



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas – Departamento de Engenharia Civil
Curso de Graduação em Engenharia Civil

Monalisa Toledo de Lima

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE GESSO E FOSFOGESSO NO TEMPO DE PEGA DO CIMENTO PORTLAND

Ouro Preto

2019

Influência da adição de Gesso e Fosfogesso no Tempo de Pega do Cimento
Portland

Monalisa Toledo de Lima

Monografia de conclusão de curso
para obtenção do grau de Engenheiro
Civil na Universidade Federal de
Ouro Preto defendida e aprovada em
18 de Julho de 2019 como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau
de Engenheiro Civil. Banca
examinadora:

Área de concentração: Materiais e Componentes da Construção

Orientador: Prof. D.Sc. Guilherme Jorge Brigolini Silva – UFOP

Co-orientadora: M.Sc. Juliana Fadini Natalli – UFOP

Ouro Preto

2019

L732i Lima, Monalisa Toledo de.
Influência da adição de gesso e fosfogesso no tempo de pega do Cimento Portland [manuscrito] / Monalisa Toledo de Lima. - 2019.

41f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva.
Coorientadora: Prof^a. MSc^a. Juliana Fadini Natalli.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Civil.

1. Cimento Portland. 2. Gesso. 3. Fosfogesso. 4. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). I. Silva, Guilherme Jorge Brigolini. II. Natalli, Juliana Fadini. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Titulo.

CDU: 624

Catálogo: ficha.sisbin@ufop.edu.br

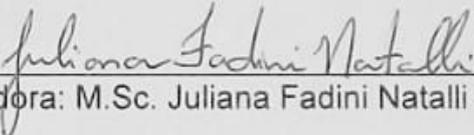
Influência da adição de Gesso e Fosfogesso no Tempo de Pega do Cimento
Portland

Monalisa Toledo de Lima

Monografia de conclusão de curso para
obtenção do grau de Engenheiro Civil na
Universidade Federal de Ouro Preto
defendida e aprovada em 18 de Julho de
2019 como parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Engenheiro Civil.
Banca examinadora:



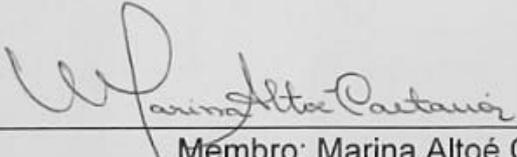
Orientador: Prof. D.Sc. Guilherme Jorge Brigolini Silva – UFOP



Co-orientadora: M.Sc. Juliana Fadini Natalli – UFOP



Membro: M.Sc. Laís Cristina Barbosa Costa – UFOP



Membro: Marina Altoé Caetano – UFOP

RESUMO

Essa pesquisa tem como foco o estudo da ação do gesso natural, material utilizado há milhares de anos na construção civil, e do fosfogesso, resíduo químico da produção de ácido fosfórico, no tempo de pega do Cimento Portland. Essa pesquisa se mostra importante dada a necessidade de se conhecer o comportamento das adições utilizadas na fabricação do referido cimento, além de apresentar a possibilidade de reinserção de um resíduo químico na indústria, ajudando a diminuir o impacto ambiental causado por seu descarte. Foram realizados ensaios de Densidade (Picnometria a Hélio), Superfície Específica (Método de Blaine) e Fluorescência de Raios-X (FRX) nas adições, e, além dos dois primeiros ensaios citados, foi executado o ensaio de Tempo de Pega, nos cimentos produzidos: o Cimento Portland tipo I com adição de gesso (CPI-gesso) e o Cimento Portland tipo I com adição de fosfogesso (CPI-fosfogesso). Os principais resultados surgiram dos ensaios FRX e Superfície Específica. No primeiro, foi constatada a presença em excesso da impureza P_2O_5 na amostra de gesso, e no segundo, uma diferença de 6% entre os valores de superfície específica de cada cimento. Ao final, percebemos que a impureza presente no gesso foi responsável pelo aumento do tempo de pega do CPI-gesso, enquanto a maior finura do CPI-fosfogesso, responsável por acelerar seu tempo de pega.

Palavras-chaves: Cimento Portland, Gesso, Fosfogesso, Resíduo.

ABSTRACT

This research's focus is the study of the natural gypsum's action, material used for thousands of years in civil construction, and of phosphogypsum, the chemical residue of phosphoric acid's production, at the setting time of Portland cement. This research proves the importance of knowing the behavior of the additions used in the manufacture of this cement. Density (Helium Picnometry), Specific Surface (Blaine's Method) and X-Ray Fluorescence (FRX) tests were performed in the additions, and the first two tests, along with the Setting Time test, were carried out in the cements produced: Cement Portland type I with gypsum's addition (CPI-gypsum) and Portland cement type I with phosphogypsum's addition (CPI-phosphogypsum). The main results came from the FRX and Surface Specific tests. In the first, the excessive presence of P_2O_5 impurity was verified in the gypsum sample, and in the second, a difference of 6% between the specific surface values of each cement. At the end, we realized that the impurity present in the gypsum was responsible for the increase of the CPI-gypsum setting time, while the greater tenuity of the CPI-phosphogypsum, responsible for accelerating the setting time.

Keywords: Portland Cement, Gypsum, Phosphogypsum, Waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenvolvimento das reações químicas durante o processo de queima da farinha crua. Fonte: (COUTINHO, 2002).	5
Figura 2 – Clínquer após processo de fabricação. Fonte: autor.	6
Figura 3 – Esquema da calcinação da gipsita e seus produtos. Fonte: Adaptado de (MEHTA e MONTEIRO, 2014)	7
Figura 4 – Lavra de gipsita da Mineração Campo Belo de Araripina-PE. Fonte: (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005).....	8
Figura 5 – Esquema desde a produção do ácido fosfórico até o descarte do fosfogesso. Fonte: Adaptado de (CANUT, 2006).....	11
Figura 6 – Lagoas de sedimentação. Fonte: (TORGAL e JALALI, 2010)	12
Figura 7 – Esquema de produção do CPI. Fonte: (NEVILLE, 2015).....	15
Figura 8 – Velocidade de hidratação dos compostos. Fonte: (NEVILLE, 2015).	19
Figura 9 - Processamento do clínquer para produção do Cimento Portland tipo I: a) Clínquer fornecido por indústria nacional; b) Clínquer cominuído no triturador de mandíbula; c) Clínquer moído no moinho de bolas; d) Cimento produzido. Fonte: autor	24
Figura 10 – Aspecto do gesso (a) e do fosfogesso (b) <i>in natura</i> . Fonte: autor ...	25
Figura 11 – CPI-gesso (a) e CPI-fosfogesso (b) produzidos. Fonte: autor	25
Figura 12 – Permeâmetro de Blaine. Fonte: autor	26
Figura 13 – Densidade: Gesso e Fosfogesso. Fonte: autor.....	29
Figura 14 – Superfície Específica: Gesso e Fosfogesso. Fonte: autor.	30
Figura 15 – Densidade: CPII-gesso e CPI-fosfogesso. Fonte: autor.	32
Figura 16 – Superfície Específica: CPI-gesso e CPI-fosfogesso. Fonte: autor...	33
Figura 17 – Organização das partículas de clínquer ao redor das partículas de gesso e fosfogesso na etapa de homogeneização. Fonte: autor.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química teórica da gipsita (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005)	9
Tabela 2 – Exigências químicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994) ...	9
Tabela 3 – Teores dos componentes do Cimento Portland Comum (ABNT, 1991)	16
Tabela 4 - Componentes do CPI.....	17
Tabela 5 – Principais compostos do Cimento Portland (NEVILLE, 2015).....	18
Tabela 6 – Fluorescência de Raios-X	31
Tabela 7 – Tempo de Pega	36

SUMÁRIO

Resumo	I
Abstract.....	II
Lista de Figuras	III
Lista de Tabelas.....	IV
Sumário	V
1 Introdução	1
1.1 Justificativa	2
1.2 Objetivo	2
1.2.1 Objetivos Específicos.....	2
2 Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Clínquer	4
2.2 Sulfato de Cálcio.....	6
2.2.1 Gesso Natural	7
2.2.2 Fosfogesso.....	10
2.2.3 Especificações	13
2.3 Cimento Portland	14
2.3.1 Propriedades.....	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Materiais	23
3.1.1 Clínquer.....	23
3.1.2 Gesso e Fosfogesso	24

3.1.3	Cimento Portland	25
3.1.4	Fator água/cimento	Erro! Indicador não definido.
3.2	Métodos.....	26
3.2.1	Caracterização das amostras.....	26
4	RESULTADOS.....	29
4.1	Caracterização das Adições	29
4.1.1	Picnometria a Hélio	29
4.1.2	Método de Blaine	30
4.1.3	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	31
4.2	Caracterização dos Cimentos.....	32
4.2.1	Picnometria a Hélio	32
4.2.2	Método de Blaine	33
4.2.3	Tempo de Pega.....	35
5	Conclusão	37
	Referências.....	38

1 INTRODUÇÃO

As primeiras aplicações do gesso di-hidratado, ou gesso *in natura* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), foram identificadas nas pirâmides do Egito e na Turquia, por volta do IX milênio a.C., em obras de arte e de decoração (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005; CANUT, 2006). A partir do ano 3000 a.C., passou a ser utilizado como material de construção classificado como um aglomerante aéreo, cujos produtos de hidratação não são resistentes à água (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2014). Se fez indispensável a partir do século XIX, com o desenvolvimento das indústrias cimenteiras, no momento em que foi descoberto seu potencial na redução do tempo de pega, já que a produção do cimento Portland exige sua adição para melhor trabalhabilidade (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001; BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005).

O gesso natural é utilizado como adição ao clínquer na fabricação do cimento Portland com a função controladora de pega, não permitindo que o clínquer endureça quase que instantaneamente quando em contato com a água (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001; ABCP, 2002). Esse retardo no tempo de pega ocorre devido ao atraso da hidratação de um dos compostos do clínquer, o aluminato tricálcico (C_3A) (PEREIRA, 2010).

Em 1970, o parque cimenteiro do Estado de São Paulo passou a substituir o gesso pelo fosfogesso, resíduo químico resultante da produção do ácido fosfórico (SINDUGESSO, 2004). Os bons resultados dessa substituição, alinhados às vantagens de preço e a facilidade de obtenção do resíduo, resultaram em uma redução da demanda de gesso nas indústria cimenteiras (SINDUGESSO, 2004)

O fosfogesso apresenta a mesma fórmula química da gipsita, o gesso *in natura* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e possui propriedades físicas semelhantes a esse material (CANUT, 2006). No entanto, visto que o fosfogesso trata-se de um resíduo químico, há maiores possibilidades desse produto conter impurezas orgânicas, advindas das rochas fosfáticas envolvidas no processo de produção (TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009).

Devido a essas semelhanças, o fosfogesso apresenta função controladora de pega, necessária ao cimento Portland. Aliado a essa vantagem, o processo de substituição do gesso pelo fosfogesso permite a reciclagem desse resíduo e a redução

de áreas destinadas a seu despejo, contribuindo para um sistema mais econômico e sustentável (CANUT, 2006; PEREIRA, 2010).

1.1 Justificativa

A substituição do gesso pelo fosfogesso na indústria cimenteira vem crescendo a cada ano, devido sua abundância e facilidade de transporte, principalmente na região Sudeste (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001; BRONDINO, 2014). Embora os dois materiais apresentem a mesma composição, podem existir algumas diferenças físico-químicas que gerem uma distinção no tempo de pega do cimento com a adição desses dois materiais (CANUT, 2006).

O trabalho proposto surgiu da necessidade de uma indústria cimenteira nacional em entender a razão da diferença entre os tempos de pega de cimentos com adição desses dois produtos.

Dessa forma, o trabalho em questão propõe analisar as características físico-químicas do gesso natural e do fosfogesso, disponibilizados por uma indústria cimenteira nacional. Para o melhor entendimento de suas influências no tempo de pega do cimento, quando presentes em sua composição, bem como o entendimento do que causa as diferenças apresentadas nesse caso específico.

1.2 Objetivo

Esta pesquisa tem como objetivo geral investigar a influência da adição do gesso e do fosfogesso no tempo de pega do Cimento Portland tipo I (CPI), através de ensaios realizados em laboratório.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Analisar a viabilidade do reaproveitamento do fosfogesso, resíduo gerado na produção de ácido fosfórico, como adição ao cimento Portland;
- Realizar a caracterização físico-química do gesso, bem como do fosfogesso;
- Produzir dois tipos de cimentos Portland tipo I, um com adição de gesso e outro com adição de fosfogesso, a partir de clínquer fornecido por indústria nacional;

- Avaliar a densidade, a superfície específica, e o tempo de pega de pastas de cimento Portland tipo I com adições de gesso e de fosfogesso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas as principais definições e fundamentações teóricas acerca do clínquer e das adições de sulfato de cálcio estudadas, gesso e fosfogesso, bem como do cimento Portland tipo I, e suas características e componentes.

2.1 Clínquer

O clínquer é um material produzido a base de calcário, em sua maior proporção, e argila, sendo ambos extraídos de jazidas sob controle de exploração mineral (PÉRTILE, 2013). Em sua composição também pode haver acréscimo de aditivos corretivos, caso algum elemento químico importante não esteja na proporção esperada (CENTURIONE, 1999). O calcário, por se encontrar em dimensões elevadas, passa por uma etapa de britagem para se adequar ao processo industrial, enquanto a argila já se encontra nas condições ideais (CENTURIONE, 1999; PÉRTILE, 2013).

Esses componentes, moídos e misturados em proporção pré-estabelecida com base em parâmetros químicos (normalmente 90% calcário e 10% argila), formam a farinha crua (COUTINHO, 2002; PÉRTILE, 2013). É importante ressaltar que a homogeneização e a granulometria são imprescindíveis para as reações que se seguem (CENTURIONE, 1999; MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2015). A farinha em questão passa por um processo de queima, em forno rotativo que alcança uma temperatura de até 1450°C, convertendo-se em um material homogêneo com aspecto de pelotas com diâmetros variados (ABCP, 2002; PÉRTILE, 2013; NEVILLE, 2015).

De acordo com Pereira (2010), a alta temperatura provoca reações químicas, nas matérias-primas, que formam os quatro principais elementos do cimento Portland, mostrados na Figura 1, o sulfato tricálcico, ou alita (C_3S), o sulfato dicálcico, ou belita (C_2S), o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), que serão estudados mais à frente.

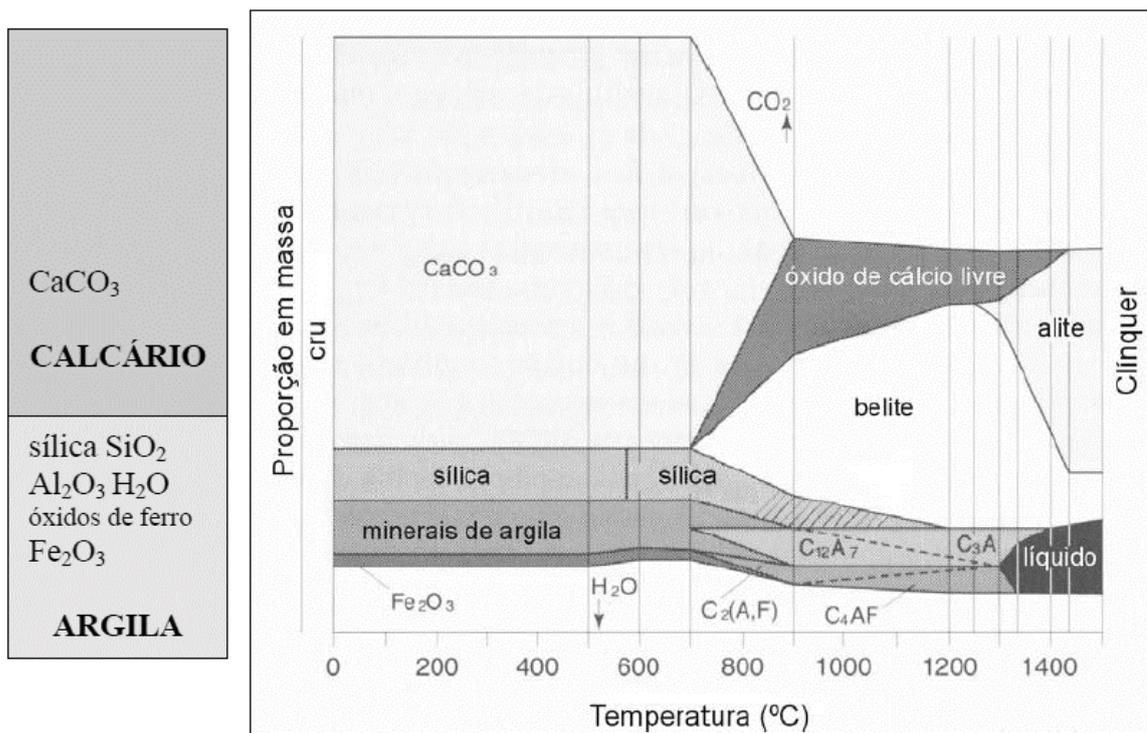


Figura 1 – Desenvolvimento das reações químicas durante o processo de queima da farinha crua. Fonte: (COUTINHO, 2002).

O processo de clinquerização é concluído no momento em que o clínquer, logo após sair do forno, é submetido à uma temperatura de aproximadamente 80°C (PÉRTILE, 2013). Esse choque térmico é essencial para que o resultado das reações químicas não se alterem (CENTURIONE, 1999). O silicato tricálcico, por exemplo, é instável em temperaturas abaixo de 1250°C, devendo então ter sua temperatura reduzida bruscamente para que sua estrutura seja conservada, assim como a de outros compostos (COUTINHO, 2002). No momento do resfriamento, ocorre uma série de reações químicas que influenciam diretamente na resistência mecânica do concreto nas primeiras idades, no calor de hidratação, no início de pega, e na estabilidade química dos compostos (CENTURIONE, 1999; ABCP, 2002; PÉRTILE, 2013).

Após todo esse procedimento, o clínquer tem a aparência mostrada na Figura 2, e é armazenado em silos até que chegue a etapa de fabricação do Cimento Portland, para a qual passa por um processo de moagem (ABCP, 2002; PÉRTILE, 2013). É um ligante hidráulico muito resistente, visto que ao entrar em contato com a água, ocorre

uma reação química em suas partículas, provocando seu endurecimento quase instantâneo (ABCP, 2002).



Figura 2 – Clínquer após processo de fabricação. Fonte: autor.

Junto ao sulfato de cálcio, o clínquer moído forma o cimento Portland. É, por sua vez, o componente presente em maior quantidade, e sua principal função é dar resistência mecânica ao material (ABCP, 2002; PÉRTILE, 2013).

2.2 Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio, chamado genericamente de gesso, segundo Centurione (1999), é adicionado ao clínquer, na fabricação do cimento Portland, para que seu tempo de pega seja controlado (PEREIRA, 2010). Pode ser apresentado na forma de gesso di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que fará parte do estudo, gesso hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), ou anidrita (CaSO_4), sendo o primeiro e o último encontrados em estado natural (PEREIRA, 2010), e o gesso hemi-hidratado originado da calcinação do gesso di-hidratado, como apresenta a Figura 3 (MEHTA e MONTEIRO, 2014). O sulfato de cálcio também pode ser obtido através de processos industriais (CANUT, 2006), como o caso do fosfogesso, elemento dessa pesquisa.

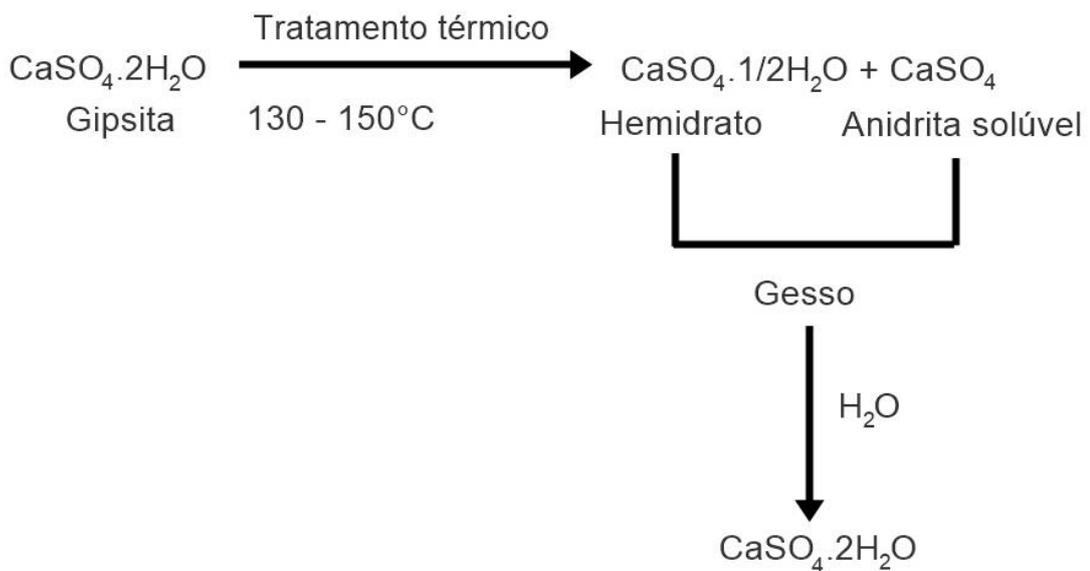


Figura 3 – Esquema da calcinação da gipsita e seus produtos. Fonte: Adaptado de (MEHTA e MONTEIRO, 2014)

2.2.1 Gesso Natural

A gipsita, de fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é um mineral de sulfato de cálcio di-hidratado presente em grande quantidade na natureza, e normalmente ocorre associado à anidrita (CaSO_4), sua versão desidratada, e é comumente chamada de gesso (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001; BALTAR, LUZ e BASTOS, 2004). Tem sua origem em bacias sedimentares, e é encontrada em depósitos evaporíticos advindos de antigos oceanos, em ambientes quentes e secos (JORGENSEN, 1994). A formação das bacias é devida à precipitação do sulfato de cálcio, com posterior evaporação da água, e, assim, a concentração de sais, formando o mineral (JORGENSEN, 1994; VELHO, GOMES e ROMARIZ, 1998).

Se apresenta, geralmente, em granulação fina a média, estratificada ou maciça, nos tons amarelo e marrom claros, dando forma às rochas gipsíferas com aparência de camadas, lentes e bolsões, alternados em cadeias sedimentares, vide Figura 4 (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001).



Figura 4 – Lavra de gipsita da Mineração Campo Belo de Araripina-PE. Fonte: (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005)

As reservas de gipsita, consideradas as melhores do mundo devido ao alto teor de pureza (de 88% a 98%), estão localizadas na região do Araripe, no sertão do estado do Pernambuco (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2004). Os estudos do mineral nessa região começaram na década de 40, e já em 1965 o estado passou a ser o maior produtor nacional, tornando-se responsável por cerca de 95% da produção brasileira (ARAÚJO, 2004; BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005).

O processamento do mineral é basicamente constituído por seleção manual, cominuição em britadores de mandíbula, moagem e peneiramento (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005). Para evitar a desidratação desigual das partículas, é importante que o produto final tenha uma distribuição granulométrica uniforme (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005). É importante saber que para preservar as propriedades da gipsita, e facilitar o seu manuseio, ela pode ser submetida a um processo de secagem a uma temperatura de no máximo 49°C (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005).

Sua composição química média, em forma natural, é descrita como a apresentada na Tabela 1, e a sua densidade é tida como 2,35 g/cm³ (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001).

Tabela 1 – Composição química teórica da gipsita (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005)

Composto	Composição (%)
CaO	32,5
SO ₃	46,6
H ₂ O	20,9

Fonte: (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005)

A gipsita possui um diverso campo de utilizações, podendo ser usada em sua forma natural, como na indústria cimenteira e na agricultura, ou calcinada, como na fabricação de gesso industrial (BALTAR, LUZ e BASTOS, 2005). As indústrias cimenteiras brasileiras exigem que a gipsita tenha pelo menos 53% de SO₃, e que não tenha impurezas que possam alterar o tempo de pega (ABNT, 1994; BALTAR, LUZ e BASTOS, 2004), como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Exigências químicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994)

Determinações químicas	Limites (%)
Água livre	máx. 1,3
Água de cristalização	4,2 a 6,2
Óxido de cálcio (CaO)	mín. 38,0
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	mín. 53,0

Fonte: ABNT NBR 13207: 1994

O gesso natural é usado no cimento como fonte de SO₃, tendo como função básica controlar o tempo de pega, ou seja, retardar do início do endurecimento causado pelo clínquer moído quando em contato com a água (ABCP, 2002; BALTAR, LUZ e BASTOS, 2004). Esse controle acontece porque o gesso atrasa a hidratação dos aluminatos tricálcicos (C₃A), através da formação de uma membrana ao seu redor,

causando o retardo de sua hidrólise e do conseqüente endurecimento (PEREIRA, 2010).

Caso não houvesse a gipsita nessa composição, o cimento endureceria quase que instantaneamente ao ser misturado à água, o que não o torna um material viável ao uso em obras (ABCP, 2002). Devido a isso, ela está presente em todos os tipos do Cimento Portland, sendo sua quantidade, normalmente entre 2% e 5%, estabelecida em função do teor de enxofre existente no calcário e no combustível usado na calcinação do clínquer. (ABCP, 2002; BALTAR, LUZ e BASTOS, 2004).

2.2.2 Fosfogesso

Em regiões distantes das jazidas, como o Sudeste, o consumo do gesso na fabricação de cimento vem sendo substituído pelo sulfato de cálcio proveniente das salmouras obtidas em salinas, ou pelo resíduo fosfogesso, a gipsita química, por ter vantagens econômicas e ambientais. (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001; BALTAR, LUZ e BASTOS, 2004; BRONDINO, 2014)

O fosfogesso é um resíduo químico composto, sobretudo, de sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), proveniente da produção do ácido fosfórico (H_3PO_4), principal componente dos fertilizantes fosfatados (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001; CANUT, 2006; TORRAL e JALALI, 2010). Possui esse nome devido à presença de resíduos de fósforo em sua composição, variando de 0,7 a 0,9%, após a reação química ocorrida na rocha fosfática durante o processo de produção do ácido fosfórico (NUERNBERG, RECH e BASSO, 2005).

No Brasil, a rocha fosfática mais utilizada na fabricação do ácido fosfórico é a apatita, de origem magmática, predominante na região de Goiás, Minas Gerais e São Paulo (BRONDINO, 2014).

Para a fabricação em questão, é necessário que se elabore um meio reativo ideal, de forma que a maior quantidade possível de fósforo da rocha seja transformada em ácido fosfórico (AQUINO, 2005). A rocha pode ser processada por um método térmico seco, através de forno elétrico, ou pelo método que faz uso de ataque químico com ácido sulfúrico, podendo ser semiúmido ou úmido (MAZZILLI e SAUEIA, 1997; LUZ, CHERIAF, *et al.*, 2005; TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009).

O processo úmido, ou di-hidratato, é o mais utilizado no Brasil e em outros lugares do mundo (CHANG e MANTELL, 1990) por questões econômicas (TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009). Apesar disso, gera uma grande quantidade de resíduo (TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009). Aproximadamente 4,5 a 5 toneladas de fosfogesso são produzidas a cada tonelada de ácido fosfórico (TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009; TORRAL e JALALI, 2010).

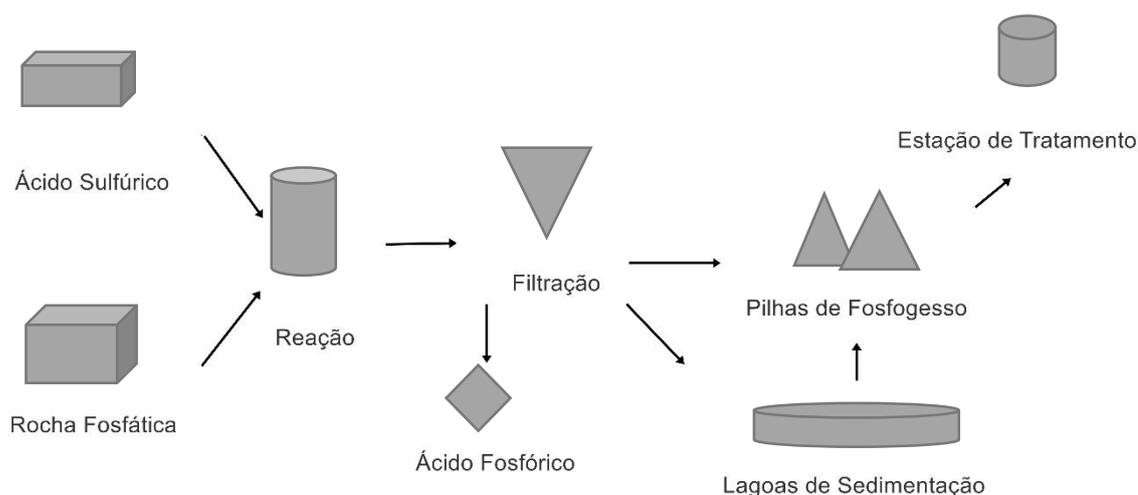


Figura 5 – Esquema desde a produção do ácido fosfórico até o descarte do fosfogesso. Fonte: Adaptado de (CANUT, 2006).

A Figura 5, apresenta a reação que ocorre a partir do ataque químico do ácido sulfúrico com a rocha fosfática, a uma temperatura de aproximadamente 70°C (CANUT, 2006). Dessa reação são produzidos ácido fosfórico (H_3PO_4) e uma pasta constituída de fosfogesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e ácido fluorídrico (HF), no caso da rocha fosfática rica em flúor, como mostra a Equação 1 abaixo (MAZZILLI e SAUEIA, 1997; TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009; GRACIOLI, VARELA, *et al.*, 2017).



Apatita + Ácido Sulfúrico + Água = Ácido Fosfórico + Fosfogesso + Ácido Fluorídrico

A pasta é encaminhada para o processo de filtração, e o armazenamento do fosfogesso gerado pode ser realizado a úmido ou a seco (CANUT, 2006). O despejo “a úmido” é o mais comum, no qual é realizado seu bombeamento para áreas de

armazenamento, onde a água ácida escoar para um tanque onde será reciclada, deixando fosfogesso drenado concentrado em pilhas, ou para lagoas de sedimentação (Figura 6), onde após a evaporação da água, decantação e secagem do material, ele é acumulado em pilhas em áreas destinadas (MAZZILLI e SAUEIA, 1997; LUZ, CHERIAF, *et al.*, 2005; TORGAL e JALALI, 2010; PEREIRA, 2010).



Figura 6 – Lagoas de sedimentação. Fonte: (TORGAL e JALALI, 2010)

Devido ao fato de as rochas fosfáticas nacionais normalmente apresentarem teores de fluoretos, matéria orgânica e outros resíduos, todas essas impurezas insolúveis são transferidas para o fosfogesso no processo de fabricação do ácido fosfórico (TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009). É importante ressaltar que as impurezas variam de acordo com a origem da rocha (LUZ, CHERIAF, *et al.*, 2005; TAYIBI, CHOURA, *et al.*, 2009) e trazem preocupações com o meio ambiente e saúde, devido à sua forma de armazenamento, visto que pode ocorrer a poluição atmosférica por fluoreto e outras toxinas, poluição do lençol freático, entre outros (MAZZILLI e SAUEIA, 1997; ISLAM, CHOWDHURY, *et al.*, 2017).

Em vários países, inclusive no Brasil, o fosfogesso vem se tornando um substituto eficaz do gesso tanto na agricultura, por possuir cálcio e enxofre em sua composição, quanto na produção de cimento Portland, como retardador de pega, por ser constituído majoritariamente de sulfato de cálcio (SAUEIA, 1998; LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001).

No caso de ser utilizado como retardador de pega no cimento Portland, o fosfogesso, assim como o gesso, deve ser adicionado em quantidade de até 5% da massa, segundo especificações brasileiras (MAZZILLI e SAUEIA, 1997). Para ser utilizado na indústria cimenteira, no entanto, é necessário que passe por algum tratamento de limpeza, que varia de acordo com a impureza, sendo que alguns autores alegam não ser viável seu uso como retardador de pega, quando possuir elevado grau de impureza (ALTUN e SERT, 2003; TORRAL e JALALI, 2010). O tratamento, porém, deve ser feito de forma que não encareça o produto final, visto que seu maior atrativo é no âmbito econômico (LYRA SOBRINHO, AMARAL, *et al.*, 2001).

De acordo com Aquino (2005), o consumo do fosfogesso nas indústrias cimenteiras chega a 1,7 milhões de toneladas por ano. Apesar de parecer uma quantidade considerável, apenas 15% do fosfogesso produzido no mundo é reciclada, segundo Tayibi, Choura, *et al.* (2009). Seu uso em substituição ao gesso, na indústria cimenteira, é visto como um caminho para a conservação das jazidas de gipsita, e obtenção de um produto de mais fácil acesso (CANUT, 2006), além de uma alternativa de reutilização de resíduo.

2.2.2.1 Especificações

Segundo a ABNT NBR 10004 (2004), o fosfogesso é classificado como resíduo de classe II B, isto é, um resíduo inerte. Essa classificação ocorre não apenas devido ao critério de sua disposição final, mas também ao processo que o originou (CANUT, 2006).

De acordo com Canut (2006), o fosfogesso deve ter um índice de acidez maior que 4 e um teor de ácido fosfórico (P_2O_5) menor que 0,8%. O pH alto pode levar à redução da resistência inicial dos concretos e à corrosão de armaduras, enquanto o alto teor de ácido fosfórico leva ao aumento do tempo de pega dos cimentos produzidos (CANUT, 2006). Vale ressaltar que quanto mais velha a pilha de fosfogesso, maior o seu pH, ou seja, as pilhas mais novas são mais ácidas que as antigas (PEREIRA, 2010).

As propriedades do fosfogesso variam de acordo com a natureza da rocha fosfática, o método de fabricação utilizado, a eficácia da planta de operação, e o tempo e a forma de disposição do material, e por isso não é possível fazer uma

caracterização genérica de toda sua composição química (MAZZILLI e SAUEIA, 1997; TAYIBI, CHOURA, et al., 2009). O teor de água livre, por exemplo, depende do tempo gasto para drenagem e das condições de armazenamento, e pode ser determinado pela secagem do material durante 5 horas, a no máximo 60°C, para que não haja perda da água de hidratação das partículas (TAYIBI, CHOURA, et al., 2009; PEREIRA, 2010).

A granulometria do fosfogesso é avaliada como fina, sua umidade elevada, e a densidade varia, normalmente, entre 2,27 e 2,40 g/cm³ (LYRA SOBRINHO, AMARAL, et al., 2001; TAYIBI, CHOURA, et al., 2009; PEREIRA, 2010).

A possibilidade da substituição do gesso natural pelo fosfogesso se dá, por fim, devido ao fato de as propriedades físicas e químicas de ambos serem bem semelhantes, viabilizando a incorporação do material em diversas aplicações na construção civil, como já ocorre em várias indústrias cimenteiras nacionais (LYRA SOBRINHO, AMARAL, et al., 2001; CANUT, 2006).

2.3 Cimento Portland

O Cimento Portland (CP) é um dos materiais mais usados do mundo, e o mais usado quando refere-se à construção civil (PÉRTILE, 2013). De acordo com a Agência Internacional de Energia, devido à sua grande versatilidade, há perspectiva de seu consumo atingir, em 2050, aproximadamente cinco bilhões de toneladas (BATTAGIN, 2011).

Denominado aglomerante hidráulico, possui propriedades adesivas e coesivas que o tornam capaz de produzir materiais estáveis por meio de reações químicas, ao entrar em contato com a água (PÉRTILE, 2013). A partir disso, há ganho de resistência, obtendo-se aparência de rocha artificial, e impossibilidade de decomposição quando novamente exposto à água (LEA, 1998; ABCP, 2002; PÉRTILE, 2013; NEVILLE, 2015).

O cimento é constituído majoritariamente por clínquer, com pequena porcentagem de sulfato de cálcio, e por adição de substâncias e/ou materiais que definem o tipo do cimento e sua aplicação final (BAUER, 2000). O Cimento Portland tipo I (CPI), no entanto, possui apenas o sulfato de cálcio como adição, que tem a função de retardar o início de pega, para que o tempo para aplicação do cimento seja

mais viável (ABCP, 2002). O CPI tem a maioria de sua produção direcionada para o meio industrial, e não é muito utilizado no Brasil, por motivos que podem englobar o fato de normalmente ter menos resistência do que os outros tipos, ou o custo e questão ambiental, visto que faz uso de muito clínquer no processo de produção (PÉRTILE, 2013).

Existem normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que devem ser seguidas para a produção de qualquer tipo de cimento, que direciona tanto nas características e propriedades a serem respeitadas, quanto nos métodos de ensaios de verificação do produto final (ABCP, 2002).

2.3.1 Propriedades

2.3.1.1 Composição

O Cimento Portland tipo I, como dito anteriormente, é composto apenas por clínquer e sulfato de cálcio, diferentemente dos outros tipos de cimento, que possuem outras substâncias que dão a eles propriedades específicas para diferentes usos (ABCP, 2002). Seu processo de fabricação pode ser apresentado como na Figura 7

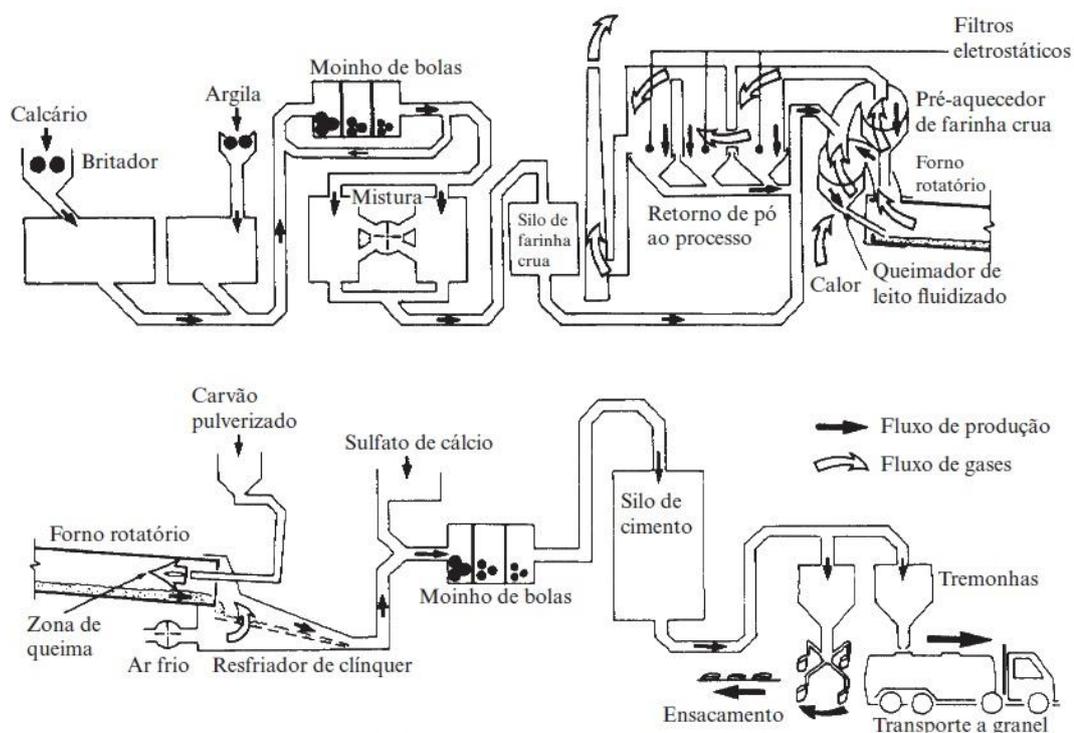


Figura 7 – Esquema de produção do CPI. Fonte: (NEVILLE, 2015).

A Tabela 3 apresenta os teores dos componentes presentes no CPI, descritos pela ABNT NBR 5732-1991.

Tabela 3 – Teores dos componentes do Cimento Portland Comum (ABNT, 1991)

Componentes do CPI (% em massa)	
Classe de resistência (MPa)	25, 32 e 40
Clínquer + sulfatos de cálcio (%)	100
Escória granulada de alto-forno/ Material pozolânico/ Material carbonático (%)	0

Fonte: ABNT NBR 5732: 1991

Segundo Petrucci (1970), os principais componentes do CPI são a cal (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃), o óxido de ferro (Fe₂O₃), a magnésia (MgO), álcalis (Na₂O e K₂O) e sulfatos (SO₃).

A cal é essencial, presente em 60 a 67% da composição do cimento, e vem, em sua maioria, da decomposição do carbonato de cálcio (PETRUCCI, 1970). Caso esteja completamente combinada, de acordo com Petrucci (1970), pode-se considerar que as propriedades mecânicas do CP aumentam com seu teor. Agora, se o processo de fabricação não alcançar o melhor desempenho, a presença de cal livre, acima de certa quantidade, pode atrapalhar a estabilidade de volume dos produtos do cimento (PETRUCCI, 1970)

A sílica, por sua vez, vem principalmente da argila utilizada na produção do clínquer, e se apresenta no intervalo de 17 a 25% do cimento (PETRUCCI, 1970). Sua interação com a cal produz um dos principais compostos do CP (PETRUCCI, 1970).

Em quantidade menor, entre 3 e 8%, está outro produto da argila, a alumina que, junto com a cal, forma o composto responsável por acelerar a pega e reduzir a resistência aos sulfatos (PETRUCCI, 1970).

O óxido de ferro (0,5 a 6%), também vindo da argila, é útil por sua função fundente que, junto à alumina, em quantidades relativamente altas, tornam mais fácil a fabricação de um CP com uma quantidade insignificante de cal livre, visto que terá

uma proporção de cal alta o suficiente para transformar quase toda a sílica em silicato tricálcico (C₃S) (PETRUCCI, 1970).

O sulfato vem, sobretudo, do sulfato de cálcio adicionado ao clínquer, e seu teor é normalmente limitado a 3% (PETRUCCI, 1970; ABNT, 1991).

A magnésia e os álcalis se apresentam em baixo teor e possuem limites de incidência, pois em quantidade excessiva atuam como expansivos, agindo de forma a prejudicar o volume final dos produtos do CP (PETRUCCI, 1970).

Pode-se apresentar os componentes nas seguintes proporções indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Componentes do CPI

Componentes	Quantidade (%)
CaO (C)	61 a 67
SiO ₂ (S)	20 a 23
Al ₂ O ₃ (A)	4,5 a 7
Fe ₂ O ₃ (F)	2 a 3,5
MgO	0,8 a 6
SO ₃	1 a 2,3
Álcalis	0,3 a 1,5

Fonte: (PETRUCCI, 1970)

Os quatro primeiros componentes da Tabela 4 são os principais, que geram produtos mais complexos, considerados os quatro compostos principais da constituição do cimento, como mostra a Tabela 5, obtendo-se um equilíbrio químico juntamente ao C \bar{S} (sulfato de cálcio) (BAUER, 2000; BATTAGIN, 2011; NEVILLE, 2015).

Tabela 5 – Principais compostos do Cimento Portland (NEVILLE, 2015)

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: (NEVILLE, 2015)

2.3.1.2 Hidratação

Os compostos do cimento são anidros, isto é, não possuem água de cristalização (PETRUCCI, 1970). Ao entrar em contato com a água, no entanto, passam por processo de reação química, formando produtos hidratados, e produzindo uma massa rígida e resistente chamada pasta (PETRUCCI, 1970; NEVILLE, 2015).

De acordo com Petrucci (1970), “a hidratação do cimento consiste na transformação dos compostos anidros mais solúveis, em compostos hidratados menos solúveis”. Pelo fato do cimento Portland ser uma mistura de vários compostos, a velocidade de hidratação é diferente em cada um deles (Figura 8) (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

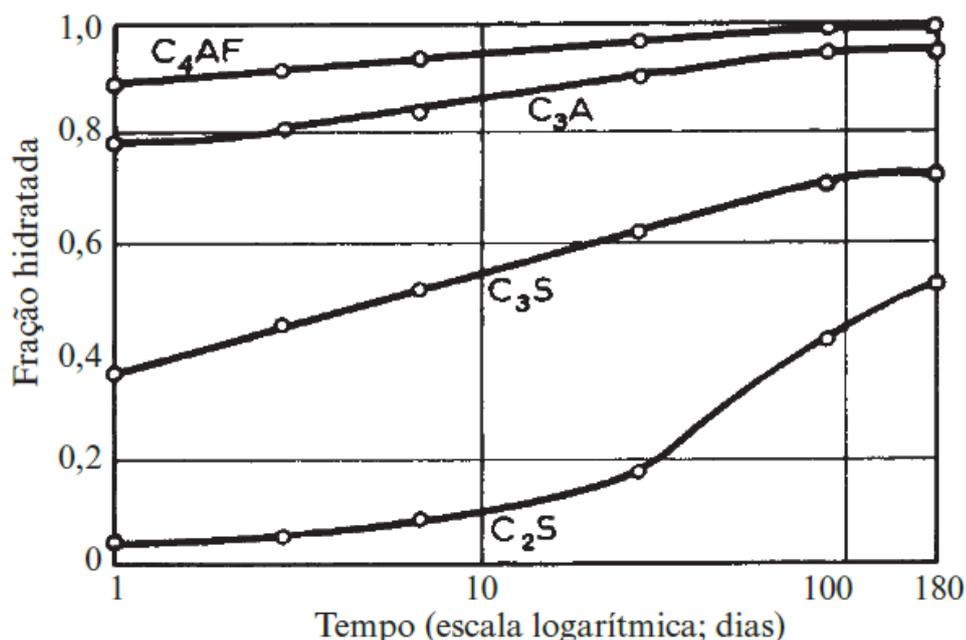


Figura 8 – Velocidade de hidratação dos compostos. Fonte: (NEVILLE, 2015).

É importante, portanto, que se conheça a influência da hidratação de cada composto, pois é a partir das reações de hidratação, na pasta, que o CP se torna um material aglomerante (BAUER, 2000; NEVILLE, 2015). Vale também ressaltar que a estrutura da pasta de cimento é definida pelo silicato de cálcio hidratado (C-S-H) proveniente das reações de hidratação (NEVILLE, 2015).

De acordo com Neville (2015), o processo de hidratação acontece de forma seletiva.

O aluminato tricálcico é o principal contribuinte na rapidez da pega e no calor desenvolvido, tendo mais relação com a resistência do primeiro dia, do que com a final (PETRUCCI, 1970; BAUER, 2000). Ao entrar em contato com a água, o C₃A reage de forma quase instantânea, cristalizando-se em questão de minutos (PETRUCCI, 1970). Ocorrendo dessa forma, o silicato de cálcio produzido na pasta seria mais poroso, afetando negativamente suas propriedades finais de resistência (NEVILLE, 2015).

Essa reação imediata, no entanto, não ocorre devido à presença do sulfato de cálcio (BAUER, 2000). Ao entrar em contato com o C₃A, o gesso natural forma cristais muito finos de etringita (sulfoaluminato de cálcio insolúvel), que criam uma membrana protetora ao redor das partículas de cimento (NEVILLE, 2015). Essa membrana dificulta seu contato com a água, retardando assim seu processo de hidrólise e a

consequente formação do aluminato hidratado (seu produto principal), pois enquanto houver íons SO_4^{2-} , a etringita será formada lentamente (BAUER, 2000; PEREIRA, 2010; NEVILLE, 2015). A camada interrompe o processo de hidratação por algum tempo, proporcionando o período de dormência, no qual a pasta torna-se trabalhável, antes de dar início ao processo de pega (NEVILLE, 2015).

O ferroaluminato tetracálcico tem a reação um pouco mais lenta que o C_3A , e também forma aluminato hidratado, estando diretamente ligado à pega da matriz (PETRUCCI, 1970). Ao entrar em contato com a água e o sulfato de cálcio, forma produtos muito parecidos com os formados na hidratação do C_3A , com estruturas próximas às da etringita e do monossulfoaluminato (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), o primeiro produto a se cristalizar, devido à reação sulfato/aluminato na etapa de dissolução, é a etringita. Esse produto colabora com o endurecimento, a pega, e a resistência inicial da pasta (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Enquanto o sulfato de cálcio reage com os aluminatos, e ocorre o período de dormência, o C_3S entra em pega primeiro, com o propósito de garantir uma boa estrutura estabelecida pelo silicato de cálcio hidratado, sendo o composto de maior responsabilidade sobre a resistência em todas as idades, principalmente até o fim do primeiro mês da cura (BAUER, 2000; NEVILLE, 2015). De acordo com Petrucci (1970), a hidratação do C_3S começa liberando o calor de hidratação. O composto reage, proporcionando o surgimento de cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e uma película gelatinosa de silicato hidratado ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}$) é formada ao redor dos grãos originais, de forma simultânea (PETRUCCI, 1970; NEVILLE, 2015).

Segundo Petrucci (1970), a hidratação do sulfato dicálcico também resulta na formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mas em quantidade menor do que na hidratação do C_3S . Esse processo é bem lento, fazendo com que as partículas só sejam envolvidas por silicato hidratado após algumas semanas, e, por isso, o C_2S é tido como responsável pela maior resistência adquirida em idades avançadas (um ano para mais) (PETRUCCI, 1970; BAUER, 2000).

À medida que o teor de sulfato de cálcio diminui e sua dissolução se completa, os aluminatos iniciais voltam a se hidratar, a etringita se torna uma estrutura instável

e aos poucos passa para a fase monossulfato, produto final da hidratação do C_3A e C_4AF (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2015).

2.3.1.3 Densidade e Finura

De acordo com Bauer (2000), a densidade absoluta do Cimento Portland tipo I é normalmente considerada $3,15 \text{ g/cm}^3$, podendo, no entanto, ser encontrado um valor levemente inferior.

A finura do cimento, também denominada de superfície específica, é o fator que define a velocidade de hidratação do grão e a taxa de pega, tendo também influência comprovada na qualidade dos produtos finais de utilização do cimento (BAUER, 2000). Para uma rápida evolução da resistência e da taxa de reatividade com a água, é necessária uma finura maior do grão, uma vez que, após o processo dissolução-precipitação, a hidratação do cimento é topoquímica, ou seja, ocorre da superfície para o interior do grão (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Dessa forma, entende-se que o material mais fino tem sua dissolução mais acelerada, com consequente formação mais rápida da etringita (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A finura do grão de cimento também está relacionada à diminuição da exsudação e da segregação, aumento da trabalhabilidade, coesão dos concretos, e redução da expansão em autoclave (BAUER, 2000; BATTAGIN, 2011; NEVILLE, 2015). O aumento da finura, segundo Neville (2015), acresce a quantidade de C_3A presente nas primeiras idades, de forma a ser imprescindível uma quantidade maior de sulfato de cálcio.

Esse fator pode ser determinado pelo turbidímetro de Wagner, ou pelo permeâmetro de Blaine (BAUER, 2000). De acordo com Neville (2015), a superfície específica do CPI varia entre 3500 e $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$.

2.3.1.4 Tempo de pega

A caracterização do tempo de pega de um cimento é dada pela determinação dos tempos de início e fim de pega, que são, por sua vez, estabelecidos pelo ensaio mostrado na NBR NM 65 da ABNT (ABNT, 2003).

A pega do cimento se relaciona ao desenvolvimento das propriedades mecânicas da pasta no início do enrijecimento, como consequência do processo químico de hidratação. O início da pega é determinado pelo momento em que a pasta se torna inviável de trabalhar, no qual se estabelece a mudança do estado fluido para o rígido (BAUER, 2000; NEVILLE, 2015).

O fim da pega, por sua vez, é quando a pasta alcança o fim do enrijecimento deixando de ser deformável, tornando-se rígida (PEREIRA, 2010)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados na fabricação dos Cimentos Portland, bem como nos ensaios realizados no gesso e no fosfogesso para avaliação de suas características.

3.1 Materiais

3.1.1 Clínquer

Foi usado clínquer Portland proveniente de indústria nacional, apresentado em forma de pelotas de 3 a 52 mm de diâmetro (Figura 9-a) resultado da calcinação a 1450°C de um composto de 75% de calcário, 25% de argila, e de outros componentes químicos como silício, alumínio e ferro.

O clínquer foi, inicialmente, cominuído em triturador de mandíbula BB 200 da marca Retsch (Figura 9-b), de forma que a finura final fosse de aproximadamente 2mm, para que se tornasse possível a realização da moagem no moinho de bolas horizontal da marca Marconi, com esferas de aço inoxidável. O aparelho foi utilizado para a cominuição do material durante 3 (três) horas. O parâmetro de parada dessa etapa foi o alcance de um material com a porcentagem retida na peneira de 75 µm inferior a 10% (Figura 9-c), segundo protocolos da NBR 5732 (ABNT, 1991), para posterior fabricação do cimento Portland tipo 1 (Figura 9-d).

a)



b)





Figura 9 - Processamento do clínquer para produção do Cimento Portland tipo I: a) Clínquer fornecido por indústria nacional; b) Clínquer cominuído no triturador de mandíbula; c) Clínquer moído no moinho de bolas; d) Cimento produzido. Fonte: autor

3.1.2 Gesso e Fosfogesso

As adições utilizadas foram disponibilizadas pela mesma cimenteira nacional que forneceu o clínquer Portland. O gesso cedido pela empresa é o gesso natural, ou seja, a gipsita. A secagem do gesso (Figura 10-a) e do fosfogesso (Figura 10-b) foi realizada a uma temperatura de 45°C, com medições de massa realizadas duas vezes ao dia, até ser encontrada sua constância, finalizando no tempo de 5 (cinco) dias. A temperatura escolhida se deve à necessidade de secagem, juntamente com a prevenção da perda da água encontrada na composição do material. Após a secagem, os materiais foram destorroados e moídos em moinho de alta eficiência durante 15 minutos, a 400 rpm para alcançar a finura equivalente à do clínquer (10% de material retido na peneira de malha de 75 μm).

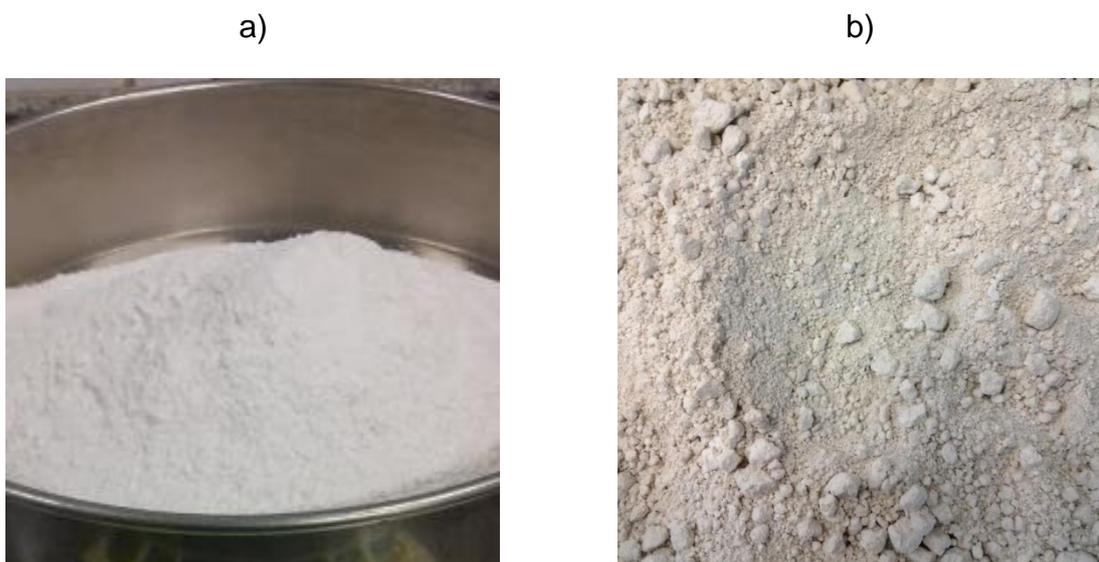


Figura 10 – Aspecto do gesso (a) e do fosfogesso (b) *in natura*. Fonte: autor

3.1.3 Cimento Portland

Com os materiais processados de forma descrita nos itens anteriores, foram produzidos dois tipos de Cimento Portland tipo I. Um tendo como adição o gesso (CPI-gesso), Figura 11-a, e outro o fosfogesso (CPI-fosfogesso), Figura 11-b, compostos por 95% de clínquer, e 5% de adição. A homogeneização do material foi feita durante 15 minutos no moinho de bolas horizontal da marca Marconi.



Figura 11 – CPI-gesso (a) e CPI-fosfogesso (b) produzidos. Fonte: autor

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização das amostras

3.2.1.1 Picnometria a Hélio

Por meio da utilização do aparelho Multipycnometer, da marca Quantachrome Instruments, determinou-se a densidade real, em g/cm^3 , das amostras em pó do gesso e do fosfogesso, disponibilizados por indústria nacional, bem como dos cimentos produzidos, considerando os poros abertos de suas partículas. A densidade real, ou massa específica, foi estabelecida a partir da média do resultado de dez medições. A picnometria a Hélio foi necessária para fornecer a densidade dos materiais, necessária como um dado de entrada para os procedimentos do método de Blaine.

3.2.1.2 Método de Blaine

O gesso, o fosfogesso e os cimentos fabricados foram avaliados pelo método de Blaine (Figura 12), a fim de verificar a finura dos materiais.



Figura 12 – Permeâmetro de Blaine. Fonte: autor

De acordo com a NBR 16372 (ABNT, 2015), o esse método consiste em determinar a área específica pelo tempo de passagem de certa quantidade de ar

através de uma porção de cimento. Por meio desse método, a superfície específica do cimento é expressa em centímetros quadrados por meio da equação:

$$S = \frac{k \sqrt{\varepsilon^3}}{\rho (1 - \varepsilon)} \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0,1\eta}}$$

Onde:

S é a superfície específica do cimento (cm²/g);

ε é a porosidade da camada (ε = 0,5 para condições prescritas na NBR NM 76);

t é o tempo medido em segundos;

ρ é a massa específica do cimento (g/cm³);

K é a constante fornecida pelo aparelho utilizado;

η é a viscosidade do ar à temperatura de ensaio.

3.2.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A técnica FRX foi realizada em equipamento Epsilon 3^x Panalytical e será utilizada para a quantificação dos óxidos presentes no gesso e no fosfogesso, além de contribuir para a análise e interpretação dos dados obtidos na técnica DRX.

3.2.1.4 Consistência Normal da Pasta

Para a realização do ensaio do Tempo de Pega, foi necessária a obtenção do fator água cimento (a/c) ideal para a pasta do cimento a ser estudada. Esse fator foi encontrado por meio de tentativas aplicadas ao ensaio de Determinação da Pasta de Consistência Normal, de acordo com a ABNT NBR 16606 (ABNT, 2017), através do aparelho de Vicat.

A pasta de cimento preparada com o cimento fabricado e a quantidade escolhida de água é penetrada pela sonda de Vicat. O fator água/cimento é determinado quando a sonda, de 10 ± 0,05 mm, se encontra a 6 ± 1 mm da placa base após 30 segundos do instante em que foi solta (ABNT, 2017).

3.2.1.5 Tempo de Pega

A fim de obter informações para posterior comparação dos cimentos desenvolvidos, bem como para melhor análise das adições de forma isolada, foi realizado o ensaio de Determinação do Tempo de Pega, de acordo com a ABNT NBR NM 65 (ABNT, 2003), no CPI-gesso e no CPI-fosfogesso.

Os tempos de pega foram determinados usando agulha de Vicat de diâmetro $1,13 \pm 0,05$ mm, com sua especificação de início e fim de pega. O início de pega é o tempo transcorrido entre o momento de adição da água ao cimento, e o momento em que a agulha de Vicat penetra na pasta até uma distância de 4 ± 1 mm da base, e o fim de pega é o tempo passado desde a adição da água, até o momento em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na pasta (ABNT, 2003; ABNT, 2017)

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos ensaios descritos anteriormente, de forma que a caracterização das adições e dos cimentos encontram-se organizadas em tópicos separados.

4.1 Caracterização das Adições

4.1.1 Picnometria a Hélio

Os resultados do ensaio de Picnometria a Hélio realizado nas amostras de gesso e fosfogesso, estão apresentados na Figura 13.

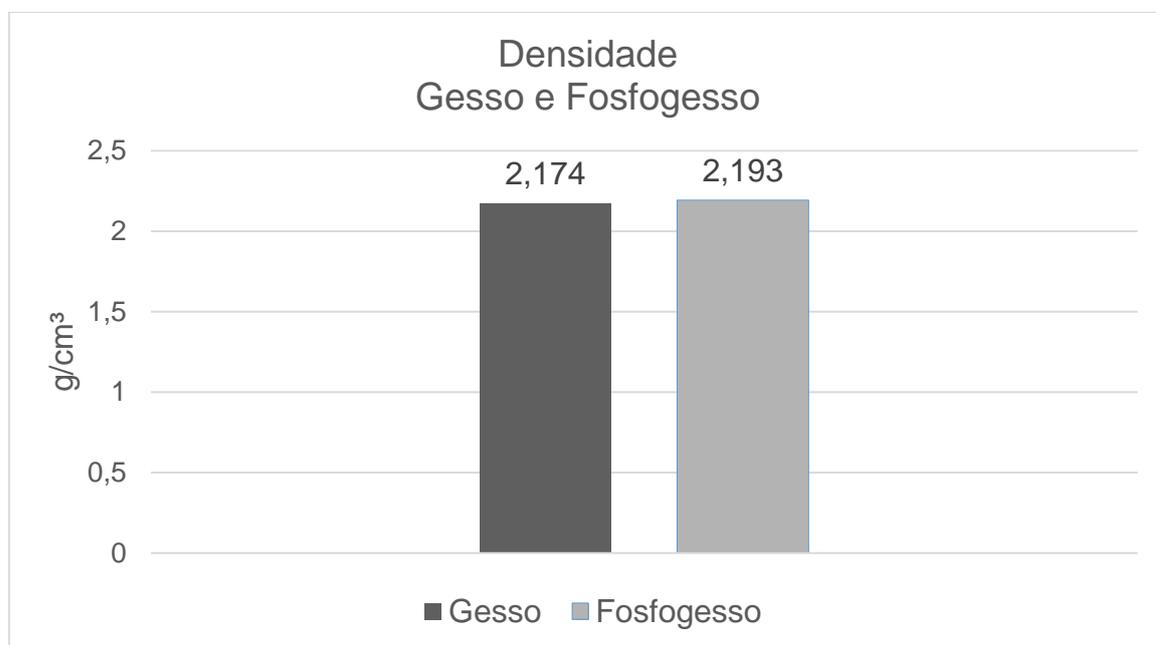


Figura 13 – Densidade: Gesso e Fosfogesso. Fonte: autor.

O gráfico, apresentado na Figura 13, mostra uma mínima diferença (de apenas 0,87%) entre as densidades dos materiais selecionados.

De acordo com o Balanço Mineral Brasileiro (2001), a densidade do gesso natural é 2,35 g/cm³, e o valor encontrado foi de 2,174 g/cm³. Tem-se, então, um resultado 7,5% menor do que o parâmetro observado. É importante considerar que as gipsitas comparadas podem não ter a mesma mina de origem, indicando que, dentro de suas condições de comparação, são valores próximos.

Enquanto isso, a densidade do fosfogesso, de acordo com Tayibi, Choura, *et al.* (2009) se encontra no intervalo entre 2,27 e 2,40 g/cm³. O resultado encontrado foi 2,193 g/cm³ (4% menor), um valor próximo ao encontrado na literatura. Vale ressaltar que o fosfogesso tem suas características físico-químicas baseadas na rocha fosfática de origem e no seu processo de produção, o que implica que os resultados encontrados para materiais, antes considerados iguais, podem ser diferentes.

Os valores encontrados foram usados como base para o cálculo das superfícies específicas no Método de Blaine.

4.1.2 Método de Blaine

Na Figura 14 são apresentados os valores encontrados para a superfície específica das adições estudadas.

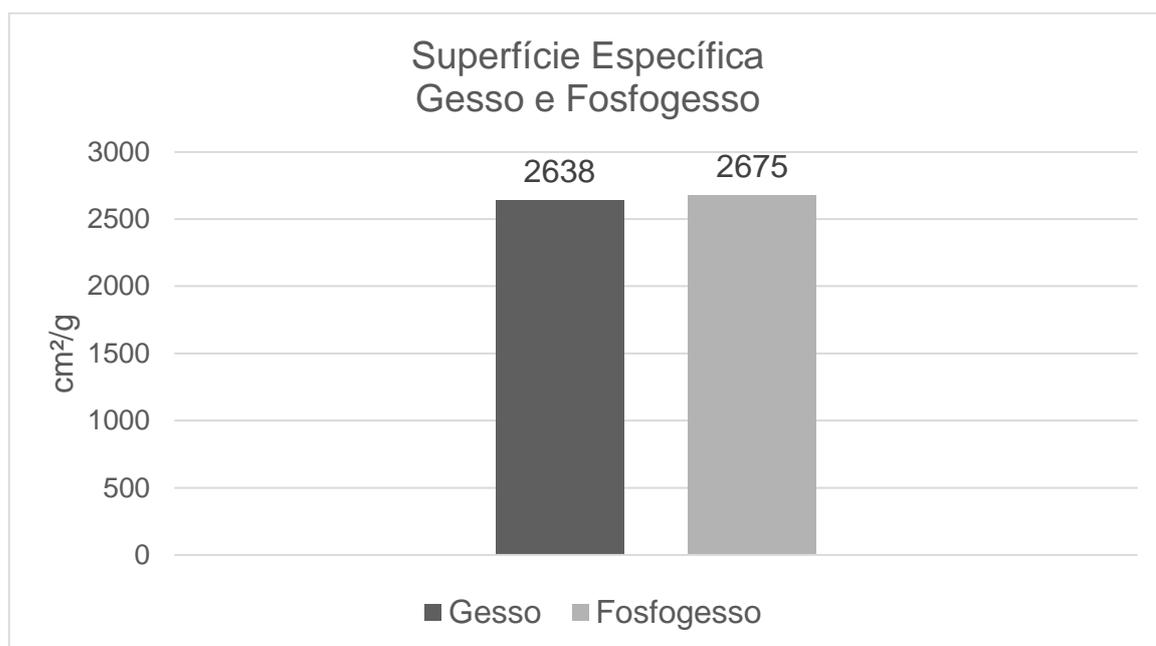


Figura 14 – Superfície Específica: Gesso e Fosfogesso. Fonte: autor.

De acordo com os resultados apresentados na figura 14, pode-se considerar os valores de superfície específica obtidos para os materiais como equivalentes, uma vez que a diferença entre eles é de apenas 1,38%. Essa porcentagem pode estar relacionada a possíveis erros de execução durante o ensaio.

