Campus de São Carlos

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA
DO TIPO DE CIMENTO
NA EXPANSIBILIDADE DE MISTURAS
DE FOSFOGESSO E CIMENTO**

Andréa Regina Kaneko Kobayashi

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Benetti Parreira

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 18/09/00

Ass: _____

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE CIMENTO NA EXPANSIBILIDADE DE MISTURAS DE FOSFOGESSO E CIMENTO

ANDRÉA REGINA KANEKO KOBAYASHI

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Transportes.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100016789

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alexandre Benetti Parreira

São Carlos
2000

Class.	TESE-EESC
Cutt.	2871
Tombo	T0199/00

1121513

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

K75a Kobayashi, Andréa Regina Kaneko
Avaliação da influência do tipo de cimento na
expansibilidade de misturas de fosfogesso e cimento /
Andréa Regina Kaneko Kobayashi. -- São Carlos, 2000.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.
Área: Transportes.
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Benetti Parreira.

1. Fosfogesso. 2. Cimento. 3. Expansão.
4. Pavimento. 5. Etringita. 6. Rejeito industrial.
7. Reciclagem. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Engenheira **ANDRÉA REGINA KANEKO KOBAYASHI**

Dissertação defendida e aprovada em 29-08-2000
pela Comissão Julgadora:

Prof. Doutor **ALEXANDRE BENETTI PARREIRA (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Doutor **JORGE AUGUSTO PEREIRA CERATTI**
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS)

Prof. Doutor **MÁRCIO MUNIZ DE FARIAS**
(Universidade de Brasília - UnB)

Prof. Dr. **EDSON MARTINS DE AGUIAR**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Transportes

JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

DEDICATÓRIA

**Aos meus pais, Wilson e Nobuko,
pelo amor e incentivo.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, a quem dedico as minhas alegrias e os bons resultados do meu trabalho pelo carinho e incentivo ao longo de todas as etapas de minha vida.

Ao Prof. Dr. Alexandre Benetti Parreira, de quem tive todo apoio e preciosa orientação para a realização desta dissertação.

Aos professores do Departamento de Transportes da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, em especial aos professores Glauco Tulio Pessa Fabbri e Manoel Alba Sória, pelos conselhos nos ensaios de laboratório e na revisão bibliográfica.

Aos funcionários do Laboratório de Estradas da EESC/USP, Gigante, Morasco e Oliveira, pela participação dedicada e prestativa na execução dos ensaios desta pesquisa.

Aos meus colegas de orientação, Omar de Barros Silvestre Júnior, Marcelo Takeda, Ricardo Freire Gonçalves e Everton Parente, pela cooperação durante a realização dos ensaios e pelo compartilhamento de conhecimentos e experiência.

Ao Roger K. Seals e ao Chengsheng Ouyang, pela ajuda de suma importância durante a revisão bibliográfica.

Aos funcionários da EESC/USP, em especial ao Carlos Toco, Angélica, Heloísa e Magali (Departamento de Transportes), aos laboratoristas José Luís, Oscar e Antônio (Departamento de Geotecnia), ao Pennazzi e sua equipe (Oficina Mecânica), ao Heraldo Gallo (Departamento de Física), à Regina Santos e ao Marinho (Departamento de Química), ao pessoal da Biblioteca Central, cada um com sua especialidade, em comum a boa vontade em realizar um bom trabalho.

À FAPESP e ao CNPq, pelo apoio financeiro cedido durante a realização desta pesquisa.

Às empresas de cimento CIMINAS e RIBEIRÃO e à FOSFERTIL, por fornecerem o cimento e o fosfogesso, respectivamente, para a confecção dos corpos de prova utilizados nos ensaios desta pesquisa.

A todos os meus amigos e colegas do Departamento de Transportes, em especial ao Pastor Gonzales, Heliana Fontenele, Carlos Prado Jr., Rone Barbosa, Magda Pamplona e Carolina Brévis. Agradeço a amizade, a experiência compartilhada e o coleguismo de todas as pessoas com quem tive a grata oportunidade de conhecer e conviver durante esta etapa de minha vida.

Aos meus amigos, professores e colegas de trabalho de Cuiabá/MT, que estão longe em termos de distância e perda de contato nesta vida cheia de caminhos e encruzilhadas, entretanto a saudade e as boas lembranças não me deixam esquecê-los e me fazem desejar que estejam bem de saúde e felizes pelas suas escolhas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍGLAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xviii
RESUMO	xx
<i>ABSTRACT</i>	xxi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 <i>Considerações Iniciais</i>	1
1.2 <i>Objetivo</i>	3
1.3 <i>Organização do Trabalho</i>	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 <i>Introdução</i>	6
2.2 <i>Fosfogesso</i>	7
2.2.1 Processos de produção de ácido fosfórico	7
2.2.2 Características químicas do fosfogesso	9
2.2.3 Características físicas do fosfogesso	11
2.2.4 Características morfológicas do fosfogesso	12
2.2.5 Características radiológicas do fosfogesso	13
2.2.6 Propriedades mecânicas do fosfogesso compactado	15
2.3 <i>Resistência e Deformabilidade das Misturas Compactadas Contendo Fosfogesso</i>	17
2.4 <i>Mecanismos de Expansão das Misturas Contendo Cimento</i>	25
2.4.1 <i>Introdução</i>	25
2.4.2 Processos de formação da etringita	26
2.4.3 Misturas de fosfogesso e cimento	28
2.4.4 Concreto e argamassas de cimento	30

2.5	<i>Expansibilidade das Misturas de Fosfogesso e Cimento</i>	32
2.5.1	Influência do tipo e teor de cimento	32
2.5.2	Influência do método de compactação	35
2.5.3	Influência do peso específico	35
2.5.4	Influência da condição de cura	36
2.5.5	Influência da adição de outros materiais	38
2.5.6	Influência da origem do fosfogesso	40
 CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS		41
3.1	<i>Introdução</i>	41
3.2	<i>Materiais</i>	42
3.2.1	Fosfogesso	42
3.2.1.1	Determinação do pH	42
3.2.1.2	Massa específica dos sólidos	43
3.2.1.3	Granulometria	44
3.2.1.4	Limites de Atterberg	44
3.2.1.5	Análise química	45
3.2.2	Cimento	46
3.2.2.1	CP II-E32	46
3.2.2.2	CP III-40	46
3.2.2.3	CP V-ARI	47
3.2.2.4	CP V-ARI-RS	47
3.2.2.5	Análise química	47
3.2.2.6	Análise dos teores de C_3A	48
3.2.3	Solo	49
3.3	<i>Estudo Preliminar</i>	50
3.3.1	Preparação dos materiais	50
3.3.2	Composição das misturas	50
3.3.3	Ensaio de compactação	51
3.4	<i>Estudo Definitivo</i>	51
3.4.1	Compactação dos corpos de prova	51
3.4.2	Medida da expansão dos corpos de prova	54
3.4.3	Cálculo da expansão dos corpos de prova	56
3.4.4	Microscopia eletrônica por varredura	57

CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	59
4.1 <i>Introdução</i>	59
4.2 <i>Estudo Preliminar</i>	60
4.2.1 Temperatura de secagem do fosfogesso	60
4.2.2 Ensaio de compactação	60
4.3 <i>Estudo Definitivo</i>	67
4.3.1 Expansão das misturas de fosfogesso e cimento	67
4.3.1.1 Influência da energia de compactação	69
4.3.1.2 Influência do teor de cimento	74
4.3.1.3 Influência do tempo de cura	77
4.3.1.4 Influência do tipo de cimento	78
4.3.1.5 Comparação entre a expansão das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento	82
4.3.2 Análise das microfotografias	83
4.3.2.1 Fosfogesso, cimento e solo, considerados separadamente	83
4.3.2.2 Identificação dos cristais de etringita nas misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento	85
4.3.2.3 Dissolução das partículas de fosfogesso nas misturas de fosfogesso e cimento	88
 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	 90
5.1. <i>Considerações Iniciais</i>	90
5.2 <i>Conclusões</i>	90
5.3 <i>Sugestões e Recomendações para Trabalhos Futuros</i>	94
 ANEXO A	 95
 ANEXO B	 104
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 107

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 –	Distribuição granulométrica de fosfogesso do <i>Freeport-McMoran, Inc.</i> (TAHA & SEALS, 1991a)	11
FIGURA 2.2 –	Partículas tabulares de fosfogesso – aumento 1000X (ANDERSON, 1988)	13
FIGURA 2.3 –	Partículas arredondadas de fosfogesso – aumento 300X (SAYLAK <i>et al.</i> , 1988)	13
FIGURA 2.4 –	Resistência à compressão simples das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio sem imersão prévia (TAKEDA, 1998)	22
FIGURA 2.5 –	Resistência à compressão simples das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio com imersão prévia (TAKEDA, 1998)	22
FIGURA 2.6 –	Módulo tangente inicial das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio sem imersão prévia (TAKEDA, 1998)	24
FIGURA 2.7 –	Módulo tangente inicial das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio com imersão prévia (TAKEDA, 1998)	24
FIGURA 2.8 –	Cristais de etringita em misturas de fosfogesso e cimento – aumento de 965X e, no detalhe, <i>zoom</i> de 8X (GUTTI <i>et al.</i> , 1996)	29
FIGURA 2.9 –	Cristais de etringita em formas de esferas com agulhas que crescem radialmente (DRON & BRIVOT, 1989)	29
FIGURA 2.10 –	Expansão das misturas de fosfogesso e cimento para diferentes teores de aluminato tricálcico (TAHA &	33

	SEALS, 1991a)	
FIGURA 2.11 –	Expansão das misturas de fosfogesso e cimento para diferentes teores de aluminato tricálcico (CHANG & MANTELL, 1990)	34
FIGURA 2.12 –	Influência do peso específico seco na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI <i>et al.</i> , 1996)	36
FIGURA 2.13 –	Influência da condição de cura na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI <i>et al.</i> , 1996)	37
FIGURA 2.14 –	Influência da condição de cura na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (CHANG & MANTELL, 1990)	38
FIGURA 2.15 –	Influência da substituição parcial de cimento por cloreto de cálcio na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI <i>et al.</i> , 1996)	39
FIGURA 2.16 –	Influência da substituição parcial de cimento por “Daraset” na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI <i>et al.</i> , 1996)	39
FIGURA 2.17 –	Influência da substituição parcial de cimento por cinza volante na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (CHANG & MANTELL, 1990)	40
FIGURA 3.1 –	Distribuição granulométrica do fosfogesso utilizado no presente estudo	43
FIGURA 3.2 –	Distribuição granulométrica dos fosfogessos estudados por TAKEDA (1998)	44
FIGURA 3.3 -	Distribuição granulométrica do solo utilizado neste estudo (Laboratório de Estradas – EESC/USP)	50
FIGURA 3.4 –	Prensa Versatest 30M	52
FIGURA 3.5 –	Cilindro e anéis complementares utilizados na moldagem dos corpos de prova	53
FIGURA 3.6 -	Êmbolos espaçadores de extremidade utilizados na moldagem dos corpos de prova	53
FIGURA 3.7 –	(a) Chapa com pinos de medida e de ancoragem utilizada no topo do corpo de prova e, (b) chapa com pino de ancoragem utilizada na base do corpo de prova	54
FIGURA 3.8 –	Corpo de prova de mistura de fosfogesso e cimento moldado para as medidas da expansão	54
FIGURA 3.9 –	Comparador e o cilindro de referência	55

FIGURA 3.10 –	Relógio comparador digital da <i>Mitutoyo</i>	56
FIGURA 3.11 –	Umidificador utilizado na câmara úmida	56
FIGURA 4.1 –	Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP II-E32	61
FIGURA 4.2 –	Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP III-40	61
FIGURA 4.3 –	Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI	62
FIGURA 4.4 –	Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI-RS	62
FIGURA 4.5 –	Massa específica seca máxima das misturas de fosfogesso e cimento em função do tipo e teor de cimento nas energias normal e modificada	64
FIGURA 4.6 –	Teor ótimo de umidade das misturas de fosfogesso e cimento em função do tipo e teor de cimento nas energias normal e modificada	65
FIGURA 4.7 –	Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, na energia normal	66
FIGURA 4.8 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia normal	68
FIGURA 4.9 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia modificada	68
FIGURA 4.10 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP II-E32 compactadas na energia normal e modificada	70
FIGURA 4.11 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP III-40 compactadas na energia normal e modificada	71
FIGURA 4.12 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP V-ARI compactadas na energia normal e modificada	72
FIGURA 4.13 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP V-ARI-RS compactadas na energia normal e modificada	73
FIGURA 4.14 –	Efeitos do tipo e teor de cimento sobre a expansão em	75

	misturas de fosfogesso e cimento compactadas na energia normal e submetidas aos períodos de cura de: (a) 7 dias, (b) 28 dias e (c) 84 dias	
FIGURA 4.15 –	Efeitos do tipo e teor de cimento sobre a expansão em misturas de fosfogesso e cimento compactadas na energia modificada e submetidas aos períodos de cura de: (a) 7 dias, (b) 28 dias e (c) 84 dias	76
FIGURA 4.16 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia normal	79
FIGURA 4.17 –	Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia modificada	80
FIGURA 4.18 –	Curvas de expansão das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, na energia normal	83
FIGURA 4.19 –	Fosfogesso (500X – 180 μm)	84
FIGURA 4.20 –	Fosfogesso (1000X – 90 μm)	84
FIGURA 4.21 –	Cimento CP V-ARI (1000X – 90 μm)	84
FIGURA 4.22 –	Solo (1000X – 90 μm)	84
FIGURA 4.23 –	Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 7 dias de cura (5000X – 18 μm)	86
FIGURA 4.24 –	Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP V-ARI, compactada na energia normal, aos 7 dias de cura (5000X – 18 μm)	86
FIGURA 4.25 –	Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm) e, no detalhe, zoom de 5X – 18 μm	87
FIGURA 4.26 –	Cristais presentes em mistura de solo e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm) e, no detalhe, zoom de 5X – 18 μm	87
FIGURA 4.27 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 28 dias de cura (500X – 180 μm)	88
FIGURA 4.28 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de	88

	fosfogesso e 10% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 28 dias de cura (5000X – 18 μm)	
FIGURA 4.29 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em misturas de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia modificada, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm)	89
FIGURA 4.30 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 15% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm)	89
FIGURA 4.31 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP V-ARI, compactada na energia modificada, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm) e, no detalhe, <i>zoom</i> de 5X – 18 μm	89
FIGURA B.1 –	Partículas de fosfogesso (500X – 180 μm)	105
FIGURA B.2 –	Partículas de fosfogesso e cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 3 dias de cura (1000X – 90 μm)	105
FIGURA B.3 –	Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 7 dias de cura (500X – 180 μm) e, no detalhe, <i>zoom</i> de 10X – 18 μm	105
FIGURA B.4 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 28 dias de cura (1000X – 90 μm)	105
FIGURA B.5 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 5% de CP V-ARI, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm)	106
FIGURA B.6 –	Cristais agrupados na forma de camada de feltro em mistura de fosfogesso e 15% de CP II-E32, compactada na energia normal, as 84 dias de cura (1000X – 90 μm)	106
FIGURA B.7 –	Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 15% de CP III-40, compactada na energia normal aos 84 dias de cura (500X – 180 μm)	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 –	Composição química dos fosfogessos di-hidratado, hemi-hidratado e hemi-di-hidratado (KOULOHERIS, 1980)	9
TABELA 2.2 –	Resultados da análise química das amostras de fosfogessos americano, indiano e brasileiro (TAHA <i>et al.</i> , 1992; SINGH & GARG, 1999; MACCARINI, 1991)	10
TABELA 2.3 –	Concentrações de traços de elementos no fosfogesso do “Freeport-McMoran, Inc.” – FMI (TAHA <i>et al.</i> , 1992)	10
TABELA 2.4 –	Propriedades físicas do fosfogesso do Freeport-McMoran, Inc. (TAHA <i>et al.</i> , 1992)	12
TABELA 2.5 –	Peso específico seco máximo e teor ótimo de umidade de fosfogesso di-hidratado compactado (GHAFOORI & CHANG, 1993).	16
TABELA 2.6 –	Resistência à compressão simples aos 7 dias do fosfogesso di-hidratado compactado (GHAFOORI & CHANG, 1993).	16
TABELA 2.7 –	Valores de resistência à compressão simples dos corpos de prova de solo e fosfogesso anidro, com e sem imersão, em função do teor de fosfogesso e tempo de cura (ORTIZ, 1997)	19
TABELA 2.8 –	Valores de resistência à compressão simples e módulo de resiliência das misturas de fosfogesso e cimento (GERRITY <i>et al.</i> , 1994)	20
TABELA 2.9 –	Valores de módulo de resiliência, resistência à compressão simples e módulo tangente inicial encontrados para misturas de fosfogesso e cimento (TAKEDA, 1998)	25
TABELA 2.10 –	Teores de etringita presentes em misturas de fosfogesso e cimento aos 50 dias de cura (GUTTI <i>et al.</i> ,	30

	1996)	
TABELA 2.11 –	Expansão das misturas de fosfogesso e cimento em função da composição da mistura e do tempo de cura (OUYANG <i>et al.</i> , 1988c)	34
TABELA 3.1–	Resultados da análise química da amostra de fosfogesso (IPT, 2000a)	45
TABELA 3.2 –	Composição mineral provável da amostra de fosfogesso, estimada a partir da análise química (IPT, 2000a)	45
TABELA 3.3 –	Composição química dos cimentos CP II-E32 e CP III-40 (CIMENTO RIBEIRÃO, 1999)	46
TABELA 3.4 –	Composição química dos cimentos CP V-ARI e CP V-ARI-RS (CIMINAS, 1999)	47
TABELA 3.5 –	Resultados da análise química das amostras dos cimentos utilizados neste estudo (IPT, 2000b)	48
TABELA 3.6 –	Intensidade dos picos correspondentes ao aluminato tricálcico (Laboratório de Cristalografia, Instituto de Química de São Carlos/USP)	49
TABELA 3.7 –	Massa específica dos sólidos e limites de consistência do solo utilizado neste estudo (Laboratório de Estradas – EESC/USP)	49
TABELA 4.1 –	Valores de teor ótimo de umidade (w_o) e massa específica seca máxima ($\rho_{dm\acute{a}x}$) obtidos para misturas de fosfogesso e cimento, nas energias normal e modificada	63
TABELA 4.2 –	Parâmetros de regressão e coeficientes de determinação dos modelos considerados para os valores de expansão das misturas de fosfogesso e cimento	82
TABELA A.1 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP II-E32, compactados na energia normal	96
TABELA A.2 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP II-E32, compactados na energia modificada	97
TABELA A.3 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP III-40, compactados na energia normal	98

TABELA A.4 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP III-40, compactados na energia modificada	99
TABELA A.5 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI, compactados na energia normal	100
TABELA A.6 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI, compactados na energia modificada	101
TABELA A.7 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI-RS, compactados na energia normal	102
TABELA A.8 –	Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI-RS, compactados na energia modificada	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i>
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DER-SP	Departamento de Estradas de Rodagem de São Paulo
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EUA	Estados Unidos da América
FIPR	<i>Florida Institute of Phosphate Research</i>
FMI	<i>Freeport- McMoran, Inc.</i>
HRB	<i>Highway Research Board</i>
IBRACON	Instituto Brasileiro do Concreto
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IRM	<i>Institute for Recyclable Materials</i>
LCPC	<i>Laboratoire Central des Ponts et Chaussées</i>
MCC	<i>Mobil Chemical Company</i>
MCT	Miniatura, Compactado, Tropical (Classificação de solos)
MG	Estado de Minas Gerais
MRE	<i>Maximum Reasonable Exposure</i>
NBR	Norma Brasileira Registrada
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SP	Estado de São Paulo
TFI	<i>The Fertilizer Institute</i>
TNER	<i>Technologically Enhanced Natural Radioactive Materials</i>
USP	Universidade de São Paulo
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampère
A-4	Solo siltoso ($IG < 8$), segundo Classificação HRB
A-5	Solo siltoso ($IG < 12$), segundo Classificação HRB
Al_2O_3	Alumina ou óxido de alumínio
CaO	Cal ou óxido de cálcio
C_0	Leitura do extensômetro para a altura inicial do cilindro de referência
C_i	Leitura do extensômetro para a altura do cilindro de referência no $i^{\text{ésimo}}$ tempo de cura
C_3A	Aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$)
C_4AF	Ferro aluminato tetracálcico ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$)
C_3S	Silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$)
C_2S	Silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$)
CP II-E32	Cimento Portland composto com escória
CP III-40	Cimento Portland de alto forno
CP V-ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
CP V-ARI-RS	Cimento Portland de alta resistência inicial e resistente a sulfatos
c. p.	Corpo de prova
CV	Cinza volante
$^{\circ}C$	Graus Celsius
E_i	Expansão do corpo de prova no $i^{\text{ésimo}}$ tempo de cura
E_0	Módulo tangente inicial
eq.	Equação
Fe_2O_3	Óxido de ferro
$^{\circ}F$	Graus Fahrenheit
H_0	Altura inicial efetiva do corpo de prova
IG	Índice de grupo
IP	Índice de plasticidade
K_0, K_1, K_2, K_3	Parâmetros de regressão
$K_2O.Na_2O$	Alcális

Ib	Libra
LG'	Solo argiloso laterítico, segundo Classificação MCT
L ₀	Leitura do extensômetro para a altura inicial do corpo de prova
L _i	Leitura do extensômetro para a altura do corpo de prova no i ^{ésimo} tempo de cura
LL	Limite de Liquidez (w _L)
LP	Limite de Plasticidade (w _P)
MgO	Magnésia ou óxido de magnésio
ML	Material siltooso de baixa plasticidade, segundo Sistema Unificado de Classificação de Solos
MPa	Mega-Pascal
M _R	Módulo de Resiliência
N	Newton
n	Número de moléculas de água presente na composição do fosfogesso
n. d.	Não detectado
NP	Não plástico
n ₁ X	Número de vezes do aumento da microfotografia em relação ao tamanho real
n ₂ µm	Comprimento da largura ou da altura da microfotografia, que representa o seu tamanho real, em micrômetros
PF	Perda ao fogo
PN	Proctor normal
PI	Proctor intermediário
PM	Proctor modificado
p.p.m.	Parte por milhão
pCi/g	Pico Curie por grama
pH	Logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica
R ²	Coefficiente de determinação
RCS	Resistência à compressão simples
RI	Resíduo insolúvel
R ₂ O ₃	Sesquióxidos
SiO ₂	Sílica ou óxido de silício
T ₁	Teor de cimento, em porcentagem
T ₂	Tempo de cura, em dias
T ₃	Teor de aluminato tricálcico, em porcentagem
w _{c.p.}	Umidade do corpo de prova

---

w_o	Umidade ótima
X	Grau de aumento da microfotografia
%	Porcentagem
ε_a	Deformação axial
ε_R	Deformação resiliente
ϕ	Diâmetro
μm	Micrômetro ou 0,001 mm
$\mu R/hr$	μ Rontgen por hora
$\rho_{dc.p.}$	Massa específica seca do corpo de prova
ρ_s	Massa específica dos sólidos
σ_a	Tensão axial
σ_3	Tensão confinante
σ_d	Tensão desvio

RESUMO

KOBAYASHI, A. R. K. (2000). *Avaliação da influência do tipo de cimento na expansibilidade de misturas de fosfogesso e cimento*. São Carlos, 2000. 112p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

Fosfogesso é um resíduo sólido da produção de ácido fosfórico pelas indústrias de fertilizantes. A produção anual deste material no mundo é de cerca de 180 milhões de toneladas, e isto causa problemas com a sua armazenagem. O fosfogesso tem sido estudado para uso como material de construção de bases e sub-bases de pavimentos. O fosfogesso tem pouca durabilidade frente à ação da água quando sujeito somente à estabilização mecânica. O cimento Portland é então adicionado ao fosfogesso, resultando em misturas mais estáveis. A reação do aluminato tricálcico contido no cimento e dos sulfatos presentes no fosfogesso poderia conduzir à formação de cristais de etringita e à expansão subsequente. O objetivo desta pesquisa é avaliar a influência do tipo de cimento na expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento para uso na construção de pavimentos. Analisou-se o comportamento expansivo de corpos de prova compactados com diferentes proporções de fosfogesso e cimento, variando-se o tipo de cimento, energia de compactação e período de cura. Para todos os cimentos usados nesta pesquisa, considerando-se o período de 84 dias de cura, a maior parte da expansão ocorreu nos primeiros 28 dias. A influência do tipo de cimento na expansão das misturas de fosfogesso e cimento é significativa, mas o teor de aluminato tricálcico não é a única explicação para o comportamento de expansão observado neste estudo, visto que os resultados experimentais indicam que quantidades crescentes de aluminato tricálcico conduzem a menores expansões, fato que contraria a expectativa inicial desta pesquisa.

Palavras-chave: expansão, fosfogesso, cimento, pavimento, ataque por sulfatos, etringita, rejeito, reciclagem.

ABSTRACT

KOBAYASHI, A. R. K. (2000). *Evaluation of the influence of the cement type in the expansivity of cement-stabilized phosphogypsum*. São Carlos, 2000. 112p. Master's thesis. Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

Phosphogypsum is a solid by-product resulting from the phosphoric acid process for manufacturing fertilizers. The annual worldwide production of this material is about 180 million de tons and it causes problems with its disposal. The phosphogypsum has been studied for use in pavement base and sub-base materials. Phosphogypsum has poor durability when subjected to mechanical stabilization only in wet conditions. The addition of stabilizing materials, such as Portland cement, is one method of overcoming this deficiency. The chemical reaction between tricalcium aluminate present in Portland cement and sulfate ions supplied by phosphogypsum could lead to the formation of ettringite and subsequent expansion. The objective of this research is to evaluate the influence of Portland cement type on the expansion of cement-stabilized phosphogypsum mixtures for use as pavement construction. The expansion behavior was analyzed through compacted specimens composed by different phosphogypsum and cement proportions, varying the cement type, compaction energy and curing period. For all cements used in this research, most of expansion occurred within the first 28 days in relation to the 84 days of curing. There is a significant influence of cement type on the expansion of the cement-stabilized phosphogypsum mixtures, but the aluminate tricalcium content is not the only explanation for the expansion behavior observed in this study. The experimental results show that an increasing amount of tricalcium aluminate yields lower expansion, fact that thwarts the initial expectation of this research.

Key-words: expansion, phosphogypsum, cement, pavement, sulfate attack, ettringite, waste, recycling.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O fosfogesso é um resíduo sólido da produção de ácido fosfórico, principal componente dos fertilizantes fosfatados. O ácido fosfórico é obtido através da reação entre a rocha fosfática e o ácido sulfúrico. O fosfogesso tem sido classificado como um material com radioatividade natural intensificada tecnologicamente (*“Technologically Enhanced Natural Radioactive Materials”* – TENR), pois contém elementos radioativos e alguns traços de metais pesados em concentrações que poderiam causar um potencial risco à saúde humana e ao meio ambiente (GUO *et al.*, 1999).

Para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, são obtidas cerca de 5 toneladas de fosfogesso. A necessidade de solos mais férteis, devido ao crescimento da população mundial e o conseqüente aumento da demanda por alimentos, conduz à contínua ampliação da produção de fertilizantes, resultando no acúmulo de quantidades de fosfogesso cada vez maiores.

Aproximadamente 180 milhões de toneladas de fosfogesso são geradas anualmente no mundo (SMADI *et al.*, 1999). Os Estados Unidos são responsáveis por 33% de todo o fosfogesso gerado e, somente na Flórida, é previsto o acúmulo de mais de 1 bilhão de toneladas até o ano 2000 (TAHA *et al.*, 1995; ROY *et al.*, 1996). No Brasil, apenas a empresa FOSFERTIL, localizada no município de Uberaba – MG, gera 2 milhões de toneladas de fosfogesso anualmente, já possuindo cerca de 25 milhões de toneladas em sua área de depósito (TAKEDA,

1998). Problemas semelhantes de armazenagem deste material ocorrem na Europa, Canadá, Japão, Índia, Austrália, dentre outras regiões.

A tecnologia para reprocessamento e uso do fosfogesso tem sido desenvolvida e aplicada por países que têm limitadas fontes de gesso natural ou falta de áreas disponíveis para a sua armazenagem. Por exemplo, Japão e Áustria reusam o fosfogesso, em contraste, os Estados Unidos e a Espanha estocam o fosfogesso em depósitos a céu aberto (CARMICHAEL, 1988; GHAFORI & CHANG, 1993; MARTIN *et al.*, 1999).

O fosfogesso poderia substituir o gesso natural, uma vez que ambos têm como componente principal o sulfato de cálcio. Entretanto, o fosfogesso contém impurezas e os métodos para a sua purificação são onerosos, fazendo com que a substituição do gesso natural pelo fosfogesso se torne, muitas vezes, inviável economicamente. Por isto, 58% do total mundial de fosfogesso gerado é estocado em campo aberto, originando problemas de uso de espaço para sua armazenagem e podendo causar riscos ao meio ambiente através da lixiviação de metais pesados e elementos radioativos presentes em sua composição. Além de que, 28% deste total é descartado em rios ou em mar. Somente 14% do fosfogesso gerado na produção de fertilizantes é utilizado, tendo suas principais aplicações na agricultura, como corretor de pH de solos alcalinos e redutor de salinidade, na obtenção de ácido sulfúrico e na produção de cimento Portland (CARMICHAEL, 1988).

Grandes volumes de fosfogesso poderiam ser utilizados como material de construção de bases ou sub-bases de pavimentos, surgindo daí a necessidade de se avaliar a sua resistência, deformabilidade e o seu comportamento expansivo para se comprovar a viabilidade técnica desta aplicação. Diversos estudos têm sido desenvolvidos neste sentido, sendo que a maior parte das pesquisas têm sido conduzidas pelo LCPC ("*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*") na França, pelo IRM ("*Institute for Recyclable Materials*") e pelo FIPR ("*Florida Institute of Phosphate Research*"), sendo estes dois últimos institutos localizados nos Estados Unidos. No Brasil, foi analisado o comportamento mecânico das misturas contendo fosfogesso anidro por MACCARINI (1991) e ORTIZ (1997) e, das misturas de fosfogesso di-hidratado e cimento por TAKEDA (1998).

O fosfogesso tem características de permeabilidade baixa, resistência à compressão simples baixa e pouca durabilidade quando sujeito somente à estabilização mecânica (GUTTI *et al.*, 1996). Assim, o fosfogesso necessita também da estabilização química. As misturas de fosfogesso estabilizadas com cimento Portland têm sido objeto de estudo de diversos pesquisadores, uma vez que estas misturas demonstram resultados satisfatórios em termos de ganho de resistência e estabilidade frente à ação da água. Segundo TITTLEBAUM *et al.* (1995), o fosfogesso estabilizado forma uma laje monolítica contendo compostos insolúveis que ajudam a reter os metais pesados dentro da mistura.

Em misturas de fosfogesso e cimento, a reação química entre o aluminato tricálcico (C_3A) contido no cimento e os íons de sulfato presentes no fosfogesso é denominada ataque por sulfatos e tem como resultado a formação de cristais expansivos de etringita. A etringita poderia causar aumento de volume que conduziria à perda de resistência e ruptura das misturas contendo cimento (GHAFOORI & CHANG, 1993; TAHA & SEALS, 1991a; OUYANG *et al.*, 1988a, 1988b, 1988c). Alguns estudos realizados com concreto e argamassas de cimento concluíram que o C_3A não é o único composto do cimento responsável pela expansão das misturas contendo cimento, podendo outros compostos e componentes deste material, tais como o silicato tricálcico, o ferro-aluminato tetracálcico, a cal livre e a magnésia, cumprirem este papel (SOUZA, 1980; ODLER & COLÁN-SUBAUSTE, 1999; GONZÁLEZ & IRASSAR, 1997).

1.2 OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar a influência do tipo de cimento Portland na expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento para uso como material de base e sub-base de pavimentos.

Para se alcançar o objetivo proposto, foram escolhidos quatro tipos e três teores de cimento para compor as misturas de fosfogesso e cimento e, compactados corpos de prova nas condições de massa específica seca máxima e teor ótimo de umidade destas misturas, nas energias normal e modificada. A medida da expansão destes corpos de prova foi realizada durante o período de 84 dias de cura.

Complementarmente, obtiveram-se microfotografias das misturas de fosfogesso e cimento, visando identificar os cristais expansivos de etringita e investigar o comportamento da micro-estrutura destas misturas.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho foi desenvolvido na forma de dissertação de mestrado, estando dividido em 5 capítulos da seguinte maneira:

O Capítulo 2 relata a revisão bibliográfica para fundamentar os aspectos mais relevantes para o desenvolvimento desta pesquisa. Este capítulo trata dos processos de produção de ácido fosfórico, das características gerais do fosfogesso, das propriedades mecânicas das misturas contendo fosfogesso e principalmente, da expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento. Além disto, encontram-se descritas as teorias em que se baseiam os mecanismos de expansão e os processos de formação de etringita.

O Capítulo 3 apresenta a caracterização dos materiais usados na pesquisa, fosfogesso, cimento e solo. Relata também o critério para a escolha dos tipos de cimento, o procedimento para a preparação dos corpos de prova e o método experimental adotado na medida da expansão.

O Capítulo 4 descreve e discute os resultados obtidos a partir dos ensaios de laboratório, tais como a importância da temperatura de secagem do fosfogesso e a análise dos efeitos do tipo e teor de cimento e da energia de compactação na umidade ótima e a massa específica seca máxima das misturas de fosfogesso e cimento. Apresenta-se a análise detalhada dos resultados de expansão das misturas contendo fosfogesso, segundo o tipo e teor de cimento, a energia de compactação e o tempo de cura. Foi realizada também a análise comparativa entre o comportamento expansivo das misturas de fosfogesso e cimento e o de solo-cimento. Além disto, discute-se a micro-estrutura das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões do presente trabalho e as recomendações para trabalhos futuros, obtidas a partir da realização dos ensaios e da análise dos seus respectivos resultados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

O fosfogesso (FG) é um resíduo sólido proveniente da produção de fertilizantes fosfatados. Devido aos sérios problemas ocasionados pela ocupação de grandes áreas para o armazenamento de fosfogesso, pesquisas têm sido direcionadas para o descarte deste resíduo através de sua utilização em bases e sub-bases de pavimentos.

O fosfogesso compactado, quando não misturado previamente a nenhum aditivo, não oferece resistência e durabilidade satisfatórias frente à ação da água. Entretanto, pesquisas realizadas em diversos países têm mostrado que misturas compactadas de fosfogesso estabilizado com cimento Portland (CP) apresentam propriedades mecânicas que poderiam atender às exigências mínimas necessárias para o seu uso na pavimentação. É imprescindível então, investigar o comportamento destas misturas para verificar a viabilidade técnica do seu emprego como material de construção de bases e sub-bases de pavimentos.

A revisão bibliográfica apresentada está centrada nas propriedades expansivas das misturas de fosfogesso estabilizado com cimento e nas teorias que visam explicar os mecanismos de expansão. Além disto, encontram-se sintetizadas as características físicas, químicas, morfológicas e radiológicas do fosfogesso e suas propriedades mecânicas quando compactado.

É importante observar que a maior parte dos estudos sobre expansibilidade das misturas contendo cimento tem se concentrado em pesquisas envolvendo concreto. Por isto, foi necessário complementar a revisão acerca dos fundamentos em que se baseiam os mecanismos expansivos das misturas de fosfogesso e cimento com os resultados de estudos desenvolvidos especificamente para o concreto.

2.2 FOSFOGESSO

2.2.1 Processos de produção de ácido fosfórico

O fosfogesso é um resíduo da produção de ácido fosfórico, principal componente de fertilizantes fosfatados. O ácido fosfórico pode ser obtido através do método térmico ou do método úmido. O método úmido inclui o uso de ácido nítrico ou ácido sulfúrico e é o mais utilizado em todo o mundo (BARBOSA, 1980).

O método úmido que utiliza o ácido sulfúrico é conhecido como “processo úmido”. O “processo úmido” consiste na conversão da rocha fosfática, através da sua reação com o ácido sulfúrico concentrado, em ácido fosfórico e fosfogesso. O fosfogesso, constituído de sulfato de cálcio e impurezas, é então separado do ácido fosfórico por filtração (CHANG & MANTELL, 1990; TAHA *et al.*, 1992). Segundo SILVA (1990), entende-se como rocha fosfática, uma rocha natural dotada de suficiente quantidade de minerais fosfatados (usualmente fosfatos de cálcio), de forma a permitir sua utilização de modo imediato, ou logo após ter sofrido processos de beneficiamento, na manufatura de produtos fertilizantes.

Segundo BARBOSA (1980) e MANGIN (1978), o processo úmido pode ser descrito pela expressão (2.1) a seguir:

onde:

$[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{CaF}_2$: rocha fosfática;

H_2SO_4 : ácido sulfúrico;

H_2O : água;

H_3PO_4 : ácido fosfórico;
 n : número de moléculas de água;
 $(\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$: fosfogesso;
HF: ácido fluorídrico.

A variável n (expressão 2.1) pode assumir três valores diferentes: $n = 2$ quando o fosfogesso obtido é hemi-di-hidratado ou di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); $n = \frac{1}{2}$ quando o fosfogesso obtido é hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) e $n = 0$ quando o fosfogesso obtido é anidro (CaSO_4).

O processo di-hidratado é o mais usado pelas indústrias de fertilizantes fosfatados, pois 84% do total de fosfogesso gerado mundialmente é na forma di-hidratada. Relativamente, exige um baixo custo de investimento, um baixo custo de produção e uma grande flexibilidade no uso de várias qualidades de rocha fosfática. Este método é capaz de produzir um ácido fosfórico do qual o urânio pode ser extraído. No processo di-hidratado, obtém-se 28 a 30% de ácido fosfórico. Para cada tonelada de ácido fosfórico, são geradas cerca de 4,9 toneladas de fosfogesso seco (LEGAL & MYRICK* *apud* TAHA & SEALS, 1991b; KOULOHERIS, 1980).

No processo hemi-hidratado, produz-se 38 a 52% de ácido fosfórico e são fornecidas cerca de 4,3 toneladas de fosfogesso seco para cada tonelada de ácido fosfórico gerado. Este fosfogesso tem um alto teor de CaSO_4 e níveis mais baixos de impurezas quando comparado ao fosfogesso di-hidratado. Os custos de investimento e de produção são mais altos para o processo hemi-hidratado. Os altos custos são, em parte, balanceados pelo produto mais puro e alguma economia de energia (LEGAL & MYRICK* *apud* TAHA & SEALS, 1991b; KOULOHERIS, 1980).

Através do processo hemi-di-hidratado, obtém-se fosfogesso mais limpo. Numerosas indústrias que utilizam este processo se concentram na Europa e Japão. Neste método, gera-se 30 a 52% de ácido fosfórico. O processo hemi-di-hidratado é o menos usado entre os três tipos de processo úmido devido aos

---

*LEGAL, C. C. & MYRICK, O. D., Jr. (1968) History and status of phosphoric acid. *Phosphoric acid*, v. 1, part 1, ed. A. V. Slack, Marcell Dekker, Inc. New York.

maiores custos de capital de investimento, produção e manutenção (LEGAL & MYRICK* *apud* TAHA & SEALS, 1991b; KOULOHERIS, 1980).

Na tabela 2.1, encontra-se um exemplo da composição química de fosfogessos di-hidratado, hemi-hidratado e hemi-di-hidratado, obtidos a partir de rocha de boa qualidade sob adequadas condições de operação (KOULOHERIS, 1980).

TABELA 2.1 – Composição química dos fosfogessos di-hidratado, hemi-hidratado e hemi-di-hidratado (KOULOHERIS, 1980)

Composição (%)	Fosfogesso di-hidratado	Fosfogesso hemi-hidratado	Fosfogesso hemi-di-hidratado
CaO	32,50	36,90	32,20
SO ₃	44,00	50,30	46,50
P ₂ O ₅	0,65	1,50	0,25
F	1,20	0,80	0,50
SiO ₂	0,50	0,70	0,40
Fe ₂ O ₃	0,10	0,10	0,05
Al ₂ O ₃	0,10	0,30	0,30
H ₂ O	~ 19,00	~ 9,00	~ 20,00

O processo anidro desenvolve-se a temperaturas variando de 120°C a 130°C, sendo que este nível de temperatura provoca problemas de corrosão no equipamento de produção, aumento dos custos de manutenção e problemas na fase de filtragem. A concentração de ácido fosfórico obtido pode variar entre 40% a 50% (LEGAL & MYRICK* *apud* TAHA & SEALS, 1991b). O processo anidro não se encontra difundido, uma vez que se mostra inviável economicamente quando comparado com os outros processos de produção de ácido fosfórico devido aos problemas relacionados às altas temperaturas e ao maior nível de energia despendido durante este processo.

2.2.2 Características químicas do fosfogesso

A tabela 2.2 apresenta resultados obtidos através da análise química de amostras de fosfogessos americano, indiano e brasileiro, juntamente os respectivos valores de pH. O fosfogesso americano foi coletado nos pátios de armazenagem do "Freeport-McMoran, Inc." – FMI, na Louisiana (TAHA *et al.*, 1992; TAHA & SEALS, 1991a). A análise química do fosfogesso indiano foi realizada pelo "Central Building Research Institute", na Índia (SINGH & GARG, 1999). O fosfogesso brasileiro foi

coletado na Indústria Carboquímica Catarinense – ICC (MACCARINI, 1991). Pela comparação destes resultados, constata-se diferenças na composição química destes resíduos, isto pode ser creditado às diferentes origens e à variabilidade das rochas fosfáticas utilizadas na produção do ácido fosfórico.

TABELA 2.2 – Resultados da análise química das amostras de fosfogessos americano, indiano e brasileiro (TAHA *et al.*, 1992; SINGH & GARG, 1999; MACCARINI, 1991)

Composição (%)	Americano	Indiano	Brasileiro
CaO	29,00-31,00	32,20	36,80
SO ₃	-	44,00	-
SO ₄	50,00-53,00	-	50,40
P ₂ O ₅	0,70-1,30	1,40	-
F	0,30-1,00	0,51	-
SiO ₂	5,00-10,00	1,25	4,00 (*)
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,20-0,50	0,70	3,10
MgO	-	-	0,22
Matéria Orgânica	-	0,30	-
pH (**)	2,8-5,0	5,0	-

(*) Teor de SiO₂ + materiais insolúveis contidos no fosfogesso.

(**) O pH não foi medido como uma percentagem.

Ainda com relação à composição química, a tabela 2.3 apresenta as concentrações de traços de elementos presentes no fosfogesso do “Freeport-McMoran, Inc.” (TAHA *et al.*, 1992). Constata-se a presença de metais pesados, tais como: Ag, As, Ba, Cr, Cd, Hg, Pb, Se, etc., considerados nocivos ao meio ambiente.

TABELA 2.3 – Concentrações de traços de elementos no fosfogesso do “Freeport-McMoran, Inc.” – FMI (TAHA *et al.*, 1992)

Elemento	Concentração (p.p.m.)
As	1-5
Ba	50
Cd	0,3-0,4
Cr	2-5
Pb	2-10
Hg	0,02-0,05
Se	1
Ag	0,1-0,2
U ₃ O ₈	5-10

O valor do pH do fosfogesso varia de 2,4 a 6,0 (GREGORY *et al.*, 1984; CHANG & MANTELL, 1990; TAHA *et al.*, 1992; TAKEDA, 1998; SINGH & GARG,

1999). O Departamento de Transportes da Flórida considera materiais com valores de pH menores do que 6,0 extremamente corrosivos não somente aos metais, mas também às estruturas de concreto. De acordo com exigências do "State of Florida Solid and Hazardous Waste Bureau", um resíduo apresenta riscos se tiver pH igual ou menor que 2,0, ou igual ou maior que 12,5.

2.2.3 Características físicas do fosfogesso

A distribuição granulométrica do fosfogesso depende do processo de produção de ácido fosfórico e do grau de trituração da rocha fosfática usada. As dimensões das partículas de fosfogesso, geralmente, variam de 0,02 a 0,05 mm, com mais de 75% do total das partículas passando na peneira nº. 200 (CHANG & MANTELL, 1991; GHAFORI & CHANG, 1991). Na figura 2.1, apresenta-se a distribuição granulométrica do fosfogesso do "Freeport-McMoran, Inc.", obtida através de um estudo de TAHA & SEALS (1991a).

FIGURA 2.1 – Distribuição granulométrica de fosfogesso do Freeport-McMoran, Inc. (TAHA & SEALS, 1991a)

O fosfogesso se fosse classificado como um solo pela Classificação HRB, classificar-se-ia como um solo siltoso (A-4) com pouca ou nenhuma plasticidade, e pelo Sistema Unificado, como um material siltoso de baixa plasticidade (ML) (GERRITY *et al.*, 1994).

A tabela 2.4 apresenta propriedades físicas de uma amostra de fosfogesso, fornecida pelo “Freeport-McMoran, Inc.”, tais como o teor de umidade, a densidade dos grãos sólidos e a porcentagem de finos. A temperatura de 55°C foi usada para determinar a umidade livre no fosfogesso. Temperaturas mais altas que 60°C tendem a converter o fosfogesso di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para a forma hemi-hidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Altas temperaturas também podem causar o fraturamento e a delaminação das partículas de fosfogesso (TAHA *et al.*, 1992; TAHA *et al.*, 1995).

TABELA 2.4 – Propriedades físicas do fosfogesso do Freeport-McMoran, Inc. (TAHA *et al.*, 1992)

Propriedade	Valor
Umidade livre (topo)	8-18% (varia com a profundidade)
Umidade livre (água freática)	25-30%
Densidade dos grãos sólidos (média)	2,35
% que passa na peneira n.º 200	75%

Segundo estudo feito por GREGORY *et al.* (1984), a análise física do fosfogesso fornecido pela “Mobil Chemical Company” (MCC), do Texas, apresentou resultados semelhantes aos do fosfogesso do “Freeport-McMoran, Inc.”, sendo que foram obtidos a densidade dos grãos sólidos de 2,30 e o teor médio de umidade de 20,0%. Em outras pesquisas, as densidades dos grãos sólidos de diferentes amostras de fosfogesso variaram entre 2,31 a 2,53 (CHANG & MANTELL, 1993; TAHA *et al.*, 1992; GHAFORI & CHANG, 1993; PUIATTI, 1978).

2.2.4 Características morfológicas do fosfogesso

TAHA & SEALS (1991a) investigaram a morfologia do fosfogesso através de microscopia eletrônica por varredura, que indicou a presença de cristais tabulares de fosfogesso de 10 a 100 μm de diâmetro. Na figura 2.2, apresenta-se a microfotografia de cristais tabulares de fosfogesso realizada por ANDERSON (1988).

As partículas de fosfogesso de mais idade ou expostas aos efeitos das intempéries são mais arredondadas e mais espessas do que as de menos tempo de armazenagem (TAHA *et al.*, 1992; TAHA & SEALS, 1991a). A figura 2.3

apresenta partículas arredondadas de fosfogesso através de uma microfotografia obtida por SAYLAK *et al.* (1988).

FIGURA 2.2 – Partículas tabulares de fosfogesso – aumento 1000X (ANDERSON, 1988)

FIGURA 2.3 – Partículas arredondadas de fosfogesso – aumento 300X (SAYLAK *et al.*, 1988)

2.2.5 Características radiológicas do fosfogesso

O fosfogesso contém os elementos radioativos, rádio-226 (^{226}Ra) e urânio-238 (^{238}U), provenientes da rocha fosfática usada para a produção de ácido fosfórico, sendo que cerca de 86% de ^{238}U é retido no ácido fosfórico, enquanto que cerca de 80% de ^{226}Ra fica no fosfogesso (TITTLEBAUM *et al.*, 1995).

Um dos problemas ambientais associados à armazenagem e ao uso do fosfogesso é a presença do elemento ^{226}Ra , pois este decai para o gás radônio-222 (^{222}Rn), que é liberado para a atmosfera (FOXWORTHY *et al.*, 1994).

Para minimizar os riscos à saúde humana, que poderiam ser causados pelas emissões radioativas do fosfogesso, a EPA (*Environmental Protection Agency*), nos Estados Unidos, estabeleceu critérios para o uso do fosfogesso, através de “*National Emission Standards for Radon Emissions from Phosphogypsum Stacks*” (40 CFR Part 61), em junho de 1992. A EPA exigiu a armazenagem do fosfogesso em minas ou pilhas monitoradas, proibiu o uso de fosfogesso na construção rodoviária e de fosfogesso contendo mais de 10 pCi/g (pico Curie por grama) de ^{226}Ra na agricultura, além de limitar a quantidade de fosfogesso em 318 kg (700 lb) para uso em pesquisas ou projetos em desenvolvimento (JAMES, 1995).

Entretanto, o TFI (“*The Fertilizer Institute*”) solicitou uma reconsideração das exigências da EPA, devido a um possível erro de cálculo dos riscos ocasionados pelo uso de fosfogesso. O pedido de reconsideração à EPA foi baseado numa revisão realizada por “*SENES Consultant Ltd.*”. Esta revisão indicou diversos fatores que levaram a EPA a superestimar a exposição razoável máxima (“*Maximum Reasonable Exposure*” - MRE) por um fator de 6 para a aplicação do fosfogesso em solos e no uso do fosfogesso na construção rodoviária, e por um fator de 40 para a aplicação do fosfogesso em laboratórios de pesquisa. Em resposta à solicitação do TFI, a EPA, em março de 1994, permitiu o uso de 1590 kg (3500 lb) para fins de pesquisa ou projeto em desenvolvimento (JAMES, 1995).

Em fevereiro de 1999, após considerar novos fatores de avaliação de riscos do uso de fosfogesso em laboratório, a EPA adotou, como novo limite máximo, o uso de 3180 kg (7000 lb) para fins de pesquisa ou projeto em desenvolvimento, através da lei americana “*40 CFR Part 61 – Final Rule*” (EPA, 1999). Esta lei permite ainda, o uso de fosfogesso segundo três categorias: (a) uso na agricultura, como condicionador de solos que contenham altas quantidades de sais ou baixas quantidades de cálcio e outros nutrientes; (b) atividades de desenvolvimento e pesquisa, como o estudo de materiais para construção civil ou construção de base rodoviária; (c) outros usos alternativos aprovados pela EPA.

A radioatividade do fosfogesso varia de 17 a 25 pCi/g (pico Curie por grama). As máximas concentrações permissíveis recomendadas nos Estados Unidos é de 20 pCi/g e, de 25 pCi/g no Reino Unido. Com relação à radiação gama, o fosfogesso tem uma radiação gama direta de cerca de 30 $\mu\text{R/hr}$ ($\mu\text{Rontgen}$ por hora). Como um ponto de referência, o limite de exposição ocupacional corresponde a 571 $\mu\text{R/hr}$ (GHAFOORI & CHANG, 1993). Assim, considerando este aspecto, o fosfogesso poderia ser utilizado como material para construção de bases e sub-bases de pavimentos por apresentar baixa radiação gama.

2.2.6 Propriedades mecânicas do fosfogesso compactado

Fosfogesso di-hidratado proveniente da Flórida Central (EUA), sem a mistura com outros materiais, foi usado em um estudo desenvolvido por GHAFOORI & CHANG (1993). Através da análise da sua composição química, constatou-se que este possui cerca de 93% de sulfato de cálcio. O restante era uma combinação de impurezas tais como areia, fosfatos, e constituintes orgânicos. Dependendo da amostra, o valor do pH variava entre 3,1 e 5,5.

Na tabela 2.5, apresentam-se o valor médio e o intervalo de variação do peso específico seco máximo e do teor ótimo de umidade do fosfogesso da Flórida Central compactado nas energias normal e modificada, conforme normas americanas AASHTO T-99 e T-180, respectivamente. Os valores médios de peso específico seco máximo e do teor ótimo de umidade do fosfogesso foram, respectivamente, de 14,94 kN/m^3 e 16,8% para a energia normal, enquanto que para a energia modificada estes valores foram, respectivamente, de 15,88 kN/m^3 e 14,1%. Os resultados de ensaios de compressão triaxial de amostras compactadas na umidade ótima e consolidadas sob pressões de confinamento de 68,9; 137,8 e 206,7 kPa, resultaram numa coesão nula e num ângulo de atrito igual a 49°, conforme a envoltória de Mohr-Coulomb (GHAFOORI & CHANG, 1993). Não foi mencionada a condição dos ensaios, entretanto supõe-se que as amostras foram saturadas, por ser um procedimento usual.

TABELA 2.5 – Peso específico seco máximo e teor ótimo de umidade de fosfogesso di-hidratado compactado (GHAFOORI & CHANG, 1993)

Variáveis	Energia modificada		Energia normal	
	ρ_d (kN/m ³)	w _o (%)	ρ_d (kN/m ³)	W _o (%)
Média	15,88	14,10	14,94	16,80
Variação	15,72-16,15	14,01-14,10	14,87-15,02	16,6-16,80

Foram ainda realizados ensaios de compressão simples em corpos de prova com o material em questão. Os resultados apresentados na tabela 2.6 indicam que a resistência à compressão simples aos 7 dias do fosfogesso pode ser melhorada pelo acréscimo de energia de compactação, independente se o método utilizado for dinâmico ou estático. As amostras compactadas e secas ao ar proporcionaram resistências maiores do que quando imersas previamente em água durante dois dias antes do ensaio de resistência à compressão simples (GHAFOORI & CHANG, 1993).

TABELA 2.6 – Resistência à compressão simples aos 7 dias do fosfogesso di-hidratado compactado (GHAFOORI & CHANG, 1993)

Energia de compactação	Peso específico (kN/m³)	Resistência à compressão (MPa)	
		Seco ao ar	Imerso
a) Compactação por impacto			
Proctor normal	14,52	1,79	0,19
Proctor modificado	15,17	2,45	0,32
c) Compactação estática			
5,17 MPa	13,52	1,36	0,07
20,69 MPa	14,93	4,82	0,90
82,76 MPa	17,61	13,70	4,57
165,52 MPa	19,65	32,93	21,96
248,27 MPa	20,44	37,62	30,10

Corpos de prova de fosfogesso di-hidratado sob condição imersa geralmente desintegram-se quando moldados com baixas energias de compactação. Estes e outros ensaios indicam que o fosfogesso tem aplicações limitadas quando condições de excesso de umidade estão previstas. A adição de materiais estabilizantes, tais como cimento Portland, é uma solução para minimizar esta deficiência (GHAFOORI & CHANG, 1993). Assim, misturas compactadas de

fosfogesso e cimento têm sido investigadas por pesquisadores para uso na construção de bases e sub-bases de pavimentos, uma vez que podem apresentar resistência e estabilidade suficientes para tal finalidade.

2.3 RESISTÊNCIA E DEFORMABILIDADE DAS MISTURAS COMPACTADAS CONTENDO FOSFOGESSO

Como não existe norma específica que estabeleça a resistência mínima das misturas de fosfogesso e cimento, normas de solo-cimento têm sido adotadas como referência. O *"Louisiana Department of Transportation and Development"* exige uma resistência mínima à compressão simples aos sete dias de 1,7 MPa para corpos de prova de solo-cimento ensaiados em laboratório. Pesquisas conduzidas pelo Instituto de Materiais Recicláveis (IRM), da *"Louisiana State University"*, demonstraram que para fosfogesso estabilizado com 14% de cimento ou teores mais altos e compactado até se alcançar a massa específica seca máxima do Proctor normal, obtém-se valores que superam a resistência mínima de 1,7 MPa (GUTTI *et al.*, 1996). A norma da ABNT, NBR 12553/92, estabelece que a resistência mínima à compressão simples admissível aos 7 dias para solo-cimento seja de 2,1 MPa.

ORTIZ (1997) realizou um estudo sobre resistência à compressão simples das misturas de um solo argiloso e fosfogesso anidro na EESC/USP. Para obter o fosfogesso anidro, submeteu-se o fosfogesso di-hidratado coletado na empresa FOSFERTIL a uma temperatura de 130°C em estufa por 24 horas. Foram compactados corpos de prova de 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura em equipamento de dimensões reduzidas, com 100% de grau de compactação na energia normal e no teor ótimo de umidade. Na composição das misturas de solo e fosfogesso, os teores de fosfogesso anidro foram de 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%. Os corpos de prova foram embalados por filme plástico e papel alumínio após sua moldagem e armazenados em caixas de isopor durante a sua cura. Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão simples sem imersão e com imersão prévia em água por 4 horas, com velocidade de aplicação de carga de 1,27 mm/min, após os períodos de cura de 3, 7, 28 e 84 dias.

ORTIZ (1997) observou que as misturas de solo e fosfogesso anidro apresentam estabilidade frente à ação da água. Além disto, este autor verificou que a adição de quantidades crescentes de fosfogesso ao solo conduz a um ganho crescente de resistência, conforme resultados de resistência à compressão simples (vide tabela 2.7). Os corpos de prova ensaiados com imersão apresentaram valores de resistência menores do que os ensaiados sem imersão. Consta-se ainda que, no decorrer do tempo de cura, obtém-se ganho de resistência à compressão simples. Nos primeiros 28 dias, o aumento de resistência é significativo, principalmente para os teores de fosfogesso mais elevados, e após este período, a resistência tende a se estabilizar ou diminuir gradativamente. Aos 7 dias de idade, corpos de prova sem imersão apresentaram resistência à compressão simples igual ou superior a 1,0 MPa para qualquer teor de fosfogesso, enquanto que para corpos de prova com prévia imersão, é necessário teores de fosfogesso maiores que 60% para se obter a resistência mínima de 1,0 MPa.

As misturas de solo e fosfogesso anidro estudadas por ORTIZ (1997) apresentam resistência satisfatória para uso em construção de pavimentos, entretanto possuem o inconveniente do dispêndio de energia para transformar o fosfogesso di-hidratado para sua forma anidra, visto que a geração de fosfogesso anidro é pouco comum nas indústrias de fertilizantes. Por isto, é mais interessante utilizar o fosfogesso di-hidratado bruto, coletado direto dos pátios de armazenagem e estabilizado com cimento, pois esta mistura possui, segundo a revisão bibliográfica realizada, resistência suficiente para atender às exigências mínimas adotadas por normas, principalmente quando se utiliza teores de cimento maiores que 10% e energia de compactação acima da normal.

TABELA 2.7 – Valores de resistência à compressão simples dos corpos de prova de solo e fosfogesso anidro, com e sem imersão, em função do teor de fosfogesso e tempo de cura (ORTIZ, 1997)

Teor de Fosfogesso (%)	Resistência à compressão simples (MPa)			
	Tempo de cura (dias)			
	3	7	28	84
Sem imersão				
20	0,84	1,05	1,14	0,92
40	1,23	1,47	1,83	1,33
60	1,60	2,74	2,65	2,16
80	2,70	4,54	5,86	6,08
100	6,43	6,80	9,78	5,18
Com imersão				
20	0,44	0,44	0,39	0,52
40	0,74	0,77	0,97	0,90
60	0,76	1,66	2,20	1,55
80	2,33	3,54	5,22	5,56
100	3,13	5,08	8,33	3,03

Na tabela 2.8, apresentam-se os valores médios de resistência à compressão simples e módulo de resiliência das misturas de fosfogesso e cimento, obtidos por GERRITY *et al.* (1994). Na mistura, utilizou-se o cimento Portland tipo I, segundo classificação americana. Foram moldados corpos de prova cilíndricos de 5,1 cm de diâmetro e 10,2 cm de altura. Estes corpos de prova foram compactados a 100% e 95% da massa específica seca máxima do Proctor normal e modificado, respectivamente, e utilizou-se a umidade de 15% para ambas as energias de compactação. A cura dos corpos de prova foi feita em períodos de 7 e 28 dias. Três amostras foram moldadas para cada mistura e ensaiadas para se obter o módulo de resiliência a uma carga repetida de 30% da resistência à compressão simples. Através dos resultados, verifica-se que fosfogesso estabilizado com 12% de cimento tem um módulo resiliente de 283 e 1655 MPa, considerando-se as energias normal e modificada, respectivamente. As tensões confinantes variaram entre 34,5 a 103,5 kPa. A resistência mínima à compressão simples de 1,7 MPa aos 7 dias, adotada pela norma americana para misturas de solo-cimento, pode ser alcançada ao usar a energia de compactação do Proctor modificado. No artigo de GERRITY *et al.* (1994), não foi citada a condição de ensaio, por isto supõe-se que as amostras ensaiadas não tenham sido inundadas previamente.

TABELA 2.8 – Valores de resistência à compressão simples e módulo de resiliência das misturas de fosfogesso e cimento (GERRITY *et al.*, 1994)

Material	Média da resistência à compressão simples (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Média do módulo de resiliência (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
12% CP + FG, 100% Normal, 7 dias	0,45	0,05	283	52
12% CP + FG, 95% Modificado, 7 dias	2,33	0,34	1014	62
12% CP + FG, 95% Modificado, 28 dias	3,08	0,39	1655	75

No estudo realizado por TAKEDA (1998) na EESC/USP, misturas de fosfogesso di-hidratado estabilizado com cimento foram ensaiadas para se obter valores de resistência à compressão simples, módulo tangente inicial e módulo resiliente. O cimento utilizado foi o CP II-F32, conforme norma da ABNT EB-2138/91. Para estabilizar o fosfogesso, utilizou-se os teores de cimento de 7%, 10%, 12% e 15%. As misturas foram compactadas em equipamento de dimensões reduzidas, conforme a norma DER/SP M 191/88, segundo energias correspondentes às do Proctor normal e intermediário, no teor ótimo de umidade e na massa específica seca máxima. Os corpos de prova foram embalados em filme plástico e estocados em caixas de isopor durante a sua cura. Os ensaios de resistência à compressão simples foram realizados sem imersão e com imersão prévia em água por 4 horas, sendo que a velocidade de aplicação de carga de 1,27 mm/min, após os períodos de cura de 3, 7, 14, 28 e 84 dias.

TAKEDA (1998) realizou ensaios de compressão simples em prensa dotada com sistema de aquisição automática de dados que fornece o monitoramento contínuo do ensaio, permitindo o traçado das respectivas curvas tensão x deformação e possibilitando assim o cálculo do módulo tangente inicial (E_0). Para o ensaio de compressão dinâmico, observou-se o mesmo procedimento adotado por GERRITY *et al.* (1994), utilizando corpos de prova de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, compactados através de cilindro bipartido, em 3 camadas.

TAKEDA (1998) observou que o aumento do teor de cimento nas misturas contendo fosfogesso promove um aumento nos valores de resistência à compressão simples (vide figuras 2.4 e 2.5). De forma geral, a resistência para misturas com 10%, 12% e 15% de cimento, tomadas em relação à resistência para

misturas com 7% de cimento, aumentam na mesma proporção para todos os períodos de cura. As resistências para misturas com 10% de cimento são, em média, 25% maiores do que as resistências para misturas com 7% de cimento, independente do período de cura. As misturas com 12% e 15% de cimento são, em média, 39% e 64%, respectivamente, maiores do que as resistências observadas para misturas com 7% de cimento. Este padrão se verifica para as duas energias de compactação usadas.

As figuras 2.4 e 2.5 permitem ainda a análise do efeito do tempo de cura sobre a resistência à compressão das misturas de fosfogesso e cimento. Como pode-se observar, os valores de resistência à compressão simples aumentam com o decorrer do período de cura, esta situação se verifica para todos os teores de cimento, para as duas energias de compactação e para as duas condições de ensaio. Observa-se também uma maior taxa de crescimento da resistência para idades inferiores a 14 dias. Até este período, as misturas, em média, alcançaram 79% da resistência obtida aos 84 dias. Aos 3 dias, as misturas alcançaram, em média, 27% da resistência aos 84 dias e aos 7 dias, alcançaram, em média, 65% da resistência aos 84 dias.

Ao se analisarem os efeitos da imersão sobre a resistência à compressão simples, verifica-se que os corpos de prova ensaiados após a imersão apresentam menor resistência que os corpos de prova ensaiados sem imersão prévia (vide figuras 2.4 e 2.5). Em média as resistências imersas são 8% menores do que as resistências não imersas, independente do teor de cimento e do tempo de cura.

Conforme observa-se nas figuras 2.4 e 2.5, apenas as misturas de fosfogesso com acima de 12% de cimento compactadas na energia intermediária satisfazem o limite estabelecido de 2,1 MPa aos 7 dias pela norma de solo-cimento, ABNT NBR 12553/92.

FIGURA 2.4 – Resistência à compressão simples das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio sem imersão prévia (TAKEDA, 1998)

FIGURA 2.5 – Resistência à compressão simples das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio com imersão prévia (TAKEDA, 1998)

A influência da energia de compactação sobre os valores de resistência à compressão simples pode ser observada pela comparação das figuras 2.4 e 2.5. O aumento na energia de compactação promoveu um aumento na resistência à compressão para todas as misturas de fosfogesso e cimento e para todos os períodos de cura, este aumento variou de 66% e 91%. Observou-se que o aumento na energia de compactação foi mais efetivo no ganho de resistência para os menores teores de cimento, 5% e 7%, elevando em 80% os valores de resistência. Para teores de 10% e 12% de cimento este aumento foi da ordem de 70%.

Ainda sobre o estudo de TAKEDA (1998), observa-se que a adição de quantidades crescentes de cimento conduzem a valores crescentes de E_0 , conforme figuras 2.6 e 2.7. Através destas figuras, pode-se verificar também que os valores de E_0 aumentam com o decorrer do tempo de cura, esta situação se verifica para todos os teores de cimento, para as duas energias de compactação e para as duas condições de ensaio. Da mesma forma que o observado para a resistência a compressão simples, constata-se também um maior gradiente de crescimento do E_0 no período até 14 dias.

Os valores de E_0 obtidos para corpos de prova ensaiados após a imersão foram menores que os obtidos para corpos de prova ensaiados sem imersão prévia (vide figuras 2.6 e 2.7). A redução nos valores de E_0 variou em função da energia de compactação: para a energia normal os valores de E_0 foram, em média, 3,2% menores do que os valores de E_0 em condições não-imersas; já para a energia intermediária, os valores são, em média, 5,2% menores. Comparando-se com a queda de resistência frente à imersão, o efeito da água é menos sensível no caso da deformabilidade, visto que a resistência diminui, em média, 8,0% para as duas energias de compactação.

A influência da energia de compactação sobre o módulo tangente inicial pode ser observada pela comparação entre as figuras 2.6 e 2.7. O aumento na energia de compactação promoveu um aumento nos valores de E_0 para todas as misturas de fosfogesso e cimento e para todos os períodos de cura. Entretanto, este aumento não foi tão significativo quanto ao observado para a resistência à compressão simples, variando de 4% e 17%, enquanto a resistência variou de 66% a 91%.

FIGURA 2.6 – Módulo tangente inicial das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio sem imersão prévia (TAKEDA, 1998)

FIGURA 2.7– Módulo tangente inicial das misturas de fosfogesso e cimento em função da energia de compactação, do tempo de cura e do teor de cimento para ensaio com imersão prévia (TAKEDA, 1998)

A tabela 2.9 apresenta os valores de módulo de resiliência das misturas de fosfogesso e cimento, encontrados para cada um dos níveis de carregamento, e os valores de resistência à compressão simples e módulo tangente inicial, obtidos de três corpos de prova, variando o teor de cimento (7% e 15%) e a energia de compactação (normal e intermediária), para períodos de cura de 7 dias. TAKEDA (1998) verificou, através dos resultados dos ensaios triaxiais dinâmicos, que tanto o aumento da energia de compactação, quanto o aumento do teor de cimento na mistura promovem o acréscimo no módulo de resiliência.

TABELA 2.9 – Valores de módulo de resiliência, resistência à compressão simples e módulo tangente inicial encontrados para misturas de fosfogesso e cimento (TAKEDA, 1998)

σ_3 (KPa)	σ_d (KPa)	M_R (MPa)		
		c. p. 1	c. p. 2	c. p. 3
		7% - PN	15% - PN	7% - PI
34,5	31,0	586,639	698,569	736,483
34,5	62,2	620,145	1.160,336	857,392
34,5	93,1	671,255	1.918,106	1.155,462
68,9	62,0	634,454	1.432,659	807,060
68,9	124,1	661,028	2.516,034	973,737
68,9	186,1	693,648	3.700,050	1.158,217
103,4	62,0	694,682	1.132,709	979,930
103,4	93,1	707,630	1.523,434	1.094,097
103,4	186,1	710,209	2.825,952	1.378,686
RCS	(MPa)	0,64	1,21	1,21
E_0	(MPa)	409,082	978,473	415,162

2.4 MECANISMOS DE EXPANSÃO DAS MISTURAS CONTENDO CIMENTO

2.4.1 Introdução

Na indústria cimenteira, o fosfogesso tem sido adicionado em pequenas quantidades ao cimento com o intuito de substituir o gesso natural. Assim, pesquisadores que investigam concreto e argamassas de cimento têm avaliado a influência desta adição no comportamento expansivo destes materiais. Em outro âmbito, na construção de pavimentos, a expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento também tem sido objeto de interesse de pesquisadores da área. Neste

caso, é importante ressaltar que o fosfogesso é o elemento preponderante na mistura, compondo, em alguns casos, até 90% da mistura.

Assim, apesar do interesse da presente pesquisa centrar-se principalmente na expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento, a revisão bibliográfica a respeito deste assunto foi complementada com resultados de estudos desenvolvidos para concreto e argamassas de cimento.

A formação de elementos expansivos no concreto e nas argamassas de cimento podem provocar microfissuras que facilitam o seu ataque por sulfatos, o que por sua vez, desencadeia um processo deteriorativo. A comum ocorrência e destruição causada por ataque por sulfatos no concreto e nas argamassas de cimento têm atraído pesquisadores ao longo dos anos no estudo dos mecanismos de expansão e os métodos para combatê-los.

No estudo das misturas de fosfogesso e cimento, os pesquisadores, na maioria das vezes, justificam o seu comportamento expansivo considerando somente a formação de etringita e a sua relação com o teor de aluminato tricálcico (C_3A) presente no cimento.

Entretanto, atualmente existem diferentes teorias sobre os mecanismos de expansão do concreto, embora tais mecanismos ainda não sejam bem entendidos. Alguns pesquisadores defendem que a formação de etringita é a única fonte de expansão durante o ataque por sulfatos e está relacionada com o teor de C_3A presente no cimento. Outros pesquisadores alegam que a etringita na sua forma coloidal absorve as moléculas de água, concorrendo para a expansão global do sistema. Segundo teorias mais recentes, afirma-se que o teor de C_3A e a formação de etringita não são os únicos fatores que influenciam o comportamento expansivo do concreto, podendo-se creditá-lo também à reação entre alcális e carbonatos ou à hidratação da cal livre e da magnésia, CaO e MgO , respectivamente.

2.4.2 Processos de formação da etringita

A reação química entre C_3A contido no cimento Portland e os íons de sulfato (SO_4) fornecidos por diferentes fontes, inclusive o fosfogesso, é chamada de ataque

por sulfatos. A etringita é o produto desta reação, sendo que a mesma causa aumento em volume que pode conduzir à perda de resistência e ruptura das misturas contendo cimento (OUYANG *et al.*, 1988b; CHANG & MANTELL, 1990). Esta reação pode ser descrita pela expressão (2.2):

onde:

$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$: aluminato tricálcico;

$\text{Ca}_2\text{SO}_4.2\text{H}_2\text{O}$: fosfogesso di-hidratado;

H_2O : água;

$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.32\text{H}_2\text{O}$: etringita.

A reação química que origina a etringita pode ser ocasionada por dois diferentes processos, ataque externo e interno, conforme a fonte de íons de sulfato. A presença de compostos ricos em sulfato nas misturas contendo cimento é referida como ataque interno por sulfatos, enquanto que o caso destas mesmas misturas expostas a ambientes ricos em sulfatos (esgoto, água do sub-leito e solo) é descrito como ataque externo por sulfatos (OUYANG *et al.*, 1988b; ROY *et al.*, 1996).

Os ataques externo e interno por sulfatos têm como resultado comum a formação de cristais de etringita, entretanto estes processos possuem características diferenciadas. As diferenças principais entre os dois tipos de ataque estão na quantidade de íons de sulfato disponíveis e o tempo em que se realiza a reação entre o aluminato tricálcico e os sulfatos. No ataque externo, íons de sulfato devem penetrar na mistura para se iniciar a reação, sendo que a expansão pode então causar fissuras, acelerando assim a penetração de novos íons de sulfato. A taxa do ataque externo é crescente em função do tempo de exposição. Inversamente, no ataque interno, íons de sulfato existem no interior da própria mistura desde o início de sua homogeneização. Neste caso, a quantidade de íons de sulfato reduz-se com o processo de reação química, e a taxa de ataque tende a diminuir com a idade da mistura (OUYANG *et al.*, 1988b).

Apesar da maior parte das pesquisas se concentrarem no ataque externo por sulfatos, o interesse pelo ataque interno tem crescido e pesquisadores têm investigado este processo quando o fosfogesso é utilizado como agregado para concreto e no caso das misturas de fosfogesso e cimento para uso em bases e sub-bases de pavimentos (OUYANG *et al.*, 1988b; ROY *et al.*, 1996). Na composição química do fosfogesso, tem-se cerca de 90% de sulfato de cálcio, que assume a função de fonte de íons de SO_3 que reagem com o C_3A do cimento ocasionando o processo de ataque interno por sulfatos.

2.4.3 Misturas de fosfogesso e cimento

Um estudo de três anos sobre expansão das misturas de fosfogesso e cimento, conduzido pelo Instituto de Materiais Recicláveis (IRM), da "Louisiana State University" (TAHA & SEALS, 1991a; ROY *et al.*, 1996), mostrou que a expansão se correlaciona com o teor de C_3A contido no cimento. Entretanto, não se conseguiu determinar o tempo exigido para que o C_3A fosse completamente hidratado ou se existem outros compostos químicos presentes no cimento que pudessem afetar as propriedades expansivas das misturas. Não foi possível também estabelecer uma correlação entre a quantidade de etringita formada e o teor de C_3A do cimento. A escassez de etringita nos corpos de prova usados neste estudo é incomum. Três fatores poderiam, segundo os pesquisadores, explicar a baixa percentagem de etringita detectada:

- a) a temperatura de transição de etringita para monossulfato é de cerca de 40°C , muito próximo da temperatura usada no estudo;
- b) a etringita é instável para pH abaixo de 10,7;
- c) o dióxido de carbono decompõe a etringita em gesso e gel de alumina.

GUTTI *et al.* (1996) identificaram cristais de etringita em misturas de fosfogesso e cimento através de microscopia eletrônica por varredura. A etringita somente pode ser observada através de altas ampliações. Na figura 2.8, observam-se os cristais de etringita provenientes da reação entre o fosfogesso e cimento, com aumento de 965X e zoom de 8X. A etringita se apresenta como uma camada sobre as partículas de fosfogesso, crescendo também nos poros entre os grãos.

FIGURA 2.8 – Cristais de etringita em misturas de fosfogesso e cimento – aumento de 965X e, no detalhe, zoom de 8X (GUTTI *et al.*, 1996)

As agulhas de etringita, se dividem em dois tipos:

- a) Maiores – comprimento de cerca de 5 μm (0,005 mm) com as faces do cristal bem definidas e uma seção transversal hexagonal.
- b) Menores – tamanho sub-micrômetro com as faces do cristal pouco definidas.

Os cristais maiores de etringita crescem juntos formando esferas com as agulhas se projetando radialmente (*"radiating spherules"*), vide figura 2.9. Os cristais menores de etringita se agrupam como uma camada de feltro sobre a superfície do fosfogesso (GUTTI *et al.*, 1996; DRON & BRIVOT, 1989). Em geral, ocorrem simultaneamente os dois tipos de etringita, embora em algumas regiões somente os cristais maiores estejam presentes. Alguns cristais de etringita podem se apresentar sem adquirir forma definida e são encontrados espalhados aleatoriamente ao redor das partículas de fosfogesso.

FIGURA 2.9 – Cristais de etringita em formas de esferas com agulhas se projetando radialmente (DRON & BRIVOT, 1989)

Ainda sobre o estudo desenvolvido por GUTTI *et al.* (1996), na tabela 2.10, encontram-se os teores de etringita presentes em misturas de fosfogesso e cimento aos 50 dias de cura, para diferentes valores de peso específico seco máximo e condições de cura. Estas misturas foram compostas com 8% de cimento Portland tipo I segundo normas americanas e o restante fosfogesso di-hidratado. Os corpos de prova expostos ao ar durante a cura tiveram as menores expansões e não foi detectada a formação de etringita. Os corpos de prova imersos em água apresentaram maior quantidade de etringita do que os corpos de prova curados sob umidade controlada. Estas observações indicam que quanto maior for a quantidade de água disponível, aumenta-se o teor de etringita formada na mistura. Estes autores concluíram que a exata relação entre concentração de etringita e expansão não é muito evidente, assim como já fora observado no estudo de TAHA & SEALS (1991a).

TABELA 2.10 – Teores de etringita presentes em misturas de fosfogesso e cimento aos 50 dias de cura (GUTTI *et al.*, 1996)

ρ_d (kN/m ³)	% Etringita		
	Condição de cura		
	Exposição ao ar	Umidade controlada	Imersão em água
13,0	n. d.	5,7	6,7
13,7	n. d.	2,4	4,0
14,3	n. d.	2,7	4,0

2.4.4 Concreto e argamassas de cimento

Desde 1930, a resistência a sulfatos dos cimentos Portland tem sido relacionada com o teor de C_3A presente em sua composição. As normas de cimento Portland reconhecem o papel preponderante do aluminato tricálcico no processo de expansão, de modo que o seu teor foi limitado para a categoria dos cimentos resistentes a sulfatos. Entretanto, o teor de C_3A não é o único fator da composição do cimento que influencia a durabilidade do concreto em ambientes ricos em sulfatos. Tem sido observado que para um mesmo nível de C_3A , a taxa de deterioração dos concretos pode diferir, dependendo dos processos de produção do clínquer e da forma cristalina do C_3A (GONZÁLEZ & IRASSAR, 1997).

A origem da expansão das misturas contendo cimento proveniente da formação da etringita não é ainda completamente entendida. DRON & BRIVOT (1989) alegam que a etringita não é um composto expansivo, e sim a sua formação a partir de diversos agentes precursores é que provoca a expansão. MEHTA e seus colaboradores (MEHTA, 1973, 1983; CHEN & MEHTA, 1982; MEHTA & WANG, 1982) propõem as seguintes hipóteses alternativas sobre o mecanismo de expansão associado à etringita:

- a) Somente etringita coloidal é capaz de desenvolver grandes expansões. Na presença de cal, a etringita formada é coloidal, não se apresentando na forma de cristais longos (agulhas).
- b) Para a etringita coloidal causar grandes expansões, deve estar em contato com água. A alta superfície específica da etringita coloidal e sua estrutura peculiar de cristal com uma carga negativa são provavelmente responsáveis por atrair moléculas de água, que envolvem os cristais de etringita, causando a repulsão inter-partículas, de modo a provocar uma expansão global do sistema.

Segundo SOUZA (1980), a expansão também pode ser ocasionada devido a outros componentes do cimento além do C_3A , tais como a cal livre (CaO), a magnésia (MgO) e os álcalis ($Na_2O.K_2O$). A cal, a sílica (SiO_2), o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o óxido de ferro (Fe_2O_3) se encontram associados formando os denominados compostos do cimento como o ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF : $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) e o silicato tricálcico (C_3S : $3CaO.SiO_2$), que conforme pesquisas recentes descritas a seguir, também são responsáveis pela expansão das misturas contendo cimento.

ODLER & COLÁN-SUBAUSTE (1999) estudaram o efeito dos dois compostos de alumínio presentes no cimento, o C_3A e o C_4AF , que foram sintetizados separadamente. Estes autores concluíram que os dois compostos de alumínio têm influência na expansão do concreto e das argamassas de cimento e, que a taxa de expansão do C_4AF é menor do que a do C_3A .

GONZÁLEZ & IRASSAR (1997) investigaram o mecanismo de ataque por sulfatos em quatro cimentos contendo baixo teor de aluminato tricálcico (três cimentos com 0% de C_3A e um com 1% de C_3A). O teor de C_3S dos cimentos

variou entre 40% a 74%. Obtiveram-se maiores expansões para corpos de prova de concreto com alto teor de C_3S .

Resultados de estudo conduzido por TONG & TANG (1999) sugerem que a formação e crescimento de alguns produtos cristalinos provenientes de reações químicas num espaço confinado podem conduzir à expansão do sistema. Este mecanismo pode ser a razão principal para a expansão ocasionada pela reação entre alcalis e carbonatos, e para o entendimento de alguns processos de expansão do concreto, como a hidratação da cal livre e da magnésia e a formação de etringita. Enquanto que TIAN & COHEN (2000) não identificaram o exato mecanismo de expansão do concreto e concluíram que a expansão do concreto não pode ser atribuída exclusivamente à formação de etringita, pois em alguns casos de campo e de laboratório, o uso de cimento com quantidade de C_3A menor que 5% não evitou os danos devidos ao ataque por sulfatos.

2.5 EXPANSIBILIDADE DAS MISTURAS DE FOSFOGESSO E CIMENTO

2.5.1 Influência do tipo e teor de cimento

Na figura 2.10, apresentam-se os resultados de expansão das misturas de fosfogesso e quatro diferentes tipos de cimento Portland de fabricação americana (TAHA & SEALS, 1991a). Estas misturas foram compostas com 10% de cada tipo de cimento e 90% de fosfogesso di-hidratado. Os teores de C_3A presentes no cimento eram de 0%, 5%, 7% e 11%, conforme o tipo de cimento. Os corpos de prova foram preparados em moldes de 10,2 cm de diâmetro e 28,6 cm de altura e curados em câmara úmida a 38°C e 100% de umidade relativa. Os corpos de prova foram compactados de acordo com a norma ASTM D 698 (Proctor normal). A variação do comprimento dos corpos de prova foi medida ao longo do eixo longitudinal usando-se um comparador. O comparador é semelhante ao especificado na norma ASTM C 490, sendo constituído de uma base circular com uma ou duas hastes verticais, e estas por sua vez, fornecem suporte para uma plataforma, onde é fixado o extensômetro. Para os teores de C_3A menores que 5%, observa-se que a maior parte da expansão ocorre nas primeiras semanas de cura,

seguida de pouca expansão. Para os teores mais altos de C_3A , a expansão aumentou de forma continuada e gradativa ao longo dos três anos de cura.

FIGURA 2.10 - Expansão das misturas de fosfogesso e cimento para diferentes teores de aluminato tricálcico (TAHA & SEALS, 1991a)

CHANG e seus colaboradores (CHANG & MANTELL, 1990; OUYANG *et al.*, 1988a, 1988b, 1988c) realizaram estudos de expansão em misturas de fosfogesso e cimento. Utilizaram-se cinco tipos de cimento Portland, de fabricação americana, com diferentes quantidades de C_3A , dentro do intervalo de 4,3% a 14%. Nestas misturas, o teor de fosfogesso variou entre 0 a 95%, o teor de cimento entre 5% a 30% e o restante foi constituído de areia. Os corpos de prova prismáticos de 2,5 x 2,5 x 28,5 cm foram moldados conforme a norma americana ASTM C 452 e a expansão foi medida usando-se o comparador durante a sua cura. A figura 2.11 ilustra os resultados de expansão para uma das composições das misturas estudadas em função de diferentes teores de C_3A . Analisando-se estes resultados, recomenda-se o uso de cimentos com teores de C_3A menores que 7% por proporcionarem as menores expansões.

FIGURA 2.11 - Expansão das misturas de fosfogesso e cimento para diferentes teores de aluminato tricálcico (CHANG & MANTELL, 1990)

A tabela 2.11 apresenta resultados obtidos por OUYANG *et al.* (1988c) para a expansão das misturas constituídas a partir de um único tipo de cimento com um teor pouco elevado de C_3A , ou seja, 4,3%. Foi observado que, ao se aumentar o teor de fosfogesso, diminuindo a quantidade de areia e mantendo constante o teor de cimento na mistura, obtém-se acréscimo de expansão. Além disto, estes autores concluíram que o aumento no teor de cimento nas misturas, para o mesmo tipo de cimento, resulta em decréscimo na expansão.

TABELA 2.11 – Expansão das misturas de fosfogesso e cimento em função da composição da mistura e do tempo de cura (OUYANG *et al.*, 1988c)

Teor de C_3A	Composição (%)			Expansão (%)			
	CP	FG	Areia	28 dias	90 dias	180 dias	360 dias
4,3%	0,10	0,00	0,90	0,006	0,009	0,016	0,030
	0,10	0,08	0,82	0,019	0,036	0,049	0,067
	0,10	0,16	0,74	0,024	0,042	0,053	0,073
	0,10	0,32	0,58	0,042	0,083	0,117	0,160
	0,20	0,00	0,80	0,006	0,008	0,016	0,030
	0,20	0,08	0,72	0,016	0,030	0,044	0,064
	0,20	0,16	0,64	0,020	0,036	0,049	0,077
	0,20	0,32	0,48	0,034	0,057	0,078	0,102

2.5.2 Influência do método de compactação

Ainda no estudo de CHANG e seus colaboradores (CHANG & MANTELL, 1990; OUYANG *et al.*, 1988a, 1988b, 1988c), adotaram-se três métodos de compactação para moldagem dos corpos de prova das misturas de fosfogesso e cimento: consolidação por barra ("*rod consolidation*" – especificado na norma ASTM C 452), Proctor modificado (ASTM D 1632) e compactação estática. Estes pesquisadores concluíram que o método de compactação tem pouco efeito na expansão, quando o cimento tem menos que 7% de C_3A . Entretanto, verificou-se que a compactação estática reduz a expansão, quando for usado teor de C_3A alto, fato que pode ser atribuído à diminuição da porosidade das misturas, diminuindo a penetração de água, que é necessária para a formação da etringita.

2.5.3 Influência do peso específico

Misturas de fosfogesso e cimento preparadas na proporção de 8% de cimento Portland tipo I segundo normas americanas e o restante fosfogesso di-hidratado foram objeto do estudo de GUTTI *et al.* (1996) no tocante à sua expansibilidade. Corpos de prova cilíndricos com 5,1 cm de diâmetro e 10,2 cm de altura foram moldados por compactação estática, no teor de umidade de 20% e em diferentes níveis de peso específico: 13,7 kN/m³, peso específico seco máximo para a energia do Proctor normal; 13,0 kN/m³, grau de compactação de 95%; e 14,3 kN/m³, grau de compactação de 105%. A figura 2.12 mostra a influência do peso específico no comportamento expansivo das misturas de fosfogesso e cimento, cuja cura foi feita sob a condição de umidade controlada, envolvendo-se os corpos de prova em sacos plásticos herméticos. Constatou-se no período inicial de 15 dias de cura, um rápido crescimento de expansão para todos os pesos específicos analisados. Em seguida, os corpos de prova com pesos específicos de 13,7 kN/m³ e 14,3 kN/m³ mostraram pouca ou mesmo redução da expansão; enquanto que para 13,0 kN/m³, houve uma expansão pequena e continuada até 60 dias, com ligeira tendência de queda no período posterior.

FIGURA 2.12 – Influência do peso específico seco na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI *et al.*, 1996)

2.5.4 Influência da condição de cura

A cura em diferentes níveis de umidade pode ser usada para se entender o comportamento de uma base ou sub-base de pavimento em diferentes climas. A figura 2.13 apresenta a influência da condição de cura nos resultados de expansão das misturas de fosfogesso e cimento com peso específico seco máximo de 13,7 kN/m³. Estes resultados foram obtidos através do estudo retro-mencionado de GUTTI *et al.* (1996). Verifica-se que os corpos de prova curados sob umidade controlada tiveram um rápido crescimento de sua expansão no período inicial de 25 dias de cura, seguido de pouca expansão. Corpos de prova expostos ao ar durante o período de cura não apresentaram expansão.

FIGURA 2.13 – Influência da condição de cura na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI *et al.*, 1996)

No estudo da expansão realizado por CHANG e seus colaboradores (CHANG & MANTELL, 1990; OUYANG *et al.*, 1988a, 1988b, 1988c), foram usadas três condições de cura: imersão em água, umidade controlada e ciclos de imersão-secagem. Na condição de cura com imersão, curava-se o corpo de prova imerso em água após o seu desmolde. A cura sob umidade controlada consistia em envolver o corpo de prova com filme plástico. Nos ciclos de imersão-secagem, imergia-se o corpo de prova em água durante 6 dias e em seguida, secava-o por um dia na estufa a 50°C, ciclos que se sucediam repetidamente no decorrer do tempo. Os corpos de prova foram moldados através de compactação estática e constituídos de 95% de fosfogesso e 5% de cimento com teor de 4,3% de C_3A .

A figura 2.14 ilustra a variação da expansão dos corpos de prova para as três condições de cura ao longo do tempo (CHANG & MANTELL, 1990). Nos ciclos de imersão-secagem, observa-se que o corpo de prova expande e retrai durante a imersão e secagem, respectivamente. Para corpos de prova continuamente imersos em água durante a cura, verificaram-se as maiores expansões. A expansão para a cura sob umidade controlada foi maior que para o ciclo de imersão-secagem nos meses iniciais de cura, mas as expansões se tornaram próximas ao final de seis meses.

FIGURA 2.14 – Influência da condição de cura na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (CHANG & MANTELL, 1990)

2.5.5 Influência da adição de outros materiais

Na tentativa de diminuir a expansão das misturas de fosfogesso e cimento, GUTTI *et al.* (1996) realizaram estudos onde se adicionou à mistura ora o cloreto de cálcio (CaCl_2), ora o "Daraset". Este último aditivo é um produto de fabricação americana que consiste em uma solução de nitrato de cálcio, conforme norma ASTM C 494. As misturas foram compostas de 8% de cimento Portland tipo I conforme normas americanas e o restante fosfogesso di-hidratado para investigar a influência da adição destes compostos no comportamento expansivo das misturas. O CaCl_2 foi adicionado nas proporções de 1% e 2% e, "Daraset" nas proporções de 0,05% e 0,15%. Os corpos de prova foram compactados estaticamente na condição de peso específico seco máximo de $13,7 \text{ kN/m}^3$. A condição de cura foi sob umidade controlada, embalando-se os corpos de prova em sacos plásticos herméticos. As figuras 2.15 e 2.16 ilustram, respectivamente, para o cloreto de cálcio e o "Daraset", as curvas de expansão das misturas de fosfogesso e cimento. Ao se analisar o efeito da adição de CaCl_2 , observa-se que a mistura sem este composto apresentou maior expansão que a mistura com 2% de CaCl_2 e menor, que a mistura com 1% de CaCl_2 . Quanto à adição de "Daraset", à medida em que

se aumentou a quantidade deste composto na mistura, constatou-se um acréscimo de expansão nos primeiros 15 dias de cura.

FIGURA 2.15 – Influência da substituição parcial de cimento por cloreto de cálcio na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI *et al.*, 1996)

FIGURA 2.16 – Influência da substituição parcial de cimento por "Daraset" na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (GUTTI *et al.*, 1996)

CHANG & MANTELL (1990) compararam a expansão de uma mistura com 20% de cimento (teor de C_3A igual a 12%), 64% de areia e 16% de fosfogesso com

as de outras duas misturas, onde o cimento foi substituído parcialmente por 6% e 10% de cinza volante (CV). Esta substituição reduz significativamente a expansão da mistura (vide figura 2.17). Durante os primeiros 45 dias de cura, observou-se que a expansão é a mesma para corpos de prova com ou sem cinza volante. Entretanto após este período, quanto maior for o teor de cinza volante presente nas misturas, obtêm-se menores valores de expansão.

FIGURA 2.17 – Influência da substituição parcial de cimento por cinza volante na expansão das misturas de fosfogesso e cimento (CHANG & MANTELL, 1990)

2.5.6 Influência da origem do fosfogesso

Segundo OUYANG *et al.* (1988a), a origem do fosfogesso não tem influência no comportamento expansivo das misturas de fosfogesso e cimento, pois apesar das indústrias usarem diferentes tipos de rochas fosfáticas na produção do ácido fosfórico, obtêm-se quantidades semelhantes de sulfatos independentemente da fonte do fosfogesso.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

A influência do tipo de cimento no comportamento das misturas de fosfogesso e cimento é o ponto principal a ser investigado nesta pesquisa. A avaliação é feita em termos de analisar os efeitos na expansão destas misturas ao se utilizar diferentes tipos de cimento na sua composição. A expansão é medida através do acompanhamento, ao longo do tempo, da variação da altura dos corpos de prova. Além da influência do tipo de cimento, outros aspectos ainda foram considerados: teor de cimento, energia de compactação e tempo de cura.

Para se alcançar os objetivos propostos, foram ensaiados corpos de prova compactados nas condições de umidade ótima e massa específica seca máxima determinadas nas energias normal e modificada. Os corpos de prova foram curados em câmara úmida com cerca de 100% de umidade relativa. Foram utilizados 5%, 10% e 15% de cimento na constituição das misturas em estudo. As medidas das alturas dos corpos de prova foram feitas após a desmoldagem e decorridos 3, 7, 17, 23, 28, 42, 56, 70 e 84 dias de cura.

O programa experimental desta pesquisa foi dividido em duas etapas: Estudo Preliminar e Estudo Definitivo. No Estudo Preliminar, escolheram-se quatro tipos de cimento, conforme o teor de aluminato tricálcico presente em sua composição, e obtiveram-se as curvas de compactação das misturas de fosfogesso e cimento. No Estudo Definitivo, utilizaram-se a massa específica seca máxima e o teor ótimo de umidade, obtidos através do Estudo Preliminar, na moldagem dos corpos de prova para a medida da expansão das misturas investigadas.

Para comparar o comportamento da expansão das misturas de fosfogesso e cimento com o de um material conhecido na engenharia rodoviária, moldaram-se também corpos de prova de solo-cimento nas condições de umidade ótima e massa específica seca máxima, para um tipo de cimento, definidas a partir de ensaio de compactação Proctor, na energia normal. A expansão dos corpos de prova de solo-cimento foi medida segundo o mesmo procedimento observado para misturas de fosfogesso e cimento.

A seguir, apresentam-se as características dos materiais componentes das misturas estudadas e os procedimentos para a realização dos diversos ensaios envolvidos na pesquisa.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Fosfogesso

O fosfogesso usado nesta pesquisa foi coletado na empresa FOSFERTIL, localizada em Uberaba/MG. Este fosfogesso é do tipo di-hidratado. O fosfogesso foi submetido aos ensaios para determinação do seu pH, da massa específica dos sólidos, da granulometria, dos limites de Atterberg e da análise química na sua forma di-hidratada. Os resultados da análise do fosfogesso deste estudo foram comparados com os valores obtidos por TAKEDA (1998), por se tratarem de materiais originários da mesma indústria de fertilizantes.

3.2.1.1 Determinação do pH

Na determinação do pH do fosfogesso, obteve-se o valor de 4,25. Este resultado encontra-se no intervalo de variação de pH de 2,5 a 6,0, determinado a partir de valores observados para diferentes tipos de fosfogesso utilizados em estudos relatados na revisão bibliográfica. No estudo de acidez realizada por TAKEDA (1998) para dois tipos de fosfogesso coletados na FOSFERTIL, um deles apresentou um pH de 2,4, enquanto o outro apresentou um pH de 5,0. Supõe-se que a exposição às intempéries promova uma redução da acidez do fosfogesso,

consequência da lixiviação dos elementos que fornecem esta característica ao material.

3.2.1.2 Massa específica dos sólidos

A determinação da massa específica dos sólidos, realizada segundo a norma DER/SP M 3-61, resultou no valor de $2,262 \text{ g/cm}^3$. Este resultado é um pouco inferior aos valores obtidos por TAKEDA (1998) de $2,320 \text{ g/cm}^3$ para o fosfogesso A e de $2,308 \text{ g/cm}^3$ para o fosfogesso B. Esta variação pode ser explicada pelo fato do fosfogesso conter diversas impurezas e sua composição variar conforme a rocha fosfática utilizada na produção de ácido fosfórico.

3.2.1.3 Granulometria

A análise granulométrica dos materiais foi realizada através do ensaio de granulometria conjunta (peneiramento + sedimentação), segundo a norma DER/SP M 6-61, obtendo-se como resultado a distribuição granulométrica mostrada na figura 3.1. Observa-se que, em termos de granulometria, o fosfogesso situa-se na classe dos siltes, com cerca de 90% de partículas passando na peneira n.º 200.

FIGURA 3.1 – Distribuição granulométrica do fosfogesso utilizado no presente estudo

Na figura 3.2, ilustra-se a distribuição granulométrica dos dois fosfogessos estudados por TAKEDA (1998), denominados como fosfogesso A (pH de 2,4) e fosfogesso B (pH de 5,0). Comparando-se as distribuições granulométricas das figuras 3.1 e 3.2, constata-se que as granulometrias dos fosfogessos em questão se assemelham.

FIGURA 3.2 – Distribuição granulométrica dos fosfogessos estudados por TAKEDA (1998)

3.2.1.4 Limites de Atterberg

O ensaio de liquidez, segundo a norma DER/SP M 4-61, foi considerado inexecutável, pois a pasta de fosfogesso não apresentou a trabalhabilidade necessária para a realização deste ensaio. Nos estudos anteriores realizados por ORTIZ (1997) e TAKEDA (1998), também não se obteve êxito na determinação dos limites de Atterberg. Não foi possível a moldagem dos bastonetes no ensaio de plasticidade, conforme norma DER/SP M 5-61, levando a classificar o material como não-plástico (NP). De acordo com CHANG & MANTELL (1993), o fosfogesso é um material de pouca ou nenhuma plasticidade.

3.2.1.5 Análise química

A análise química do fosfogesso di-hidratado utilizado neste estudo foi realizada pelo Laboratório de Química de Materiais, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 2000a), cujos resultados são apresentados na tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Resultados da análise química da amostra de fosfogesso (IPT, 2000a)

Composição	(%)
Água livre ou umidade higroscópica	0,11
Água combinada ⁽¹⁾	18,80
Cal – CaO ⁽¹⁾	31,50
Anidrido sulfúrico – SO ₃ ⁽¹⁾	44,30
Sesquióxidos – R ₂ O ₃ ^(1, 2)	1,07
Anidrido fosfórico – P ₂ O ₅ ⁽¹⁾	0,31
Insolúveis em ácido clorídrico – RI + SiO ₂ ⁽¹⁾	2,48
Anidrido carbônico – CO ₂ ⁽¹⁾	n.d.
Magnésia – MgO ⁽¹⁾	0,09

⁽¹⁾ Ensaios realizados em amostra isenta de água livre ou umidade higroscópica.

⁽²⁾ Possivelmente o R₂O₃, é constituído preponderantemente por Fe₂O₃, Al₂O₃ e P₂O₅.

A composição química do fosfogesso usado nesta pesquisa assemelha-se à que foi observada por outros pesquisadores (MACCARINI, 1991; TAHA et al., 1992; SINGH & GARG, 1999), vide Capítulo 2, item 2.2.2.

A partir dos resultados da tabela 3.1, estimou-se a composição mineral provável da amostra de fosfogesso.

TABELA 3.2 – Composição mineral provável da amostra de fosfogesso, estimada a partir da análise química (IPT, 2000a)

Parâmetros estimados	(%)
Gipsita – CaSO ₄ .2H ₂ O	89,80
Anidrita – CaSO ₄	5,27
Cal livre – CaO	0,10
Magnésia livre – MgO	0,09
Impurezas (RI + SiO ₂ + R ₂ O ₃)	3,55

Ao se analisar a tabela 3.2, observa-se que o fosfogesso possui cerca de 95% de sulfato de cálcio (gipsita + anidrita), assim como foi observado por GHAFORI & CHANG (1993), vide Capítulo 2, item 2.2.6. O restante é constituído de cal e magnésia livres, sílica, óxidos de ferro e de alumínio e anidrido fosfórico.

3.2.2 Cimento

A escolha dos cimentos utilizados neste estudo teve como critério o teor de aluminato tricálcico (C_3A) presente em suas composições. Após o levantamento de alguns cimentos disponíveis no mercado brasileiro (SOUZA, 1980; ABCP, 1992), escolheram-se quatro tipos de cimento, conforme os teores de C_3A fornecidos pelos fabricantes. Os cimentos escolhidos foram os seguintes: CP II-E32, CP III-40, CP V-ARI e CP V-ARI-RS.

3.2.2.1 CP II-E32

O cimento CP II-E32 foi fornecido pela empresa Cimento Ribeirão, localizada em Ribeirão Grande/SP, e sua composição química encontra-se na tabela 3.3. O CP II-E32 é um cimento Portland composto com escória e, segundo a norma da ABNT EB-2138/91, cimentos classificados nesta categoria são constituídos de 56 a 94% de clínquer e sulfatos de cálcio, 6 a 34% de escória granulada de alto-forno e 0 a 10% de material carbonático.

3.2.2.2 CP III-40

O cimento CP III-40 também foi fornecido pela empresa Cimento Ribeirão, e a sua composição química é apresentada na tabela 3.3. O CP III-40 é um cimento Portland de alto forno e, segundo a norma da ABNT EB-208/91, cimentos classificados nesta categoria são constituídos de 25 a 65 % de clínquer e sulfatos de cálcio, 35 a 70% de escória granulada de alto-forno e 0 a 5% de material carbonático.

TABELA 3.3 – Composição química dos cimentos CP II-E32 e CP III-40 (CIMENTO RIBEIRÃO, 1999)

COMPOSTOS DO CIMENTO	CP II-E32	CP III-40
Silicato tricálcico – C_3S	42,7 %	20,1 %
Silicato dicálcico – C_2S	8,4 %	3,9 %
Aluminato tricálcico – C_3A	5,0 %	2,4 %
Ferro aluminato tetracálcico – C_4AF	6,1 %	2,9 %

3.2.2.3 CP V-ARI

O cimento CP V-ARI foi fornecido pela empresa Ciminias, localizada em Pedro Leopoldo/MG, e a composição química deste cimento encontra-se na tabela 3.4. O CP V-ARI é um cimento Portland de alta resistência inicial. Cimentos classificados nesta categoria são constituídos de 95 a 100 % de clínquer e 0 a 5% de material carbonático, segundo a norma da ABNT EB-2/91. De acordo com esta norma, a designação "ARI" é utilizada para cimentos com resistência mínima à compressão aos 7 dias de idade de 34 MPa.

3.2.2.4 CP V-ARI-RS

O CP V-ARI-RS também foi fornecido pela empresa Ciminias e sua composição química é apresentada na tabela 3.4. O CP V-ARI-RS também é um cimento de alta resistência inicial, apresentando as características já descritas anteriormente. A designação "RS" indica tratar-se de um cimento com resistência ao ataque por sulfatos (normas ABNT EB-2/91 e NBR 5737/92).

TABELA 3.4 - Composição química dos cimentos CP V-ARI e CP V-ARI-RS (CIMINIAS, 1999)

COMPOSTOS DO CIMENTO	CP V-ARI	CP V-ARI-RS
Silicato tricálcico – C_3S	55,7 %	41,8 %
Silicato dicálcico – C_2S	11,9 %	9,0 %
Aluminato tricálcico – C_3A	7,5 %	5,7%
Ferro aluminato tetracálcico – C_4AF	9,3 %	7,0 %

3.2.2.5 Análise química

Na tabela 3.5, encontram-se os resultados da análise química das amostras dos cimentos CP II-E32, CP III-40, CP V-ARI e CP V-ARI-RS, realizada pelo Laboratório de Química de Materiais, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 2000b).

TABELA 3.5 – Resultados da análise química das amostras dos cimentos utilizados neste estudo (IPT, 2000b)

Composição (%)	CP II-E32	CP III-40	CP V-ARI	CP V-ARI-RS
a) Componentes maiores				
Perda ao fogo – PF ⁽¹⁾	2,81	0,90	2,86	2,47
Sílica – SiO ₂	23,00	26,20	19,30	22,80
Óxido de alumínio – Al ₂ O ₃	6,71	8,14	5,13	6,97
Óxido férrico – Fe ₂ O ₃	2,42	2,36	3,15	2,57
Cal – CaO	58,00	54,10	64,30	59,00
Magnésia – MgO	4,23	5,09	0,96	2,32
Anidrido sulfúrico – SO ₃	2,08	1,93	3,21	2,48
b) Componentes menores				
Óxido de sódio – Na ₂ O	0,16	0,16	0,03	0,06
Óxido de potássio – K ₂ O	0,69	0,60	0,59	0,51
Equivalente alcalino ⁽²⁾	0,61	0,55	0,42	0,40
Sulfeto – S ²⁻	0,27	0,48	n. d.	n. d.
c) Determinações em separado				
Cal livre – CaO	1,01	0,81	1,17	0,93
Resíduo insolúvel – RI	0,65	0,30	0,30	0,30
Anidrido carbônico – CO ₂	2,39	0,83	1,85	2,37

⁽¹⁾ Perda ao fogo inclui umidade, água combinada e CO₂.

⁽²⁾ Equivalente alcalino (em Na₂O) = %Na₂O + 0,658 x %K₂O.

Os cimentos utilizados nesta pesquisa atendem às exigências químicas estabelecidas pelas normas da ABNT citadas anteriormente. Não foi possível realizar a determinação da composição dos principais compostos dos cimentos, principalmente no que se refere ao aluminato tricálcico, utilizando-se somente os resultados da tabela 3.5, uma vez que os componentes do cimento podem estar associados ou não na forma de compostos.

Entretanto, a composição química dos cimentos mostra a presença de cal livre, magnésia e alcális, que poderiam ser responsáveis pelo aumento da expansão das misturas contendo cimento, segundo SOUZA (1980).

3.2.2.6 Análise dos teores de C₃A

A determinação do teor de C₃A contido no cimento é complexa, sendo idealmente feita utilizando-se apenas o clínquer, antes de sua mistura com os outros componentes do cimento. Nesta pesquisa, para conferir os teores de C₃A fornecidos pelas empresas, foi utilizada a técnica de difração raio-X (XRD) de amostras dos quatro tipos de cimentos na forma em que são comercializados, ou

seja, considerando-se não só o clínquer, mas todos os seus componentes. Analisando-se os difratogramas de cada um dos cimentos foi possível identificar diversos picos em regiões correspondentes ao aluminato tricálcico. Foram então isolados os três picos que melhor caracterizavam o C_3A , cujos resultados são apresentados na tabela 3.6. Comparando-se, em conjunto, a intensidade dos picos para cada um dos cimentos, pôde-se ordená-los segundo a quantidade de C_3A presente nas suas constituições. A ordem determinada através deste método confirma a ordem estabelecida a partir dos dados dos fabricantes, ou seja: CP III-40, CP II-E32, CP V-ARI-RS e CP V-ARI, considerando-se valores crescentes de aluminato tricálcico.

TABELA 3.6 – Intensidade dos picos correspondentes ao aluminato tricálcico (Laboratório de Cristalografia, Instituto de Química de São Carlos/USP)

CIMENTO	Distância =1,34Å (cm)	Distância =1,55Å (cm)	Distância =1,90Å (cm)
CP III-40	-	2,20	2,90
CP II-E32	1,80	2,30	2,90
CP V-ARI-RS	3,15	3,15	3,70
CP V-ARI	3,15	3,30	4,50

3.2.3 Solo

O solo escolhido para a composição da mistura de solo-cimento é predominantemente fino (83% de material passando na peneira n. 200) e foi coletado na Rodovia Estadual SP-333 – ligação entre Ribeirão Preto e Cajuru – km 320 + 150 m – margem esquerda. Na tabela 3.7, encontram-se a massa específica seca máxima e os limites de consistência deste solo e, a figura 3.3 ilustra a sua distribuição granulométrica.

TABELA 3.7– Massa específica dos sólidos e limites de consistência do solo utilizado neste estudo (Laboratório de Estradas – EESC/USP)

MASSA ESPECÍFICA DOS SÓLIDOS		3,222 g/cm ³
LIMITES DE CONSISTÊNCIA		
Limite de liquidez (LL)		42%
Limite de plasticidade (LP)		32%

FIGURA 3.3 - Distribuição granulométrica do solo utilizado neste estudo (Laboratório de Estradas – EESC/USP)

De acordo com o Sistema Unificado, o solo utilizado neste estudo é classificado como um material siltoso de baixa plasticidade (ML) e pela Classificação HRB, como um solo siltoso (A-5). Entretanto, segundo a Classificação MCT (NOGAMI & VILLIBOR, 1995), este material é um solo argiloso laterítico (LG').

3.3 ESTUDO PRELIMINAR

3.3.1 Preparação dos materiais

Na preparação do fosfogesso, secou-se o material ao ar livre até se atingir a umidade higroscópica. As amostras foram então passadas na peneira n.º 4 (abertura da malha de 4,76 mm) e homogeneizadas, sendo em seguida estocadas em sacos plásticos para uso posterior.

As amostras de cimento Portland foram usadas nas condições em que são comercializadas, respeitando-se o prazo de validade e o seu estoque em local adequado.

3.3.2 Composição das misturas

O fosfogesso foi misturado a 5%, 10% e 15 % de cada tipo de cimento, em relação à massa seca de fosfogesso, considerando-se a umidade higroscópica dos dois materiais.

Iniciava-se a mistura pela associação e homogeneização do cimento e do fosfogesso. Após isto, adicionava-se água até se obter a umidade desejada, quando a mistura era homogeneizada, passada na peneira n.º 4 e novamente homogeneizada. Em seguida, retirava-se uma amostra desta mistura para a determinação da umidade.

Para a composição da mistura solo-cimento, foi utilizado apenas o CP II-E32 e uma única percentagem deste tipo de cimento, 10%. O procedimento observado na composição da mistura é o mesmo adotado para as misturas de fosfogesso e cimento.

3.3.3 Ensaios de compactação

Realizaram-se ensaios de compactação para a totalidade das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, conforme a norma DER/SP M 13-71. Os corpos de prova foram submetidos à compactação Proctor em duas energias: normal e modificada. Em cada nível de energia, obtiveram-se os valores de massa específica seca máxima e teor ótimo de umidade correspondentes, que foram utilizados na moldagem dos corpos de prova a serem ensaiados no Estudo Definitivo, conforme descrito no item 3.4.

Ressalta-se que durante todo o processo de compactação a mistura de fosfogesso e cimento deve permanecer coberta, ou ser colocada em saco plástico, evitando-se assim perdas de umidade. Além de que, a compactação foi realizada sem o reaproveitamento de material, repetindo-se o processo de mistura para cada umidade de compactação.

A apresentação e a análise dos resultados dos ensaios de compactação encontram-se descritas no Capítulo 4, item 4.2.2.

3.4 ESTUDO DEFINITIVO

3.4.1 Compactação dos corpos de prova

Adotaram-se os mesmos procedimentos do Estudo Preliminar para a preparação do material e composição das misturas. Corpos de prova cilíndricos das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, com as dimensões de 5 cm de diâmetro e 15 cm de altura, foram moldados através de compactação estática, em 5 camadas, utilizando-se a prensa Versatest 30M mostrada na figura 3.4. Para cada mistura foram compactados quatro corpos de prova nas condições de umidade ótima e massa específica seca máxima, determinadas no Estudo Preliminar.

FIGURA 3.4 – Prensa Versatest 30M

O molde utilizado na compactação dos corpos de prova é apresentado na figura 3.5. Este molde é constituído de um corpo central e dois anéis cilíndricos complementares, confeccionados em bronze. Antes de compactar as misturas, o cilindro era lubrificado com óleo automotivo. A compactação das camadas foi controlada através de êmbolos espaçadores de extremidade confeccionados em latão (vide figura 3.6), atingindo-se para cada camada uma altura correspondente a um quinto da altura final do corpo de prova. Nas camadas correspondentes às extremidades do corpo de prova, fixaram-se chapas metálicas durante o processo

de compactação. Estas chapas são descritas detalhadamente a seguir.

FIGURA 3.5 – Cilindro e anéis complementares utilizados na moldagem dos corpos de prova

FIGURA 3.6 - Êmbolos espaçadores de extremidade utilizados na moldagem dos corpos de prova

Para garantir a precisão das medidas de expansão e manter a integridade dos corpos de prova durante a sua manipulação, fixou-se uma chapa de diâmetro de 5 cm e de espessura de 0,30 cm, dotada de um pino de medida saliente (pino liso) e outro de ancoragem (com ranhuras), embutido, no topo do corpo de prova (vide figuras 3.7a e 3.8). O pino de medida, de comprimento de 1,0 cm, foi utilizado como referência fixa para as leituras de expansão, sendo que o pino de ancoragem, de comprimento de 1,5 cm, impedia o desprendimento da chapa ou o seu deslocamento em relação ao corpo de prova. Para também proteger a base do corpo de prova, fixou-se uma chapa semelhante à descrita anteriormente, dotada apenas de um pino de ancoragem na sua extremidade inferior, conforme ilustrada nas figuras 3.7b e 3.8. O eixo dos pinos foi posicionado de modo a coincidi-lo com o eixo longitudinal do corpo de prova. Os pinos e as chapas foram confeccionados em ferro comum e posteriormente submetidos a um banho de zinco para se evitar a corrosão devido à umidade da câmara úmida e ao ataque do fosfogesso.

FIGURA 3.7 – (a) Chapa com pinos de medida e de ancoragem utilizada no topo do corpo de prova e, (b) chapa com pino de ancoragem utilizada na base do corpo de prova

Após a moldagem, os corpos de prova foram envolvidos por filme plástico e devidamente identificados (vide figura 3.8), e em seguida, determinaram-se as suas alturas iniciais. Foram moldados quatro corpos de prova para representar cada uma das condições em que foram analisadas as misturas.

FIGURA 3.8 – Corpo de prova de mistura de fosfogesso e cimento moldado para as medidas da expansão

3.4.2 Medida da expansão dos corpos de prova

A expansão foi medida pela variação linear da altura do corpo de prova através de um aparelho comparador. O comparador é constituído de uma base circular que sustenta duas hastes verticais, e estas por sua vez, fornecem suporte para uma plataforma, onde é fixado o extensômetro, conforme ilustrado na figura 3.9. Utilizou-se como padrão de referência um cilindro de 5,0 cm de diâmetro e 15,9 cm de altura, confeccionado em aço. O comparador foi confeccionado em ferro comum e posteriormente submetido a um banho de zinco. Um comparador

semelhante encontra-se especificado para corpos de prova prismáticos nas normas americana ASTM C 490/96 e na brasileira NBR 8490/84, entretanto o aparelho usado nesta pesquisa foi adaptado para corpos de prova cilíndricos.

As sucessivas determinações da altura do corpo de prova, ao longo do tempo de cura, foram feitas tomando-se a média de 4 leituras, sendo que cada leitura era registrada ao se girar o corpo de prova de 90°. Cuidou-se para que as leituras correspondentes aos diferentes períodos de cura fossem realizadas repetindo-se sempre as mesmas posições.

FIGURA 3.9 – Comparador e o cilindro de referência

O extensômetro utilizado foi o relógio comparador digital da *Mitutoyo* com resolução de 0,001 mm e exatidão de 0,003 mm (vide figura 3.10). Este relógio oferece leitura digital eletrônica com visor de cristal líquido e possui tecnologia absoluta. A tecnologia absoluta utiliza um tipo de transdutor capacitivo linear o qual sempre detecta a verdadeira posição do cabeçote ao longo da escala de referência, independentemente da distância que esteja este do ponto de origem determinado, inibindo erros devido ao esquecimento da zeragem do equipamento, além de possuir uma velocidade de resposta de 1000 mm/s, o que evita erros pelo efeito do deslocamento do sensor em velocidade excessiva.

FIGURA 3.10 – Relógio comparador digital da Mitutoyo

A cura dos corpos de prova foi feita sob umidade controlada em câmara úmida, com aproximadamente 100% de umidade relativa. Na figura 3.11, apresenta-se o umidificador utilizado na câmara úmida. A altura dos corpos de prova foi registrada após a moldagem e decorridos 3, 7, 17, 23, 28, 42, 56, 70 e 84 dias de cura. Para efeito de continuidade desta pesquisa, estes mesmos corpos de prova terão suas alturas também registradas após 112, 140, 168, 196 e 210 dias de cura, períodos que extrapolam esta dissertação.

FIGURA 3.11 – Umidificador utilizado na câmara úmida

3.4.3 Cálculo da expansão dos corpos de prova

A expansão dos corpos de prova das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento foi calculada conforme a eq. (3.1).

$$E_i = \frac{(L_i - L_0) - (C_i - C_0)}{H_0} \times 100 \quad (3.1)$$

E_i : expansão do corpo de prova no $i^{\text{ésimo}}$ tempo de cura (%);

L_i : leitura do extensômetro para a altura do corpo de prova no $i^{\text{ésimo}}$ tempo de cura (mm);

L_0 : leitura do extensômetro para a altura inicial do corpo de prova (mm);

C_i : leitura do extensômetro para a altura do cilindro de referência no $i^{\text{ésimo}}$ tempo de cura (mm);

C_0 : leitura do extensômetro para a altura inicial do cilindro de referência (mm);

H_0 : altura inicial efetiva do corpo de prova (mm).

Convém ressaltar que, na altura inicial efetiva do corpo de prova (H_0), desconsidera-se o comprimento dos pinos de medida e de fixação e a espessura das placas circulares, ou seja, de qualquer outro elemento diferente de mistura de fosfogesso e cimento ou de solo-cimento.

3.4.4 Microscopia eletrônica por varredura

A microscopia eletrônica por varredura (SEM) foi usada para identificar morfologicamente as partículas de fosfogesso e os cristais presentes nas misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento. Para esta análise, foram considerados três tipos de cimento: CP II-E32, CP III-40 e CP V-ARI. Misturas estabilizadas com 10% de cimento foram compactadas na energia normal especificamente para a SEM e, obtiveram-se as microfotografias após os períodos de cura de 3, 7, 28 e 84 dias. Compactaram-se também misturas de fosfogesso com 5%, 10% e 15% de cimento nas energias normal e modificada, para se realizar a SEM depois de decorridos 84 dias de cura.

Para a realização da microscopia, as amostras de fosfogesso e de misturas de fosfogesso e cimento foram secas na estufa a 50°C por 24 horas, enquanto que as de solo-cimento na estufa a 120°C por 24 horas. Em seguida, fixaram-se fragmentos dos materiais com esmalte incolor sobre pequenos pinos de alumínio de dimensões padronizadas. As amostras assim preparadas foram então submetidas a um banho metálico, que gera uma finíssima camada de ouro para uma melhor

definição de imagem. O aparelho usado na microscopia eletrônica foi o “*Digital Scanning Microscope – DSM 960 – Zeiss*” do Instituto de Física de São Carlos/USP. Observou-se que para uma boa visualização das partículas de fosfogesso, é necessário aumento de 500 a 1000 X, enquanto que para os cristais provenientes da reação entre o fosfogesso e o cimento, necessita-se aumento de 4000 a 10000 X.

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, a apresentação e a análise dos resultados dos ensaios realizados para a avaliação da influência do tipo de cimento na expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento encontram-se descritas em duas seções, 4.2 e 4.3, respectivamente, Estudo Preliminar e Estudo Definitivo, conforme o programa experimental desenvolvido na pesquisa.

No Estudo Preliminar, apresentam-se os resultados dos ensaios de compactação das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento e a análise da influência do tipo e teor de cimento e da energia de compactação na massa específica seca máxima e no teor ótimo de umidade destas misturas. Discute-se também a importância da temperatura de secagem do fosfogesso di-hidratado em estufa.

No Estudo Definitivo, os resultados da medida da expansão encontram-se apresentados em forma de gráficos, de modo a facilitar a análise da influência do tipo e teor de cimento, da energia de compactação e do tempo de cura na expansão das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento. Além disto, ilustram-se as microfotografias das partículas do fosfogesso, do cimento e das misturas de fosfogesso e cimento, para a identificação da etringita e a análise da sua micro-estrutura no decorrer do tempo de cura, em função do tipo e teor de cimento e da energia de compactação.

4.2 ESTUDO PRELIMINAR

4.2.1 Temperatura de Secagem do Fosfogesso

A temperatura de secagem do fosfogesso em estufa tem função importante na determinação da umidade higroscópica deste material, uma vez que altas temperaturas levam à desidratação do fosfogesso di-hidratado, alterando sua composição através da evaporação de sua água molecular. Temperaturas maiores que 60°C tendem a converter o fosfogesso di-hidratado para a forma hemi-hidratada. Enquanto que, temperaturas entre 90°C a 130°C tendem a converter o fosfogesso di-hidratado para sua forma anidra (TAKEDA, 1998; ORTIZ, 1997; MACCARINI, 1991; MARTIN *et al.*, 1999). Diversos autores (TAKEDA, 1998; TAHA *et al.*, 1995; GANDHAM *et al.*, 1996; GADALLA *et al.*, 1990; ERDEM & ÖLMEZ, 1993, ROY *et al.*, 1996) adotaram temperaturas entre 40°C a 60°C para secar o fosfogesso di-hidratado em estufa.

Neste estudo, realizou-se o acompanhamento da secagem de amostras do fosfogesso durante 24 horas. Após 5, 16 e 24 horas decorridas desde a colocação das amostras de fosfogesso em estufa a 50°C, efetuou-se a pesagem destas amostras e observou-se a constância de peso após as primeiras 5 horas de secagem. Desta maneira, adotou-se secagem do fosfogesso a 50°C por um período mínimo de seis horas.

4.2.2 Ensaio de Compactação

Realizaram-se os ensaios de compactação para misturas de fosfogesso e diferentes tipos e teores de cimento nas energias normal e modificada. As curvas de compactação para cada uma destas misturas encontram-se ilustradas nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente, para os cimentos CP II-E32, CP III-40, CP V-ARI e CP V-ARI-RS.

FIGURA 4.1 – Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP II-E32

FIGURA 4.2 – Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP III-40

FIGURA 4.3 – Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI

FIGURA 4.4 – Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI-RS

A tabela 4.1 apresenta o resumo dos valores de teor ótimo de umidade (w_o) e massa específica seca máxima (ρ_{dmax}), obtidos para as misturas de fosfogesso e diferentes tipos e porcentagens de cimento, segundo as energias de compactação usadas neste estudo.

TABELA 4.1 – Valores de teor ótimo de umidade (w_o) e massa específica seca máxima (ρ_{dmax}) obtidos para misturas de fosfogesso e cimento, nas energias normal e modificada

Energia de compactação	Normal			Modificada		
Teor de cimento	5%	10%	15%	5%	10%	15%
Tipo de cimento	CP II-E32					
w_o (%)	26,1	27,5	27,0	18,5	17,7	16,9
ρ_{dmax} (g/cm ³)	1,160	1,183	1,180	1,345	1,366	1,375
Tipo de cimento	CP III-40					
w_o (%)	27,9	28,0	28,3	20,3	19,1	18,9
ρ_{dmax} (g/cm ³)	1,144	1,187	1,186	1,339	1,354	1,353
Tipo de cimento	CP V-ARI					
w_o (%)	26,2	27,5	26,5	17,7	17,3	17,2
ρ_{dmax} (g/cm ³)	1,168	1,177	1,193	1,347	1,367	1,379
Tipo de cimento	CP V-ARI-RS					
w_o (%)	27,3	27,2	27,7	18,8	16,8	18,7
ρ_{dmax} (g/cm ³)	1,136	1,167	1,182	1,330	1,354	1,377

Na tabela 4.1, verifica-se que os valores de massa específica seca máxima das misturas de fosfogesso e cimento compactadas na energia modificada são, em média, 16% maiores que os obtidos na energia normal, enquanto que os valores de teor ótimo de umidade destas misturas na energia modificada são, em média 28% menores que os obtidos na energia normal.

Na energia normal, a umidade ótima e a massa específica seca máxima das misturas de fosfogesso e cimento variaram entre 26,1 a 28,3% e 1,136 a 1,193 g/cm³, respectivamente (vide tabela 4.1). Para esta energia, ONG *et al.* (1993) e TAHA *et al.* (1992) encontraram valores de w_o entre 19,0 a 22,5% e ρ_{dmax} entre 1,360 a 1,430 g/cm³. TAKEDA (1998) obteve valores de w_o entre 21,1 a 26,2% e ρ_{dmax} entre 1,203 a 1,241 g/cm³.

Na energia modificada, a umidade ótima e a massa específica seca máxima

das misturas de fosfogesso e cimento variaram entre 16,8 a 20,3% e 1,330 a 1,379 g/cm³, respectivamente (vide tabela 4.1). Para esta energia, NANNI & CHANG (1993) obtiveram $w_o = 8\%$ e ρ_{dmax} entre 1,311 a 1,327 g/cm³. Enquanto que, PUIATTI (1978), ONG *et al.* (1993) e TAHA *et al.* (1992) encontraram valores de w_o entre 15,2 a 17,0% e ρ_{dmax} entre 1,470 a 1,560 g/cm³.

A figura 4.5 ilustra a variação da massa específica seca máxima das misturas de fosfogesso e cimento, em função do tipo e do teor de cimento e energia de compactação.

FIGURA 4.5– Massa específica seca máxima das misturas de fosfogesso e cimento em função do tipo e teor de cimento nas energias normal e modificada

Na figura 4.5, observa-se que valores crescentes de cimento nas misturas de fosfogesso e cimento conduzem a maiores valores de massa específica seca máxima, com um gradiente maior no intervalo de 5% para 10% de cimento, independente do tipo de cimento e da energia de compactação. A variação de ρ_{dmax} em função do teor de cimento mostra uma tendência contrária ao observado para outras misturas estabilizadas quimicamente: por exemplo, para o solo-cimento,

porcentagens crescentes de cimento conduzem a valores menores de ρ_{dmax} .

A figura 4.6 ilustra a variação do teor ótimo de umidade das misturas de fosfogesso e cimento, em função do tipo e do teor de cimento e energia de compactação.

FIGURA 4.6 – Teor ótimo de umidade das misturas de fosfogesso e cimento em função do tipo e teor de cimento nas energias normal e modificada

A influência do teor de cimento na umidade ótima das misturas de fosfogesso e cimento é menos notável quando comparada com a sua influência na massa específica seca máxima. Não existe um padrão de variação bem definido no tocante à influência do teor de cimento na umidade ótima (vide figura 4.6).

Resumindo-se, verifica-se pouca influência do tipo de cimento na massa específica seca máxima e no teor ótimo de umidade, uma vez que as curvas dos cimentos CP II-E32 e CP V-ARI são praticamente coincidentes e as dos CP III-40 e CP V-ARI-RS, apesar de não coincidirem, são muito próximas (vide figuras 4.5 e 4.6).

Na figura 4.7, são mostradas as curvas de compactação das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, estabilizadas com 10% de CP II-E32 e compactadas na energia normal. Recorreu-se à mistura de solo-cimento com o objetivo de se possibilitar a comparação das misturas de fosfogesso e cimento com um material de comportamento já bem conhecido na construção rodoviária.

FIGURA 4.7 – Curvas de compactação para misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, na energia normal

Analisando-se as duas curvas de compactação apresentadas na figura 4.7, os valores obtidos para a umidade ótima e massa específica seca máxima são: $w_o = 27,5\%$ e $\rho_{dmax} = 1,183 \text{ g/cm}^3$ e, $w_o = 27\%$ e $\rho_{dmax} = 1,495 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, para misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento. Comparando-se estes valores, observa-se que os teores ótimos de umidade apresentam valores muito próximos, enquanto que a massa específica seca máxima do solo-cimento é 26% maior que a da mistura de fosfogesso e cimento. Esta última constatação já era previsível, visto que a massa específica do solo é bastante superior à massa específica do fosfogesso.

4.3 ESTUDO DEFINITIVO

No Estudo Definitivo, obtiveram-se resultados da medida de expansão dos corpos de prova com o intuito de investigar a influência de se considerar diferentes tipos de cimento na composição das misturas de fosfogesso e cimento. Os quatro cimentos utilizados foram o CP II-E32, CP III-40, CP V-ARI e CP V-ARI-RS, nomeados segundo a classificação brasileira. Os corpos de prova foram moldados nas condições de umidade ótima e massa específica seca máxima obtidas no Estudo Preliminar, nas energias normal e modificada. Na composição das misturas, o fosfogesso foi estabilizado com 5%, 10% e 15% de cada tipo de cimento.

A expansão dos corpos de prova de solo estabilizado com 10% de CP II-E32 e compactado na energia normal também foi medida, visando comparar o comportamento expansivo das misturas de fosfogesso e cimento com o de um material conhecido no meio rodoviário.

Apresentam-se ainda, microfotografias das amostras de fosfogesso, cimento e de solo, para efeito ilustrativo, e dos fragmentos dos corpos de prova das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, com a finalidade de se identificarem os cristais expansivos provenientes do ataque por sulfatos e de possibilitar a análise da micro-estrutura destas misturas.

4.3.1 Expansão das Misturas de Fosfogesso e Cimento

As figuras 4.8 e 4.9 ilustram os resultados de expansão das misturas de fosfogesso e cimento em função do tipo e teor de cimento, da energia de compactação e do tempo de cura. As análises da influência destas variáveis encontram-se descritas detalhadamente nos itens subseqüentes. Os valores de expansão aqui apresentados referem-se à média de quatro valores de expansão medidos a partir de quatro diferentes corpos de prova, moldados segundo as diferentes condições analisadas neste estudo. Apresentam-se os valores de expansão de cada um dos corpos de prova, separadamente, nas tabelas A.1 a A.8, em anexo.

FIGURA 4.8 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia normal

FIGURA 4.9 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia modificada

4.3.1.1 Influência da energia de compactação

Nas figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13, são mostradas as curvas de expansão das misturas de fosfogesso e cimento, respectivamente, para os cimentos CP II-E32, CP III-40, CP V-ARI e CP V-ARI-RS, em função do teor de cimento e do tempo de cura, nas energias normal e modificada,

Ao se analisar as figuras 4.10 a 4.13, verifica-se ser muito pequena a influência da energia de compactação na expansão das misturas de fosfogesso e cimento, apesar dos ensaios de compactação nas energias normal e modificada conduzirem a valores significativamente diversos de massa específica seca máxima e teor ótimo de umidade.

As misturas de fosfogesso e 5% de CP II-E32 tiveram coincidência nas curvas de expansão ao se considerar as duas energias de compactação, fato também observado para as misturas com 10% de CP III-40 e com 15% de CP V-ARI-RS. Para as demais misturas, constata-se que os valores de expansão na energia modificada são ligeiramente maiores do que os observados na energia normal. Entretanto, houve duas exceções: (a) os valores de expansão da mistura com 15% de CP III-40 nas duas energias de compactação coincidiram até aos 42 dias de cura e depois, para a energia normal, tornaram-se ligeiramente maiores que para a energia modificada; (b) a mistura com 10% de CP V-ARI-RS apresentou, sistematicamente, maior expansão para a energia normal do que para a energia modificada.

FIGURA 4.10 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP II-E32 compactadas na energia normal e modificada

FIGURA 4.11 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP III-40 compactadas na energia normal e modificada

FIGURA 4.12 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP V-ARI compactadas na energia normal e modificada

FIGURA 4.13 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e CP V-ARI-RS compactadas na energia normal e modificada

4.3.1.2 Influência do teor de cimento

As figuras 4.14 e 4.15 mostram os resultados de expansão das misturas de fosfogesso e cimento, respectivamente, para as energias normal e modificada, variando-se os tipos e teores de cimento, tendo sido considerados os períodos de cura de 7, 28 e 84 dias.

A expansão das misturas com 5% de cimento é expressivamente maior que as de 10% e 15% de cimento até o período de 28 dias após a compactação dos corpos de prova. Neste período inicial, as expansões das misturas com 10% e 15% de cimento são muito parecidas. Após o período de 28 dias, as misturas com 5% de cimento têm as suas expansões praticamente estabilizadas e as outras (10% e 15%) continuam a apresentar expansões crescentes. Para os cimentos CP II-E32, CP III-40 e CP V-ARI, as misturas com 10% de cimento mostram uma tendência de estabilização que se confirma aos 84 dias. A exceção é a mistura com 10% de CP V-ARI-RS que aos 84 dias ainda continua apresentando uma nítida tendência de crescimento da expansão. Aos 84 dias de cura, com exceção do cimento CP V-ARI, todas as outras misturas com 15% de cimento ainda apresentam uma tendência marcante de crescimento da expansão, de modo que, para períodos de cura maiores, supõe-se que a expansão destas misturas deva ultrapassar a das misturas contendo 5% de cimento.

Segundo CHANG e seus colaboradores (CHANG & MANTELL, 1990; OUYANG *et al.*, 1988a, 1988b, 1988c), o aumento no teor de cimento nas misturas de fosfogesso e cimento resulta em acréscimo de expansão, desde o início do período de cura. Este comportamento expansivo não foi observado nas misturas investigadas neste estudo até o tempo de cura de 50 dias.

FIGURA 4.14 – Efeitos do tipo e teor de cimento sobre a expansão em misturas de fosfogesso e cimento compactadas na energia normal e submetidas aos períodos de cura de: (a) 7 dias, (b) 28 dias e (c) 84 dias

FIGURA 4.15 – Efeitos do tipo e teor de cimento sobre a expansão em misturas de fosfogesso e cimento compactadas na energia modificada e submetidas aos períodos de cura de: (a) 7 dias, (b) 28 dias e (c) 84 dias

4.3.1.3 Influência do tempo de cura

Para todas as misturas de fosfogesso e cimento, considerando-se o período cura até 84 dias, a maior parte da expansão ocorreu nos primeiros 28 dias (vide figuras 4.10 a 4.13), assim como foi observado no estudo de TAHA & SEALS (1991a) e GUTTI *et al.* (1996). Neste caso, o ataque interno por sulfatos poderia explicar este tipo de comportamento expansivo, pois a quantidade de íons de sulfato diminui com o processo de reação química, e o ataque tende a diminuir com a idade da mistura, acarretando o decréscimo na taxa de crescimento da expansão.

Observa-se ainda que o aumento no teor de cimento conduz a expansões menores no período até 28 dias, conforme pode ser observado nas figuras 4.14 e 4.15. Após este período, à medida em que se aumenta o teor de cimento, obtém-se as maiores taxas de crescimento da expansão. Este fato seria explicado tendo em vista que o cimento e as reações associadas a sua presença são responsáveis por 2 processos opostos que acontecem simultaneamente: uma ação aglutinante e uma ação expansiva. No início do período de cura, o efeito da ação aglutinante sobrepõe-se ao efeito da ação expansiva, que ocorre mais lentamente. Assim, neste período, teores maiores de cimento garantem uma menor expansão, visto que a ação aglutinante do cimento cresce com o teor de cimento na mistura. Com o decorrer do período de cura, a ação aglutinante do cimento declina progressivamente, enquanto a ação expansiva continua ativa, conduzindo à situação em que as misturas com maiores quantidades de cimento disponível para as reações químicas expansivas com o fosfogesso apresentam as maiores expansões. É importante ressaltar que as misturas com 15% de cimento, principalmente quando considerados os cimentos CP III-40, CP V-ARI-RS e CP II-E32, ainda apresentam um gradiente crescente acentuado de expansão aos 84 dias. Assim, ao se analisarem períodos de cura mais longos, é possível que estas misturas tenham as suas expansões ainda aumentadas de maneira significativa.

4.3.1.4 Influência do tipo de cimento

As figuras 4.16 e 4.17 ilustram as curvas de expansão das misturas de fosfogesso e cimento, respectivamente, nas energias normal e modificada, variando-se o tipo e o teor de cimento e o tempo de cura.

Os tipos de cimento usados nesta pesquisa foram escolhidos de acordo com a quantidade de aluminato tricálcico (C_3A) presente na sua composição. Analisando-se as figuras 4.16 e 4.17, constata-se que, para o CP III-40 com o menor teor de C_3A (2,4%), as misturas apresentaram os maiores valores de expansão em relação às misturas contendo outros tipos de cimento estudados, enquanto que para o CP V-ARI com o maior teor de C_3A (7,5%), as misturas desenvolveram as menores expansões. Verifica-se ainda que, para o CP V-ARI-RS e o CP II-E32, respectivamente, com 5,7 e 5,0% de C_3A , as misturas apresentaram valores de expansão intermediários aos obtidos para o CP III-40 e o CP V-ARI.

Na revisão bibliográfica, os resultados de pesquisas desenvolvidas com misturas de fosfogesso e cimento para a aplicação rodoviária indicam que ao se aumentar a quantidade de C_3A contido no cimento, obtém-se valores crescentes de expansão (TAHA & SEALS, 1991; OUYANG *et al.*, 1988a). Ao contrário disto, os resultados desta pesquisa indicam que teores mais baixos de C_3A conduzem a maiores valores de expansão. Este fato poderia ser explicado através dos resultados de estudos recentes (GONZÁLEZ & IRASSAR, 1997; ODLER & COLÁN-SUBAUSTE, 1999; TONG & TANG, 1999; TIAN & COHEN, 2000) sobre mecanismos de expansão do concreto, pelos quais concluiu-se que não apenas o C_3A contribui para a expansão das misturas contendo cimento, mas também outros componentes e compostos do cimento, como a cal livre, a magnésia, os alcális, o ferro-aluminato tetracálcico e o silicato tricálcico. Assim, supõe-se que para os cimentos analisados, a contribuição do C_3A não tenha tido preponderância frente à ação expansiva dos referidos compostos.

FIGURA 4.16 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia normal

FIGURA 4.17 – Expansão em função do tempo de cura e do teor de cimento para misturas de fosfogesso e diferentes tipos de cimentos compactadas na energia modificada

Apesar de não ter sido constatada a relação esperada inicialmente entre o teor de C_3A presente no cimento e a expansão da mistura, verifica-se que diferentes tipos de cimento conduzem a diferentes níveis de expansão. Comparando-se os cimentos CP V-ARI e CP III-40, respectivamente, os que apresentaram as menores e maiores expansões, observa-se que a relação entre as suas expansões estão no intervalo de 2 a 2,5 vezes, conforme pode ser visualizado nas figuras 4.16 e 4.17.

Para facilitar a interpretação dos resultados de expansão, foram empregados os recursos necessários para se estabelecer relações matemáticas entre os valores de expansão e as variáveis investigadas neste estudo: o teor de aluminato tricálcico, o teor de cimento e o tempo de cura. Utilizou-se o teor de C_3A para identificar o tipo de cimento. A relação analisada encontra-se descrita a seguir através da eq. (4.1):

$$E = K_0.(T_1)^{K_1}.(T_2)^{K_2}.(T_3)^{K_3} \quad (4.1)$$

onde:

E: expansão (%);

T_1 : teor de cimento (%);

T_2 : tempo de cura (dias);

T_3 : teor de aluminato tricálcico (%) ;

K_0, K_1, K_2, K_3 : parâmetros de regressão.

A tabela 4.2 apresenta os valores dos parâmetros de regressão determinados para cada energia de compactação, bem como o valor do coeficiente de determinação (R^2) correspondente. As regressões foram calculadas através do aplicativo *EXCEL 97*, utilizando-se a expansão como variável dependente e, o teor de cimento, o tempo de cura e o teor de C_3A como variáveis independentes. As eq. (4.3) e (4.5) não levam em consideração o tipo de cimento ($K_3 = 0$), ao contrário das eq. (4.2) e (4.4).

TABELA 4.2 – Parâmetros de regressão e coeficientes de determinação dos modelos considerados para os valores de expansão das misturas de fosfogesso e cimento

Energia	K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	R ²	Eq.
Normal	0,9402	-0,1915	0,3638	-0,5828	0,7432	(4.2)
	0,3787	-0,1915	0,3638	0	0,5306	(4.3)
Modificada	0,9435	-0,1772	0,3233	-0,4671	0,7781	(4.4)
	0,4553	-0,1772	0,3233	0	0,5875	(4.5)

Comparando-se as eq. (4.2) e (4.3) e, (4.4) e (4.5), constata-se ser importante a consideração da influência do tipo de cimento, identificado pelo seu teor de C₃A, na expansão das misturas de fosfogesso e cimento, pois as equações que não incluem o efeito deste composto do cimento, eq. (4.3) e (4.5), apresentam coeficientes de determinação significativamente menores que os das eq. (4.2) e (4.4), que o incluem. Entretanto, esta identificação do cimento através do teor de C₃A é discutível, tendo em vista que, como foi dito anteriormente, o C₃A talvez não seja o único responsável pela expansão das misturas investigadas neste estudo.

4.3.1.5 Comparação entre a expansão das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento

Na figura 4.18, ilustram-se as curvas de expansão das misturas de fosfogesso e cimento e do solo-cimento. Ambas as misturas foram compactadas na energia normal e estabilizadas com 10% de CP II-E32.

Os corpos de prova de solo-cimento apresentaram nenhuma expansão ao longo do período de cura, enquanto que a mistura de fosfogesso e cimento expandiu de forma continuada e com alta taxa inicial de crescimento de expansão que se reduz no decorrer do tempo de cura. Assim, pode-se concluir que o fosfogesso ou a sua reação com cimento sejam os responsáveis pela expansão desta mistura.

FIGURA 4.18 – Curvas de expansão das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, na energia normal

4.3.2 Análise das microfotografias

As microfotografias dos materiais usados nesta pesquisa, fosfogesso, cimento e solo, e das misturas de fosfogesso e cimento e solo-cimento foram obtidas por microscopia eletrônica por varredura (SEM), utilizando-se equipamentos do Instituto de Física de São Carlos/USP.

4.3.2.1 Fosfogesso, cimento e solo, considerados separadamente

As microfotografias das partículas de fosfogesso encontram-se ilustradas nas figuras 4.19 e 4.20, respectivamente, para aumentos de 500X e 1000X, como também na figura B.1 em anexo. Através destas microfotografias, observa-se que as partículas do fosfogesso usado nesta pesquisa são tabulares e de tamanho variando, aproximadamente, entre 10 a 100 μm de comprimento, como também foi observado por ANDERSON (1988) e TAHA & SEALS (1991a).

No caso desta pesquisa, as partículas de fosfogesso apresentam somente forma tabular, não tendo sido encontradas partículas mais arredondadas, como observado em trabalho desenvolvido por SAYLAK *et al.* (1988), para fosfogesso de maior idade ou exposto aos efeitos das intempéries.

FIGURA 4.19 – Fosfogesso (500X – 180 μ m)

FIGURA 4.20 – Fosfogesso (1000X – 90 μ m)

As figuras 4.21 e 4.22 ilustram, respectivamente, microfotografias do cimento CP V-ARI e do solo.

FIGURA 4.21 – Cimento CP V-ARI (1000X – 90 μ m)

FIGURA 4.22 – Solo (1000X – 90 μ m)

Comparando-se as microfotografias das figuras 4.20 e 4.21, fosfogesso e cimento, respectivamente, ambas com aumento de 1000X, observa-se que as partículas do cimento são bem menores que as do fosfogesso, além de não possuírem forma bem definida. Ao se analisar a figura 4.22, verifica-se que as partículas do solo utilizado, para a ampliação de 1000X, apresentam-se com um formato aparentemente arredondado.

4.3.2.2 Identificação dos cristais de etringita nas misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento

Conforme observado em algumas pesquisas relacionadas ao concreto (HARTSHORN *et al.*, 1999; BARNETT *et al.*, 1999; COLLEPARDI, 1999), sugere-se que os cristais resultantes da reação entre fosfogesso, cimento e água podem apresentar a mesma morfologia da etringita e suas composições químicas serem diferentes. Assim, neste estudo, adotou-se a hipótese que os cristais aciculares observados nas microfotografias, semelhantes aos cristais de etringita apresentados na bibliografia, sejam etringita. A comprovação desta hipótese seria possível através de resultados de análises complementares. Foi feita a tentativa para a realização destas análises, mas não se obteve êxito utilizando-se somente o equipamento "*Digital Scanning Microscope – DSM 960 – Zeiss*" do Instituto de Física de São Carlos/USP.

No Instituto de Química de São Carlos/USP, ainda estão sendo realizados ensaios de difração raio-X (XRD) na tentativa de identificar e quantificar a etringita e outros cristais presentes nas misturas de fosfogesso e cimento, mas devido à complexidade e tempo necessário para sua realização, os resultados deverão ser divulgados após o período que extrapola esta dissertação.

Analisando-se as microfotografias, não foi possível relacionar a variação da forma, do tamanho e da quantidade de etringita com o tipo e teor de cimento, a energia de compactação ou o tempo de cura, um dos objetivos iniciais desta pesquisa. Isto se deve ao fato de que em cada microfotografia era possível observar cristais de etringita de dimensões muito variáveis e a sua quantificação só seria possível através de algum método de identificação e contagem automática não disponíveis no equipamento usado. Por outro lado, a representatividade da porção coletada do corpo de prova para a realização das microfotografias é também discutível.

Nas figuras 4.23 e 4.24, apresentam-se cristais aciculares presentes aos 7 dias de cura em misturas de fosfogesso e 10% de 2 tipos de cimento, respectivamente, CP II-E32 e CP V-ARI, compactadas na energia normal. Observa-se que estes cristais se encontram espalhados aleatoriamente ao redor das

partículas de fosfogesso, apresentando-se segundo formas e tamanhos variados. Pode-se constatar que não é possível estabelecer uma diferenciação entre os cristais em função do tipo de cimento.

FIGURA 4.23– Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 7 dias de cura (5000X – 18 μ m)

FIGURA 4.24 – Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP V-ARI, compactada na energia normal, aos 7 dias de cura (5000X – 18 μ m)

Nas figuras 4.25 e 4.26, apresentam-se cristais aciculares presentes aos 84 dias de cura em misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, respectivamente. Estas misturas foram estabilizadas com 10% de CP II-E32 e compactadas na energia normal.

FIGURA 4.25 – Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μ m) e, no detalhe, zoom de 5X – 18 μ m

FIGURA 4.26 – Cristais presentes em mistura de solo e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μ m) e, no detalhe, zoom de 5X – 18 μ m

Comparando-se as figuras 4.25 e 4.26, é observada uma quantidade significativamente maior de cristais aciculares semelhantes à etringita na mistura de fosfogesso e cimento quando confrontada com a mistura de solo-cimento.

4.3.2.3 Dissolução das partículas de fosfogesso nas misturas de fosfogesso e cimento

As figuras 4.27 e 4.28 ilustram a dissolução das partículas de fosfogesso nas misturas de fosfogesso e 10% de cimento, respectivamente, CP II-E32 e CP III-40, aos 28 dias de cura, compactadas na energia normal. Nas microfotografias das misturas aos 3 e 7 dias de cura, observou-se pouca ou nenhuma dissolução das partículas de fosfogesso (vide figuras B.2 a B.7 em anexo). A dissolução das partículas de fosfogesso também foi observada por GUTTI *et al.* (1996) em misturas de fosfogesso e 8% de cimento Portland tipo I, segundo a classificação americana, aos 50 dias de cura.

FIGURA 4.27 – Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 28 dias de cura (500X – 180 μm)

FIGURA 4.28 – Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 28 dias de cura (5000X – 18 μm)

As figuras 4.29 e 4.30, apresentam microfotografias das misturas de fosfogesso e 2 diferentes teores e tipos de cimento, 10% de CP II-E32 e 15% de CP III-40, respectivamente, compactadas nas energia normal e modificada, aos 84 dias de cura. Constata-se uma dissolução mais evidente das partículas de fosfogesso quando comparada com a que foi observada aos 28 dias de cura. Esta constatação indica que a dissolução das partículas de fosfogesso é crescente com o aumento do período de cura.

FIGURA 4.29 – Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia modificada, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm)

FIGURA 4.30 – Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 15% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm)

Complementarmente, as microfotografias da figura 4.31 também ilustram a dissolução de partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP V-ARI aos 84 dias de cura, compactada na energia modificada. Observam-se também neste caso a corrosão da superfície das partículas de fosfogesso e o crescimento de cristais no interior das depressões formadas na superfície destas partículas.

FIGURA 4.31 – Dissolução das partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP V-ARI, compactada na energia modificada, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μm) e, no detalhe, zoom de 5X – 18 μm

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência do tipo de cimento na expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento tendo em vista a sua utilização na construção de bases e sub-bases de pavimentos. Complementarmente, foram também analisados os efeitos do teor do cimento, da energia de compactação e do tempo de cura na expansão das misturas investigadas e realizada uma análise comparativa entre o comportamento expansivo das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento. Além disto, foi analisada a micro-estrutura das amostras de fosfogesso, cimento e solo, consideradas separadamente, e das misturas de fosfogesso e cimento e de solo-cimento, a partir de microfotografias.

Ressalta-se que todas as conclusões e as recomendações apresentadas neste capítulo restringem-se ao universo dos materiais e dos ensaios realizados nesta pesquisa.

5.2 CONCLUSÕES

Altas temperaturas de secagem do fosfogesso alteram a composição do fosfogesso di-hidratado, devido à evaporação de sua água molecular. Neste estudo, verificou-se a constância de peso das amostras deste tipo de fosfogesso após 5 horas decorridas desde a sua colocação em estufa a 50°C, sem interferência na sua água molecular.

O ensaio de compactação das misturas de fosfogesso e cimento deve ser feito sem a reutilização do material. Para estas misturas, verifica-se que os valores de massa específica seca máxima na energia modificada são, em média, 16% maiores que os obtidos na energia normal, enquanto que os valores de teor ótimo de umidade na energia modificada são, em média 28% menores que os obtidos na energia normal, considerando-se o mesmo tipo e teor de cimento.

Os resultados dos ensaios de compactação das misturas de fosfogesso e cimento indicam também que o teor ótimo de umidade não apresenta um padrão de variação bem definido no tocante à influência do tipo e teor de cimento.

Valores crescentes de cimento nas misturas de fosfogesso e cimento conduzem a maiores valores de massa específica seca máxima, independente do tipo de cimento e energia de compactação.

Verificou-se uma influência muito pequena da energia de compactação na expansão das misturas de fosfogesso e cimento, apesar dos ensaios de compactação nas energias normal e modificada conduzirem a valores significativamente diversos de massa específica seca máxima e teor ótimo de umidade.

De modo geral, a expansão das misturas com 5% de cimento foi expressivamente maior que as de 10% e 15% de cimento até o período de 28 dias após a compactação dos corpos de prova. Neste período inicial, as expansões das misturas com 10% e 15% de cimento assemelham-se. Após o período de 28 dias, as misturas com 5% de cimento tiveram as suas expansões praticamente estabilizadas e as outras (10% e 15%) continuaram a apresentar expansões crescentes. Aos 84 dias de cura, com exceção do cimento CP V-ARI, todas as outras misturas com 15% de cimento ainda apresentavam uma tendência marcante de crescimento da expansão, de modo que, para períodos de cura maiores, supõe-se que a expansão destas misturas deva ultrapassar a das misturas contendo 5% de cimento.

Para todas as misturas de fosfogesso e cimento, considerando-se o período de cura até 84 dias, a maior parte da expansão ocorreu nos primeiros 28 dias.

Neste caso, o ataque interno por sulfatos poderia explicar este tipo de comportamento expansivo, pois a quantidade de íons de sulfato diminui com o processo de reação química, e o ataque tende a diminuir com a idade da mistura, acarretando o decréscimo na taxa de crescimento da expansão.

Observou-se ainda que o aumento no teor de cimento conduz a expansões menores no período até 28 dias. Após este período, à medida em que se aumenta o teor de cimento, obtém-se as maiores taxas de crescimento da expansão. Este fato seria explicado tendo em vista que o cimento e as reações associadas a sua presença são responsáveis por 2 processos opostos que acontecem simultaneamente: uma ação aglutinante e uma ação expansiva. No início do período de cura, o efeito da ação aglutinante sobrepõe-se ao efeito da ação expansiva, que ocorre mais lentamente. Assim, neste período, teores maiores de cimento garantem uma menor expansão, visto que a ação aglutinante do cimento cresce com o teor de cimento na mistura. Com o decorrer do período de cura, a ação aglutinante do cimento declina progressivamente, enquanto a ação expansiva continua ativa, conduzindo à situação em que as misturas com maiores quantidades de cimento disponível para as reações químicas expansivas com o fosfogesso apresentam as maiores expansões.

Os corpos de prova de solo-cimento não apresentaram expansão ao longo do período de cura, enquanto a mistura de fosfogesso e cimento expandiu de forma continuada e com alta taxa inicial de crescimento da expansão que se reduz no decorrer do período de cura. Assim, pode-se concluir que o fosfogesso ou a sua reação com cimento sejam os responsáveis pela expansão desta mistura.

As microfotografias de partículas de fosfogesso ilustram sua forma tabular e seu tamanho variando, aproximadamente, entre 10 a 100 μm de comprimento e a visualização destas partículas pode ser feita pelo aumento entre 500 a 1000X através da microscopia eletrônica por varredura. Observou-se que as partículas do cimento são bem menores que as do fosfogesso, além de não possuírem forma bem definida, enquanto que as partículas do solo são aparentemente mais arredondadas, para o aumento de 1000X utilizado.

Nas microfotografias com aumento de 500 a 5000X, observam-se cristais aciculares provenientes das reações entre fosfogesso e cimento espalhados

aleatoriamente ao redor das partículas de fosfogesso ou agrupados segundo formas variadas.

Os cristais resultantes da reação entre fosfogesso e cimento podem ter a mesma morfologia da etringita e a sua composição química ser diferente. Pela semelhança entre a morfologia dos cristais observados nas microfotografias deste estudo e a da etringita verificada na revisão bibliográfica, supõe-se que os cristais aciculares observados nas microfotografias sejam etringita. Não foi possível relacionar a quantidade de etringita e de outros cristais expansivos em função do tipo e teor de cimento, da energia de compactação e do tempo de cura utilizando somente a microscopia eletrônica por varredura.

Verificou-se uma quantidade significativamente maior de cristais aciculares semelhantes à etringita na mistura de fosfogesso e cimento quando confrontada com a mistura de solo-cimento. Associando-se este fato com a expansão nula apresentada pela mistura de solo-cimento, é possível se supor que o fosfogesso e o efeito de suas reações com o cimento sejam os elementos determinantes na expansão das misturas de fosfogesso e cimento.

As microfotografias obtidas aos 28 dias de cura mostraram a dissolução de partículas de fosfogesso nas misturas de fosfogesso e cimento, que não foi observada nas misturas aos 3 e 7 dias de cura. Constatou-se também uma dissolução mais evidente das partículas de fosfogesso aos 84 dias cura quando comparada com a que foi observada aos 28 dias de cura. Estes fatos sugerem que a dissolução das partículas de fosfogesso é crescente com o aumento do período de cura.

Ao contrário do que foi observado na revisão bibliográfica desta pesquisa, os resultados experimentais indicaram que quantidades crescentes de aluminato tricálcico contido no cimento conduzem a menores expansões das misturas de fosfogesso e cimento. Este fato poderia ser explicado através dos resultados de estudos recentes sobre mecanismos de expansão do concreto, pelos quais concluiu-se que não apenas o C_3A contribui para a expansão, mas também outros compostos do cimento. Supõe-se que, para as misturas analisadas, a contribuição

do C_3A não tenha tido preponderância frente à ação expansiva dos referidos compostos.

O tipo de cimento tem influência importante na expansibilidade das misturas de fosfogesso e cimento. Apesar de não se ter constatado a relação inicialmente esperada entre o teor de C_3A presente no cimento e a expansão da mistura, conclui-se que diferentes tipos de cimento conduzem a variados níveis de expansão.

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de laboratório da presente pesquisa continuarão a ter sua variação de altura monitorada aos 112, 140, 168, 196 e 210 dias de cura, para efeito de continuidade do estudo, e os resultados obtidos deverão ser divulgados posteriormente, no período que extrapola esta dissertação.

5.3 SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que, em trabalhos futuros, sejam desenvolvidos os seguintes aspectos:

- ampliar a pesquisa para outros tipos de cimento, analisando o teor de C_3A e de outros compostos presentes na composição do clínquer e do cimento através de difração raio-X;
- avaliar o efeito do umedecimento-secagem e exposição ao ar dos corpos de prova na expansão das misturas de fosfogesso e cimento;
- avaliar o efeito do método de compactação na expansão das misturas de fosfogesso e cimento, através de corpos de prova moldados sob compactação estática e dinâmica ;
- avaliar o efeito da utilização de cinza volante e de outros aditivos no valor de expansão das misturas de fosfogesso e cimento;
- identificar e quantificar os cristais provenientes da reação entre o fosfogesso e o cimento através de difração raio-X concomitantemente com a microscopia eletrônica por varredura no decorrer do tempo de cura;
- avaliar o comportamento das misturas de fosfogesso e cimento em campo, através da construção de trechos experimentais e o seu monitoramento ao longo do tempo.

ANEXO A – VALORES DE EXPANSÃO OBTIDOS DE CORPOS DE PROVA DE MISTURAS COMPACTADAS DE FOSFOGESSO E CIMENTO

Nas tabelas A.1 a A.8, apresentam-se os valores de expansão dos corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento. Foram moldados quatro corpos de prova por cada tipo de mistura, variando-se o tipo de cimento, teor de cimento, energia de compactação. Determinou-se a média dos valores de expansão destes corpos de prova e seu respectivo desvio-padrão. O fosfogesso foi estabilizado com os cimentos CP II-E32, CP III-40, CP V-ARI e CP V-ARI-RS. A variação da altura dos corpos de prova foi medida ao longo do tempo de cura, nas idades inicial, 3, 7, 17, 23, 28, 42, 56, 70 e 84 dias.

TABELA A.1 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP II-E32, compactados na energia normal

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio- padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,254	0,254	0,272	0,299	0,270	0,021
	10	0,139	0,257	0,279	0,257	0,233	0,064
	15	0,333	0,296	0,298	0,303	0,308	0,017
7	5	0,694	0,694	0,734	0,845	0,742	0,071
	10	0,509	0,617	0,647	0,631	0,601	0,063
	15	0,601	0,622	0,615	0,619	0,614	0,009
17	5	1,356	1,347	1,406	1,390	1,375	0,028
	10	0,757	0,861	0,898	0,871	0,847	0,062
	15	0,817	0,841	0,841	0,846	0,836	0,013
23	5	1,401	1,396	1,456	1,443	1,424	0,030
	10	0,818	0,923	0,960	0,939	0,910	0,063
	15	0,884	0,909	0,909	0,913	0,904	0,013
28	5	1,413	1,404	1,460	1,448	1,431	0,027
	10	0,861	0,959	1,001	0,981	0,951	0,062
	15	0,932	0,953	0,954	0,963	0,951	0,013
42	5	1,405	1,406	1,456	1,445	1,428	0,026
	10	0,939	1,040	1,081	1,056	1,029	0,062
	15	1,037	1,068	1,061	1,079	1,061	0,018
56	5	1,411	1,412	1,462	1,456	1,435	0,028
	10	0,998	1,099	1,137	1,119	1,088	0,062
	15	1,146	1,165	1,164	1,173	1,162	0,011
70	5	1,419	1,418	1,470	1,461	1,442	0,027
	10	1,040	1,141	1,172	1,149	1,126	0,058
	15	1,242	1,262	1,257	1,273	1,259	0,013
84	5	1,421	1,429	1,479	1,470	1,450	0,029
	10	1,058	1,163	1,193	1,177	1,148	0,061
	15	1,333	1,349	1,351	1,369	1,351	0,015

TABELA A.2 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP II-E32, compactados na energia modificada

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio-padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,371	0,344	0,365	0,370	0,363	0,013
	10	0,345	0,353	0,367	0,357	0,356	0,009
	15	0,394	0,367	0,359	0,348	0,367	0,020
7	5	0,865	0,841	0,855	0,853	0,854	0,010
	10	0,729	0,751	0,746	0,750	0,744	0,010
	15	0,702	0,690	0,689	0,685	0,692	0,007
17	5	1,393	1,380	1,390	1,391	1,389	0,006
	10	0,963	0,986	0,981	0,984	0,979	0,011
	15	0,909	0,891	0,900	0,904	0,901	0,008
23	5	1,426	1,418	1,430	1,422	1,424	0,005
	10	1,034	1,057	1,051	1,054	1,049	0,010
	15	0,986	0,959	0,971	0,970	0,972	0,011
28	5	1,431	1,424	1,432	1,431	1,430	0,004
	10	1,078	1,101	1,089	1,103	1,093	0,012
	15	1,038	1,026	1,030	1,025	1,030	0,006
42	5	1,429	1,422	1,427	1,430	1,427	0,004
	10	1,168	1,191	1,179	1,188	1,182	0,010
	15	1,154	1,136	1,142	1,142	1,144	0,008
56	5	1,439	1,430	1,438	1,440	1,437	0,005
	10	1,219	1,241	1,233	1,238	1,233	0,010
	15	1,245	1,236	1,235	1,233	1,237	0,005
70	5	1,438	1,431	1,442	1,437	1,437	0,005
	10	1,252	1,277	1,267	1,274	1,268	0,011
	15	1,333	1,327	1,322	1,326	1,327	0,005
84	5	1,439	1,432	1,450	1,441	1,441	0,007
	10	1,269	1,297	1,289	1,295	1,288	0,013
	15	1,412	1,401	1,396	1,398	1,402	0,007

TABELA A.3 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP III-40, compactados na energia normal

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio-padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,243	0,233	0,265	0,245	0,247	0,013
	10	0,271	0,270	0,257	0,260	0,265	0,007
	15	0,299	0,316	0,308	0,308	0,308	0,007
7	5	0,794	0,764	0,838	0,799	0,799	0,030
	10	0,773	0,801	0,751	0,756	0,770	0,023
	15	0,718	0,745	0,710	0,735	0,727	0,016
17	5	1,543	1,517	1,580	1,530	1,543	0,027
	10	1,129	1,172	1,089	1,106	1,124	0,036
	15	0,996	1,016	0,988	1,019	1,005	0,015
23	5	1,562	1,543	1,603	1,555	1,566	0,026
	10	1,215	1,260	1,180	1,187	1,211	0,036
	15	1,073	1,092	1,067	1,094	1,082	0,014
28	5	1,570	1,549	1,608	1,559	1,572	0,026
	10	1,261	1,315	1,225	1,238	1,260	0,040
	15	1,134	1,156	1,132	1,157	1,145	0,014
42	5	1,575	1,558	1,615	1,553	1,575	0,028
	10	1,311	1,371	1,272	1,281	1,309	0,045
	15	1,289	1,306	1,289	1,313	1,299	0,012
56	5	1,578	1,557	1,615	1,554	1,576	0,028
	10	1,348	1,409	1,298	1,315	1,343	0,049
	15	1,421	1,441	1,417	1,445	1,431	0,014
70	5	1,583	1,562	1,618	1,561	1,581	0,027
	10	1,355	1,417	1,304	1,324	1,350	0,049
	15	1,496	1,529	1,491	1,526	1,511	0,020
84	5	1,584	1,562	1,621	1,563	1,583	0,028
	10	1,360	1,422	1,305	1,325	1,353	0,051
	15	1,561	1,588	1,547	1,588	1,571	0,020

