

CAPÍTULO 18

CARACTERIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS ARGAMASSAS EXPANSIVAS COMERCIAIS IMPORTADAS PELO BRASIL

Antonio Augusto Pereira de Souza¹, Helio de Lucena Lira, Gelmires de Araújo Neves, Rômulo Augusto Ventura Silva; Walber Alexandre do Nascimento

INTRODUÇÃO

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 (SOUSA, 2007).

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

¹ Químico Industrial e Engenheiro Civil, Ph.D., Professor titular da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB-CCT-DQ. E-mail: aauepb@gmail.com

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, portanto, este trabalho tem como objetivo a caracterização as argamassas expansivas importados pelo Brasil, fornecendo subsídios para desenvolvimento desta tecnologia no país.

ARGAMASSAS EXPANSIVAS

As argamassas expansivas existentes no mercado são produtos estudados e patenteados, obtidos de formulações específicas, portanto, sendo de fundamental importância à caracterização de algumas delas (origem italiana e chinesa).

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 (SiO₂) e sulfato de cálcio (CaSO₄). No entanto, Miki et al., (1970) substituiu o SiO₂ pelo Al₂O₃. 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 (CaCO₃). Já conforme a patente de Rice et al., (1983) o clínquer consiste em CaO, Al₂O₃ e CaSO₄, 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 1400°C e contém CaO (60%), CaF₂ (30%) e Al₂O₃ que depois de pulverizado é acrescido de óxido de alumínio novamente e gesso (CaSO₄) (1,0 - 3,5%). Recomenda atenção especial para evitar impureza no gesso, especialmente de P₂O₅, devido à diminuição da pressão de expansão.

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).

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho de caracterização de argamassas comerciais (chinesa e italiana) 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.

- 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).
- 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV): estes ensaios foram realizados num microscópio eletrônico de varredura – LEO 1430, da marca Shimadzu, do Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB (João Pessoa/PB).
- 3. Análises térmicas (ATD e ATG): estas análises foram realizadas no Sistema de Análise Térmicas modelo RB-3000-20 do Laboratório de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG (Campina Grande/PB).
- 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 $K\alpha$ do cobre.
- 5. Distribuição do tamanho de partículas: o granulômetro a laser usado nessa análise está localizado no Laboratório de Engenharia de Materiais – UAEMa/UFCG (Campina Grande/PB), da marca CILAS modelo 1064 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.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta a composição química obtida por fluorescência de raios-X feitos nas argamassas comerciais.

Analisando os resultados da Tabela 1, 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).

Tabela 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 ₂ O ₃ (óxido de ferro)	0,27%	1,66%
SO ₃ (óxido de enxofre)	0,22%	1,24%
Al ₂ O ₃ (óxido de alumínio)	0,33%	0,62%
Na ₂ O (óxido de sódio)	-	0,28%
CuO (óxido de cobre)	-	0,08%
TiO ₃ (óxido de titânio)	-	0,05%
K ₂ O (óxido de potássio)	0,01%	0,04%
SrO (óxido de estrôncio)	0,05%	0,03%
MnO (óxido de mangânes)	0,02%	0,02%
P ₂ O ₅ (óxido de fósforo)	-	0,02%
Cl (cloro)	0,06%	0,01%

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

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 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios-X das argamassas expansivas comerciais chinesa e italiana, respectivamente, onde se observa a 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 (Al₂O₃), calcita (CaCO₃) e sílica (SiO₂).

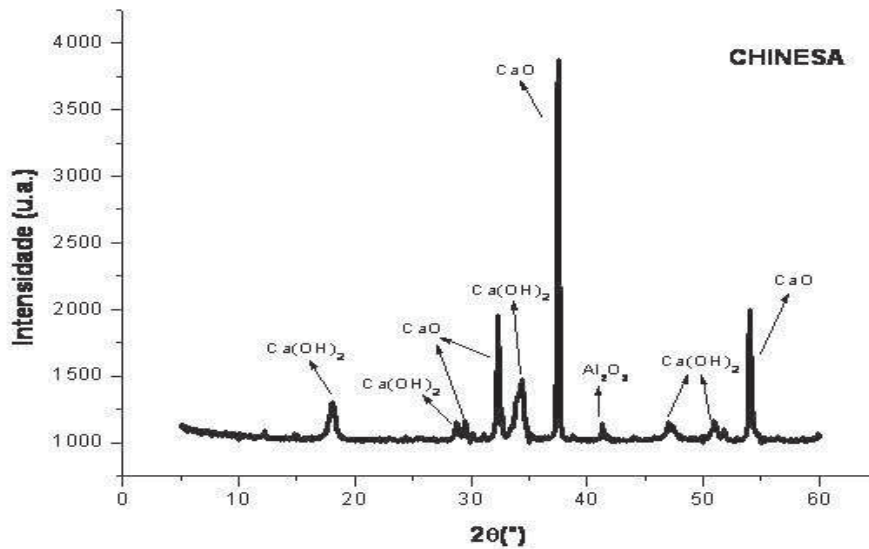


Figura 1 – Curva de difração de raios-X da argamassa expansiva chinesa.

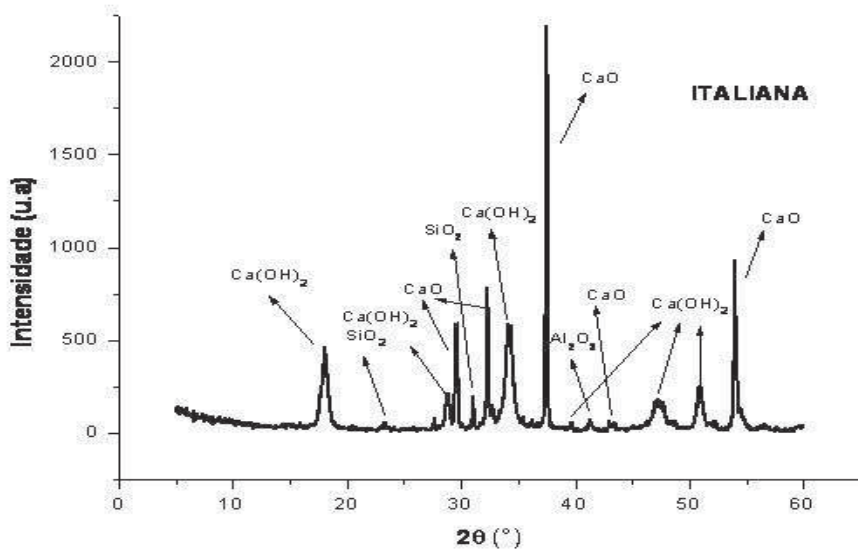


Figura 2 – Curva de difração de raios-X da argamassa expansiva italiana.

A Figura 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 95°C e o outro em torno de 705°C, provavelmente devido à presença de retardadores orgânicos utilizados nesta argamassa.

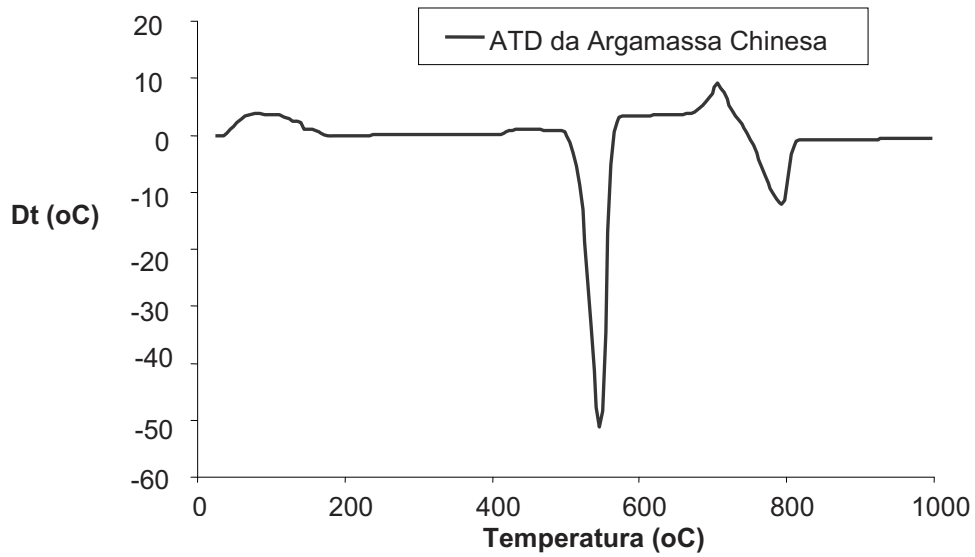


Figura 3 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa chinesa.

