 16-23. Salvador, 2000.

VAN VLACK, L. H. V. Princípios de Ciências dos Materiais. Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1973, 427 p.

VIDAL, F.W.H. A indústria Extrativa de Rochas Ornamentais no Ceará. São Paulo. 1995. Tese de Mestrado. Escola Politécnica da USP.

VIDAL, F.W.H. Estudo dos Elementos Abrasivos de Fios Diamantados para a Lavra de Granitos do Ceará. São Paulo. 1999. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo/SP, 173p. 1999.

WEBMINERALS. Disponível em <http://www.webminerals.com>. Acesso em maio de 2007

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo