



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL**

FÁDIA SIMONE SILVA LIMA

Utilização da lama vermelha e do resíduo
caulinítico na produção de pigmento pozolânico
para argamassas e concretos de cimento
Portland.

Belém

2006



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL**

FÁDIA SIMONE SILVA LIMA

Utilização da lama vermelha e do resíduo
caulinítico na produção de pigmento pozolânico
para argamassas e concreto de cimento Portland.

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil,
como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Civil, orientada.

Orientador: Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macedo

Belém

2006

B 268 f Sobrenome, Nome
 Título / Nome completo do autor. – Cidade, ESTADO : [s.n],
 Ano.

Orientador: Nome completo.
Tese (doutorado) – Nome da instituição.

1. Palavra-chave. 2. Palavra-chave. 3. Palavra-chave. I.
Sobrenome do orientador, Nome. II. Nome da Instituição. Nome
da Faculdade . III. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

FÁDIA SIMONE SILVA LIMA

Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concreto de cimento Portland.

Aprovado emdede 2006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macedo
Presidente e Orientador/UFPA

Prof. Ms. Márcio Santos Barata
Co-orientador/FACI

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neve
UFPA

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
UFPA

Prof. Dr. Pompeu
UFPA

Belém

2006

À minha querida mãe Fátima,
e a minha filha Ana Beatriz.

Agradecimentos

Ao meu Deus. Aquele que me capacita, supridor de minhas necessidades e realizador de meus sonhos.

A minha mãe, por sonhar comigo e ver em mim o que muitas vezes eu não vejo.

A minha filha, por quem eu vivo e quem torna a minha vida tão feliz e cheia de sonhos.

Ao meu pai, que me ensinou a dar valor as minhas conquistas e aspirações.

Aos meus irmãos, pois viveram comigo essa batalha.

Aos amigos Nery, Alexandre e Tiago, que não mediram esforços para me ajudar.

Ao meu querido Maneca, ao Sr. Urbano e ao Natalino, que me “aturaram” com muita paciência (e muito carinho) todos os dias no laboratório.

Ao Prof. Dr. João, que me cedeu a sala no laboratório para que eu tivesse meu “cantinho”.

Ao Prof. Dr. Roberto Neves, a quem devo muito deste trabalho e que considero como um amigo.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica, que muito me ajudou com seu conhecimento e a quem admiro e respeito.

Ao Prof. Dr. Remo Magalhães, meu anjo da guarda.

A equipe do Laboratório de Difração de Raios-X, sempre prestativos e atenciosos.

Aos alunos Lorena e Nilton, por todo esforço e dedicação.

A minha doce e querida D. Cleide, secretária do mestrado, que sempre me apoiou e a quem muitas vezes recorri.

A Prof. Dr. Ana Rosa, que confiou e acreditou em mim.

Ao Prof. Dr. Arnaldo Carneiro, quem me mostrou que sempre podemos fazer melhor e que as desculpas ficam para os que fracassam.

A uma amiga muito querida, Soraia, que possibilitou o fechamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alcebíades Negrão, pela paciência e incentivo.

Ao Prof. Ms. Márcio Barata, idealizador do trabalho, pela paciência, esforço e, principalmente, pelo conhecimento.

RESUMO

Lima, Fádía Simone Silva. Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos coloridos de cimento Portland. Belém, Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Pará, 2006. 180 p. Dissertação.

O Estado do Pará é um dos maiores produtores de substâncias minerais do país; conseqüentemente, são gerados muitos resíduos da atividade mineral que pelas características físicas, químicas e mineralógicas poderiam vir a ser utilizados com sucesso como matéria-prima para fabricação de materiais de Construção Civil. Cabe destacar as indústrias de beneficiamento de caulim “coating” e a indústria de produção de alumina.

As empresas de beneficiamento de caulim já geraram cerca de 5 milhões de toneladas de um resíduo constituído por caulinita extremamente fina (RBC), matéria-prima promissora para a fabricação da metacaulinita de alta reatividade. A indústria de produção de alumina é responsável pela geração da lama vermelha (LV), resíduo do processo Bayer, constituído por óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, dos quais já foram lançados no ambiente cerca de 9 milhões de toneladas. Seu maior inconveniente é a grande quantidade de sódio solúvel.

O trabalho objetivou dar uma destinação final a estes dois resíduos, diferentemente da simples deposição. Avaliou-se a viabilidade técnica de produção de um novo tipo de material de construção: o pigmento pozolânico, a partir da mistura, calcinação e moagem destes resíduos conjuntamente. A incorporação do RBC a LV reduz substancialmente o percentual do sódio solúvel, permitindo sua aplicação em blocos e pisos.

Foram investigados dois tipos de pigmentos pozolânicos: o primeiro proveniente da mistura da 70% de LV e 30% de RBC, e o segundo com 80% de RBC e 20% de LV, ambos produzidos a temperatura de calcinação de 900°C. As propriedades estudadas foram a resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias de argamassas com cimento Portland branco estrutural (NBR 7215/1996) e a eflorescência através de um procedimento acelerado em barra prismáticas de 4x4x16cm. Os percentuais de incorporação dos pigmentos foram 5, 10 e 15%. Para efeito de comparação, foram também moldadas misturas nos mesmos percentuais, com pigmento inorgânico de cor vermelha, Bayerferrox 732, disponível comercialmente; além da argamassa de referência, constituída apenas de cimento Portland branco estrutural e areia normal do IPT.

Em relação ao pigmento convencional os pigmentos pozolânicos proporcionaram aumento de resistência à compressão para todas as idades e a redução da exsudação e eflorescência - principal problema observado quando se utilizam os pigmentos inorgânicos convencionais. A pigmentação obtida com estes pigmentos foi menos intensa que a proporcionada pelo pigmento convencional, em razão da mistura com o RBC, mas é possível uma ampla gama de tons de vermelho a partir da incorporação de diversos percentuais de RBC a LV.

Palavras-Chave: *lama vermelha, caulim, resíduo, pigmento pozolânico, eflorescência, resistência à compressão.*

ABSTRACT

Lima, Fádía Simone Silva. Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínico na produção de pigmento pozzolânico para argamassas e concretos coloridos de cimento Portland. Belém, Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Pará, 2006. 180 p. Dissertação.

The State of Para is one of the greatest producers of mineral substances in the country; consequently, they are generated many residues from the mineral activity that for the physical characteristics, chemistries and mineralogical they could come to be used with success as raw material for the production of Civil Construction materials. It fits to highlight the industries of improvement of kaolin "coating" and the industry of alumina production.

The companies of kaolin improvement already generated about 5 million tons of a residue constituted by kaolinitic waste (KW), promising raw material for the production of the high-reactivity metakaolinite. The industry of alumina production is responsible for the generation of the red mud (RM), residue of the Bayer process, constituted by oxydes and hidroxydes of iron and aluminum, of the which were already thrown in the atmosphere about 9 million tons. Its largest inconvenience is the great amount of soluble sodium.

The work objectified to give a final destination to these two residues, differently of the simple deposition. The technical viability of production of a new type of construction material was evaluated: the pozzolanic pigment, starting from the mixture, calcination and grinding of these residues jointly. The incorporation of KW to RM reduces the percentile of the soluble sodium substantially, allowing its application in blocks and floors.

Two types of pozzolanic pigments were investigated: the first coming of the mixture of the 70% of RM and 30% of KW, and the second with 80% of KW and 20% of RM, both produced under the firing temperature of 900°C. The studied properties went the compressive strenght to the 3, 7 and 28 days of mortars with structural white Portland cement (NBR 7215/1996) and the eflorescence through a procedure accelerated in prismatic bars of 4x4x16cm. The percentage of incorporation of the pigments were 5, 10 and 15%. To comparison effect, was also moulded mixtures in the same ones percentile, with inorganic pigment of red color, Bayerferrox 732, available commercially; besides the reference mortar, just constituted of structural white Portland cement and it sands normal of IPT.

In relation to the conventional pigment the pozzolanic pigments provided resistance increase to the compression for all the ages and the reduction of the bleending and eflorescence, main observed problem when the conventional inorganic pigments are used. The pigmentation obtained with these pigments went less intense than to have provided for the conventional pigment, in reason of the mixture with KW, but it is possible a wide range of tones of red starting from the incorporation of several percentile of KW to RM.

Key-words: *red mud, kaolinite, waste, pozzolanic pigment, eflorescence, compressive strenght*

Sumário

1. Introdução, 1

1.1. Importância da pesquisa, 1

1.2. Objetivo, 6

1.3. Objetivos específicos, 6

1.4. Hipótese, 6

1.5. Estrutura da pesquisa, 7

2. Bauxita, alumina e lama vermelha, 8

2.1. Bauxita, 8

2.1.1. Reservas e produção, 9

2.2. Alumina, 12

2.2.1. Produção, 12

2.2.2. Processo Bayer, 13

2.3. Lama vermelha, 15

2.3.1. Deposição e estocagem, 16

2.3.2. Utilização, 19

2.3.3. Características da LV, 20

3. Argamassa e concreto colorido, 22

3.1. Colorante, 23

3.2. Pigmentos, 24

3.2.1. Óxidos de ferro naturais, 26

3.2.2. Óxidos de ferro vermelho sintético, 263

3.2.3. Propriedades dos pigmentos, 27

3.2.3.1. Intensidade ou poder de tingimento, 27

- 3.2.3.2. Resistência à luz, 28
- 3.2.3.3. Resistência às intempéries, 29
- 3.2.3.4. Eflorescência ou migração (para concretos de cimento Portland), 30
- 3.2.3.5. Dispersibilidade, 31
- 3.2.3.6. Opacidade, 32

3.3. Pigmento pozolânico, 33

3.4. Fatores que influenciam na fabricação do concreto colorido, 34

3.4.1. Seleção dos materiais satisfatórios, 34

- 3.4.1.1. Pigmentos coloridos, 34
- 3.4.1.2. Cimento, 35
- 3.4.1.3. Agregado, 35

3.4.2. Formulação do concreto, 35

- 3.4.2.1. Conteúdo de cimento e de agregado graúdo, 35
- 3.4.2.2. Relação água/cimento, 36
- 3.4.2.3. Teor de pigmentos, 36

3.4.3. A produção do concreto, 37

3.4.4. Processos finais, 38

- 3.4.4.1. Compactação, 38
- 3.4.4.2. Endurecimento, 38
- 3.4.4.3. Armazenamento, 39

3.5. Aplicações recentes do concreto colorido, 39

3.5.1. Aplicações nos EUA e Europa, 40

3.5.2. Aplicações no Brasil, 43

- 3.5.2.1. Pavers, 43
- 3.5.2.2. Telhas, 44
- 3.5.2.3. Concreto estampado, 45
- 3.5.2.4. Concreto de alto desempenho (CAD), 45
- 3.5.2.5. Outras aplicações, 47

4. Metodologia, 48

4.1. 1ª Etapa: Preparação e caracterização dos pigmentos, 49

4.2. 2ª Etapa: Avaliação das propriedades dos pigmentos, 53

4.3. 3ª Etapa: Avaliação das propriedades das argamassas com pigmento pozolânico, 58**5. Apresentação e análise dos resultados, 63****5.1. Caracterização dos materiais (1ª etapa), 63***5.1.1. Matérias primas, 63**5.1.1.1. LV, 63**5.1.1.2. RBC, 69**5.1.2. Pigmentos, 72**5.1.2.1. LV's calcinadas, 72**5.1.2.2. Pigmentos pozolânicos – grupo LC, 78**5.1.2.3. Pigmentos pozolânicos – grupo CL, 83**5.1.2.4. Pigmento inorgânico convencional, 84**5.1.3. Conclusões, 90***5.2. Avaliação das propriedades dos pigmentos (2ª etapa), 93***5.2.1. Solubilidade, 93**5.2.2. Atividade pozolânica com cal, 96**5.2.3. Poder de tingimento, 100**5.2.4. Critério de escolha dos pigmentos de melhor desempenho, 102**5.2.5. Conclusões, 103***5.3. Avaliação das propriedades em argamassa (3ª etapa), 104***5.3.1. Resistência, 104**5.3.2. Poder de tingimento, 107**5.3.3. Eflorescência, 109**5.3.4. Conclusões, 110***6. Conclusões e sugestões para próximos trabalhos, 112****Referências****Anexos**

Lista de Ilustrações

Capítulo 2:

- Figura 2.1:** Localização dos produtores. Fonte: site da ABAL (www.abal.org.br), 10
- Figura 2.2:** Esquema do processo Bayer. (SOUZA SANTOS, 1989), 14
- Figura 2.3:** Lagoa de deposição, ALBRÁS, Barcarena-PA (foto: Fádía Lima), 16
- Figura 2.4:** Esquema do lago de deposição de resíduos (site da ABAL), 17
- Figura 2.5:** Membrana que reveste um dos lagos de deposição, ALUNORTE, Barcarena-PA. Em detalhe: a.emenda das mantas; b. borda da lagoa. (fotos de Fádía Lima), 18
- Figura 2.6:** Deposição da LV. (fotos de Fádía Lima), 19

Capítulo 3:

- Figura 3.1:** Tipos de colorantes. (ROJAS, 2001), 23
- Figura 3.2:** Escala de azuis ou escala de lã. a)Peças que não foram expostas à luz solar e que servem como referência; b) Peças expostas lado a lado à radiação solar por um período de dois anos, é possível ver claramente a perda de coloração dos pigmentos à esquerda da mesma. (internet: http://www.cpsa.org/PRODUCT_RESEARCH/bluewool2.jpg), 29
- Figura 3.3:** Diagrama esquemático do processo de formação da eflorescência (DOW e GLASSER, 2002), 30
- Figura 3.4:** Reação de formação de eflorescência e saída de íon de cálcio pelos capilares do concreto. (ROJAS, 1999), 31
- Figura 3.5:** Exemplo de geometria das partículas. (FAZGNDA, 1993), 32
- Figura 3.6:** A. Calçadas de Bulevar de Porto, Garden Grove, Califórnia. B. Univision, Los Angeles. C. Bacara Resort, Santa Barbara (BOYER, 2002), 40
- Figura 3.7:** Ponte em concreto colorido em um parque nacional nos EUA. O tom de terra foi utilizado para suavizar o impacto visual provocado pela construção da via. (PARIS e CHUSID, 1999), 41
- Figura 3.8:** Rodovia 96, Município de Ramsey, Mineapolis (FRENTRESS, 2002), 42
- Figura 3.9:** Umhluga Rocks, África do Sul, 42
- Figura 3.10:** Hotel Unique, São Paulo, 43
- Figura 3.11:** Apucarana, no Norte do Paraná. Fonte: site da ABCIC, 44
- Figura 3.12:** Praça Tamandaré, Goiânia, 44
- Figura 3.13:** Exemplo de telhas em concreto colorido, 45
- Figura 3.14:** Exemplo de concreto estampado, 45

Figura 3.15: Os cinco pilares do Edifício e-Tower, São Paulo, onde se lançou mão do concreto colorido de alto desempenho (HELENE e HARTMANN, 2003), 47

Figura 3.16: Detalhe do Painel Epopéia Paulista, Estação da Luz, São Paulo, 47

Capítulo 4:

Figura 4.1: Primeira Etapa - Preparação e Caracterização das amostras, 51

Figura 4.2: Segunda Etapa - Avaliação das propriedades dos pigmentos, 53

Figura 4.3: Ensaio de Absorção Atômica, 55

Figura 4.4: Lagoa de deposição, ALBRÁS, Barcarena-PA. (Foto: Fádía Lima), 58

Figura 4.5: Etapa 3 – Avaliação das propriedades das argamassas com o pigmento pozolânico, 59

Capítulo 5:

Figura 5.1: DRX da LV “in natura”, 64

Figura 5.2: DSC e ATG da LV “in natura”, 66

Figura 5.3: MEV da LV “in natura” e seus respectivos espectrogramas. Em detalhe: partícula de gibbsita, 66

Figura 5.4: MEV da LV “in natura” e seu respectivo espectrograma, 67

Figura 5.5: MEV (elétrons retro-espalhados) da LV “in natura” e seus respectivos espectrogramas, 68

Figura 5.6: Distribuição granulométrica das partículas da amostra LV “in natura”, 69

Figura 5.7: DRX da amostra do RBC “in natura”, 70

Figura 5.8: DSC e ATG da amostra do RBC “in natura”, 70

Figura 5.9: MEV do RBC “in natura”, 71

Figura 5.10: “Booklets”, MEV do RBC “in natura”, 72

Figura 5.11: DRX da amostra LV1 250, 72

Figura 5.12: DRX da amostra LV1 750, 73

Figura 5.13: DRX da amostra LV1 850, 73

Figura 5.14: DRX das amostras das LV's calcinadas, 74

Figura 5.15: Lâminas confeccionadas com as amostras da LV “in natura” e das LV's calcinadas (LV1 250, LV1 750 e LV1 850), 75

Figura 5.16: DSC e ATG das amostras LV1 250, LV1 750 e LV1 850, 75

Figura 5.17: MEV da amostra LV1 750, 76

Figura 5.18: Gráfico da distribuição média das partículas da amostra LV1 750, 77

- Figura 5.19:** Gráfico das massas específicas das LV's calcinadas (LV1 250, LV1 750 e LV1 850), 77
- Figura 5.20:** DRX das amostras LC1 91 e LC2 91, 78
- Figura 5.21:** DRX das amostras LC1 82 e LC2 82, 78
- Figura 5.22:** DRX das amostras LC1 73 e LC2 73, 79
- Figura 5.23:** DSC e ATG das amostras LC1 91 e LC2 91, 80
- Figura 5.24:** DSC e ATG das amostras LC1 82 e LC2 82, 80
- Figura 5.25:** DSC e ATG das amostras LC1 73 e LC2 73, 80
- Figura 5.26:** MEV da amostra LC1 73, 81
- Figura 5.27:** EDS da amostra LC1 73, 81
- Figura 5.28:** MEV com elétrons retroespalhados da amostra LC1 73, 82
- Figura 5.29:** Distribuição granulométrica das partículas da amostra LC1 73, 82
- Figura 5.30:** Massa específica dos pigmentos LC, 83
- Figura 5.31:** DRX das amostras CL1 91 e CL2 91, 83
- Figura 5.32:** DRX das amostras CL1 82 e CL2 82, 84
- Figura 5.33:** DRX das amostras CL1 73 e CL2 73, 84
- Figura 5.34:** DRX das amostras CL1 91, CL1 82 e CL1 73, 84
- Figura 5.35:** DSC e ATG das amostras CL1 91 e CL2 91, 86
- Figura 5.36:** DSC e ATG das amostras CL1 82 e CL2 82, 86
- Figura 5.37:** DSC e ATG das amostras CL1 73 e CL2 73, 87
- Figura 5.38:** MEV da amostra CL1 82, 87
- Figura 5.39:** EDS da amostra CL1 82, 88
- Figura 5.40:** MEV com elétrons retroespalhados da amostra CL1 82, 88
- Figura 5.41:** Curva granulométrica da amostra CL1 82, 89
- Figura 5.42:** Massa específica dos pigmentos CL, 89
- Figura 5.43:** DRX da amostra BF, 89
- Figura 5.44:** MEV da amostra BF, 90
- Figura 5.45:** Curva granulométrica da amostra BF, 90
- Figura 5.46:** LV e RBC, ambos “in natura”, 91
- Figura 5.47:** MEV das amostras LV 750, BF, LC1 73 e CL1 82, 92
- Figura 5.48:** Curvas granulométricas das amostras LV 750, BF, LC1 73 e CL1 82, 93
- Figura 5.49:** Cristais de sódio que se formaram após o rompimento dos CP's, ensaio de pozolanicidade NBR 5751/92, 99

Figura 5.50: DRX dos cristais de sódio que se formaram após o rompimento dos CP's do ensaio de pozolanicidade (NBR 5751/92), 99

Figura 5.51: Lâminas das amostras de LV “in natura” e LV's calcinadas, 100

Figura 5.52: Lâminas das amostras dos pigmentos LC's, 101

Figura 5.53: Lâminas das amostras dos pigmentos CL's, 101

Figura 5.54: Gráfico das porcentagens de ganho/perda de resistência das argamassas em relação a argamassa de referência, 105

Figura 5.55: Lâminas utilizadas para a avaliação do poder de tingimento dos pigmentos CL, LC e BF, 108

Figura 5.56: Ensaio de efluorescência, barras confeccionadas com os pigmentos Lc, LC e BF, 109

Lista de Tabelas

Capítulo 2:

Tabela 2.1: Principais estatísticas (unidade: 1 000t) – Bauxita (Brasil). Fonte: DNPM, 10

Tabela 2.2: Suprimento e consumo de Bauxita (unidade: 1000t), 11

Tabela 2.3: Principais insumo para a produção de alumina. (ABAL, 2004), 12

Tabela 2.4: Suprimento e consumo de Alumina (unidade: 1000t). Fonte: Anuário Estatístico 2003, ABAL, 13

Tabela 2.5: Principais estatísticas (unidade: 1 000t) – Alumina (Brasil). Fonte: DNPM, 13

Tabela 2.6: Condições empregadas na solubilização dos compostos de alumínio em uma planta comercial. (CONSTANTINO, 2001), 15

Tabela 2.7: Composição da LV segundo alguns autores, 21

Capítulo 3:

Tabela 3.1: Classificação dos óxidos de ferro naturais vermelhos quanto ao tipo, a procedência (fonte) e a porcentagem de Fe_2O_3 presente. (FAZGNDA, 1993), 26

Tabela 3.2: Teores de pigmentos normalmente empregados (BERNARDO *apud* BENINI, 2005), 36

Tabela 3.3: Parâmetros colorimétricos típicos (POSITIERI, 2005 *apud* HELENE, 2005), 37

Capítulo 4:

Tabela 4.1: Parâmetros de produção dos pigmentos, 50

Tabela 4.2: Tipos de misturas moldadas na terceira etapa, 60

Tabela 4.3: Variáveis de resposta, de controle e níveis de repetição adotados na etapa 3, 62

Capítulo 5:

Tabela 5.1: Caracterização química e física das amostras “in natura” de LV e RBC, 63

Tabela 5.2: Perda de massa das amostras LV1 250, LV1 750 e LV1 850, 76

Tabela 5.3: Percentual de sódio solúvel na matéria prima e nos pigmentos, 94

Tabela 5.4: Análise de variância para o tipo de material, 95

Tabela 5.5: Análise de variância para o tempo de calcinação dos pigmentos, 95

Tabela 5.6: Análise de variância para o percentual de RBC presente nos pigmentos, 95

Tabela 5.7: Álcalis totais, solúveis e disponíveis, 95

Tabela 5.8: Resultado do ensaio de atividade pozolânica com cal, 96

Tabela 5.9: Análise de variância (ANOVA) do ensaio de atividade pozolânica com cal das argamassas que utilizaram como pigmento apenas as LV's calcinadas, 97

Tabela 5.10: Análise de variância (ANOVA) do ensaio de atividade pozolânica com cal das argamassas que utilizaram o pigmento CL, 98

Tabela 5.11: Análise de variância (ANOVA) do ensaio de atividade pozolânica com cal das argamassas que utilizaram o pigmento LC, 98

Tabela 5.12: Medidas dos valores obtidos com o ensaio de Resistência a compressão, NBR 7215, 104

INTRODUÇÃO

1.1. Importância da pesquisa

A produção mineral é, indubitavelmente, a principal atividade econômica do Estado do Pará, tanto que o Banco Mundial qualificou sua economia como essencialmente mineira (SILVA et ali, 1996). O setor mineral do Estado, até o ano de 2000, foi responsável pela produção de vinte substâncias minerais, dentre as quais cabe destacar no setor das indústrias de beneficiamento as de bauxita (metalúrgica e refratária), manganês, calcário, ouro, ferro e caulim; com relação às indústrias de transformação vale ressaltar as de produção de *alumina*, alumínio, silício metálico, ferro gusa e bauxita calcinada (BRASIL, 2001).

As inúmeras indústrias instaladas no Estado, sejam elas de beneficiamento ou de transformação, em razão do elevado volume de produção, são responsáveis pela geração de significativas quantidades de **resíduos** ou **subprodutos**¹ que são lançados e depositados no meio ambiente. Esta prática constitui-se obviamente em um risco ambiental quando não são tomadas as devidas precauções por parte da empresa geradora, além do desperdício de energia e matéria-prima, uma vez que muitos destes resíduos incorporam grande conteúdo energético e normalmente são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos, que os habilitam a serem utilizados como matéria prima pelas indústrias cerâmica, de cimento, gesso e para outras indústrias que fabricam insumos destinados à Construção Civil.

Estratégias governamentais que viabilizem o uso dos resíduos, principalmente como matéria-prima para fabricação de materiais de Construção Civil, poderão se tornar imprescindíveis para o desenvolvimento sustentável de qualquer nação neste século, pois, de acordo com o ENBRI (European Network of Building Research Institute), esse segmento industrial consome 4,5% da energia total produzida, dos quais 84% é empregado na produção de materiais.

John (1997) afirma que a Construção Civil já é o setor da economia que emprega o maior volume de resíduos reciclados. Segundo o autor, é um mercado atrativo para reciclagem secundária de resíduos pelas seguintes razões: existe em qualquer região do mundo, seus

¹ Segundo CINCOTTO (1988), a denominação *resíduo* é circunstancial, refere-se a um material acumulado sem destinação. A partir do momento em que há um estudo sobre suas características e sobre uma possível utilização, passa a ser denominado *subproduto*.

componentes não necessitam de grandes sofisticações técnicas e consome grandes quantidades de materiais. Este aspecto é um fator significativo, principalmente em países ou regiões que ainda estão ampliando sua infraestrutura urbana, como é o caso do Brasil e, em particular, o da Amazônia.

No Estado do Pará há estudos recentes sobre o aproveitamento dos resíduos de suas indústrias de beneficiamento e transformação como matéria-prima para fabricação de insumos para a Construção Civil. No caso do uso do Resíduo do Beneficiamento de Caulim (RCB), cabe citar como exemplo os trabalhos de pesquisa desenvolvidos pelos professores Arnaldo Carneiro e Márcio Barata², nos quais constataram a viabilidade técnica e econômica do uso do RBC como um material pozolânico de alta reatividade em cimentos Portland, denominado *metacaulinita* (BARATA, 1998, 1999, 2002). Essas pesquisas foram financiadas por entidades públicas e privadas, tais como Companhia Vale do Rio Doce, CADAM S/A e pelo Fundo Estadual de Ciência e Tecnologia (FUNTEC).

Segundo Barata (1998), durante o processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados em lagoas de sedimentação. O primeiro é constituído basicamente por quartzo, cujo volume gerado não é tão expressivo diante da extração do ROM, cerca de 8%. Entretanto, o segundo resíduo, procedente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem é que se constitui em problema, contudo, mais de ordem financeira do que ambiental, uma vez que o resíduo em si não é tóxico.

O autor afirma que o segundo resíduo, por ser finamente dividido e constituído basicamente por caulinita, caracteriza-se como uma matéria-prima excelente para fabricação de uma metacaulinita de alta reatividade (MCAR) – adição mineral utilizada para produção de concretos e argamassas de cimento Portland de alto desempenho.

Outro resíduo que vem despertando bastante o interesse da comunidade científica local é a lama vermelha, resíduo do processo Bayer, no qual a bauxita é transformada em alumina. Trabalhos científicos mais recentes realizados no Estado do Pará apontam para a viabilidade econômica da lama vermelha na produção de telhas, tijolos maciços, ladrilhos de piso e cerâmica estrutural (SOUZA et al, 1996; HILDEBRANDO, 1998).

Não é de hoje que a lama vermelha vem causando preocupação ambiental devido as suas características bem como pela magnitude do volume gerado. Segundo Oeberg e

² Ambos pertencentes ao Departamento de Construção Civil / Centro Tecnológico / UFPA no período de desenvolvimento da pesquisa, entre 1999 e 2002.

Steinlechner (1996) a deposição da mesma é um problema antigo, o que se pode constatar em trabalhos como o de Shimano e Koga, que data de 1979. Para cada tonelada de alumina produzida, praticamente outra tonelada de lama vermelha é gerada. De acordo com o Sumário Mineral Brasileiro (BRASIL, 2004), no Estado do Pará, a empresa Alumina do Norte do Brasil SA (ALUNORTE) produziu 2,45 milhões de toneladas de alumina no ano de 2003, o que significa que igual quantidade de lama vermelha fora depositada. Estima-se com base nos dados de produção da ALUNORTE que aproximadamente 9,6 milhões de toneladas foram depositadas desde 1999 até 2004, no município de Barcarena. A situação tende a se agravar pelo fato que a referida empresa está ampliando sua capacidade de produção anual.

De acordo com Nunn (1998), a deposição da lama vermelha, atualmente, é o principal problema de ordem ambiental encontrado pelas indústrias produtoras de alumina que adotam o processo Bayer. Para Oeberg e Steinlechner (1996), no entanto, esta atividade não só ocasiona uma série de problemas ambientais, mas também problemas de ordem técnica e econômica.

Do ponto de vista técnico, as características químicas e mineralógicas da lama vermelha impõem dificuldades a sua utilização em razão da variedade de minerais presentes. A composição da lama vermelha está diretamente relacionada à natureza da bauxita empregada e também à técnica empregada no processo Bayer. De modo geral a lama vermelha é constituída por uma assembléia complexa de minerais que vão dos não dissolvidos no processo como os óxidos e hidróxidos de alumínio (gibbsita, boemita e diásporo), os óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita), rutilo, anatásio, calcita, dolomita, caulinita, além dos neo-formados como a sodalita e a cancrenita e outros que se encontram na forma de traços como os óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr e Nb. Na lama vermelha gerada a partir do processo da ALUNORTE não foram detectadas presenças de boemita e diásporo, somente da gibbsita (HILDEBRANDO, 1998). Isto se deve à bauxita empregada como matéria-prima, que é tri-hidratada, característica comum das regiões com alto grau de intemperismo, como é o caso da região amazônica.

A lama vermelha em si não seria um resíduo tóxico se fosse pela sua causticidade, tanto que segundo Hildebrando (1998) a United State Environmental Protection Agency não a classifica como um resíduo perigoso. De acordo com Nunn (1998), uma indústria de alumina típica pode gerar de 0,5 a 2 toneladas de lama vermelha seca por tonelada de alumina. Além disto, cerca de 2 toneladas de licor cáustico de 0,5 a 20 G/L (como Na_2CO_3) podem acompanhar cada tonelada de lama vermelha. Por esta razão, ainda segundo o autor, hoje em

dia a lama vermelha somente pode ser armazenada em lagoas de sedimentação. Em regiões cujo risco potencial de contaminação de águas subterrâneas é elevado, as lagoas devem ser construídas com camadas impermeáveis, tipo membranas plásticas ou camadas de argila (“clay liners”), ou até mesmo com a própria lama vermelha, desde que seja comprovada sua impermeabilidade.

Além destas medidas, é necessário acompanhar regularmente a qualidade das águas subterrâneas como indicador mais competente da confiabilidade do lago, com o intuito de proteger todo o ecossistema que está exposto ao impacto da deposição da lama vermelha. Todas estas exigências ambientais tornaram a construção da lagoa um empreendimento caro, perigoso e complicado. Alguns pesquisadores questionam a lucratividade da obtenção da alumina em regiões onde o poder público e a sociedade estabelecem dispositivos legais rígidos para o cumprimento de tais exigências ambientais (AYRES et al, 2001)

Devido aos elevados custos de construção, monitoramento e re-cultivo, muitas tentativas têm sido feitas com intuito de aproveitar a lama vermelha ao invés de simplesmente depositá-la, todavia, a grande maioria dos estudos não encontrou uma aplicação satisfatória do ponto de vista econômico. Essas pesquisas foram baseadas principalmente no uso da lama vermelha como substituição parcial da argila na fabricação de produtos cerâmicos (PEPPLINHOUSE, DAVERN, 1975; AMRIPHALE, PATEL, 1987; FILIPPO, USAI, 1988; ALAIRE, 1993).

Outras pesquisas estão sendo desenvolvidas com a finalidade de encontrar soluções viáveis, tanto técnica quanto economicamente, para a lama vermelha, como por exemplo na forma de pigmentos para fabricação de ladrilhos cerâmicos (SOUZA et al, 1996), como matéria-prima na fabricação de cimento Portland (SHIMANO, KOGA, 1979); na produção de cimento de sulfoferroaluminato de cálcio (SING et al, 1997); como material para construção de diques (BROW, KIRKPATRICK, 1999) e, finalmente, **como matéria-prima para fabricação de um pigmento inorgânico natural com comportamento pozolânico para concreto e argamassa coloridos** (PERA et al, 1997).

Dentre todos os trabalhos citados, um dos que tem maior potencialidade de aplicação industrial seria o último, como pigmento pozolânico. A diversidade de minerais constituintes da lama vermelha (LV), que seria uma dificuldade técnica para as outras aplicações, acaba acarretando, de forma involuntária obviamente, condições ideais para a fabricação de um novo material de construção: **o pigmento pozolânico**. De acordo com os pesquisadores franceses do INSA, os óxidos e hidróxidos de alumínio presentes desenvolvem

comportamento pozolânico quando a lama vermelha é calcinada entre 600° e 800°C. Isto se deve ao caráter anfotérico dos óxidos de alumínio do tipo gama e dos hidróxidos de alumínio (SOUZA SANTOS, 1992). Com relação a pigmentação, a goethita (FeOOH) presente transforma-se em hematita (Fe₂O₃) durante a calcinação, aumentando a coloração vermelha do material, o que também se torna uma vantagem.

Perà e colaboradores (1997) afirmam que a LV calcinada poderia ser utilizada para produção de concreto colorido como um pigmento de baixo custo em relação aos pigmentos convencionais. Além do aspecto econômico, apresenta algumas outras vantagens técnica, tais como: evita a eflorescência³, patologia comum em estruturas de concreto, mais que é extremamente prejudicial para concretos e argamassas coloridos, visto que ocasiona o aparecimento de manchas brancas na superfície e prejudica substancialmente a coloração do concreto ou da argamassa. Outro aspecto positivo seria a possibilidade de ser empregado em percentuais maiores, sem que haja perda de resistência, o que comumente ocorre com os pigmentos convencionais.

Acredita-se que os resultados a serem obtidos com a LV da ALUNORTE sejam ainda melhores que os alcançados com o resíduo utilizado pelos franceses, tendo em vista que este último possuía um elevado teor de CaO (22%)⁴. Além do que, a lama vermelha da ALUNORTE possui maior teor de Fe₂O₃, o que leva a crer que terá maior poder de tingimento em relação ao pigmento produzido pelos franceses. A desvantagem do resíduo do processo da ALUNORTE é o elevado teor de sódio solúvel, que poderia inviabilizar completamente o seu uso em cimento Portland em razão do desencadeamento das reações álcali-agregado e cristalização de sais. Devido a esta possibilidade, o presente trabalho parte da hipótese de que só será possível utilizar a LV como matéria prima para a fabricação de um pigmento pozolânico caso seja calcinada em conjunto com material caulínico, pois acredita-se que durante a calcinação desta mistura o sódio presente na LV combinará com o silício presente no RBC se estabilizando através das reações de polimerização e de vitrificação.

³ A eflorescência consiste do afloramento à superfície do concreto ou argamassa, do hidróxido de cálcio solúvel. Este em contato com a superfície reage com o gás carbônico da atmosfera formando o carbonato de cálcio insolúvel, responsável pelas manchas brancas na superfície do concreto ou argamassa.

⁴ O que exigia uma pré-hidratação do material, uma vez que se este procedimento não fosse realizado, o óxido de cálcio ao se hidratar ocasionaria uma expansão retardada em relação aos produtos de hidratação do cimento já endurecidos, gerando tensões de tração na argamassa ou concreto, resultando em uma fissuração generalizada.

1.2. Objetivo:

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a viabilidade técnica da utilização de misturas calcinadas com diversas porcentagens de matéria prima como a lama vermelha (LV) e o resíduo do beneficiamento do caulim (RCB) na fabricação de um pigmento pozolânico, investigando o efeito do seu uso na microestrutura e nas propriedades tecnológicas de argamassas de cimento Portland.

1.3. Objetivos específicos:

- Caracterização química, física, mineralógica e micromorfológica da LV “in natura” e calcinada a 250°C, 750°C e 850°C, bem como do RCB “in natura”; além das misturas calcinadas conjuntamente com caulinita em diversas proporções, na temperatura de 900°C.
- Avaliação preliminar do efeito da temperatura de calcinação e do teor de incorporação de caulinita na solubilização do sódio presente na LV;
- Avaliação da reatividade pozolânica dos pigmentos produzidos a partir de diversas proporções de lama vermelha e caulinita, com vistas a determinar os mais eficientes do ponto de vista da resistência e da cor das argamassas de cal hidratada;
- Avaliar o efeito da incorporação de diversos teores dos pigmentos pozolânicos mais eficientes sobre algumas propriedades tecnológicas das argamassas de cimento Portland, tais como resistência mecânica à compressão, grau de efluorescência e poder de tingimento, tendo como parâmetro de comparação misturas de referência (sem pigmento) e com pigmento inorgânico convencional.

1.4. Hipótese:

A LV, pelos elevados teores de óxidos e hidróxidos de ferro, seria uma excelente matéria prima para produção de um pigmento inorgânico vermelho se não fosse pela alta concentração de sódio solúvel, o que a inviabiliza para o uso na construção civil. Por tanto, este trabalho parte da hipótese de que seria possível através da incorporação de diversos teores de caulinita à lama vermelha, reduzir a taxa de sódio solúvel durante a calcinação da mistura, tendo em vista as possíveis reações de sinterização deste tipo de sódio com os silicatos da caulinita.

Outra hipótese de trabalho é que o uso do pigmento pozolânico proporcione maiores resistências mecânicas e uma menor ocorrência de eflorescências em comparação a argamassas ou concreto colorido que utilizem o pigmento convencional, possibilitando também, maior percentual de incorporação às argamassas e concretos.

1.5. Estrutura da pesquisa

O trabalho foi dividido em seis capítulos.

No primeiro capítulo é justificada a importância da pesquisa, apresentando seus objetivos, estrutura e limitações.

No segundo capítulo faz-se uma revisão bibliográfica sobre bauxita, alumina e lama vermelha, onde se mostra a importância da indústria de produção de alumina para a economia nacional, mais especificamente para a economia da região. São também abordados o processo Bayer, bem como a deposição e destinação dos resíduos produzidos durante este processo.

No terceiro capítulo apresenta-se o estado-da-arte sobre argamassas e concretos coloridos, no qual se aborda desde as propriedades dos pigmentos aos fatores que influenciam a fabricação do concreto colorido, bem como sobre as aplicações recentes deste no mercado.

No quarto capítulo foi apresentada a metodologia utilizada para a realização da pesquisa, em suas diversas etapas, que foram desde a caracterização química física e mineralógica dos materiais até os ensaios de pozolanicidade, resistência a compressão, solubilidade, poder de tingimento e eflorescência.

No quinto capítulo tratou-se da análise dos resultados de caracterização do material e dos resultados obtidos nos ensaios de pozolanicidade, resistência a compressão, solubilidade, poder de tingimento e eflorescência.

No sexto e último capítulo tiram-se as conclusões finais do trabalho e faz-se sugestões para futuras pesquisas.

CAPÍTULO 2: BAUXITA, ALUMINA E LAMA VERMELHA

2.1. Bauxita

O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Apesar de ser frequentemente descrita como o mineral de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, mas uma rocha heterogênea formada de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados $[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, ($0 < x < 1$) contendo impurezas. Os principais constituintes deste material são a gibbsita, α - $Al(OH)_3$, e os polimorfos boemita, α - $AlO(OH)$, e diaspório, α - $AlO(OH)$, sendo que as proporções das três formas variam de acordo com a localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boemita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diaspório, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita e ocorrem em grandes depósitos localizados em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

As impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro (hematita, magnetita, goethita, entre outros), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que dependem da região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode ir desde de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino (CONSTANTINO *et al.*, 2002). A cor e a composição do sólido podem variar em um mesmo depósito de bauxita. A composição típica da bauxita de uso industrial é: 40-60% de Al_2O_3 ; 12-30% de H_2O combinada; 1-15% de SiO_2 livre e combinada; 1-30% de Fe_2O_3 ; 3-4% de TiO_2 ; 0,05-0,2% de outros elementos e óxidos (EVANS apud CONSTANTINO, 2002).

Segundo o Balanço Mineral Brasileiro (BRASIL, 2001), as reservas brasileiras de bauxita são do tipo tri-hidratada, enquanto que jazidas encontradas na França, Grécia e Hungria, são do tipo monohidratadas. Esse fato é essencialmente positivo, pois as plantas de alumina projetadas para utilizarem bauxitas tri-hidratadas exigem pressões e temperaturas mais baixas, o que implica custos de tratamentos menores. Além disso, as reservas cubicadas no Brasil apresentam características químicas. Além disso, as reservas cubicadas no Brasil

apresentam características químicas que se enquadram nos padrões exigidos pelo mercado mundial, tanto para grau metalúrgico como para refratário, o que significa dizer que são excelentes reservas do ponto de vista comercial.

2.1.1. Reservas e produção

A bauxita ocorre em três tipos de climas: Tropical (57%), o Mediterrâneo (33%) e o Subtropical (10%). Do ponto de vista geográfico, a maior parte das reservas do mundo encontra-se localizada em regiões tropicais e subtropicais (BRASIL, 2001). De acordo com o Sumário Mineral Brasileiro (BRASIL, 2004), o mundo dispunha de 33,4 bilhões de toneladas (Bt) de reservas de bauxita, sendo o Brasil detentor de 2,7 Bt dessas reservas (bauxita metalúrgica 95% e refratária 5%), o equivalente a 8,2 % do total. O que o torna o terceiro maior detentor das reservas mundiais, atrás apenas da Austrália (26 %) e da Guiné (25,7%). No entanto, no tocante a produção, o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor mundial respondendo por 12,7 % da produção. No Brasil, 95% das reservas estão localizadas na região Norte (Estado do Pará).

O mercado produtor de bauxita no País é dominado pela Mineração Rio do Norte (MRN), a qual é responsável por 83% da produção, seguida pelas empresas Companhia Brasileira de Alumínio (CBA), com 11%, Alcoa (4%) e Alcan (2%), que respondem pela produção de bauxita grau metalúrgico. A bauxita de grau refratário representou 3,4% do total da bauxita produzida no país, cujos principais produtores são a Mineração Curimbaba S/A e a Rio Pomba Mineração S/A, (BRASIL, 2004). A Figura 2.1 mostra a localização dos produtores de bauxita, alumina e alumínio primário no Brasil.



Figura 2.1: Localização dos produtores. Fonte: site da ABAL (www.abal.org.br)

Tabela 2.1: Principais estatísticas

| Discriminação | 2002 | 2003 | 2004⁽³⁾ |
|---------------------------------|-------------|-------------|---------------------------|
| Produção ⁽¹⁾ | 12 602 | 17 363 | 19 700 |
| Importação | 8,7 | 17,7 | 36,5 |
| Exportação | 3 368 | 4 706 | 7 290 |
| Consumo aparente ⁽²⁾ | 9 242 | 12 674 | 12 447 |

Unidade: 1 000t – Bauxita (Brasil). Fonte: DNPM

(1) Produção de bauxita – base seca; (2) Consumo aparente = Produção (primário + secundário) + Importação – Exportação

(3) Dados preliminares.

Tabela 2.2: Suprimento e consumo de bauxita

| Descrição | Bauxita (unidade: 1000t) | | |
|---|--------------------------|-----------------|-----------------|
| | 2001 | 2002r | 2003 |
| Produção | 13 388,1 | 13 147,9 | 18 456,8 |
| Alcan Alumínio do Brasil Ltda | | | |
| Ouro Preto – MG | 400,4 | 398,5 | 415,8 |
| Alcoa Alumínio S.A. | | | |
| Poços de Caldas – MG | 562,5 | 738,1 | 797,8 |
| CBA – Companhia Brasileira de Alumínio – SP | 1 217,0 | 1 539,9 | 2 142,9 |
| MRN - Mineração Rio do Norte S.A. – PA | 10 708,0 | 9 919,2 | 14 405,6 |

Nota: Os dados de produção de bauxita atendem o critério “base úmida”, de forma a torna-los compatíveis ao divulgados por várias fontes. No ano de 2003, o teor médio de umidade foi da ordem de 11%. Não é considerado no balanço a variação de estoques.

Fonte: Anuário Estatístico 2003, ABAL.

As Tabelas 01 e 02 mostram valores diferentes de produção de bauxita, isto porque os dados da ABAL atendem o critério de “base úmida”, usado mais frequentemente por várias fontes, enquanto o Sumário Mineral Brasileiro utiliza o critério de *base seca*. A produção de bauxita em 2001, segundo o “site” do DNPM, foi de 13 032 10³t. Tendo por base estes dados, é possível notar que houve uma queda na produção de bauxita em 2002 em relação ao ano de 2001, no entanto a produção aumentou cerca de 40% no ano de 2003. A produção também registrou um aumento em 2004, não tão elevado como em 2003, mas bastante significativo, de 13%. O crescimento na produção de bauxita está diretamente ligado ao aumento na produção da Mineração Rio do Norte (MRN) que registrou um incremento de 45% na sua produção em 2003, e que deve concluir seu projeto de expansão em 2006.

A Cia. Vale do Rio Doce, através da Mineradora Vera Cruz (MVC) mantém a previsão para 2006 da entrada em operação da mina de bauxita em Paragominas (PA) com investimentos de US\$ 271 milhões até 2007, cuja capacidade inicial de produção de 4,5 Mt/ano, a qual suprirá os módulos 4 e 5 da Alunorte, além de posteriores expansões. A Alcoa mantém para 2007 a entrada em operação de mais um pólo de produção de bauxita no Pará onde realiza pesquisas geológicas em uma reserva de 350 milhões de t no município de Juruti, com investimento de 1,4 bilhão. A MRN deverá expandir sua produção até 2006 para 16,3 Mt/ano (ABAL, 2003).

A mineração de bauxita, na sua primeira etapa, consta da remoção da vegetação e do solo orgânico (que serão estocados), levando-se em consideração o planejamento ambiental. A terra fértil acumulada e estocada, após a extração do minério, é reservada para um futuro trabalho de recomposição do terreno. A bauxita encontra-se próxima à superfície, com uma

espessura variável, dependendo de sua formação geológica, ocorrendo geralmente em faixas variando de 3 a 6 metros, o que possibilita sua extração a céu aberto com a utilização de retroscavadeiras. As empresas produtoras de bauxita de grau metalúrgico, com exceção da MRN, são integradas, produzindo desde o minério (bauxita), seguindo para a refinaria onde será produzida a alumina, e posteriormente chegando à fundição onde será produzido o alumínio primário (BRASIL, 2001).

2.2. Alumina

2.2.1. Produção

Além da bauxita e combustíveis energéticos, a produção de alumina requer uma série de outros insumos, cujo consumo depende da qualidade da bauxita utilizada. Na Tabela 2.3 estão dispostas as quantidades utilizadas nos anos de 2002 e 2003 dos principais insumos para a produção de alumina nacional:

Tabela 2.3: Principais insumos para a produção de alumina

| Insumos | 2002 | 2003 |
|--------------------------|-------------|-------------|
| Bauxita (1000t) | 9 112,9 | 11 033,7 |
| Óleo combustível (1000t) | 603,6 | 672,7 |
| Soda cáustica (1000t) | 342,0 | 415,0 |
| Energia elétrica (GWh) | 829,7 | 1 928,3 |

Fonte: Anuário Estatístico 2003, ABAL.

Segundo dados da ABAL (2004), a produção nacional de alumina no ano 2003 foi de aproximadamente 4,7 milhões de t, ou seja, 22% maior que a produção do ano anterior (ver Tabela 2.4). No entanto, dados fornecidos pelo Sumário Mineral (BRASIL, 2005), acusam a produção de 5,11 milhões de t de alumina no referido ano, ou seja, 29% maior (ver Tabela 2.5).

A distribuição da produção brasileira de alumina por empresa é a seguinte: Alunorte (51%), Alcoa (21%), CBA (12%), Billiton (11%) e Alcan (5%). A Alunorte prevê a construção dos módulos 4 e 5 de sua refinaria, visando a ampliação da capacidade de produção das atuais 2,4 Mt/ano para 4,2 Mt/ano (BRASIL, 2005).

Tabela 2.4: Suprimento e consumo de alumina

| Descrição | Alumina (unidade: 1000t) | | |
|--|--------------------------|----------------|----------------|
| | 2001 | 2002r | 2003 |
| Produção | 3 519,7 | 3 855,4 | 4 713,8 |
| Alcan Alumínio do Brasil Ltda | | | |
| Ouro Preto – MG | 123,9 | 128,1 | 131,1 |
| São Luís – MA | 109,9 | 128,7 | 134,1 |
| Alcoa Alumínio S.A. | | | |
| Poços de Caldas – MG | 229,7 | 264,4 | 288,9 |
| São Luís - MA | 593,2 | 694,9 | 724,2 |
| Alunorte – Alumina do Norte do Brasil S. A. - PA | 1 605,3 | 1 656,2 | 2 323,4 |
| BHP Billiton Metais S. A. - MA | 395,5 | 463,3 | 482,8 |
| CBA – Companhia Brasileira de Alumínio – SP | 462,2 | 519,8 | 628,6 |

Fonte: Anuário Estatístico 2003, ABAL.

Tabela 2.5: Principais estatísticas (unidade: 1000t)

| Discriminação | 2002 | 2003 | 2004 ^(p) |
|---------------------------------|-------|-------|---------------------|
| Produção | 3 962 | 5 111 | 5 315 |
| Importação | 2,4 | 1,8 | 2,6 |
| Exportação | 1 126 | 1 833 | 1 921 |
| Consumo aparente ⁽¹⁾ | 2 838 | 3 280 | 3 397 |

Fonte: DNPM

(1) Produção (primário + secundário) + Importação – Exportação

(p) Dados preliminares.

2.2.2. Processo Bayer

Segundo o “site” Environmental Literacy Council (www.enviroliteracy.org), em 1825 foi creditado ao professor dinamarquês Hans Christian Oersted a descoberta do alumínio, porém o processo de extração desenvolvido por ele se mostrou ineficiente e oneroso. A produção do alumínio em grande escala só foi possível após o desenvolvimento do processo Bayer, que foi patenteado pelo químico austríaco Karl Joseph Bayer em 1888, e se mostrou muito mais eficiente, tanto que é utilizado em diversas plantas de alumina até hoje.

Segundo Constantino (2001), o processo Bayer é a rota comercial mais importante para a purificação da bauxita e é utilizado para a manufatura de hidróxido e de óxido de alumínio (Figura 2.2). No processo Bayer, é explorada uma importante propriedade química comum à gibbsita, à boemita e ao diaspório: esses compostos se dissolvem em solução de soda cáustica, NaOH, sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita. As condições experimentais da etapa de digestão podem variar muito e um dos aspectos a ser considerado é a natureza do composto que

contém alumínio pois a gibbsita apresenta maior solubilidade em solução de soda do que as duas formas $AlO(OH)$ polimórficas. As condições empregadas na solubilização dos compostos de alumínio em uma planta comercial são encontradas na Tabela 2.6. No caso do minério ser constituído de uma mistura de dois ou dos três compostos, as condições de digestão são escolhidas considerando-se o componente menos solúvel. O processo de extração da bauxita rica em gibbsita é o mais econômico, devido a possibilidade de utilização de temperatura mais baixa, conforme mostra a Tabela 2.6.

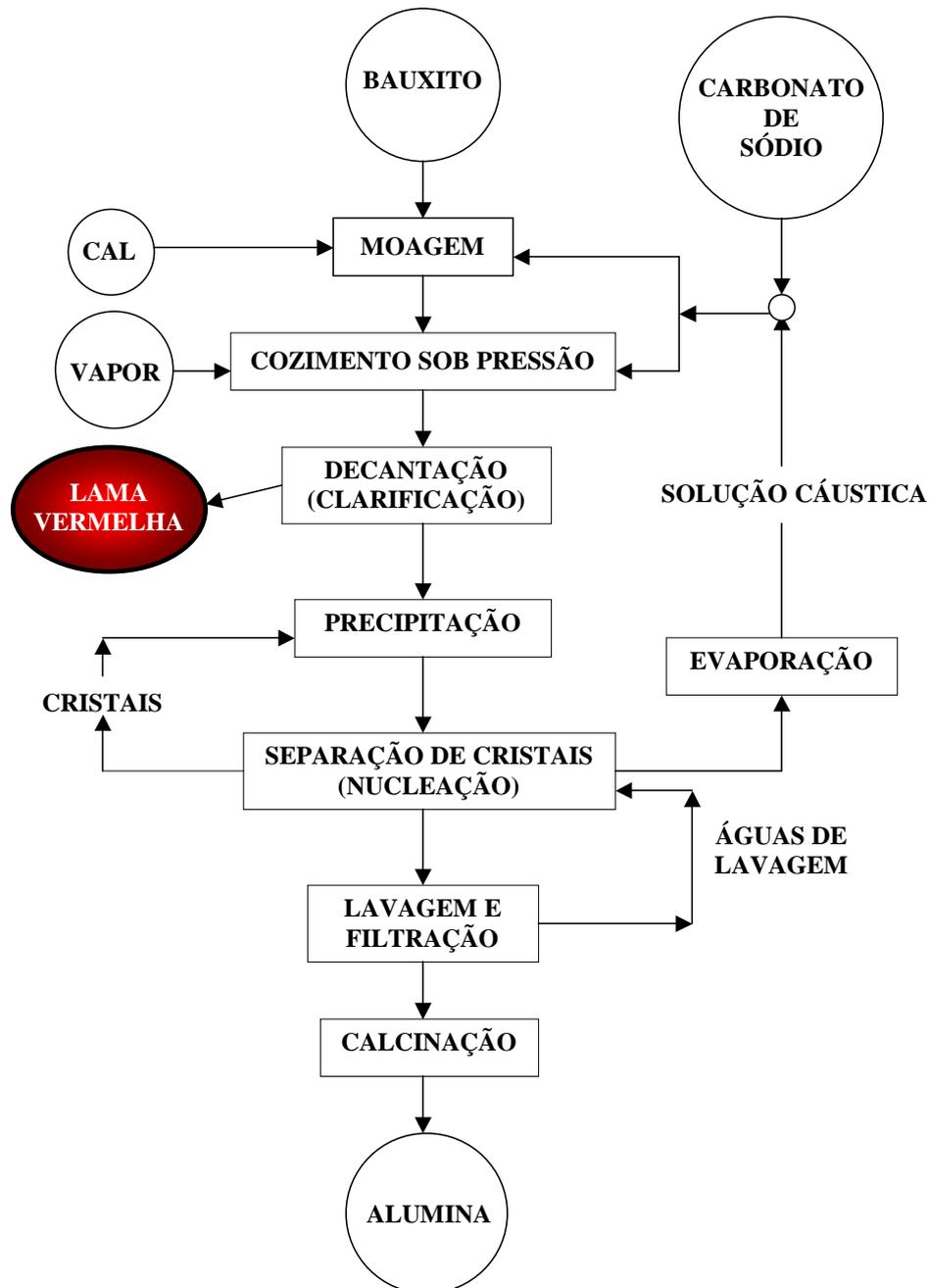


Figura 2.2: Esquema do processo Bayer. (SOUZA SANTOS, 1989)

Tabela 2.6: Condições empregadas na solubilização dos componentes de alumínio em uma planta comercial

| COMPOSIÇÃO DA BAUXITA | TEMPERATURA/K | [NAOH], G/L | [AL ₂ O ₃] FINAL, G/L |
|-----------------------|---------------|-------------|--|
| Gibisita | 380 | 260 | 165 |
| | 415 | 105-145 | 90-130 |
| Boemita | 470 | 150-250 | 120-160 |
| | 510 | 105-145 | 90-130 |
| Diaspório | 535 | 150-250 | 100-150 |

CONSTANTINO, 2001.

Constantino (2001) afirma que a adição de CaO na etapa de digestão tem como principal objetivo promover a diminuição, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio. A etapa seguinte, denominada clarificação, consiste na separação do resíduo sólido rico em óxido de ferro (LV) da solução de aluminato de sódio, Na[Al(OH)₄]. O filtrado é então resfriado e o Al(OH)₃ é precipitado pela adição de partículas (germes de cristalização) de hidróxido de alumínio. Após a remoção do Al(OH)₃, o filtrado alcalino é concentrado por evaporação e retornado à etapa de digestão. A maior parte do hidróxido de alumínio é calcinada para produzir óxido de alumínio, ou seja a alumina, Al₂O₃, enquanto que uma pequena fração é submetida à secagem e usada como tal.

2.3. Lama Vermelha

A lama vermelha (LV) consiste no resíduo dos componentes minerais insolúveis que resta após a digestão do bauxito pelas soluções de hidróxido de sódio, na fabricação de alumina pelo processo Bayer (HILDEBRANDO, 1998). Ela é uma mistura de componentes minerais, tais como: alumínio, ferro, titânio, sílica, e outros elementos. A quantidade de LV gerada dependerá da qualidade da bauxita e do sistema de digestão (SHIMANO & KOGA, 1979).

A LV é o principal problema de ordem ambiental das plantas de alumínio hoje. Apesar de não ser um material particularmente tóxico, se torna um problema ambiental pelo volume que é gerado nas plantas de alumina e pela sua causticidade (NUNN, 1998). De acordo com Energetics, Inc. (2000), a LV é considerada um resíduo de classe II, ou seja, não inerte. Isso ocorre porque é disposta com segurança, porém não há nenhuma certeza de que esta classificação permaneça no futuro.

Segundo Mártires (BRASIL, 2001), em termos de obtenção de alumina, são necessárias aproximadamente 2,3 toneladas de bauxita para se produzir 1ton de alumina. Já para Nunn (1998), uma planta típica de alumina pode produzir de 0,5-2 toneladas de sólidos secos de LV para cada tonelada de alumina produzida. Ainda segundo o autor, há também a produção de até 2 toneladas de licor cáustico 5-20gpl (como Na_2CO_3) podendo acompanhar cada tonelada de sólidos secos de lama.

Se for adotado o valor médio da faixa estipulada por Nunn (1998) para a produção de LV, que é de 1,25, foi obtido um valor médio da produção de LV no Brasil no ano de 2004, de aproximadamente 6,6 milhões de toneladas.

2.3.1. Deposição e estocagem

O maior problema em toda planta de processamento Bayer é a deposição da LV, devido ao grande volume e seus conseqüentes problemas ambientais. Em anos anteriores, a LV era descarregada diretamente no mar, no entanto, devido às exigências ambientais, hoje é armazenada em áreas especiais, como lagoas ou lagos de deposição (Figura 2.3), onde são mantidos todos os cuidados para se evitar a poluição do solo e vias fluviais circunvizinhas (O'CONNOR *apud* HILDEBRANDO, 1998).



Figura 2.3: Lagoa de deposição, ALBRÁS, Barcarena-PA (foto: Fádía Lima).

De acordo com Nunn (1998), a indústria de alumina tem buscado ativamente modos para minimizar o impacto causado pela deposição de LV, tais como: reduzindo o volume de pasta de lama enviado à deposição; reduzindo a quantidade de soda cáustica enviada à deposição; desenvolvimento de técnicas para melhor recuperação e reabilitação das áreas de deposição; minimizando o impacto ambiental potencial.

As lamas vermelhas (e outros tipos de lamas advindas de processos industriais) devem ter seus lagos para deposição construídos quando a fração líquida leva componentes perigosos para o ambiente. O impacto dos lagos ao meio ambiente pode se manifestar de vários modos. Entretanto, o maior perigo é a poluição da água e a poluição do solo, especialmente no caso de terras cultiváveis ou regiões densamente povoadas. As áreas onde os lagos serão construídos terão problemas de perturbação na harmonia da paisagem. Há também um certo perigo de poluição do ar pelo pó oriundo da parte seca dos lagos (HILDEBRANDO, 1998).

Segundo Salopek & Strazisar (1993), após o enxágüe e compactação da LV, ela é normalmente transportada ao lago de deposição com uma quantidade de óxido de sódio que varia de 3,5 a 5%, podendo chegar até 7%. Foi determinado que a infiltração de água com esse conteúdo, muitas vezes eleva a basicidade de água subterrânea de forma que o índice de pH pode ficar maior que 11,5.

De acordo com Nunn (1998), onde existe o potencial para a contaminação de lençol freático, devem ser instaladas camadas impermeáveis (Figura 2.4). A camada pode estar na forma de uma membrana plástica (Figura 2.5), ou uma cobertura adequada de argila impermeável, ou de LV se a impermeabilidade da LV é adequada e a cobertura é posta corretamente em lugar para estabelecer uma selagem satisfatória.



Figura 2.4: Esquema do lago de deposição de resíduos (*site da ABAL*)

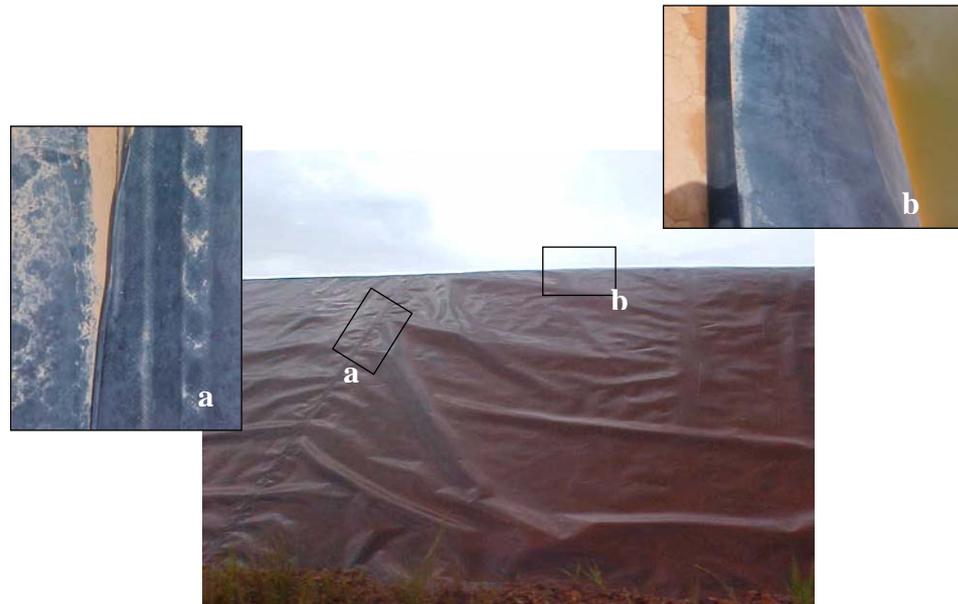


Figura 2.5: Membrana que reveste um dos lagos de deposição, ALUNORTE, Barcarena-PA. Em detalhe: *a*.emenda das mantas; *b*. borda da lagoa. (fotos: Fádía Lima).

De acordo com a ALUNORTE (informação disponibilizada no seu “site”, www.alunorte.com.br), a empresa utiliza o método de deposição de lama com alta densidade, desenvolvido pela empresa alemã *Giulini* para descartar os rejeitos da sua fábrica. Trata-se da tecnologia mais avançada do mundo nessa aplicação. Este método utiliza o sistema conhecido como “Dry Stacking” (empilhamento a seco), conforme Figura 2.6, isto significa que nenhuma separação de líquido e sólido ocorre na área de deposição. Com isto a LV gerada pela ALUNORTE está sendo descartada com alta percentagem de sólidos, de 60% a 65%, e baixa contaminação de soda, entre 1,0 e 1,5 kg de soda por tonelada de alumina produzida. Tais valores resultam na formação de um depósito de fácil manejo e que propiciará fácil recuperação e reintegração da área ao final de sua utilização.

Devido às dificuldades técnicas, riscos e alto custo, a construção dos lagos de deposição para a LV vem tornando a lucratividade da obtenção de alumina questionável. Para proteger todo o ecossistema que está exposto ao impacto da LV descarregada é indispensável se acompanhar regularmente a qualidade de águas subterrâneas como indicador mais competente da confiabilidade do lago (HILDEBRANDO, 1998).



Figura 2.6: Deposição da LV. (fotos: Fádia Lima).

Para Salopek & Strazisar (1993), os elevados custos de construção, monitoramento e recultivação, esforços comuns adicionais de tecnólogos, projetistas e ecologistas para encontrar soluções ecológicas mais favoráveis e também economicamente aceitáveis, são inevitáveis para um ótimo projeto de lagoas de deposição de LV.

2.3.2. Utilização

O limite da capacidade de absorção do meio ambiente na questão dos resíduos industriais, de um modo geral, aumentou a busca de soluções para o problema. No caso da LV, como já citado anteriormente, a necessidade de grandes áreas e a constante preocupação com a possibilidade de contaminação do meio ambiente vem provocando uma intensificação da busca por soluções economicamente viáveis de aproveitamento deste resíduo.

No mundo todo pesquisas estão sendo desenvolvidas com a finalidade de se encontrar soluções viáveis, tanto tecnicamente quanto economicamente, das quais podemos citar:

- Pigmento na fabricação de ladrilhos cerâmicos de piso (SOUZA SANTOS & PUCCI apud HILDEBRANDO, 1998);
- Utilização como matéria-prima na indústria de cimento (SHIMANO & KOGA, 1979);
- Na preparação de cimentos ricos em ferro (SINGH *et al*, 1997)
- Cobertura para aterros e adsorvente (BROWN & KIRKPATRICK, 1999)

- A influência dos íons vitrificantes: Fe, Na e Ti, na produção de cerâmica vermelha (SOUZA *apud* HILDEBRANDO, 1998);
- Como matéria prima na indústria de cerâmica industrial (HILDEBRANDO, 1998);
- Como material para a construção de diques (BROWN & KIRKPATRICK, 1999)
- Utilização da LV como matéria prima para a fabricação de um pigmento inorgânico natural com comportamento pozolânico (PERA *et al.*,1997);

2.3.3. Características da LV

A LV é composta essencialmente por dois grupos de minerais. O primeiro referente aos minerais não dissolvidos no processo Bayer, como os hidróxidos e óxidos de alumínio (boemita, gibbissita, diásporo), ferro (hematita e goethita) e outros (rutilo, anatásio, calcita, dolomita, quartzo). O segundo grupo consiste de novas fases formadas no processo Bayer provenientes da reação da sílica com o sódio solúvel, como aluminossilicatos de sódio hidratados, no caso zeólitas (como sodalita e cancrenita), aluminatos tricálcio, muscovita, titanatos de Na, Ca ou Mg, etc. A área superficial específica da LV, medida após calcinação, varia de 7,3 a 34,5 m²/g (ZAMBO 1979; THORNER & BINET 1999) e possui massa específica que varia de 2,98 kg/dm³ a 3,20 kg/dm³. A origem da bauxita e condições do processo Bayer é que determinam, em grande parte, as propriedades de LV. A Tabela 2.7 mostra a análise química de lamelas vermelhas encontrada em alguns trabalhos.

| Óxidos | BARATA* (ALUNORTE) | PERA <i>et al.</i> (PECHINEY) | SHIMANO & KOGA (MITSUI) |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Fe ₂ O ₃ | 41,4 | 26,62 | 45,50 |
| MnO | <0,01 | 0,09 | <i>N. I.</i> * |
| TiO ₂ | 4,2 | 15,16 | 8,40 |
| CaO | 1,2 | 22,21 | 4,00 |
| K ₂ O | 0,02 | 0,02 | <i>N. I.</i> |
| P ₂ O ₅ | 0,042 | 0,69 | <i>N. I.</i> |
| SiO ₂ | 16,1 | 4,98 | 7,00 |
| Al ₂ O ₃ | 19,7 | 15,00 | 20,60 |
| MgO | 0,28 | 0,95 | --- |
| Na ₂ O | 9,3 | 1,02 | 3,20 |
| SO ₂ | | 0,23 | <i>N. I.</i> |
| LOI | 8,93 | 12,10 | 8,50 |

Tabela 2.7: Composição da LV segundo alguns autores.

*Dados fornecidos pelo Eng Civil Márcio Barata.

CAPÍTULO 3: ARGAMASSA E CONCRETO COLORIDOS

Ao longo dos séculos o homem tem se fascinado com a complexidade da cor. Tons, nuances, saturação, luz e sombra, mecanismos usados para se expressar sentimentos, criatividade, beleza. Desde a era pré-histórica os homens adornavam suas cavernas com pinturas policromáticas dominadas pelos tons fortes de vermelho, ocre e outras cores terrosas, além do branco, preto e mais raramente o verde e o azul. As cores tinham um caráter simbólico e mágico. A maioria dos edifícios mesopotâmicos, egípcios e pré-colombianos eram construídos em pedra e revestidos com argamassa de cal e areia (estruque) sobre a qual se aplicava pintura à base de pigmentos minerais (site da empresa Hunter Douglas¹).

Ainda segundo o site, é óbvio que existe uma conexão inexplicável entre materiais e cor. Não sentimos a cor independentemente, mas apenas como uma das muitas características de um determinado material. A partir do momento em que a cor dos materiais de construção passou a ser controlada pelo homem, em vez de ser produzida pela natureza, foi dado um novo passo na criação de padrões arquitetônicos.

Hoje, ao utilizar a cor, arquitetos e engenheiros se deparam com questões como praticidade, durabilidade e acabamento, daí a necessidade da fabricação de um concreto que evitasse o uso de revestimentos e tintas e proporcionasse uma aparência melhor às fachadas. Para tanto, a pigmentação do concreto deveria ser durável e sem a necessidade de manutenção. As primeiras dificuldades surgiram com a exposição ao sol e ao intemperismo (VASCONCELOS, 2002). Atualmente já são fabricados pigmentos que resistem tanto às intempéries como quanto à radiação ultravioleta.

Segundo Paris e Chusid (1999), a maior parte das pessoas imaginam o concreto como um material cinza claro e raramente param para pensar no alcance de matizes possíveis em concreto colorido. Ainda segundo os autores, em outro artigo publicado na mesma revista², o concreto colorido pode ser tão durável quanto os materiais encontrados na natureza, além de possuírem a mesma paleta de cores. Disponível em uma larga escala de tons, os óxidos minerais e outros pigmentos reconhecidos utilizados em concreto colorido são resistentes à água e econômicos. Misturados ao concreto, os pigmentos se ligam fisicamente

¹ Matéria publicada no site da empresa Hunter Douglas, <http://www.luxalon.com.br/htmls/214lux.html>, acessada em 21/07/2006 às 12:57hs.

² PARIS, N. and CHUSID, C. Color in concrete: beauty and durability. Concrete International, vol. 21, Jan, 1999.

ao cimento Portland para se tornarem parte permanente da matriz. Combinado com a durabilidade intrínseca do concreto, a cor integrante confere beleza duradoura para complementar qualquer “design”.

3.1 Colorantes

Colorante é toda a substância que adicionada a um substrato, provoca alterações na coloração do mesmo (ROJAS, 2001). Os colorantes são classificados em oito classes, conforme a Fig. 07, entre corantes e pigmentos (HERBST e HUNGER, 1997).

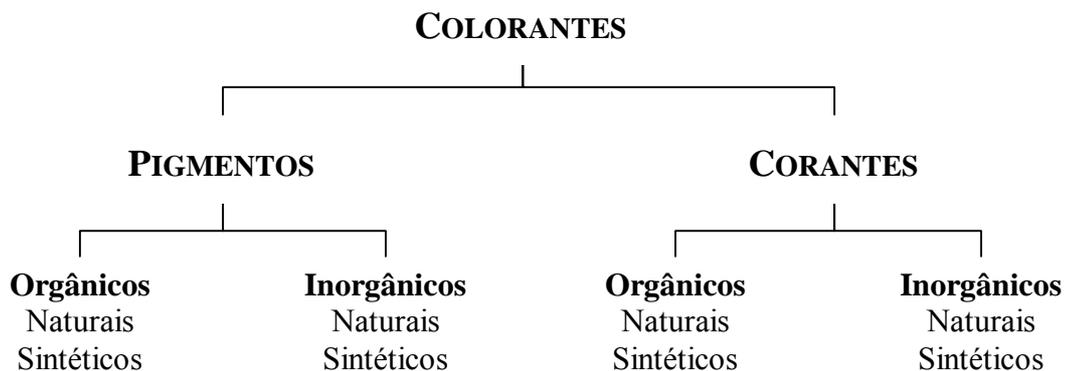


Figura 3.1: Tipos de colorantes. (ROJAS, 2001).

Os corantes se diferenciam dos pigmentos por se dissolverem durante sua aplicação e no processo perderem sua estrutura cristalina ou reticulada. Isto se dá mais pelas suas características físicas do que pela composição química do pigmento. Ambos são freqüentemente semelhantes no que se refere à suas composições químicas básicas (HERBST e HUNGER, 1997). Ainda segundo os autores, em muitos casos a estrutura química geral de corantes e pigmentos são as mesmas. Pigmentos de muitas classes podem ser praticamente insolúveis em um meio particular, contudo, solúveis até certo ponto em outro. A solubilidade parcial dos pigmentos é uma função do meio de aplicação e condições de processamento. A insolubilidade necessária para pigmentos pode ser alcançada evitando grupos de solubilização na molécula ou formando estruturas orgânicas menos solúveis.

A alta solubilidade dos corantes os impede de serem utilizados em concretos coloridos, pois facilmente podem ser retirados pela ação da água da chuva, bem como pelo seu baixo poder de cobertura (ROJAS, 2002).

3.2 Pigmentos

Segundo Lewis (1998) e Ferrari *et al* (1996) citados por Bondioli *et al* (1998), define-se pigmento, de uma forma geral, como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este. Esta afirmação parece ir de encontro com a de Herbst e Hunger (1997), citada anteriormente, no que se refere à solubilidade/insolubilidade dos pigmentos. Deve-se enfatizar que a definição de Lewis e Ferrari e colaboradores é geral e abrangente, enquanto que a outra leva em consideração todos os tipos de pigmento, que em alguns casos, dependendo do meio no qual são aplicados, podem sofrer uma solubilização parcial. Ao contrário do que acontece com as tintas (ou corantes), que são solúveis no substrato em que são aplicadas, perdendo as próprias características estruturais e cristalinas para assim lhes conferir cor. O pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido (BONDIOLI *et al*, 1998).

A história da aplicação de pigmentos data desde as pinturas pré-históricas nas cavernas, que dão evidência do uso de ocre, hematita, minério de ferro marrom e outros pigmentos de base mineral, há 30.000 anos atrás (HERBST e HUNGER, 1997). Os pigmentos podem ter diversas formas de partículas: cúbica, esferoidal, acicular e irregular. Os pigmentos vermelhos e pretos são geralmente esferoidais e os amarelos aciculares. Durante o processo de produção as partículas primárias podem crescer juntas, lado a lado, formando o assim chamado, agregado. De acordo com Schneider (2000), estes agregados se mantêm unidos por forças muito elevadas (ligações primárias ou covalentes), que só podem ser superadas através de moagem intensiva com equipamento dispersante altamente eficiente. Já os aglomerados são partículas de pigmento unidas pelas extremidades e que se mantêm aderidos por forças bem menores que as dos agregados, as ligações secundárias (ou força de Van der Waals). Os aglomerados podem ser dispersos com um equipamento normal de dispersão.

A tendência de um pigmento tem de se dispersar na matriz durante a aplicação industrial depende da área superficial específica e, portanto, da distribuição granulométrica, do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, tanto maior é a sua tendência a dispersar-se na matriz. A determinação da distribuição granulométrica ótima torna-se, desta forma, um compromisso entre as considerações de velocidade de dispersão e capacidade pigmentante. Para a maior parte das aplicações industriais, as partículas de pigmentos devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 μm . (BONDIOLI *et al*, 1998)

De uma forma geral os pigmentos estão divididos em duas categorias: orgânicos e inorgânicos. O seu emprego e aplicações se encontram restritos as suas características: enquanto os orgânicos apresentam um elevado poder de tingimento (ou coloração) e uma vasta gama de tons, os inorgânicos possuem uma excelente estabilidade química, bem como um menor grau de toxicidade.

Segundo Rojas (2002), em algumas áreas de aplicação, como nos concretos coloridos, os pigmentos inorgânicos são usados em grande escala, algumas vezes em conjunto com os orgânicos. Porém uma comparação entre as respectivas propriedades de aplicação de pigmentos inorgânicos e orgânicos mostra algumas diferenças fundamentalmente importantes entre estes dois grupos.

Na produção de concreto colorido, a utilização de pigmentos orgânicos se deve ao fato dos mesmos possuir um alto grau de tingimento. Entretanto, em uma análise mais detalhada, se percebe que por serem constituídos de ligações orgânicas – de cadeias longas e cristais extremamente finos – os pigmentos orgânicos podem produzir fenômenos adversos aos desejados em um concreto colorido, tais como: migração intensa dos pigmentos durante os processos de cura/adensamento (e prensagem, para o caso de peças pré-moldadas); quebra das ligações orgânicas, gerando subprodutos que podem alterar a coloração do concreto; conversão em sais solúveis, que provocam manchas nas peças de sistemas à base de cimento Portland (ROJAS, 2002).

Embora o grau de tingimento dos pigmentos inorgânicos seja menor do que o dos orgânicos, eles são os mais indicados para a produção de concreto colorido, devido a maior durabilidade de cor, estabilidade em sistemas de cimento portland, resistência às intempéries e à luz (BAYER, 1998). Para Rojas (2002), dentre os pigmentos inorgânicos, os a base de óxido possuem ligações químicas mais estáveis (ligações covalentes) que para serem quebradas necessitam de uma energia de ativação tão alta, que é praticamente impossível consegui-la em condições não industriais.

Para o mercado de pigmentos, é grande a importância dos óxidos de ferro, quer sejam eles naturais ou sintéticos, devido a sua ampla variedade de cores, o baixo custo, a sua estabilidade e natureza não-tóxica, sendo utilizados desde a antiguidade. O nome mineral do óxido de ferro vermelho é hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), o amarelo é goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e o negro é magnetita (Fe_3O_4). Os primeiros óxidos de ferro sintéticos foram produzidos no século VIII, pela calcinação de sais férreos. No século XVIII os primeiros pigmentos foram produzidos

através de precipitação. A produção de pigmentos de óxido de ferro em escala industrial maior só foi ocorrer no início do século XX (SCHNEIDER, 2000).

3.2.1 Óxidos de ferro naturais

O conteúdo de ferro (Fe_2O_3) em pigmentos naturais varia com o tipo e a procedência de matéria-prima. Os óxidos de ferro naturais são usados como pigmentos de cores primárias de tintas industriais, plástico, papel e cerâmica. O pigmento pode, em alguns casos, formar uma barreira natural impedindo a chegada de umidade até o substrato no qual foi aplicado (FAZGNDA, 1993).

Ainda segundo Fazgnda (1993), as propriedades do óxido de ferro natural variam de acordo com a fonte de onde são extraídos. Alguns minérios estão, por exemplo, associados com sulfatos ou matéria orgânica, ou ainda com o quartzo – um material difícil de ser moído. Para estes materiais são requeridos alguns tipos de tratamento, como calcinação, moagem a úmido, entre outras, de forma a eliminar as impurezas indesejáveis. A Tabela 06 mostra a classificação dos óxidos de ferro naturais vermelhos, na qual a porcentagem de óxido varia com a origem dos mesmos.

| Natureza | Tipos mais comuns | Fonte (% Fe_2O_3) | Observações |
|------------------------|--|-----------------------------------|---|
| Hematita (Fe_2O_3) | Óxido vermelho natural ou hematita vermelha (vermelho médio a claro) | Espanha (85) EUA - N.York (56) | Chamado óxido espanhol, é o mais brilhante dos óxidos vermelhos naturais. |
| Limonita calcinada | Siena queimada (laranja avermelhado) | Itália (72) EUA | |

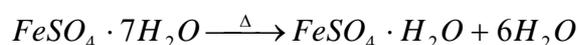
Tabela 08: Classificação dos óxidos de ferro naturais vermelhos quanto ao tipo, a procedência (fonte) e a porcentagem de Fe_2O_3 presente. (FAZGNDA, 1993).

3.2.2 Óxidos de ferro vermelho sintético

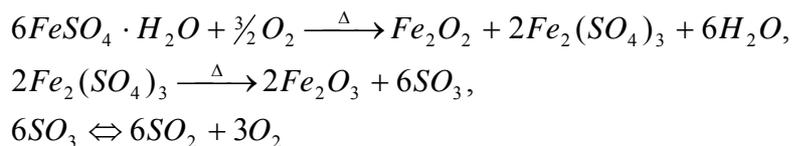
Dos óxidos de ferro sintéticos, os vermelhos se constituem como o maior segmento. De acordo com Fazgnda (1993) existem quatro formas de produção de pigmentos sintéticos de óxidos de ferro vermelho, dentre as quais destacaremos duas:

a. A partir de sulfato ferroso (“copperas”) - O processo envolve duas etapas de calcinação, a altas temperaturas, com as seguintes reações:

Desidratação:

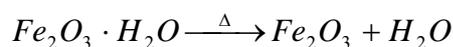


Decomposição:



O produto calcinado é lavado, seco, moído e embalado. Este processo produz partículas com formato esferoidal, além de obter uma faixa de variação de cores que vão dos tipos claros aos escuros.

b. A partir de hidróxido de ferro amarelo: Com a calcinação é obtida a seguinte reação,



As partículas formadas neste caso são derivadas do óxido de ferro amarelo, e por isso aciculares.

3.2.3 Propriedades dos pigmentos

3.2.3.1 Intensidade ou poder de tingimento

Segundo Herbst e Hunger (1997), a intensidade ou poder de tingimento é a qualidade que o pigmento tem para adicionar cor a um substrato, sendo controlada pelas condições sob as quais é aplicado. O poder de tingimento pode ser definido como um valor absoluto ou relativo a outro pigmento. As melhores tentativas para avaliar valores absolutos através de métodos visuais obtêm apenas resultados semiquantitativos; enquanto a força relativa do pigmento comparado a outro é avaliado mais facilmente por um observador humano. Segundo Tiano (2000), avalia-se a força relativa de um pigmento em relação aos outros relacionando a quantidade ou proporção entre o pigmento colorido e o TiO_2 com a qual se atinge uma determinada intensidade de cor, ou se fixa uma proporção de misturas e são observadas as diferenças na intensidade da cor.

Ainda de acordo com o autor, o poder de tingimento pode ser mensurado via espectrofotômetros através do coeficiente de Espalhamento da Luz. O poder de tingimento de um pigmento é determinado não só pelos atributos da física, como também, pela formulação na qual o pigmento foi submetido. Um poder de tingimento superior pode ser otimizado com: propriedades ópticas (maior integração pigmento e matriz); concentração volumétrica de

pigmento (maior concentração, maior intensidade); sistema de dispersão e moagem (para uma maior dispersão se obtém melhores resultados); área superficial do pigmento; tamanho de partícula do pigmento.

3.2.3.2 Resistência à luz

A resistência à luz é definida como a qualidade inerente de um pigmento de manter sua coloração quando exposto a luz do sol (HERBST e HUNGER, 1997). Um dos aspectos mais importantes quando se trabalha com pigmento é a sua durabilidade ou propriedade de permanência sem a alteração de sua cor. A luz do sol contém radiações eletromagnéticas com vários níveis de energia, sendo a radiação ultravioleta a mais energética e a mais destrutiva para as moléculas de pigmento (FAZGNDA, 1993). Isso ocorre porque a radiação ultravioleta quebra as ligações químicas dos pigmentos, então ocorre a perda da cor ou desbotamento. Esse desbotamento será tanto mais intenso ou mais rápido quanto menor for a resistência das moléculas do pigmento, ou quanto maior for a incidência de raios ultravioletas. No entanto, os pigmentos inorgânicos estão menos sujeitos à ação da luz solar, se mostrando os mais indicados para utilização em concretos coloridos.

De acordo com Fazgnda (1993), a avaliação de resistência à luz de pigmentos segue a DIN 54 003-1983, e é feita da seguinte forma: foi padronizada pela norma uma escala com oito diferentes tons de azul, tingidos em tecido, que é denominada escala de azuis ou escala de lã (FAZGNDA, 1993). Ao azul menos sensível a ação da radiação do sol, ou seja, o que não desbotou durante um período de dois anos, foi dado o grau oito. Subseqüentemente, cada grau inferior na escala corresponde a metade do tempo anterior, de forma que o grau 7 corresponde a um ano, o grau seis corresponde a seis meses e assim por diante (ver Figura 8).



Figura 3.2: Escala de azuis ou escala de lã. a) Peças que não foram expostas à luz solar e que servem como referência; b) Peças expostas lado a lado à radiação solar por um período de dois anos, é possível ver claramente a perda de coloração dos pigmentos à esquerda da mesma. (internet: http://www.cpsa.org/PRODUCT_RESEARCH/bluewool2.jpg)

O mais importante para a avaliação é que as peças sejam expostas às mesmas condições e em paralelo (TIANO, 2000). Como as condições de verão diferem muito das do inverno, os períodos de avaliação menores do que um ano podem ter seus resultados imprecisos.

3.2.3.3 Resistência às intempéries

É difícil quantificar os efeitos das intempéries, pois os resultados da exposição dos pigmentos vão depender muito das condições do meio ambiente, tais como: intensidade dos raios solares, temperatura, umidade, precipitação pluviométrica, concentração de oxigênio e composição gasosa do ar (HERBST e HUNGER, 1997). A questão se complica pelo fato de todos esses parâmetros estarem em função do tempo no decorrer do dia, da estação e do local em que a determinação está sendo efetuada, incluindo latitude, longitude, altitude, proximidade a indústrias e etc. Tudo isso torna difícil uma comparação entre dois pigmentos, a não ser que os testes sejam feitos no mesmo local durante o mesmo período de tempo. Neste caso, a avaliação é feita após um período de 12 meses, comparando-se com a escala de cinzas³, conforme a norma DIN 54 001-8-1982 (FAZGNDA, 1993).

³ Essa escala possui 5 graduações para avaliação da modificação de cor, significando o grau 5 nenhuma modificação e o grau 1 uma modificação muito intensa. (TIANO, 2000)

3.2.3.4 Eflorescência ou migração (para concretos de cimento Portland)

De acordo com Dow e Glasser (2002), os materiais de construção sofrem muitas variações, tanto de caráter físico quanto químico, no decorrer da sua vida útil. Um certo número destas reações envolve a dissolução de sais solúveis e migração dos mesmos, resultando em uma re-precipitação. Quando isto acontece em profundidade, ou seja, dentro dos poros de uma matriz sólida, o fenômeno é chamado de subeflorescência. Ela pode se mostrar expansiva, resultando no rompimento das ligações físicas da matriz. Porém, o cimento Portland está sujeito a desenvolver depósitos superficiais chamados de eflorescências. Estes depósitos esbranquiçados normalmente não são expansivos, mas são esteticamente indesejáveis.

O cimento é produzido a partir da moagem do clínquer, que é uma mistura heterogênea de vários minerais, sendo produzido em alta temperatura. Entre os minerais constituintes do clínquer hidratado, cita-se como importante para o fenômeno da eflorescência o hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A água (seja ela proveniente da chuva, de ascensão por capilaridade, por condensação superficial ou a própria água de amassamento) dissolve o hidróxido de cálcio constituinte do cimento hidratado no concreto (BAYER, 1999). A Figura 3.3 apresenta o diagrama esquemático do processo para a formação da eflorescência.

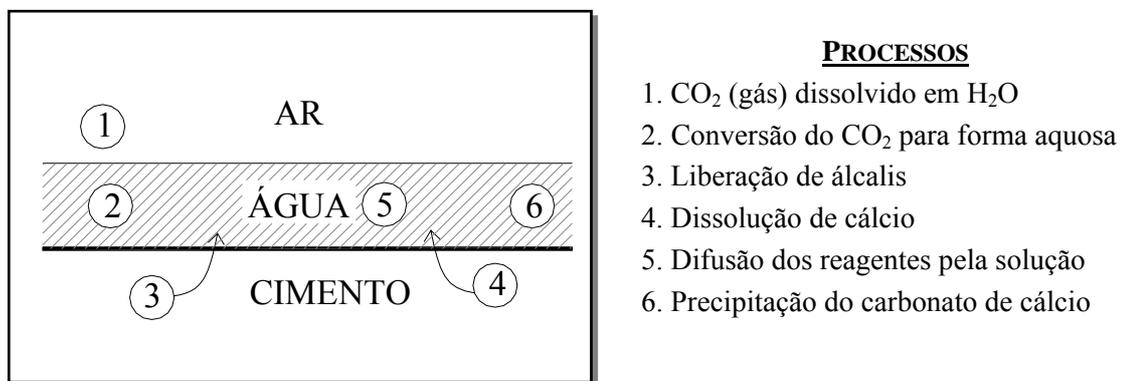


Figura 3.3: Diagrama esquemático do processo de formação da eflorescência (DOW e GLASSER, 2002).

Basicamente o processo de eflorescência ocorre em duas interfaces: ar-*água*⁴ e *água*-sólido (DOW e GLASSER, 2002). Na interface *água*-sólido ocorre a dissolução de sais presentes no concreto, bem como do hidróxido de cálcio advindo, segundo Mehta e Monteiro (1994), da hidratação do C_3S e C_2S . A solução formada no interior do concreto migra para a

⁴ Na realidade não se tem água propriamente dita, mas uma fase aquosa que contém substâncias dissolvidas, tais como sais de sódio e potássio e CO_2 em fase aquosa.

superfície por gradiente hidráulico, transportando a cal, que fica evidente quando ocorre a evaporação da água que a transportou. O Ca(OH)_2 reage com o gás carbônico (CO_2) formando o carbonato de cálcio, na seguinte reação (simplificada):

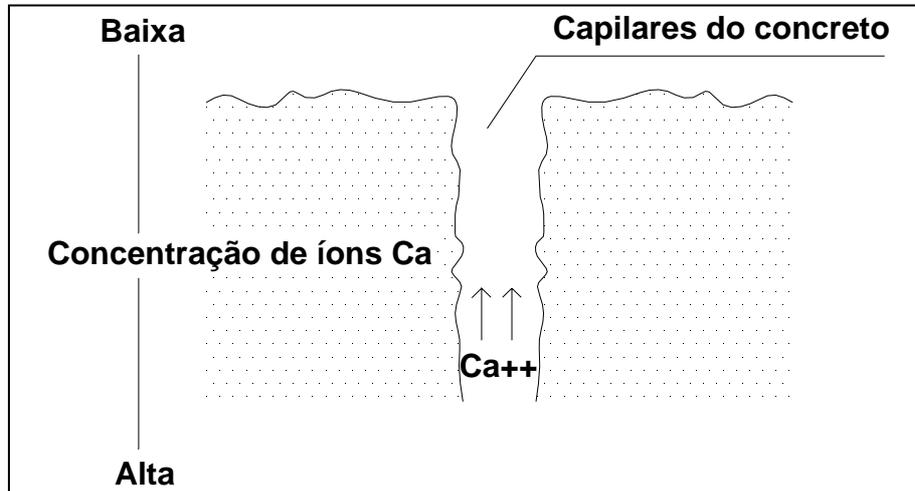


Figura 3.4: Reação de formação de eflorescência e saída de íon de cálcio pelos capilares do concreto. (ROJAS, 1999).

Segundo Rojas (BAYER, 1999), diferentes tipos de intensidades de eflorescência podem surgir quando o concreto está sujeito a diferentes condições climáticas, como chuva, vento, umidade, frio e calor. Classificam-se as eflorescências em dois tipos fundamentais:

Eflorescência primária: a água solvente é a própria água de amassamento (daí a necessidade de uma proporção adequada deste componente no concreto).

Eflorescência secundária: advinda da solução por água externa (chuva, condensação).

O melhor cuidado a se tomar para o controle da eflorescência é não permitir seu surgimento logo nas primeiras idades do concreto, no qual o mesmo contém uma grande quantidade de água adsorvida, mesmo porque, a eflorescência primária tende a tornar-se muito mais visível que a secundária.

3.2.3.5 Dispersibilidade

A forma das partículas influencia na sua dispersibilidade. As partículas dos pigmentos podem apresentar formas aproximadamente esféricas, cúbicas, nodulares (irregularmente esféricas), aciculares (forma de agulha ou bastões) ou lamelares (lameliformes, formato semelhante a lamela/folhas), como mostrado na Figura 3.5 (FAZGNDA, 1993).

| Esféricas | Nodulares | Cúbicas | Aciculares | Lamelares | |
|---|---|---|---|---|--------------------|
|  |  |  |  |  | Primárias |
|  |  |  |  |  | Agregados |
|  |  |  |  |  | Aglomerados |

Figura 3.5: Exemplo de geometria das partículas. (FAZGNDA, 1993)

Essa variação no aspecto cristalino é decorrente geralmente da sua natureza química e do processo de obtenção. Os pigmentos empregados industrialmente são invariavelmente fornecidos como misturas, contendo, portanto, agregados e aglomerados (SCHNEIDER, 2000).

De acordo com Tiano (2000), o tamanho da partícula não é o único fator que governa a facilidade de dispersão dos pigmentos. Estas partículas tendem a aglomerar-se como “cacho de uvas”, devido às forças de coesão, por isso, o tamanho efetivo das partículas é muito maior que sua partícula elementar. Estes aglomerados podem variar desde floculados com baixa coesão, até agregados de partículas impossíveis de se dispersar.

3.2.3.6 Opacidade

A opacidade é a capacidade que um pigmento tem de impedir a transmissão da luz através da matriz. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que absorvem. Pigmentos pretos comportam-se exatamente ao contrário. A cor de um pigmento é devida, portanto, ao fato que as partículas absorvem somente certos comprimentos de onda do espectro da luz visível, refletindo o resto. (BONDIOLI, 1998). Há casos da utilização do pigmento negro de fumo em pavimentos de aeroportos, com a finalidade de uma absorção maior do calor, de forma que a neve acumulada durante o inverno possa derreter.

3.3 Pigmento pozolânico

Durante anos foram feitas muitas tentativas de utilização da LV, no entanto, nenhuma provou ser economicamente satisfatória. A LV possui uma coloração marrom-avermelhada, sendo extremamente fina, com uma boa distribuição no tamanho das partículas, características físicas satisfatórias e uma composição mineralógica, que, segundo Perà et al. (1997), torna o seu uso promissor como adição para sistemas de cimento Portland.

O pigmento pozolânico não confere cor através da simples dispersão mecânica no meio, como ocorre com os pigmentos convencionais. Ele reage, dissolvendo-se no meio, e depois se cristaliza em produtos de hidratação “coloridos” insolúveis.

Estão presentes na LV hidróxidos de alumínio (gibbsita), que, de acordo com estudos realizados por Perà e colaboradores, apresentaram um comportamento pozolânico após serem calcinados entre uma faixa de temperatura que variou de 600 a 800°C. Durante este processo de calcinação, a goehtita transformou-se em hematita, um óxido de ferro extremamente utilizado na indústria de pigmentos. Partindo destes resultados, PERA et al. (1997) descreve em seu trabalho, um processo para a produção de um pigmento pozolânico tendo como matéria prima a LV, com teores de substituição em peso de cimento de 10%, 20% e 30%.

A LV utilizada pelo autor possuía um teor elevado de CaO (22,21%), o que exigia uma pré-hidratação do pigmento produzido apenas com a LV antes de ser adicionada a argamassa (PERA et al., 1997). Esse procedimento foi tomado devido a hidratação do CaO ser lenta e expansiva, o que poderia ocasiona uma fissuração posterior no concreto. No entanto, os resultados obtidos para as LV's calcinadas a mais de 750°C mostraram uma redução drástica na resistência que, segundo o autor, ocorreu devido a descarbonatação da calcita e conseqüente formação de CaO, produzindo assim um efeito negativo na reatividade. A diminuição dos valores das resistências foi ocorrendo à medida que os teores de LV calcinada foram sendo aumentados, o que levou o autor a afirmar que os valores obtidos com os teores de 10% se deram pelo efeito filer do pigmento. Ainda segundo o autor, as cores obtidas com as LV's calcinadas foram satisfatórias.

Os problemas citados pelo autor quanto ao teor de CaO não ocorrem com a LV proveniente da ALUNORTE, cujo teor de CaO é de apenas 1,16% (SNASRS e GILKES, 2002). A mesma ainda possui um teor mais elevado de Fe₂O₃, conferindo-lhe assim, um maior poder de tingimento. Essas características dão indício de que a LV da ALUNORTE pode vir a ser uma matéria-prima de melhor qualidade para a produção de pigmento pozolânico que a

empregada por Perà e seus colaboradores, a exceção dos teores de álcalis, que na LV é muito elevado.

3.4 Fatores que influenciam na fabricação do concreto colorido

3.4.1 Seleção de materiais satisfatórios

COSTA et al. (2004) afirma que o concreto colorido não é produzido e formulado da mesma maneira que o concreto cinza, e por isso existe uma série de fatores que devem ser considerados quando se trata da produção do concreto colorido, tais como: adequada seleção das matérias – primas naturais, dosagem do concreto, produção, e outros cuidados complementares como armazenamento dos materiais, mistura dos mesmos na betoneira e cura.

3.4.1.1 Pigmentos coloridos

Os pigmentos para concreto devem atender às especificações da ASTM C 979 (HELENE, 2005). Estes pigmentos não afetam as propriedades do cimento, e vice-versa. Fatores como durabilidade, resistência a intempéries e à luz ultravioleta são atendidos pelos pigmentos inorgânicos (BAYER, 1998).

Segundo ROJAS (2002) os pigmentos para concreto colorido devem atender os seguintes parâmetros:

- › pH compatível;
- › baixo teor de sais solúveis;
- › compatibilidade com cimento e cal;
- › granulometria adequada para garantir dispersão e abertura de cor;
- › ser insolúvel em água e ácidos graxos;
- › estáveis à luz e às intempéries;
- › estável ao cimento;
- › compatível com o concreto;
- › possuir uma cor intensa;
- › ser fisiologicamente inócuo.

3.4.1.2 Cimento

A cor do cimento irá afetar de forma direta a cor final do concreto, ou seja, cores mais esmaecidas serão obtidas apenas com a utilização do cimento branco, enquanto que com a utilização do cimento cinza as cores serão mais escurecidas. Algumas cores, como alguns tons de verde e o azul, só podem ser executadas se for utilizado o cimento branco (BERNARDO et al *apud* BENINI, 2005).

Um dos cuidados que se deve ter com o cimento cinza é com a diversidade de seus tons (BAYER, 1998), que vão de um cinza mais escuro até o cinza médio, e isto ocorre até nos cimentos de mesmo tipo. Esta variação afetaré diretamente no resultado final do concreto. Embora seja menos provável de ocorrer em concretos escuros, será possível notar a ausência de uma única unidade óptica. Por isso, quando de um volume muito grande ou na execução de fachadas em concreto colorido deve-se tomar o cuidado de se utilizar o cimento sempre dos mesmos tipos e marca.

3.4.1.3 Agregado

De acordo com Bernardo *apud* Benini (2005), de forma geral, a cor natural dos agregados é de pequena importância, uma vez que o pigmento unido a pasta de cimento endurecida formam uma capa magra ao redor das partículas de agregado. Porém, em ambientes mais expostos ao desgaste superficial, as partículas dos agregados podem ficar aparentes. Isso não será um problema se a cor do agregado não for tão diferente da pasta. Porém, para evitar possíveis alterações na coloração final, o agregado usado deve ter uma coloração adequada ou, se tal material não for disponível, a quantidade de agregados de diferentes tonalidades que for utilizada deve se limitar ao mínimo possível. Por isso o cuidado na verificação da cor dos agregados se faz importante, caso não haja agregados que satisfaçam esta condição, as cores dos pigmentos deverão ser repensadas de forma a se ter uma adequação satisfatória.

3.4.2 Formulação do concreto

3.4.2.1 Conteúdo de cimento e de agregado graúdo

Para se obter uma melhor retenção da cor é preciso uma maior quantidade de areia e cimento (BAYER,1998), uma vez que é a pasta endurecida que dá a coloração ao concreto. Com isso haverá o aumento da espessura de recobrimento entre os agregados graúdos,

diminuindo o problema da exposição dos mesmos, quando em concretos expostos a um maior desgaste. Dentro dos parâmetros técnicos para a fabricação de concreto, este cuidado resultará em uma maior durabilidade da cor.

3.4.2.2 Relação água/cimento

As partículas aciculares dos pigmentos amarelos necessitam de uma quantidade maior de água, aumentando, assim, a relação água/cimento. Este problema já não ocorre com os pigmentos vermelhos e pretos, que possuem partículas esferoidais, porém em adições superiores as recomendadas pelos fabricantes, se torna necessário uma maior adição de água (BAYER, 1998).

3.4.2.3 Teor de pigmento

A tonalidade da cor que se deseja obter é que determinará a quantidade de pigmento adicionado ao concreto. Para tanto, faz-se necessários testes prévios para se chegar a cor de projeto. Os concretos nos tons verdes, amarelos e, em particular, nos tons azuis, necessitam de uma maior quantidade de pigmento. Já os tons marrons e os pretos exigem uma quantidade menor de pigmento. Para os tons vermelhos são necessárias quantidades intermediárias. Em geral, para os pigmentos sintéticos, a saturação se dá por volta de 8 a 10%, ou seja, a cor não ficará mais intensa com adições superiores a este valor (BAYER, 1998).

Entretanto, na impossibilidade de realização dos testes Bernardo *apud* Benini (2005) recomenda os teores preconizados na Tabela 09.

Tabela 09: Teores de pigmentos normalmente empregados

| Principais pigmentos inorgânicos | |
|--|--------------------------------|
| Tonalidade desejada | Teor de pigmento |
| Concreto de cores pálidas, tons pastéis quando utilizado em cimento branco | 1 a 2 kg por 100 kg de cimento |
| Tons médios | 3 a 5 kg por 100 kg de cimento |
| Tons escuros | 6 a 8 kg por 100 kg de cimento |

Fonte: BERNARDO *apud* BENINI, 2005.

No que diz respeito a pesquisas feitas na área de concreto colorido pode-se citar trabalhos como o de Hendges et al (2004), em que se empregou como agregado miúdo a areia natural, facilmente encontrada na região de Campo Grande (MS), com M.F. de 1,20 e $D_{\text{máximo}}$ de 0,6 mm e o agregado graúdo basáltico com $D_{\text{máximo}}$ de 19 mm. A partir destes, foram confeccionados traços utilizando-se 100% de cimento CII-F32, 100% de CPB-40 e uma mistura de 50% de cada. Utilizaram pigmentos inorgânicos de fabricação nacional, a base de

Óxido de Ferro nas cores: vermelho, amarelo e preto, e nas proporções de 1,5%, 3,0% e 6,0%, em massa, em relação ao cimento. Para esses concretos foi feito uso de aditivo plastificante para a redução da relação água/cimento. O abatimento adotado foi 80 mm. A partir destes traços foi analisado comparativamente o desempenho mecânico (resistência à compressão axial) versus as tonalidades obtidas, bem como seu potencial técnico e econômico. Deve-se ressaltar que na medida em que houve um incremento de pigmentação (6% ou mais) foram observadas quedas de resistência proporcionais ao acréscimo de pigmento, em virtude do aumento da superfície específica do concreto o que demandou uma maior quantidade de água.

De acordo com Positieri (2005) citado por Helene (2005), o controle dos concretos coloridos pode ser realizado por sistemas de medição de cor tipo CIELAB, que consiste num gráfico cartesiano espacial que descreve a cor de uma fonte de luz refletida por uma superfície sob condições padrões de iluminação. Este sistema não utiliza sistemas de cartas padrões comparativas de cor, no qual as análises subjetivas podem conduzir a erros de avaliação. As análises são feitas através de medições, cálculos de parâmetros cromáticos como saturação de cor C^* , a cor total E^* e suas variações.

| Parâmetro | Significado | Cálculo |
|--------------|-------------------------------|---|
| ΔL^* | Diferença de luminosidade | $L^*_{final} - L^*_{inicial}$ |
| Δa^* | Diferença eixo vermelho-verde | $a^*_{final} - a^*_{inicial}$ |
| Δb^* | Diferença eixo amarelo-azul | $b^*_{final} - b^*_{inicial}$ |
| C^* | Saturação | $\sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$ |
| ΔC^* | Diferença de saturação | $\sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ |
| E^* | Cor total | $\sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2}$ |
| ΔE^* | Diferença total de cor | $\sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ |

Tabela 10: Parâmetros colorimétricos típicos (POSITIERI, 2005 *apud* HELENE, 2005).

3.4.3 A produção do concreto

Deve se tomar o cuidado para ser mantida de forma constante a formulação do concreto colorido, para que não haja variação dos tons. O erro máximo permitido na adição de pigmentos é de $\pm 5\%$. Os pigmentos são partículas extremamente finas e devem ser misturadas de forma correta para que se obtenha uma boa dispersão. Os misturadores de queda-livre não podem ser usados na fabricação de concreto colorido, pois isso implicaria em uma mistura não homogênea. Neste caso, o mais indicado seria um misturadores forçados de

contra-corrente, de eixo vertical simples ou planetário e os misturadores de eixo-horizantal (BAYER, 1998; BERNARDO apud BENINI, 2005).

Um fator importante na produção de concreto colorido é a ordem de adição dos materiais. Os seguintes paços devem ser seguidos (BERNARDO *apud* BENINI, 2005):

- › Pré-mistura a seco do pigmento mais o cimento;
- › Mistura complementar após a adição do agregado;
- › Mistura a úmido após a adição da água.

Ainda segundo o autor, faz-se necessário uma boa dosagem do concreto seco (abatimento zero), uma vez que o volume de vazios da mistura deve ser o menor possível e sua compacidade elevada. Já na produção de pisos de concreto este cuidado não se faz tão necessário, uma vez que o grau de compacidade não afeta diretamente a sua cor.

3.4.4 Processos finais

3.4.4.1 Compactação

Concretos mal compactados, quer sejam pouco ou excessivamente compactados, são mais suscetíveis ao fenômeno da eflorescência (BAYER, 1998). Isso ocorre devido a formação de “caminhos” preferenciais por onde as partículas de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) migram até a superfície e, uma vez em contato com o gás carbônico da atmosfera, reagem transformando-se em carbonato de cálcio insolúvel (CaCO_3). Com isso surgem manchas brancas na superfície do concreto colorido, o que é totalmente indesejável.

3.4.4.2 Endurecimento

As condições em que ocorre o endurecimento do concreto influencia, também, no resultado final da cor. Há dois efeitos que se deve observar: a evaporação rápida e a condensação. Quando a água adicionada ao concreto evapora rapidamente, pode levar consigo sais que em presença do ar se cristalizam na superfície do concreto, modificando o resultado final. Já no fenômeno da condensação, água acumulada na superfície do concreto (ou das peças em concretos pré-moldados) pode causar eflorescência.

Secundariamente, a temperatura e a quantidade de água presente durante o endurecimento do concreto afetam o tamanho dos cristais de silicato de cálcio hidratados e, conseqüentemente, a cor natural da pasta de cimento endurecida (BAYER, 1998). Há alguns pontos que devem ser lembrados:

- › A temperatura e umidade atmosférica devem ser mantidas tão constantes quanto possíveis. No caso de peças pré-moldadas, isto pode ser alcançado mantendo-se o concreto durante o endurecimento em uma câmara fechada.
- › A umidade atmosférica deve ser tão alta quanto possível e devem ser excluídas as correntes de ar. Isto minimiza evaporação da água, previne a eflorescência e assegura um bom endurecimento da superfície, evitando o desbotamento da cor.
- › Não pode existir nenhuma água de condensação na superfície do concreto durante o endurecimento. Isto pode ocorrer em peças pré-moldadas quando colocadas frias em uma câmara de endurecimento morna e úmida. Também deve ser tomado cuidado para prevenir a condensação de água no teto ou outras partes da câmara de endurecimento, para se evitar que ocorra gotejamento sobre a superfície do concreto.

3.4.4.3 Armazenamento

Na produção de peças de concreto colorido, o armazenamento é de fundamental importância. Quando as peças são armazenadas ao ar livre pode ocorrer o acúmulo de água da chuva sobre e entre as peças. Se houver uma grande variação de temperatura, pode ocorrer o fenômeno de condensação entre as peças, resultando no aparecimento de eflorescência nas mesmas e as inutilizando desta forma.

3.5 Aplicações recente do concreto colorido

O uso da cor está aumentando em quase todo os tipos de concreto (PARIS e CHUSID, 1999), quer sejam fabricados “in loco”, pré-fabricados, na produção de telhas, pavimentos, em concretos estampados ou em outros usos. Eles se tornam uma alternativa econômica em relação a materiais caros tais como pedras ou azulejos. Os custos adicionais para a fabricação do concreto colorido devem ser levados em conta. Mas cores complementares podem ser aplicadas e acabamentos de muitos tipos podem ser trabalhados utilizando técnicas similares às empregadas em concretos não pigmentados. Sem contar que o tempo de vida do concreto colorido reduz significativamente custos como: manutenção da superfície, revestimento, descoloração ou re-pintura. A evidência da durabilidade de obras em concreto colorido pode ser vista em projetos ao redor do mundo, alguns com mais de 25 anos, que ainda mantém a mesma beleza e atratividade de quando foram executados.

3.5.1 Aplicações nos EUA e Europa

De acordo com Beckett (1995), é comum nos EUA a utilização de concreto colorido na confecção de blocos intertravados, blocos de concreto, elementos vazados, entre outros. A utilização do concreto estampado também se faz presente, principalmente como substituto de materiais mais caros (BOYER, 2002).



Figura 3.6: A. Calçadas de Bulevar de Porto, Garden Grove, Califórnia. B. Univision, Los Angeles. C. Bacara Resort, Santa Barbara (BOYER, 2002).

A Figura 3.6 mostra aplicações de concreto estampado em substituição a materiais naturais, tais como pedra-sabão, ardósia e mármore. Além do aspecto econômico, uma vez que os gastos provenientes da utilização do concreto estampado são menores, há também a questão da não utilização de recursos não-renováveis, o que diante da crescente preocupação com o esgotamento destes recursos, se mostra totalmente oportuno.

A preocupação com o impacto visual provocado pelas vias de acesso nos parques nacionais levou o National Park Service dos EUA, entre outras agências governamentais, a determinar a utilização do concreto colorido para a pavimentação das mesmas de forma a se

integrar a paisagem (Figura 3.7). A mesma motivação se aplica na construção de vias pavimentadas em concreto colorido ao longo de campos de golfe e outros parques.

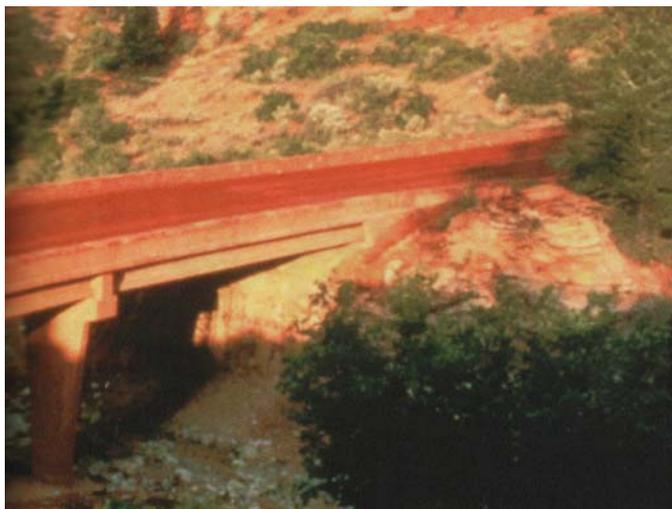


Figura 3.7: Ponte em concreto colorido em um parque nacional nos EUA. O tom de terra foi utilizado para suavizar o impacto visual provocado pela construção da via. (PARIS e CHUSID, 1999).

Segundo Frentress (2002), a Rodovia 96⁵ que liga duas estradas federais na área de Minneapolis e St. Paul, passou por uma reforma de modo a ter um fluxo médio de tráfego em torno de 16.000 veículos por dia⁶. Ela utilizou satisfatoriamente o concreto colorido em seu projeto. Passeios, ilhas e faixas de pedestre (Figura 3.8) ganharam uma coloração em tom de terra que concederam ao projeto um ar mais alegre, quebrando a monotonia da estrada. Uma vez que a rodovia corta o município e que o traçado antigo de duas pistas passou a ser de quatro pistas, houve a necessidade da inclusão de passeios de forma a facilitar o tráfego de pedestres. As faixas para pedestres em concreto colorido aumentaram o aparecimento de interseções dentro da comunidade, servindo como indicadores de acesso para os pedestres e ciclistas e alerta para o tráfego de aproximação.

⁵ Uma estrada estatal antiga sob a jurisdição do Município de Ramsey, Minneapolis

⁶ Está projetada para sofrer uma aumento de fluxo dentro de 20 anos, passando para 24.000 veículos por dia.

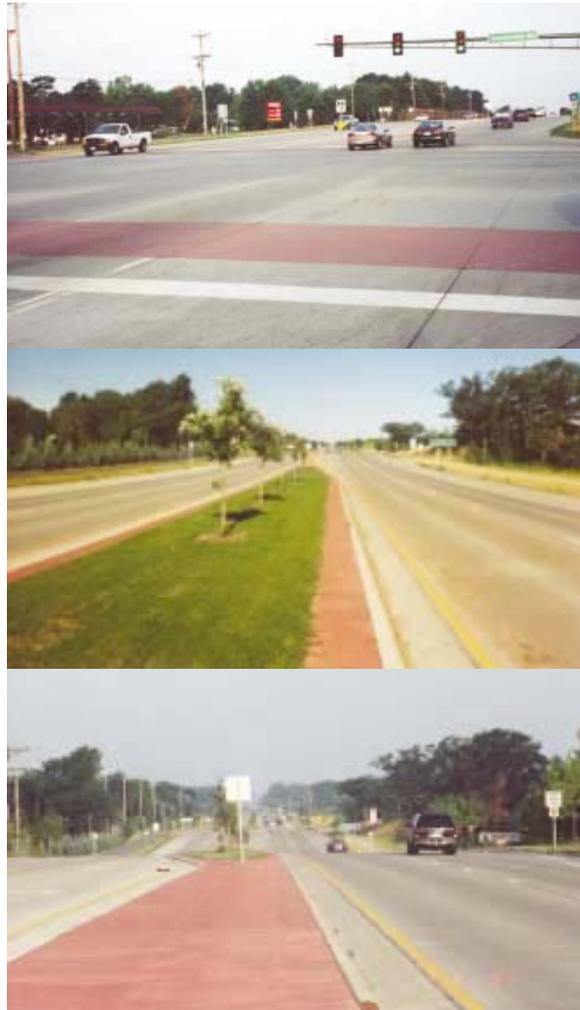


Figura 3.8: Rodovia 96, Município de Ramsey, Mineapolis (FRENTRESS, 2002).



Figura 3.9: Umhluqa Rocks, África do Sul.

Ainda há a utilização de paredes pré-fabricadas em concreto totalmente colorido, conforme a Figura 3.9 (PARIS e CHUSID, 2000), muito utilizadas em construções de galpões, depósitos, loja, pequenos shopping centers, entre outros.

3.5.2 Aplicações no Brasil

Segundo Ruy Ohtake, que em seus projetos vem especificando concreto pigmentado, como é o caso do Hotel Unique (Figura 3.10), em São Paulo, onde uma grande empena negra se destaca da fachada em formato ondulado. Outra de suas obras é o prédio da Embaixada do Brasil em Tóquio, com concreto amarelo. Para o arquiteto Paulo Eduardo Fonseca de Campos, da Precast Consultoria, as cores na arquitetura - e principalmente nos pré-fabricados de concreto e produtos à base de cimento - são tendências crescentes no país nos últimos 10 anos. "Na Europa, isso já acontece há mais tempo. Aqui, quando os pré-fabricados eram mais utilizados em construção industrial, nos anos 1980, não havia essa preocupação. Mas com a sua difusão em edifícios comerciais e residenciais, principalmente painéis arquitetônicos, a demanda por cores vem aumentando", explica.



Figura 3.10: Hotel Unique, São Paulo.

3.5.2.1 Pavers

Segundo matéria publicada no site da ABCIC, o concreto colorido está em evidência pela sua beleza estética, pela durabilidade e pela pouca necessidade de manutenção. A matéria faz referência a utilização dos pavimentos intertravados de concreto, ou “pavers” como são comumente denominados no meio técnico, na reurbanização de algumas cidades da região sul (Figura 3.11), devido a possibilidade de trabalhar com cores e formar desenhos no piso, tornando os espaços mais funcionais e atraentes. Além disso, de acordo com profissionais do

ramo, facilita o tráfego e não é escorregadio. Em um levantamento realizado pela ABCP a estimativa é de que mais de oito milhões de metros quadrados de blocos de concreto foram aplicados em áreas como ruas, residências e calçadas, no sul do País. Em outra matéria no mesmo site é citado o uso de 9 mil m² de calçadas pavimentadas com blocos de concreto colorido no Condomínio Carmel em Atlântida, a 110 km de Porto Alegre. Em reportagem feita pelo informativo *Cimento Hoje* da ABCP, a comodidade dos moradores e visitantes da Ilha de Fernando de Noronha, situada a 545 km de Pernambuco, se deve a uma longa calçada, feita de blocos intertravados de concreto, situada as margens da BR 363. Este passeio atravessa toda a ilha, numa extensão de 7 km. O mesmo informativo fala também da larga utilização dos “pavers” na cidade de Teresópolis, Rio de Janeiro, e na recuperação da Praça Tamandaré, no centro histórico de Goiânia, onde foram utilizados 10,5 mil m² de “pavers” coloridos. (Figura 3.12)



Figura 3.11: Apucarana, no Norte do Paraná. Fonte: site da ABCIC.



Figura 3.12: Praça Tamandaré, Goiânia.

Para a arquiteta Martha Gavião, que usa os blocos de concreto intertravados a mais de quinze anos, o mercado começa a conhecer as vantagens do pavimento intertravado. Ela acredita que tanto em empreendimentos imobiliários quanto em espaços públicos o uso tende a crescer cada vez mais, já que as pedras naturais têm custos crescentes e a sua extração não é ecologicamente correta.

3.5.2.2 Telhas

Mas não são apenas os “pavers” que estão em evidencia no mercado da construção, as telhas coloridas também tem seu lugar garantido (Figura 3.13). No Brasil, existem cerca de 30 fábricas do produto, que leva em sua composição cimento, areia, água, pigmento e aditivos plastificantes. "Essas telhas em concreto têm, hoje, uma participação no mercado nacional de

2% a 3%", explica Antônio Carlos Batista, diretor da Tregonort. Ainda de acordo com ele, a expectativa de crescimento nas vendas é grande, devido à qualidade superior das telhas de concreto em relação a outros tipos, fato acentuado também pela variedade de cores e preços competitivos. Atualmente, o produto é mais utilizado na Europa Ocidental – cerca de 70% do



Figura 3.13: Exemplo de telhas em concreto colorido.

mercado italiano de telhas é de concreto, e nas Américas do Norte e do Sul. No Brasil, essas telhas chegaram há, aproximadamente, 30 anos.

3.5.2.3 Concreto estampado

Criado na década de 50 por Brad Bownam, foi utilizado inicialmente para compor cenários de estúdios de cinema por imitar com perfeição as pedras naturais, madeira, tijolos e outros materiais. O concreto estampado é especialmente popular no mercado residencial, principalmente na América do Norte, isso se deve ao fato da rapidez de execução e custos competitivos, figurando hoje em calçadas, pátios, estacionamentos,



Figura 3.14: Exemplo de concreto estampado

áreas de lazer, praças e entradas de edifícios (Figura 3.14), decks de piscina e parques temáticos. (site da ABCIC; BENINI, 2005)

3.5.2.4 Concreto de Alto Desempenho (CAD)

Em artigo publicado por MACEDO et al., procurou-se avaliar o uso de pigmentos em Concretos de Alto Desempenho (CAD), os autores ressaltam que através do uso do cimento branco e adições de pigmentos coloridos, tornou-se possível aliar as vantagens do CAD aos requisitos arquitetônicos; surgindo então o CAD colorido. Eles ainda afirmam que apesar do Brasil ter um baixo consumo médio de cimento branco comparado ao consumo na Europa,

Estados Unidos e Colômbia, o recorde mundial de resistência à compressão em CAD colorido, atualmente, é do Brasil, provando desta forma que já se tem tecnologia suficiente para produzir CAD colorido no Brasil, faltando difundir a técnica e reduzir custos dos materiais mais onerosos.