A Figura 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 .

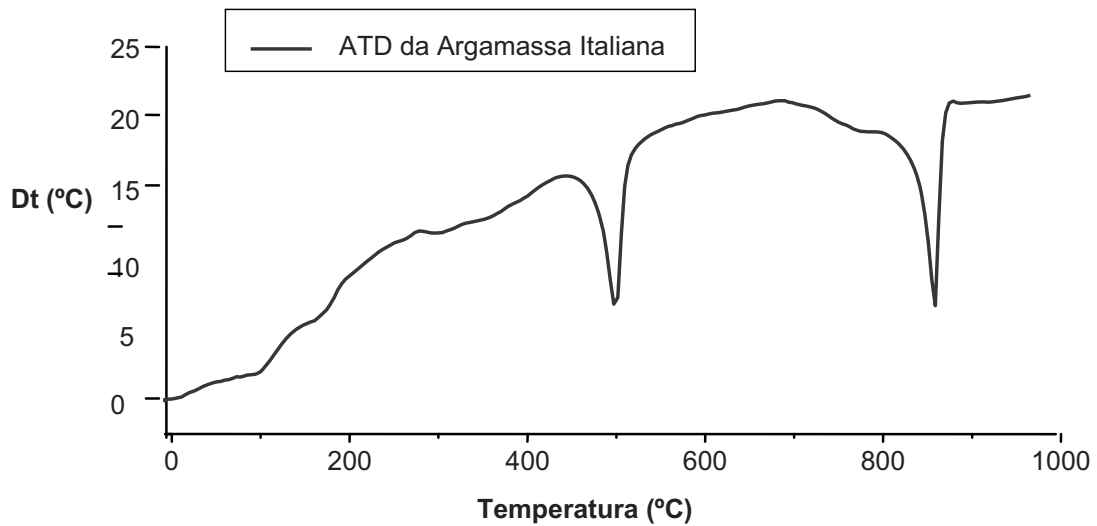


Figura 4 – Curva de análise térmica diferencial (ATD) da argamassa italiana.

A Figura 5 apresenta a ATG da argamassa chinesa, apresentando as perdas de massa características: entre 36°C e 300°C onde observa-se a perda de apenas 1,0% indicando água absorvida; de 300°C até aproximadamente 700°C há uma redução de 11,9%, indicando à perda de hidroxilas (OH⁻) devido a concentração elevada de CaO; finalmente de 700°C até 995°C há uma redução da ordem de 2,9%, indicando a perda de CO₂. A ATD e a ATG indicam que argamassa chinesa possui baixo teor de CaCO₃.

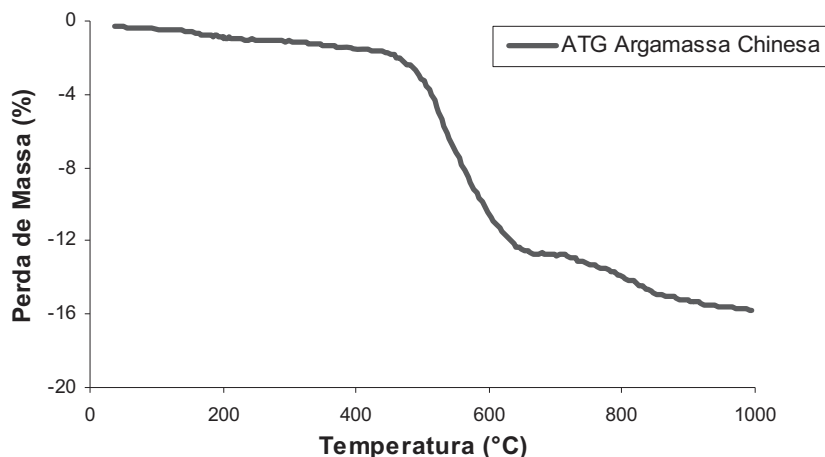


Figura 5 – Curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa chinesa.

A Figura 6 apresenta a ATG da argamassa comercial italiana, onde observa-se as perdas de massa características: entre 23°C e 296°C há uma perda de aproximadamente 4,3% indicando água absorvida; de 296°C a 687°C ocorre uma perda de massa de 18,7% referente à perda de hidroxilas (OH⁻); por fim de 687°C a 969°C há uma diminuição da ordem de 6,5%, indicando a perda de CO₂. 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.

Perda de massa (%)

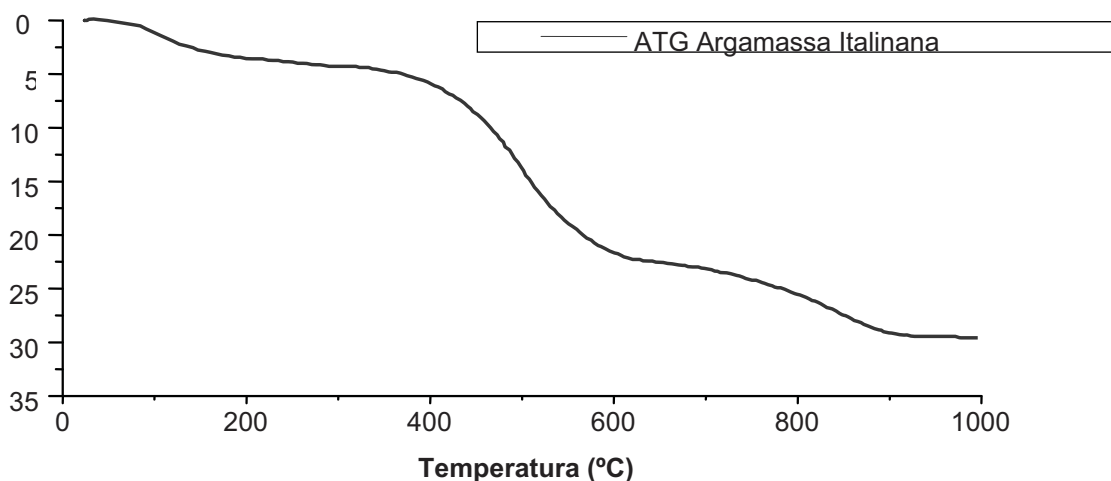


Figura 6 – curva de análise termogravimétrica (ATG) da argamassa italiana.

A Tabela 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 .

Tabela 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

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%.

As Figuras 7 e 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.

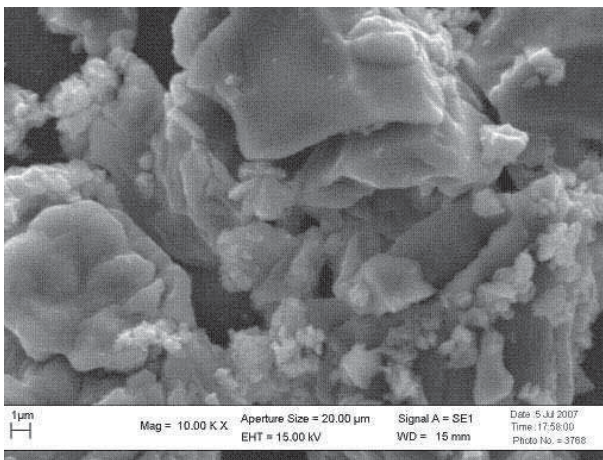


Figura 7: Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa não hidratada (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

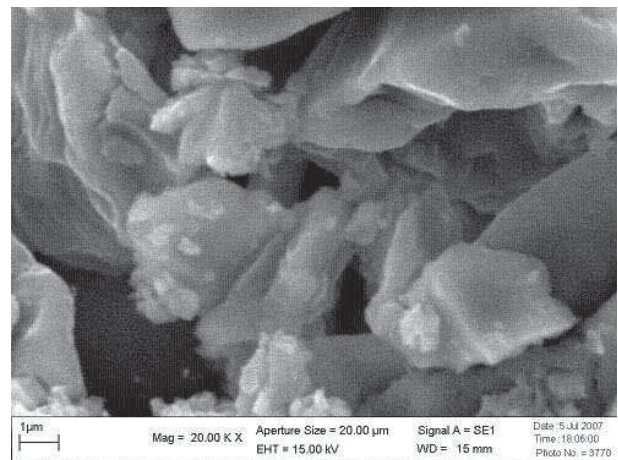


Figura 8: Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa não hidratada (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

As Figuras 9 e 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.

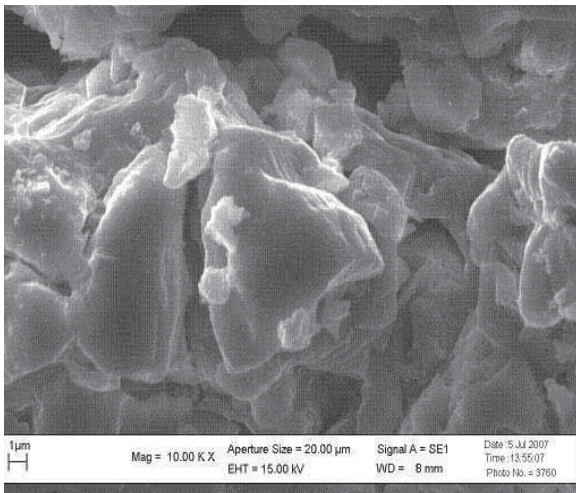


Figura 9: Imagem por carbono). por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa após hidratação (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

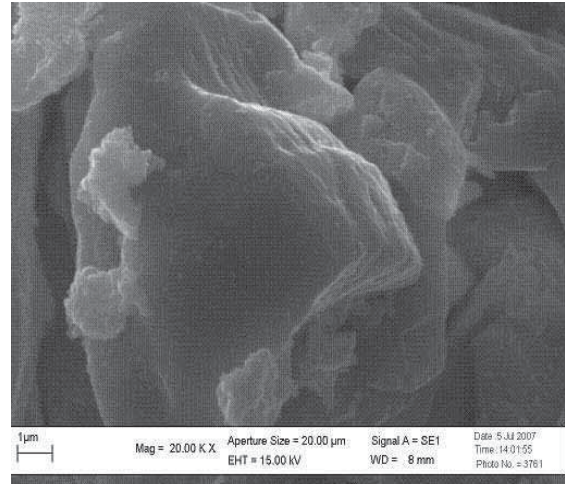


Figura 10: Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa chinesa após hidratação (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

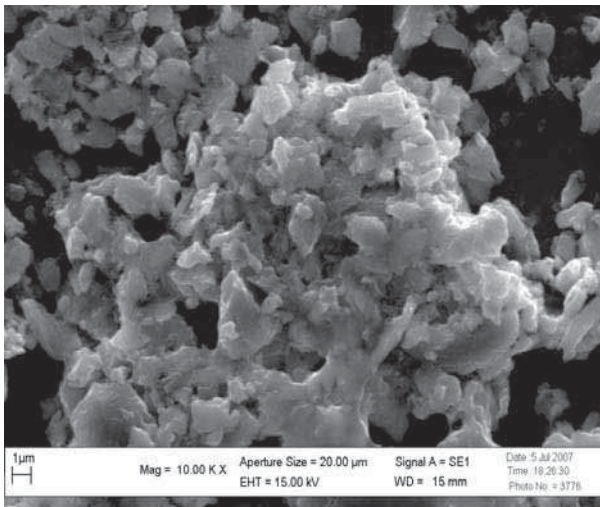


Figura 11: Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana não hidratada (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

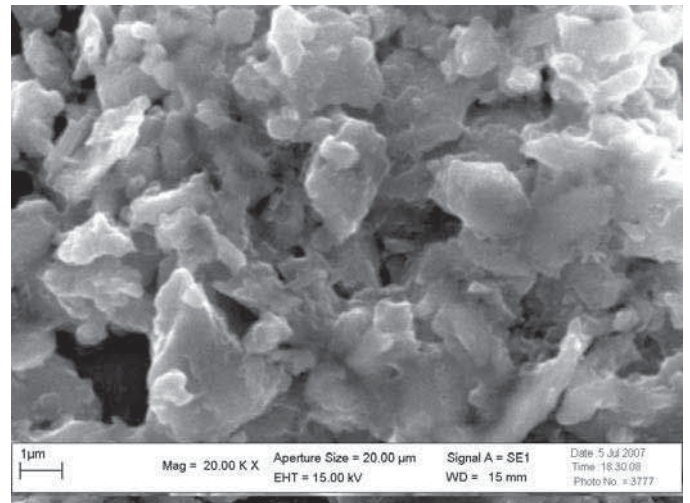


Figura 12: Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana não hidratada (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

As Figuras de 11 e 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.

Nas Figuras 13 e 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 7 a 10).

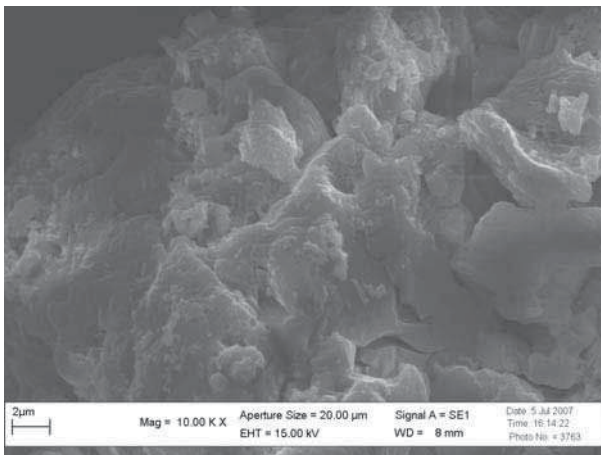


Figura 13: Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana após hidratação (aumento de 10.000X e metalização por carbono).

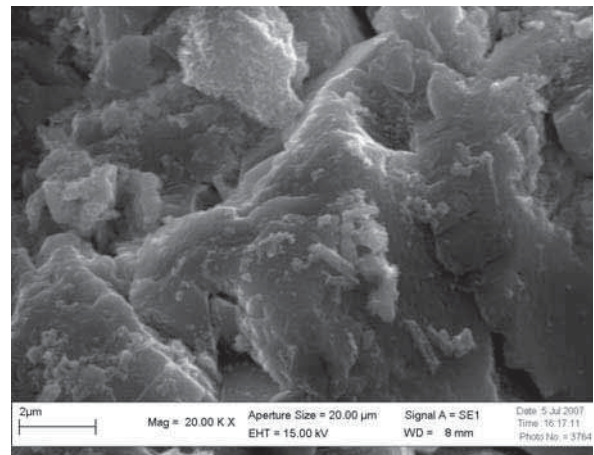


Figura 14: Imagem por microscopia eletrônica de grânulos da argamassa italiana após hidratação (aumento de 20.000X e metalização por carbono).

CONCLUSÕES

Das análises realizadas neste trabalho foi possível chegar a conclusão que as argamassas expansivas comerciais estudadas (chinesa e italiana) são formadas basicamente de óxido de cálcio (CaO), este é o responsável pela expansão via hidratação. Outros componentes também estão presentes na argamassa comercial: SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃.

REFERÊNCIA

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

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

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

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.

SOUSA, A. A. P. Desenvolvimento de Argamassa Expansiva para Lavra de rochas Ornamentais Utilizando Minerais Não-metálicos da Região Nordeste do Brasil.. Tese de Doutorado Campina Grande/PB. 114p. 2007

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

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

AGRADECIMENTOS

- FUJI S/A – Mármore e Granitos
- BNB - Banco do Nordeste do Brasil
- CNPq
- UEPB – Universidade Estadual da Paraíba
- UFCG – Universidade Federal da Paraíba