TABELA A.4 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP III-40, compactados na energia modificada

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio-padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,333	0,296	0,318	0,457	0,351	0,072
	10	0,308	0,271	0,302	0,291	0,293	0,016
	15	0,309	0,319	0,326	0,330	0,321	0,009
7	5	0,933	0,892	0,948	0,961	0,934	0,030
	10	0,843	0,802	0,863	0,805	0,828	0,030
	15	0,737	0,747	0,762	0,759	0,751	0,011
17	5	1,561	1,541	1,592	1,643	1,584	0,044
	10	1,177	1,123	1,193	1,109	1,151	0,041
	15	0,979	0,985	0,996	1,006	0,992	0,012
23	5	1,578	1,560	1,610	1,665	1,603	0,046
	10	1,264	1,218	1,282	1,198	1,241	0,039
	15	1,065	1,069	1,087	1,092	1,078	0,013
28	5	1,578	1,561	1,612	1,663	1,604	0,045
	10	1,298	1,260	1,316	1,236	1,278	0,036
	15	1,125	1,135	1,147	1,152	1,140	0,012
42	5	1,576	1,558	1,607	1,659	1,600	0,044
	10	1,343	1,299	1,357	1,279	1,320	0,037
	15	1,273	1,277	1,300	1,303	1,288	0,015
56	5	1,590	1,574	1,621	1,672	1,614	0,043
	10	1,363	1,313	1,373	1,297	1,337	0,037
	15	1,370	1,379	1,399	1,406	1,389	0,017
70	5	1,591	1,577	1,625	1,674	1,617	0,043
	10	1,368	1,336	1,387	1,315	1,352	0,032
	15	1,451	1,450	1,473	1,461	1,459	0,011
84	5	1,593	1,579	1,627	1,674	1,618	0,042
	10	1,371	1,340	1,390	1,316	1,354	0,033
	15	1,496	1,498	1,519	1,511	1,506	0,011

TABELA A.5 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI, compactados na energia normal

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio-Padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,328	0,315	0,294	0,307	0,311	0,014
	10	0,134	0,283	0,272	0,252	0,235	0,069
	15	0,285	0,273	0,269	0,260	0,272	0,010
7	5	0,501	0,447	0,454	0,468	0,468	0,024
	10	0,223	0,366	0,354	0,343	0,322	0,066
	15	0,351	0,357	0,351	0,328	0,347	0,013
17	5	0,602	0,558	0,557	0,566	0,571	0,021
	10	0,294	0,439	0,426	0,417	0,394	0,067
	15	0,415	0,427	0,416	0,396	0,414	0,013
23	5	0,649	0,607	0,604	0,619	0,620	0,021
	10	0,341	0,487	0,471	0,463	0,441	0,067
	15	0,462	0,477	0,471	0,459	0,467	0,008
28	5	0,658	0,616	0,611	0,625	0,628	0,021
	10	0,361	0,499	0,488	0,478	0,457	0,064
	15	0,483	0,498	0,488	0,467	0,484	0,013
42	5	0,684	0,652	0,653	0,663	0,663	0,015
	10	0,397	0,537	0,524	0,516	0,494	0,065
	15	0,525	0,544	0,530	0,506	0,526	0,016
56	5	0,705	0,668	0,656	0,671	0,675	0,021
	10	0,427	0,563	0,551	0,552	0,523	0,064
	15	0,564	0,583	0,575	0,541	0,566	0,018
70	5	0,717	0,675	0,662	0,684	0,685	0,023
	10	0,450	0,585	0,575	0,560	0,543	0,063
	15	0,595	0,620	0,597	0,571	0,596	0,020
84	5	0,727	0,684	0,672	0,694	0,694	0,024
	10	0,463	0,595	0,584	0,567	0,552	0,061
	15	0,605	0,630	0,610	0,582	0,607	0,020

TABELA A.6 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI, compactados na energia modificada

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio-padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,369	0,355	0,377	0,370	0,368	0,009
	10	0,378	0,380	0,376	0,367	0,375	0,006
	15	0,367	0,364	0,346	0,363	0,360	0,009
7	5	0,531	0,501	0,530	0,517	0,520	0,014
	10	0,456	0,472	0,463	0,449	0,460	0,010
	15	0,453	0,451	0,429	0,444	0,444	0,011
17	5	0,638	0,597	0,635	0,622	0,623	0,019
	10	0,557	0,563	0,547	0,538	0,551	0,011
	15	0,545	0,541	0,515	0,539	0,535	0,014
23	5	0,695	0,658	0,694	0,675	0,681	0,018
	10	0,595	0,600	0,575	0,574	0,586	0,013
	15	0,590	0,578	0,558	0,581	0,577	0,014
28	5	0,708	0,675	0,707	0,689	0,695	0,016
	10	0,617	0,623	0,599	0,591	0,608	0,015
	15	0,611	0,604	0,585	0,609	0,602	0,012
42	5	0,737	0,697	0,736	0,720	0,723	0,019
	10	0,664	0,671	0,641	0,638	0,654	0,016
	15	0,671	0,656	0,636	0,666	0,657	0,015
56	5	0,747	0,720	0,756	0,731	0,739	0,016
	10	0,698	0,692	0,673	0,662	0,681	0,017
	15	0,714	0,693	0,674	0,703	0,696	0,017
70	5	0,749	0,724	0,756	0,735	0,741	0,014
	10	0,721	0,720	0,704	0,694	0,710	0,013
	15	0,750	0,726	0,708	0,739	0,731	0,018
84	5	0,755	0,732	0,765	0,744	0,749	0,014
	10	0,743	0,741	0,724	0,713	0,730	0,014
	15	0,776	0,758	0,738	0,769	0,760	0,017

TABELA A.7 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI-RS, compactados na energia normal

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio-padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,319	0,413	0,331	0,443	0,377	0,061
	10	0,428	0,372	0,422	0,365	0,397	0,033
	15	0,364	0,357	0,304	0,357	0,346	0,028
7	5	0,648	0,653	0,662	0,654	0,654	0,006
	10	0,631	0,606	0,662	0,621	0,630	0,024
	15	0,545	0,541	0,486	0,540	0,528	0,028
17	5	0,952	0,966	0,959	0,964	0,960	0,006
	10	0,821	0,795	0,827	0,810	0,813	0,014
	15	0,711	0,702	0,643	0,700	0,689	0,031
23	5	1,030	1,057	1,041	1,050	1,045	0,012
	10	0,870	0,839	0,880	0,864	0,863	0,017
	15	0,764	0,751	0,698	0,752	0,741	0,029
28	5	1,067	1,093	1,082	1,087	1,082	0,011
	10	0,919	0,903	0,933	0,918	0,918	0,012
	15	0,823	0,812	0,761	0,807	0,801	0,027
42	5	1,110	1,132	1,139	1,125	1,127	0,012
	10	1,021	0,996	1,034	1,023	1,019	0,016
	15	0,944	0,931	0,876	0,927	0,920	0,030
56	5	1,113	1,142	1,141	1,133	1,132	0,013
	10	1,104	1,085	1,121	1,106	1,104	0,015
	15	1,044	1,032	0,975	1,022	1,018	0,030
70	5	1,121	1,143	1,148	1,141	1,138	0,012
	10	1,173	1,160	1,198	1,178	1,177	0,016
	15	1,124	1,108	1,055	1,109	1,099	0,030
84	5	1,126	1,147	1,150	1,141	1,141	0,011
	10	1,232	1,222	1,253	1,240	1,237	0,013
	15	1,196	1,182	1,130	1,182	1,173	0,029

TABELA A.8 – Valores de expansão de corpos de prova de misturas de fosfogesso e cimento CP V-ARI-RS, compactados na energia modificada

Tempo de cura (dias)	Teor de cimento (%)	Expansão (%)				Média	Desvio-padrão
		c. p.					
		1	2	3	4		
3	5	0,429	0,416	0,405	0,485	0,434	0,036
	10	0,424	0,447	0,252	0,324	0,362	0,091
	15	0,353	0,347	0,368	0,342	0,353	0,011
7	5	0,781	0,748	0,720	0,719	0,742	0,029
	10	0,621	0,590	0,544	0,516	0,568	0,047
	15	0,514	0,505	0,530	0,621	0,543	0,053
17	5	1,040	1,058	1,024	1,021	1,036	0,017
	10	0,814	0,785	0,684	0,704	0,747	0,063
	15	0,698	0,685	0,712	0,699	0,699	0,011
23	5	1,096	1,131	1,101	1,092	1,105	0,018
	10	0,868	0,848	0,746	0,769	0,808	0,059
	15	0,762	0,752	0,782	0,764	0,765	0,012
28	5	1,128	1,155	1,126	1,124	1,133	0,015
	10	0,911	0,891	0,792	0,815	0,852	0,058
	15	0,826	0,805	0,836	0,816	0,821	0,013
42	5	1,151	1,177	1,141	1,147	1,154	0,016
	10	1,005	0,985	0,887	0,909	0,947	0,057
	15	0,942	0,927	0,951	0,930	0,938	0,011
56	5	1,161	1,192	1,152	1,156	1,165	0,018
	10	1,071	1,058	0,967	0,982	1,020	0,053
	15	1,023	1,017	1,048	1,025	1,028	0,014
70	5	1,177	1,195	1,153	1,160	1,171	0,019
	10	1,134	1,116	1,022	1,039	1,078	0,055
	15	1,093	1,082	1,113	1,081	1,092	0,015
84	5	1,178	1,196	1,161	1,162	1,174	0,016
	10	1,175	1,162	1,067	1,084	1,122	0,054
	15	1,184	1,167	1,196	1,167	1,179	0,014

ANEXO B – MICROFOTOGRAFIAS OBTIDAS ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA

Através de microfotografias obtidas pela microscopia eletrônica por varredura, ilustram-se as partículas de fosfogesso na figura B.1, com aumento de 500X. As figuras B.2 a B.7 apresentam microfotografias de misturas de fosfogesso e cimento, variando-se o tipo e teor de cimento, tempo de cura e energia de compactação, com aumento de 500X, 1000X e 5000X. Os valores entre parênteses ($n_1X - n_2 \mu m$) representam, respectivamente, o número de vezes do aumento da microfotografia em relação ao seu tamanho real e o comprimento da largura ou da altura da microfotografia que representa o seu tamanho real, em micrômetros.

FIGURA B.1 – Fosfogesso (500X – 180 μ m)

FIGURA B.2 – Partículas de fosfogesso e cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 3 dias de cura (1000X – 90 μ m)

FIGURA B.3 – Cristais presentes em mistura de fosfogesso e 10% de CP III-40, compactada na energia normal, aos 7 dias de cura (500X – 180 μ m) e, no detalhe, zoom de 10X – 18 μ m

FIGURA B.4 – Dissolução de partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 10% de CP II-E32, compactada na energia normal, aos 28 dias de cura (1000X – 90 μ m)

FIGURA B.5 – Dissolução de partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 5% de CP V-ARI, compactada na energia normal, aos 84 dias de cura (1000X – 90 μ m)

FIGURA B.6 – Cristais agrupados na forma de feltro em mistura de fosfogesso e 15% de CP II-E32, compactada na energia normal, as 84 dias de cura (1000X – 90 μ m)

FIGURA B.7 – Dissolução de partículas de fosfogesso em mistura de fosfogesso e 15% de CP III-40, compactada na energia normal aos 84 dias de cura (500X – 180 μ m)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (1991). *ASTM D 698 – Test method for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort*. Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (1995). *ASTM C 452 – Standard test method for potential expansion of Portland cement mortars exposed to sulfate*. Philadelphia.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (1996). *ASTM C 490 – Standard practice for use of apparatus for the determination of length change of hardened cement paste, mortar and concrete*. West Conshohocken.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (1999). *ASTM C 494 – Chemical admixtures for concrete*. West Conshohocken.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (1996). *ASTM D 1632 – Standard practice for making and curing soil-cement compression and flexure test specimens in the laboratory*. West Conshohocken.
- ANDERSON, N. R. (1988). Gypsum aggregate – a viable commercial venture. *Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum*, v. 2, Florida Institute of Phosphate Research, Miami, Florida, p. 329-352.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (1992). Cimentos Portland – atuais especificações e suas aplicações. *Revista IBRACON*, n. 6, p. 81-82.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). *NBR 8490 – Argamassas endurecidas para alvenaria estrutural – retração por secagem*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1991). *EB-2 – Cimento Portland de alta resistência inicial*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1991). *EB-208 – Cimento Portland de alto-forno*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1991). *EB-2138 – Cimento Portland composto*. Rio de Janeiro.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992). *NBR 5737 – Cimentos Portland resistentes a sulfatos*. Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992). *NBR 12253 – Solo-cimento – Dosagem para emprego como camada de pavimento*. Rio de Janeiro.
- BARBOSA, A. F. (1990). Produção de ácido fosfórico. *Tecnologia de Fertilizantes Fosfatados*. Centro de Estudos de Fertilizantes. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, v.9, p. 95-121.
- BARNETT, S.; ADAM, C.; JACKSON, A.; HYWELL-EVANS, P. (1999). Identification and characterization of thaumasite by XRPD techniques. *Cement & Concrete Composites*, v. 21, p. 123-128.
- CARMICHAEL, J. B. (1988). Worldwide production and utilization of phosphogypsum. *Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum*, v. 1, Florida Institute of Phosphate Research, Miami, Florida, p. 105-110.
- CHANG, W. F.; MANTELL, M. I. (1990). *Engineering properties and construction application of phosphogypsum*. Phosphate Research Institute, University of Miami, Coral Gables, Florida, 203p.
- CHEN, S.; MEHTA, P. K. (1982). Zeta potential and surface area measurements on ettringite. *Cement and Concrete Research*, v. 12, p. 257-259.
- COLLEPARDI, M. (1999). Thaumasite formation and deterioration in historic buildings. *Cement and Concrete Composites*, v. 21, p. 147-154.
- DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO (1961). *DER/SP M 3 – Determinação da densidade real da fração de solos, pelo picnômetro de 500 ml*. São Paulo.
- DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO (1961). *DER/SP M 4 – Determinação do limite de liquidez de solos*. São Paulo.
- DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO (1961). *DER/SP M 5 – Determinação do limite e índice de plasticidade de solos*. São Paulo.
- DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO (1961). *DER/SP M 6 – Análise granulométrica de solos por peneiração e sedimentação (processo do densímetro)*. São Paulo.
- DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO (1971). *DER/SP M 13 – Ensaio de compactação de solos*. São Paulo.
- DEPARTAMENTO DE ESTRADAS DE RODAGEM DO ESTADO DE SÃO PAULO

- (1988). DER/SP M 191 – Compactação de solos em equipamento miniatura. São Paulo.
- DRON, R.; BRIVOT, F. (1989). Le gonflement ettringitique. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n. 161, p. 25-32.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999). National Emission Standard for Hazardous Air Pollutants: National Emission Standards for Radon Emissions from Phosphogypsum Stacks – Final Rule – 40 CFR Part 61. *Federal Register*, v.64, n. 2, p. 5573-5580.
- ERDEM, E.; ÖLMEZ, H. (1993). The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum. *Cement and Concrete Research*, v. 23, p. 115-121.
- FOXWORTHY, P. T.; OTT, E.; SEALS, R. K. (1994). Utilization of phosphogypsum-based slag aggregate in Portland cement concrete mixtures. *Transportation Research Record*, n. 1437, p. 19-26.
- GADALLA, A. M.; SAYLAK, D.; LINDNER, A. (1990). Comparison of strength development in waste industrial gypsum produced by hemihydrate and dihydrate processes. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 23, n. 8, p. 2255-2260.
- GANDHAM, S.; SEALS, R. K.; FOXWORTHY, P. T. (1996). Phosphogypsum as a component of flowable fill. *Transportation Research Record*, n. 1546, p. 79-86.
- GERRITY, D. M.; METCALF, J. B.; SEALS, R. K. (1994). Estimating the design life of a prototype cement-stabilized phosphogypsum pavement. *Transportation Research Record*, n. 1440, p. 32-36.
- GHAFOORI, N.; CHANG, W. F. (1993). Investigation of phosphate mining waste for construction materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 5, n. 2, p. 249-264.
- GONZÁLEZ, M. A.; IRASSAR, E. F. (1997). Ettringite formation in low C₃A Portland cement exposed to sodium sulfate solution. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 7, p. 1072-1072.
- GREGORY, C. A.; SAYLAK, D.; LEDBETTER, W. B. (1984). The use of by-product phosphogypsum for road bases and subbases. *Transportation Research Record*, n. 998, p.47-52.
- GUO, T.; SEALS, R.; MALONE, R.; RUSCH, K. (1999). The effects of seawater on the dissolution potential of phosphogypsum: cement composites. *Environmental Engineering Science*, v. 16, n. 2, p. 147-156.

- GUTTI, C. S.; ROY, A.; METCALF, J. B.; SEALS, R. K. (1996). The Influence of admixtures on the strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 7, p. 1083-1094.
- HARTSHORN, S.; SHARP, J.; SWAMY, R. (1999). Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1331-1340.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (2000a). *Análise química de amostras de fosfogesso di-hidratado*. Relatório de ensaio n. 873.218. Laboratório de Química de Materiais, São Paulo, 3p.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (2000b). *Análise química de amostras dos cimentos Portland CP II-E32, CP III-40, CP V-ARI-RS e CP V-ARI*. Relatório de ensaio n. 873.218. Laboratório de Química de Materiais, São Paulo, 6p.
- JAMES, A. C. (1995). Assessment of doses and risks from uses of waste product phosphogypsum in agriculture and road construction. *Phosphogypsum Fact-Finding Forum*, Florida State Conference Center, Tallahassee, Florida.
- KOULOHERIS, A. P. (1980). Chemical nature of phosphogypsum as produced by various wet process phosphoric acid processes. *Proceedings of the International Symposium on Phosphogypsum*, Lake Buena Vista, Florida, p. 7-33.
- MACCARINI, M. (1991). Propriedades física, química e mecânica do fosfogesso da indústria carboquímica catarinense. *Simpósio sobre barragens de rejeitos e disposição de resíduos*, Rio de Janeiro, p. 147-157.
- MANGIN, S. (1978). Généralités. Le phosphogypse – utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n. spécial 7, p. 123-131.
- MARTIN, J. E.; GARCIA-TENORO, R.; RESPALDIZA, M. A.; ONTALBA, M. A.; BOLÍVAR, J. P.; SILVA, M. F. (1999). TTPIXE analysis of phosphate rocks and phosphogypsum. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 50, p. 445-449.
- MEHTA, P. K. (1973). Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, v. 3, p. 1-6.
- MEHTA, P. K. (1983). Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete – another look. *Cement and Concrete Research*, v. 13, p. 401-406.
- MEHTA, P. K.; WANG, S. (1982). Expansion of ettringite by water absorption. *Cement and Concrete Research*, v. 12, p. 121-122.
- NANNI, A.; CHANG, W. F. (1989). Phosphogypsum-based roller compacted concrete. *Concrete International: Design and Construction*, v. 11, n. 11, p. 48-

53.

- NOGAMI, J. S.; VILLIBOR, D. F. (1995). *Pavimentação de baixo custo com solos lateríticos*. São Paulo, 213p.
- ODLER, I.; COLÁN-SUBAUSTE, J. (1999). Investigations on cement expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 731-735.
- ONG, S.; METCALF, J. B.; SEALS, R. K.; TAHA, R. (1993). Unconfined compressive strength of various cement-stabilized phosphogypsum mixes. *Transportation Research Record*, n. 1424, p. 20-24.
- ORTIZ, J. A. (1997). *Estudo de Misturas de Solo e Fosfogesso com a sua Utilização em Rodovias*. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 179 p.
- OUYANG, C.; NANNI, A.; CHANG, W. F. (1988a). Durability of Portland cement mortar containing phosphogypsum. *Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum*, v. 2, Florida Institute of Phosphate Research, Miami, Florida, p. 239-253.
- OUYANG, C.; NANNI, A.; CHANG, W. F. (1988b). Internal and external sources of sulfate ions in Portland cement mortar; two types of chemical attack. *Cement and Concrete Research*, v. 18, p. 699-709.
- OUYANG, C.; SUARIS, W.; CHANG, W. F. (1988c). Effect of sulfate attack on compression properties of cement-based mixtures containing phosphogypsum. *ACI Materials Journal*, v. 85, p. 82-89.
- PUIATTI, D. (1978). Traitement du phosphogypse au ciment pour réutilisation en couche de forme. Le phosphogypse – utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n. spécial 7, p. 123-131.
- ROY, A.; RAMESH, K.; SEALS, R. K. (1996). Microstructural and phase characteristics of phosphogypsum-cement mixtures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 8, n. 1, p. 11-18.
- SAYLAK, D.; TAHA, R.; LITTLE, D. N. (1988). Recommended procedure for sample preparation and testing stabilized gypsum mixtures. *Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum*, v. 2, Florida Institute of Phosphate Research, Miami, Florida, page 187-208.
- SILVA, A. F., Jr. (1990). Rochas fosfáticas brasileiras. *Tecnologia de Fertilizantes Fosfatados*. Centro de Estudos de Fertilizantes. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, v. 9, p. 31-52.
- SINGH, M.; GARG, M. (1999). Cementitious binder from fly ash and other industrial

- wastes. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 309-314.
- SMADI, M. M.; HADDAD, R. H.; AKOUR, A. M. (1999). Potential use of phosphogypsum in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1419-1425.
- SOUZA, M. L. (1980). *Pavimentação Rodoviária*. DNER – Instituto de Pesquisas Rodoviárias, v. 1, 2. ed., p. 177-181.
- TAHA, R.; SEALS, R. K. (1991a). *Expansion test specimens – results and recommendations*. Report n. 1-91-4D. Institute for Recyclable Materials, College of Engineering, Louisiana State University, Baton Rouge, 61p.
- TAHA, R.; SEALS, R. K. (1991b). *Phosphogypsum literature review – Potential environmental impact of phosphogypsum in stockpiles and certain commercial applications*. Report n. 1-90-5. Institute for Recyclable Materials, College of Engineering, Louisiana State University, Baton Rouge, 28p.
- TAHA, R.; SEALS, R. K.; TITTLEBAUM, M. E.; THORNSBERRY, W.; HOUSTON, J. T. (1992). Use of by-product phosphogypsum in road construction. *Transportation Research Record*, n. 1345, p. 28-35.
- TAHA, R.; SEALS, R. K.; TITTLEBAUM, M.; SAYLAK, D. (1995). Environmental characteristics of by-product gypsum. *Transportation Research Record*, n. 1486, p. 21-26.
- TAKEDA, M. C. (1998). *Avaliação das Propriedades Mecânicas de Misturas de Fosfogesso e Cimento para Uso na Construção Rodoviária*. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 164 p.
- TIAN, B.; COHEN (2000). Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 117-123.
- TITTLEBAUM, M. E.; THIMMEGOWDA, H.; SEALS, R. K.; JONES, S. C. (1995). Leachate generation from raw and cement stabilized phosphogypsum. *Transportation Research Record*, n. 1486, p. 27-34.
- TONG, L.; TANG, M. (1999). Expansion mechanism of alkali-dolomite and alkali-magnesite reaction. *Cement & Concrete Composites*, v. 21, p. 361-373.