Este trabalho apresentou a metodologia de produção de CAD utilizando dois tipos de cimento branco, mantendo o mesmo tipo de pigmento e agregados da região metropolitana de Goiânia. Se avaliou algumas propriedades do concreto fresco e endurecido, com a finalidade de compara-los.

Foram utilizados cimentos estruturais brancos, agregado graúdo adotado de DMC de 9,5mm, com superfície limpa, porém lamelar e fora da condição de superfície saturada seca (SSS), o que exigiu alguns cuidados especiais durante a dosagem. O agregado miúdo usado foi uma areia natural grossa limpa e livre de material orgânico, sendo que as adições minerais foram importantes para refinar os poros capilares e reduzir o calor de hidratação, melhorando a durabilidade do concreto, no caso foi adotada a sílica ativa. Utilizou-se também o aditivo químico superplastificante para garantir a trabalhabilidade do concreto. Finalmente, o pigmento utilizado foi um pigmento verde. A dosagem foi feita através do Método Aïtcin (AÏTCIN, 2000). Realisaram-se os ensaios de abatimento do tronco de cone e resistência a compressão axial nas idades de 7, 4 e 28 dias. Observou-se que a ruptura ocorreu no agregado graúdo, ruptura típica do CAD, atingindo-se uma resistência característica média de 80 MPa aos 28 dias.

Há também um estudo desenvolvido pela Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS) sobre as novas tecnologias empregadas na produção de elementos estruturais coloridos com concreto usinado (COSTA et al., 2004). O que o estudo pretende é desenvolver um produto que atenda as exigências do mercado, de uma forma prática e usual, ou seja, um Concreto Usinado Colorido (CUC) com as tensões comerciais (20, 25 e 30 MPa), proporcionando um ambiente mais atrativo e com diversas utilidades como: pavimentos rígidos, piso de concreto, telhas de concreto, pilares, lajes, etc. Todos os materiais utilizados (agregados, pigmentos, aditivos e cimentos) são facilmente encontrados no mercado nacional, tornando possível a utilização do CUC em qualquer região, com pequenas variações de custo. O CUC foi desenvolvido com a finalidade de se tornar um concreto comercial, ou seja, transportado e amassado em caminhões betoneira típico, bombeado em obras, adensados por vibradores comuns e curados em formas de madeira. O CUC foi resultado de uma integração

empresa/universidade resultando em benefícios incontestáveis ao aperfeiçoamento técnico, contribuindo para eficiência e produtividade do mercado (COSTA *et al*, 2004).



Figura 3.15: Os cinco pilares do Edifício e-Tower, São Paulo, onde se lançou mão do concreto colorido de alto desempenho (HELENE e HARTMANN, 2003).

Em artigo publicado no 46º Congresso Brasileiro do Concreto, HARTMANN descreve como e porque o Brasil é responsável pelo recorde mundial em concreto de alto desempenho colorido, CAD colorido. Trata-se da concretagem de cinco pilares de um edifício comercial na cidade de São Paulo (Figura 3.15), onde foi empregado um total de 150 metros cúbicos de concreto com resistência média à compressão aos 28 dias de idade de 125 MPa. Os materiais para esse “super concreto” são nacionais, sendo que apenas os aditivos são de fabricação estrangeira, porém facilmente encontrados no mercado nacional. Para adquirir tal resistência foi necessário o trabalho de uma vasta equipe que apresentou como objetivo a seleção dos materiais adequados, a definição do traço que melhor atendesse aos requisitos especificados em projeto, o controle tecnológico do concreto que apresentava alto consumo de cimento, sílica ativa, pigmento, aditivos de última geração e ainda gelo.

3.5.2.5 Outras aplicações

De acordo com matéria publicada no informativo da ABCP Cimento Hoje, as cores do painel Epopéia Paulista desafiam o olhar dos passageiros que utilizam a Estação da Luz, em São Paulo. O painel de 73m de comprimento e 3m de altura é uma composição de 150 placas de concreto branco pigmentado (Figura 3.16).



Figura 3.16: Detalhe do Painel Epopéia Paulista, Estação da Luz, São Paulo.

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica do emprego de misturas de LV e RBC na produção de pigmentos com características pozolânicas para concretos e argamassas coloridos. Para a realização desta pesquisa, a mesma foi dividida em três etapas, cujos objetivos, métodos, materiais e equipamentos empregados são descritos de forma detalhada a seguir.

A primeira etapa constituiu-se em produzir os pigmentos pozolânicos e caracterizá-los por completo. Portanto foram caracterizadas desde as amostras “in natura” às transformadas (calcinadas) com vistas a identificar as fases constituintes e suas implicações nas propriedades tecnológicas.

A segunda etapa investigou algumas propriedades dos pigmentos produzidos na primeira etapa a partir de misturas binárias com diversas proporções de LV e RBC, tais como **atividade pozolânica, poder de tingimento e solubilidade do sódio**¹. Estas duas etapas foram fundamentadas principalmente em estudos de caracterização mineralógica, envolvendo técnicas de difratometria de raios-X (DRX), análises térmicas do tipo termogravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial exploratória (*Differential Scanny*, DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), além dos ensaios químicos, físicos e mecânicos (resistência à compressão em argamassas).

Com base nos resultados obtidos nas duas etapas anteriores, foram escolhidos dois entre os diversos pigmentos produzidos, com o intuito de avaliar o efeito de suas incorporações em algumas propriedades importantes de argamassas, tais como a **resistência à compressão** nas idades iniciais e finais, o **poder de tingimento do pigmento empregado** e o **grau de eflorescência**, fenômeno que ocorre nos produtos a base de cimento Portland, mas de efeito muito mais prejudicial e pronunciado em argamassas e concretos coloridos.

¹ Elemento químico presente na LV, na forma solúvel, decorrente do processo Bayer que faz a digestão da bauxita para produção da alumina empregando grande quantidade de soda cáustica. Como há perdas no processo, uma certa quantidade de soda cáustica é incorporada à LV na etapa de sua geração.

4.1 1ª ETAPA: Preparação e caracterização dos pigmentos

Esta primeira etapa teve como objetivo a preparação dos pigmentos inorgânicos com caráter pozolânico para posterior caracterização química, física, mineralógica e micromorfológica, bem como a capacidade de imobilização do sódio solúvel presente na LV “in natura”. A caracterização foi realizada tanto para os materiais de partida, no caso as amostras “in natura” de LV e RBC, como também para os materiais transformados, que foram os pigmentos produzidos a partir da calcinação da LV isoladamente e misturada com diversas proporções de RBC, além de um pigmento inorgânico comercial de cor vermelha, o Bayferrox 732 da Bayer Chemicals, utilizado na pesquisa como referência.

Adotou-se como critério para elaboração das amostras transformadas (pigmentos) as seguintes *variáveis de controle* (ou independentes): **proporcionamento das matérias-primas, temperatura de calcinação e tempo de permanência no forno**. A intenção foi identificar a existência ou não de novas fases e seus efeitos nas *variáveis de respostas* (ou dependentes) escolhidas, que são elas: **atividade pozolânica, poder de tingimento e solubilidade do sódio**, presente inicialmente na LV “in natura”. O proporcionamento, a temperatura e o tempo de calcinação adotados para a produção dos pigmentos são mostrados na Tabela 4.1, e a Figura 4.1 ilustra na forma de fluxograma as atividades desenvolvidas nesta etapa.

Todas as amostras “in natura” de LV e do RCB não precisaram de qualquer tipo de processamento, pois já foram entregues no laboratório na forma pulverizada. Três grupos de pigmentos estudados foram formados de acordo com as variáveis de controle escolhidas. O primeiro grupo foi constituído apenas por LV calcinada, no qual a calcinação teve como procedimento inicial a secagem das amostras. Para tanto, estas eram colocadas nas estufas a 105°C, no qual permaneciam até atingirem a constância de massa. Em seguida, 700g da amostra seca era calcinada em muflas de laboratório através do procedimento de choque térmico, ou seja, quando a mufla atingisse a temperatura desejada (250°C, 750°C ou 850°C), as amostras secas eram dispostas dentro do forno, permanecendo pelo tempo determinado para cada uma (Tabela 4.1). Findado este período de permanência no forno, as amostras eram retiradas da mufla para serem resfriadas naturalmente ao ar. Todos os procedimentos de preparação das amostras, que engloba secagem, mistura, calcinação e moagem foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção do Centro Tecnológico da UFPA. As amostras compostas pela mistura de RBC e LV tiveram basicamente o mesmo procedimento para sua confecção. No entanto, a pesagem era feita da LV em conjunto com o RBC nas proporções da Tabela 4.1. Uma pré-moagem era feita apenas com o intuito de misturar os

resíduos. A partir daí seguiam-se os mesmos procedimentos adotados para os pigmentos compostos apenas com a LV, salvo que a temperatura de calcinação era de 900°C.

Tabela 4.1: Parâmetros de produção dos pigmentos.

| Grupos | Misturas | Proporção dos materiais (%) | | Temperatura de Calcinação (°C) | Tempo de Calcinação (minutos) |
|--------|----------|-----------------------------|-----|--------------------------------|-------------------------------|
| | | LV | RBC | | |
| LV | LV1-250 | 100 | 0 | 250 | 50 |
| | LV1-750 | | | 750 | |
| | LV1-850 | | | 850 | |
| | LV2-250 | | | 250 | 100 |
| | LV2-750 | | | 750 | |
| | LV2-850 | | | 850 | |
| CL | CL1 – 91 | 10 | 90 | 900 | 60 |
| | CL1 – 82 | 20 | 80 | | |
| | CL1 – 73 | 30 | 70 | | |
| | CL2 – 91 | 10 | 90 | | 120 |
| | CL2 – 82 | 20 | 80 | | |
| | CL2 – 73 | 30 | 70 | | |
| LC | LC1 – 91 | 90 | 10 | 900 | 60 |
| | LC1 – 82 | 80 | 20 | | |
| | LC1 – 73 | 70 | 30 | | |
| | LC2 – 91 | 90 | 10 | | 120 |
| | LC2 – 82 | 80 | 20 | | |
| | LC2 – 73 | 70 | 30 | | |

A caracterização mineralógica dos materiais foi feita, principalmente, por DRX, pelo método do pó, e de modo complementar por análises DSC e ATG. O equipamento utilizado para as análises de DRX foi o difratômetro da marca *Philips*, modelo PW 3710, equipado com goniômetro de varredura vertical e tubo de cobre de 1,5KW de potência ($\lambda_{CuK\alpha 1}=2,0\text{\AA}$) com monocromador de grafite e gerador de tensão e corrente ajustados para 45KV e 35mA, respectivamente. Este equipamento é automatizado, com registro digital dos resultados, sendo o gerenciamento do equipamento realizado por intermédio do software APD (“*Automated Powder Diffraction*”), também da *Philips*. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 5° a 65° θ . Para a interpretação dos gráficos de difratometria de raios-x foram utilizados os dados do *Power Diffraction File*, elaborado pela JCPDS – *Joint Committee Power Diffraction Data*.

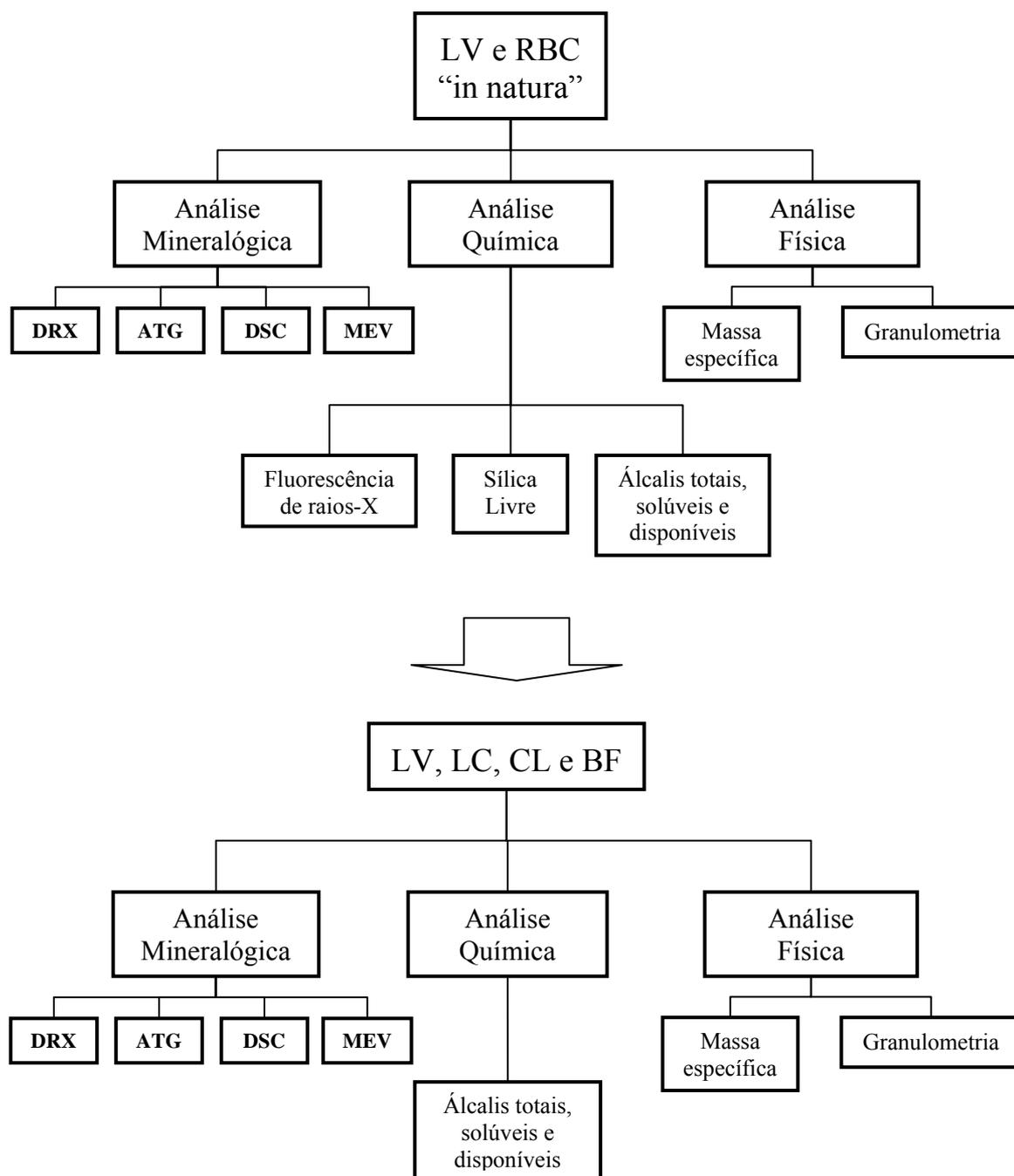


Figura 4.1: Primeira Etapa - Preparação e Caracterização das amostras.

Para realização simultânea das análises térmicas (DSC e ATG) foi utilizado o modelo PL *Thermal Sciences* com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da *Stanton Redcroft* Ltda. Este equipamento contém forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. A taxa de aquecimento foi de 10°/minuto, com amostra inerte e temperatura inicial e final de 25° a 1000°C, respectivamente; e a carga foi de aproximadamente 2g dispostos em cadinhos de alumina.

As análises de DRX, ATG e DSC foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Geociências da UFPA, enquanto que as análises de MEV foram realizadas tanto no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi (Campus de Pesquisa) quanto no Centro de Geociências da UFPA, cujo equipamento empregado foi um microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo 1450VP. As DRX, ATG e DSC foram realizados tanto para as amostras “in natura” (RBC e LV) como para todos os pigmentos produzidos. Ao passo que, a MEV foi realizada apenas para analisar a micromorfologia dos materiais “in natura” e para alguns pigmentos, no caso, aqueles de melhor desempenho, determinados na 2ª etapa.

As características físicas avaliadas foram a massa específica, a distribuição granulométrica e a área superficial das partículas.

Para a determinação da massa específica (NBR 6474, Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica) foram necessários frascos volumétricos calibrados contendo líquido de medição, que, para a leitura do volume inicial no banho termo-regulador, foram mantidos submersos até se obter o equilíbrio da temperatura, a qual não deve variar mais de 0,5°C durante o ensaio. A quantidade de amostra lançada cuidadosamente no frasco volumétrico foi suficiente para fazer o líquido deslocar-se entre as marcas de 18 e 25 cm³. O frasco foi agitado até que as bolhas de ar foram totalmente eliminadas. Quando o frasco volumétrico, submerso no banho termo-regulador, atingiu o equilíbrio térmico, anotou-se a leitura final. A massa específica, por fim, foi obtida pela relação entre a massa (M) de determinada quantidade de material e o volume (V) por ela ocupado:

$$\rho = (M/V) \text{ (mg/m}^3\text{)}$$

A determinação da massa específica foi realizada pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND.

A distribuição granulométrica das partículas foi determinada através de um analisador de partículas laser da empresa PARÁ PIGMENTOS SA (PPSA), do Grupo Vale do Rio Doce. A área superficial específica (BET) foi determinada no Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais (CCEN) da UFPA.

A massa específica foi realizada para todas as amostras, tanto “in natura” quanto para os pigmentos. A determinação da distribuição granulométrica foi realizada para os

materiais de partida como para os pigmentos de melhor desempenho. A área superficial específica foi realizada apenas para as amostras “in natura” (RBC e LV).

As composições química da LV e do RBC, ambos *in natura*, foram determinadas através dos percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 e SO_3 e sílica livre. Esta última, por gravimetria (dissolução com ácido pirofosfórico) através da metodologia desenvolvida pela ABCP (ABCP, 1988). Todos os demais óxidos foram determinados por fluorescência de raios-X (FRX), com fusão de tetraborato de lítio, realizada pela LAKEFIELD GEOSOL.

Todas as análises se estenderam aos materiais transformados (pigmento), a exceção da MEV e da distribuição granulométrica das partículas, que foram realizadas apenas para um pigmento de cada grupo, conforme será mostrado abaixo.

4.2 2ª ETAPA: Avaliação das propriedades dos pigmentos

Esta segunda etapa teve como objetivo avaliar a influência das variáveis de controle, escolhidas na etapa anterior sobre algumas propriedades dos pigmentos como: atividade pozolânica, poder de cobertura e teor de sódio solúvel. O esquema simplificado desta etapa pode ser visto na Figura 4.2 e no fluxograma da Figura 4.2.

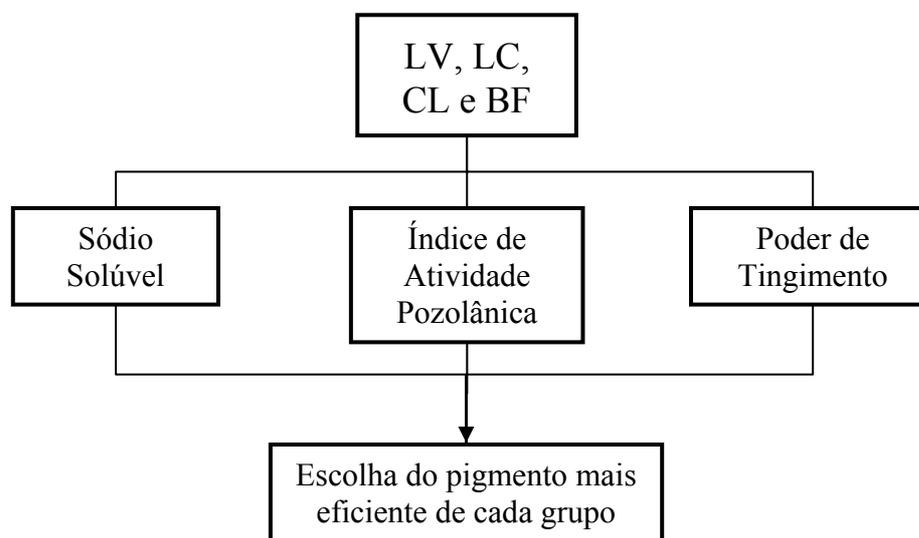


Figura 4.2: Segunda Etapa - Avaliação das propriedades dos pigmentos.

A quantificação do sódio, principalmente o solúvel, foi imprescindível e de fundamental importância para esta pesquisa. Por esta razão o sódio solúvel foi quantificado por três métodos distintos, com o intuito de determinar (ou identificar) possíveis

discrepâncias de resultados que poderiam levar a conclusões equivocadas e imprecisões sobre o desempenho do pigmento pozolânico.

O primeiro método, proposto pelo Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves do Departamento de Engenharia Química da UFPa, teve ampla aplicabilidade na pesquisa e foi empregada para **determinação do teor de sódio solúvel em solução aquosa**, tanto para as amostras “in natura” como para todos os demais pigmentos produzidos. A Figura 4.3 mostra os procedimentos utilizados para a determinação do sódio solúvel. O método consistiu na pesagem de 0,50g de pigmento em balança analítica digital com precisão de 0,0001g. Posteriormente, a amostra era disposta em um recipiente de polietileno (Figura 4.3a), ao qual era adicionado 250ml de água deionizada (Figura 4.3b). A amostra ficou em repouso por 144 hs (Figura 4.3c), quando se procedeu a filtração em papel filtro nº 5 (filtração lenta) do material sobrenadante da solução (Figura 4.3d e e). O material filtrado era analisado pelo método de absorção atômica (Figura 4.3f), no qual eram encontrados os valores referentes a partes por milhão de sódio extraído da solução. A Figura 4.3 mostra algumas fotos do ensaio, realizado no Laboratório de Absorção Atômica do Museu Paraense Emílio Goeldi. O ensaio para determinar o teor de sódio solúvel em solução aquosa foi realizado tanto nas lamas vermelhas calcinadas isoladamente como nas misturas binárias de LV e RC, com vistas a avaliar qual das variáveis estudadas como temperatura, tempo de calcinação e proporcionamento de incorporação são significativas na redução da solubilidade do sódio.

O procedimento operacional utilizado pela ABCP para a **determinação de álcalis solúveis em água** é o PO-GT-3022, baseado na ASTM C-144/94 e consiste em pesar 25,0g de amostra e transferir para um balão volumétrico de 250ml, completando o volume com água destilada e agitar continuamente por 10 minutos. Filtrar em funil de Buckner, utilizando papel de filtração lenta (seco), para um kitassato de 250ml, então transferir uma alíquota de 50ml do filtrado para um béquer de 400ml, acidificar com 2,5ml de HCl e aquecer à ebulição. Adicionar 3 a 5 gotas de solução de vermelho de metila e neutralizar com NH_4OH 1:1, gota a gota, adicionando 1 gota de excesso. Adicionar 45ml de solução saturada e quente de oxalato de amônio, deixando a solução em repouso por 30 minutos agitando ocasionalmente nos primeiros 15 minutos. Filtrar em papel de filtração lenta para um balão volumétrico de 250ml e lavar o béquer e precipitado com água quente, deixando esfriar a temperatura ambiente. Completar o volume e homogeneizar. Transferir uma

alíquota de 25ml para um balão volumétrico de 250ml, aferir e homogeneizar. Proceder a leitura no Fotômetro de Chama. Todos estes ensaios foram efetivados pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND.

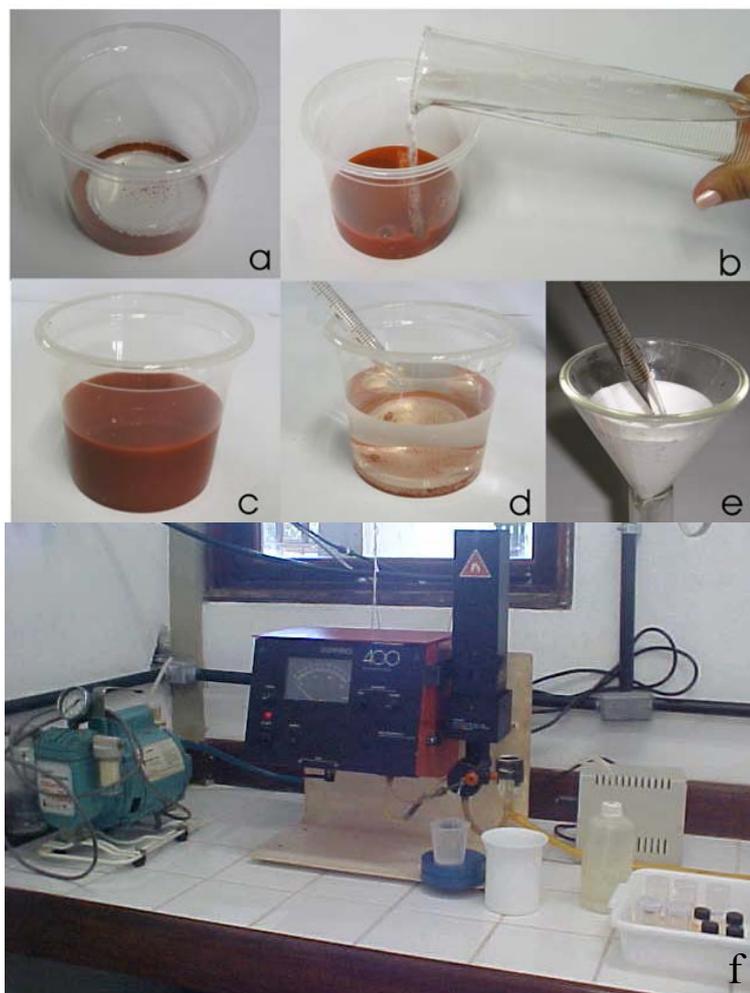


Figura 4.3: Ensaio de Absorção Atômica.

Para a determinação do teor de álcalis disponíveis a ABCP utilizou a norma NBR NM 25 (Materiais Pozolânicos – Determinação do Teor de Álcalis Disponíveis) que consiste em misturar, em um almofariz, 2,5 partes da amostra de pozolana para uma parte de hidróxido de cálcio, em massa, homogeneizando com o auxílio de um pistilo. Transferir $(7,0 \pm 0,1)$ g dessa mistura (5g de amostra e 2g de hidróxido de cálcio) para um frasco plástico ou de vidro de borossilicato de 25 cm^3 de capacidade. Adicionar aproximadamente 10 cm^3 de água e agitar levemente até que a mistura esteja uniforme. Evitar que o material fique aderido a parede do recipiente. O frasco deve ser fechado e colocado em estufa $(38 \pm 4)^\circ\text{C}$. Deve ser realizado um ensaio em branco nas mesmas condições. O frasco deve

ser retirado da estufa e aberto após 28 dias, transferir o seu conteúdo para um almofariz, no qual deve ser quebrado e triturado, até formar uma pasta uniforme, adicionar uma pequena quantidade de água, se necessário. Transferir a massa para um béquer de 250 cm³ e adicionar água suficiente para obter um volume total de aproximadamente 200 cm³. Deixar a temperatura ambiente cerca de 1 hora, agitando freqüentemente. Filtrar através de papel de filtração média e recolher o filtrado em balão volumétrico de 500 cm³. Lavar com água quente de oito a dez vezes. Neutralizar o filtrado com ácido clorídrico diluído (1:3), usando fenoftaleína como indicador. Adicionar aproximadamente 5 cm³ de ácido clorídrico (1:3) em excesso. Esfriar a solução e completar o volume. Transferir, com auxílio de uma pipeta, uma alíquota de 10 cm³ desta solução para um balão volumétrico de 100 cm³. Completar o volume com água e homogeneizar (solução 1). Transferir uma alíquota de 10 cm³ da solução 1 para outro balão volumétrico de 100 cm³, completar o volume com água e homogeneizar (solução 2). A concentração da amostra na solução 1 é de 1000 ppm e na solução 2 é de 100 ppm. Para a determinação dos teores de óxido de sódio e de potássio pelo espectrômetro de absorção atômica deve ser utilizada a solução 1. A elaboração das curvas de calibração do espectro fotômetro deve ser realizada toda vez que o aparelho for usado. Os teores de Na₂O e K₂O da Amostra, em percentagem, são calculados utilizando-se a seguinte fórmula:

$$\text{Na ou K} = \frac{C \times F}{C_{pz}} \cdot 100$$

Onde,

Na, é o teor de Na₂O, em percentagem;

K, é o teor de K₂O, em percentagem;

C, é a concentração de Na ou K, em ppm;

C_{pz}, é a concentração de material pozolânico na amostra lida (solução 1 ou 2), em ppm;

F, é o fator de transformação, que vale 1,348 na determinação de percentagem de Na₂O ou 1,205 na determinação de K₂O

O resultado é a média de duas determinações dos óxidos de sódio e potássio.

A **determinação da atividade pozolânica** foi realizada através de ensaio mecânico em argamassas com cal hidratada, de acordo com as prescrições da NBR 5751/92 –

“*Materiais Pozolânicos: Determinação de Atividade Pozolânica – Índice de Atividade Pozolânica com Cal*”. O proporcionamento da argamassa, constituída de cal hidratada, pozolana, areia normal e água, é feito de forma que o volume de pozolana seja duas vezes o volume do hidróxido de cálcio (cal hidratada). A quantidade de água a ser adicionada é aquela necessária à obtenção de uma consistência de 225 ± 5 mm. As pozolanas consideradas satisfatórias são aquelas que exibem aos sete dias resistências à compressão iguais ou superiores a 6,0 MPa. Trata-se de um método acelerado porque a argamassa é curada durante 6 (seis) dias consecutivos a uma temperatura de 55°C em moldes lacrados. Foi empregado na elaboração das argamassas hidróxido de cálcio p.a. No total foram moldadas dezoito argamassas, sendo seis somente com as LV calcinadas (250°C, 650°C e 750°C calcinadas por 50 e 100 minutos) e doze com as misturas de LV e RC (Tabela 4.1). O proporcionamento das argamassas é mostrado detalhadamente no ANEXO I. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção do Centro Tecnológico da UFPA.

Fez-se necessário o uso de aditivo superplastificante para a obtenção da consistência estabelecida pela norma, tendo em vista que a relação água/aglomerante (cal + pigmento) foi fixada em 0,65. O objetivo com isto foi o de que algumas misturas que demandaram quantidades excessivas para atingir a consistência padronizada, prejudicando de forma significativa a resistência a compressão das argamassas devido ao aumento elevado da porosidade, o que prejudica o benefício proporcionado pela capacidade de reação de cada um dos pigmentos pozolânicos com o hidróxido de cálcio, causando interferência nas resistências, e com isto, inviabilizando a avaliação da atividade de cada pigmento.

Para validar estatisticamente os resultados de determinação da atividade pozolânica, foi efetuada com os dados obtidos no experimento, uma análise de variância (ANOVA), com comparação múltipla de médias, e a Análise de Fatores Aninhados. O objetivo foi mensurar a significância do efeito da composição, do tempo e a temperatura de calcinação sobre a atividade pozolânica.

A avaliação do *poder de tingimento* se deu de forma visual, no qual se verificou o grau de saturação das misturas através da observação dos corpos de prova. A comparação se deu para todos os pigmentos de cada grupo, com vistas a identificar qual ou quais os pigmentos com maior poder de saturação e identificar qual a variável com efeito mais significativo para tal comportamento.

Estas observações, em conjunto com as análises dos resultados de solubilidade do sódio e de pozolanicidade, propiciaram a escolha de um pigmento dentro de cada grupo que apresentasse o melhor desempenho. A exceção foi para o grupo LV, que não fora escolhido nenhum pigmento, uma vez que os produzidos neste grupo se mostraram inviáveis para uso em razão, principalmente, da baixa capacidade de imobilização do sódio, o que acarretou no crescimento de cristais de carbonato de sódio hidratado (pó branco), semelhantes aos formados na superfície de deposição da lama nas lagoas (Figura 4.4), conforme visto no capítulo 2. Este fenômeno é comentado de forma mais detalhada no capítulo 5.



Figura 4.4: Lagoa de deposição, ALUNORTE, Barcarena-PA. (Foto: Fádía Lima)

3.4. 3ª ETAPA: Avaliação da propriedades das argamassas com pigmentos pozolânicos

Esta etapa teve como objetivo a avaliação do efeito da incorporação dos pigmentos pozolânicos em algumas propriedades de argamassas de cimento Portland branco estrutural (CB) como resistência à compressão, grau de eflorescência e poder de tingimento, conforme pode ser visto de forma esquemática no fluxograma da Figura 4.5.

Com base nos resultados da segunda etapa foram escolhidos os pigmentos mais eficientes em termos de atividade pozolânica e grau de saturação de cada grupo, a exceção

dos pigmentos produzidos somente com LV, pelas razões ditas anteriormente. Levou-se em consideração, no entanto, além do tipo do pigmento, os teores de substituição ao cimento Portland branco estrutural de 5%, 10% e 15%. Para efeito de comparação foi incluído no estudo um pigmento comercial de origem mineral, o Bayferrox 732, fabricado pela Bayer, de cor vermelha.

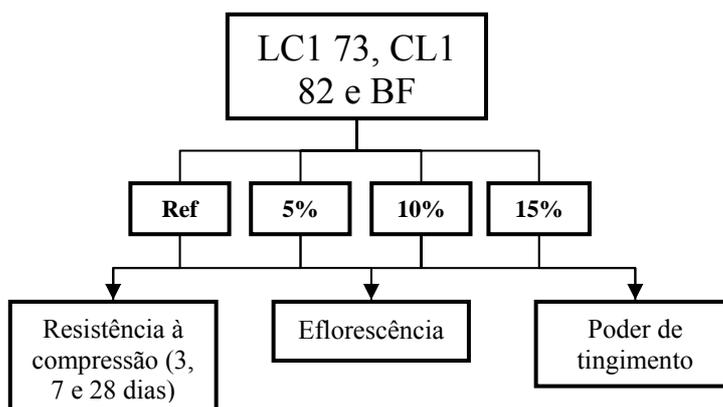


Figura 4.5: Etapa 3 – Avaliação das propriedades das argamassas com o pigmento pozolânico.

A **determinação da resistência à compressão das argamassas** obedeceu às prescrições da NBR 7215 – “Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão”. A resistência à compressão foi determinada através do rompimento de corpos de prova (CP’s) cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. O proporcionamento da argamassa é de uma parte de cimento para três partes de areia normal, em massa, e com relação água/(cimento+pigmento) de 0,48. Para avaliar o efeito dos pigmentos pozolânicos na argamassa foi substituída uma porcentagem de cimento Portland branco estrutural pelo pigmento, em massa. O cimento utilizado foi o cimento Portland branco CPB-40 (CB), de fabricação nacional da Camargo Corrêa Cimentos (Cauê). As porcentagens de incorporação dos pigmentos sobre a massa de CB foram de 5%, 10% e 15%.

Para efeito de comparação em termos de resistência à compressão, foram moldados corpos de prova de argamassa sem pigmento (somente cimento, areia e água) e com o pigmento inorgânico convencional BAYFERROX 732 (BF). Foram moldados no total 10 tipos de argamassas, conforme ilustra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tipos de misturas moldadas na terceira etapa.

| Argamassa | Pigmento | % de incorporação |
|------------|---------------|-------------------|
| CL 5 | CL1-82 | 5 |
| CL 10 | | 10 |
| CL 15 | | 15 |
| LC 5 | LC1-73 | 5 |
| LC 10 | | 10 |
| LC15 | | 15 |
| BF 5 | BAYFERROX 732 | 5 |
| BF 10 | | 10 |
| BF 15 | | 15 |
| Referência | Sem pigmento | - |

Como os pigmentos apresentavam distribuições granulométricas distintas, a fixação da relação água/(cimento+pigmento) em 0,48 ocasionaria diferentes consistências e conseqüentemente, misturas com características reológicas distintas. Portanto, todas argamassas necessitaram do uso de aditivo superplastificante, a exceção das LC-10 e LC-15, que obtiveram um espalhamento dentro do estipulado ($220\text{mm} \pm 5\text{mm}$). O Anexo II mostra o proporcionamento das argamassas avaliadas nesta etapa.

Nas primeiras 24 hs após a moldagem ocorreu a cura dos CP's na câmara úmida. Posteriormente os CP's foram desmoldados e colocados em água saturada com cal por 27 dias, até 4 horas antes da ruptura dos mesmos. Os CP's foram rompidos em prensa modelo PC200, serro-hidráulica, com capacidade para 200 toneladas. Para cada idade, após o rompimento das amostras dos corpos de prova, foram coletados fragmentos para posterior análise de MEV. A interrupção das reações de hidratação foi efetivada através da imersão dos fragmentos em álcool etílico pa, dispostos em cápsulas de vidro vedadas, sendo removidos destes somente no momento da realização do ensaio.

A **avaliação do poder de tingimento** baseou-se em um ensaio muito utilizado na produção de pigmentos para tintas e vernizes (FAZGNDA, 1993; HERBST E HUNGER, 1997; TIANO, 2000). No ensaio é analisado, através de um método comparativo, o poder de tingimento dos pigmentos escolhidos. O ensaio foi descrito no Capítulo 3, e nele é utilizado dióxido de titânio. Neste trabalho, no entanto, se utilizou cimento Portland branco, tendo em vista que o que se procura é a avaliação do poder de tingimento de um pigmento para concreto.

O ensaio consistiu na execução de pastas com mistura de cimento branco e pigmentos, incorporados nos teores de 5%, 10% e 15%, com relação água/sólidos de 0,5. Após a mistura, as pastas foram dispostas em lâminas de vidro com 2cm de largura e 4cm de comprimento, que após 24 horas, secavam e formavam uma película fina de material. A comparação era feita de forma visual, verificando-se o grau de saturação para cada pigmento.

Com relação à *avaliação da eflorescência*, não foi encontrada na literatura uma metodologia específica para este ensaio, de forma que os procedimentos aqui desenvolvidos tiveram como critério criar condições para que o fenômeno se desenvolvesse de forma acelerada, uma vez que o tempo disponível para a realização do mesmo não poderia ser o tempo real para o surgimento da eflorescências. Para tanto foram moldados CP's prismáticos de argamassa, com dimensões de 4cm x 4cm x 16cm, sendo que os proporcionamentos das misturas foram os mesmos utilizados para a resistência à compressão, conforme o Anexo II. O preenchimento dos moldes foi realizado em duas camadas com 30 golpes cada e o arrasamento dos moldes foi feito com espátula metálica de forma que a superfície dos CP's ficasse o mais regular possível. A superfície exposta dos moldes foi protegida com placas de vidro plano durante as primeiras 24 horas na câmara úmida, com temperatura de $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ e 99%U.R.

Vinte e quatro horas após a de moldagem, os CP's foram desmoldados e envolvidos em papel filme de polietileno e dispostos novamente na câmara úmida. A finalidade do papel filme era o favorecimento da condensação da água evaporada dos CP's durante o processo de cura, propiciando um ambiente favorável a uma maior solubilidade do hidróxido de cálcio não consumido durante este processo. Os íons livres de cálcio migrariam até a superfície dos CP's, onde, em contato com o gás carbônico presente no ar e a água condensada que foi impedida de evaporar pela película de polietileno, sofreria um processo de carbonatação formando depósitos superficiais de carbonato de cálcio, ou seja, a eflorescência. Os CP's permaneceram na câmara úmida por 27 dias, após o qual foi realizada uma inspeção visual da formação de eflorescência. A descrição do fenômeno de eflorescências é mais bem detalhada no Capítulo 3.

A Tabela 4.3 apresenta as variáveis de controle, variáveis de resposta e os níveis de repetição que foram adotados na etapa 3, na qual foram moldados um total de 126 CP's, entre cilíndricos, prismáticos e lâminas de vidro.

Tabela 4.3: Variáveis de resposta, de controle e de níveis de repetição adotadas na etapa 3.

| Variáveis de resposta (propriedades) | Variáveis de controle | | | Nº. de repetições (n) | Tipo de CP | Total de CP's (a*b*c*n) |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| | Idade (dias) (a) | Tipo de pigmento (b) | % incorporação do pigmento (c) | | | |
| f_c | 3 7 28 | CL | 5 | 3 | Cilíndrico (5X10) | 81* (90) |
| Grau de saturação | 1d | LC | 10 | 1 | Lâm. de vidro (2X4) | 9 |
| Eflorescência | 28 | BAYER | 15 | 3 | Prismático (4X4X16) | 27 |

* No caso da resistência à compressão foram moldados também 9 CP's de referência (com cimento Portland branco e sem incorporação de pigmentos) para as idades de 3, 7 e 28 dias. Desta forma, o total de CP's da variável f_c é de 90 CP's.