A superfície específica de um material está relacionada com sua reatividade (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Dessa forma, a reatividade do gesso e do fosfogesso em uma matriz cimentícia está relacionada com o aumento da velocidade de reação em que os hemidratos ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) e os anidros solúveis (CaSO_4) em presença de água, se reconstituírem formando o sulfato di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cristalizado em forma de agulhas (TAYLOR, 1997). Esses compostos químicos, associados ao mecanismo de retardo da pega, são os componentes que se combinam com o C_3A na formação da etringita (TAYLOR, 1997).

Acredita-se que devido à grande semelhança nos valores da superfície específica, o processo de hidratação ocorrerá com tempos equivalentes.

4.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 6 mostra a relação de óxidos encontrados no resultado do ensaio de Fluorescência de Raios-X.

Tabela 6 – Fluorescência de Raios-X

Óxidos	Gesso (%)	Fosfogesso (%)
MgO	0,6	1,0
Al ₂ O ₃	0,5	0,5
P ₂ O ₅	0,9	0,8
SO ₃	52,4	51,7
CaO	44,5	45,5
Fe ₂ O ₃	0,2	0,1
SiO ₂	0,4	-

Fonte: autor

Segundo Battagin (2011), as impurezas presentes no fosfogesso, como o alto teor relativo de P_2O_5 , podem gerar um aumento no tempo de pega da matriz. Essas impurezas são resíduos da reação química do ácido sulfúrico sobre a rocha fosfática no momento da fabricação do ácido sulfúrico, e variam de acordo com a rocha utilizada.

De acordo com Canut (2006), para que o sulfato de cálcio (gesso e fosfogesso) seja utilizado como adição ao clínquer, seu porcentual de P_2O_5 deve ser inferior a 0,8%.

Os resultados mostram que o P_2O_5 está presente em 0,8% no fosfogesso, no limite aceitável, enquanto no gesso se encontra em 0,9%, o que ultrapassa o limite exigido pelas cimenteiras. Assim, infere-se que das duas amostras analisadas, apenas o gesso não está de acordo com as exigências estabelecidas pelas cimenteiras. Esse resultado indica que sua influência no tempo de pega da pasta produzida será de um retardo maior do que o do fosfogesso.

4.2 Caracterização dos Cimentos

4.2.1 Picnometria a Hélio

A Figura 15 mostra o resultado do ensaio de Picnometria a Hélio realizado nas amostras dos cimentos Portland tipo I com adição de gesso e fosfogesso.

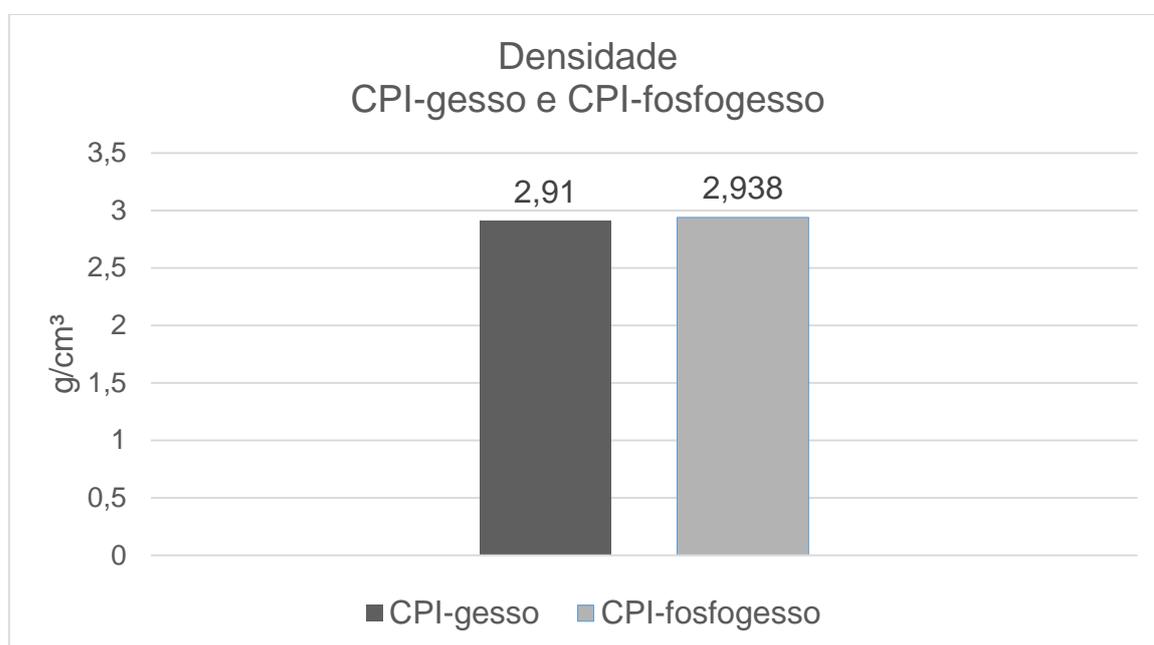


Figura 15 – Densidade: CPII-gesso e CPI-fosfogesso. Fonte: autor.

A densidade do Cimento Portland tipo I, de acordo com Bauer (2000), é igual ou levemente inferior a $3,15 \text{ g/cm}^3$, o que indica que os valores encontrados, de $2,91 \text{ g/cm}^3$

para o CPI-gesso (diferença de 7,6%) e 2,938g/cm³ para o CPI-fosfogesso (diferença de 6,7%) estão dentro do limite.

Pode-se constatar que as densidades dos dois materiais produzidos foi muito próxima, o que já era um resultado esperado, uma vez que o gesso e o fosfogesso apresentaram valores de densidade muito parecidos, e que o clínquer utilizado em cada cimento foi o mesmo, com a mesma proporção das adições.

4.2.2 Método de Blaine

O resultado do Método de Blaine, para determinação dos valores de superfície específica dos dois cimentos produzidos, está apresentado na Figura 16, junto ao valor da superfície específica do clínquer.

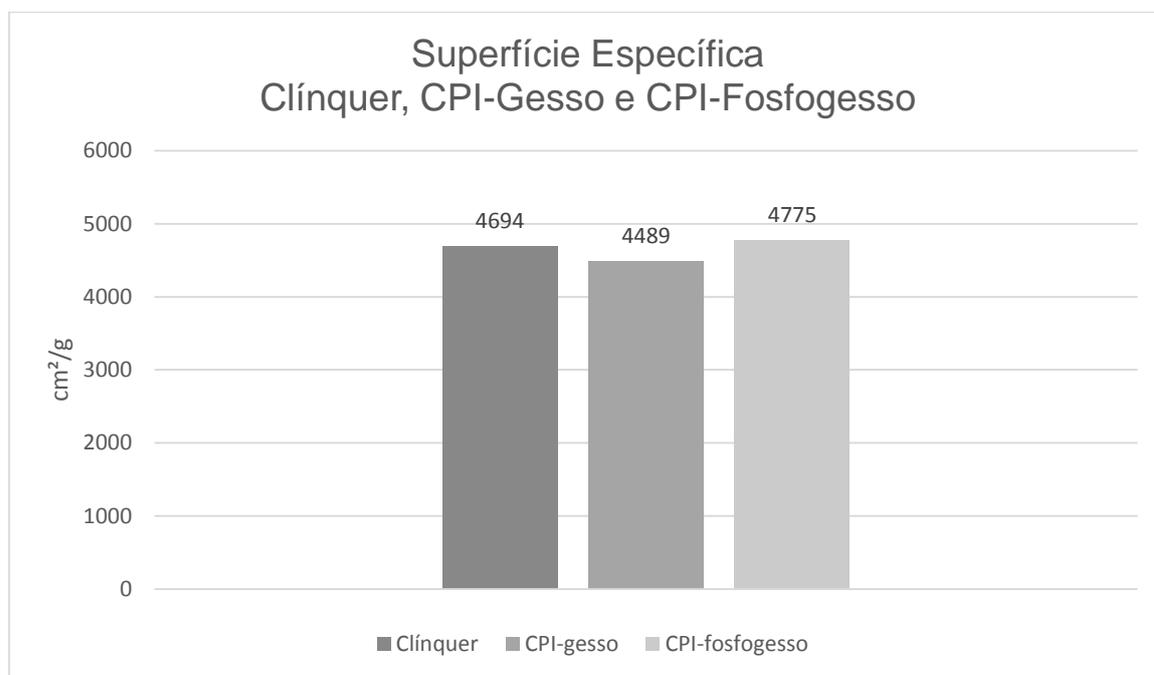


Figura 16 – Superfície Específica: CPI-gesso e CPI-fosfogesso. Fonte: autor.

Se esperaria que os cimentos fabricados tivessem uma superfície específica mais próxima, uma vez que as superfícies específicas das adições utilizadas são muito parecidas, com apenas 1,38% de diferença. A diferença entre os valores de superfície específica dos cimentos produzidos, no entanto, é de 6,4%.

Essa diferença levou a duas hipóteses, sendo a primeira o empacotamento, e a segunda, a diminuição do fosfogesso durante o processo de homogeneização do CPI-fosfogesso.

Para a primeira hipótese, infere-se que a diferença entre os valores de superfícies específicas obtidas para os dois cimentos produzidos esteja relacionada a um mecanismo similar ao empacotamento que acontece nas matrizes cimentícias. Considera-se, dessa forma, que a mínima diferença entre os valores de superfície específica do gesso e do fosfogesso é o mínimo significativa.

Durante a etapa de homogeneização do CPI-gesso, portanto, sugere-se que as partículas de clínquer, por serem mais finas do que as do gesso, tenham se aglomerado ao redor da partícula de gesso, de menor superfície específica. Dessa forma, sobram vazios entre as partículas de clínquer, dando a possibilidade de ocorrer a aglomeração com outros, formando grãos maiores de cimento, mais grossos. O contrário pode ter ocorrido com o fosfogesso, que apesar de ser mais fino e sugerir maior facilidade de aglomeração, ao ser cercado pela mesma quantidade de partículas de clínquer, suspeita-se que essas partículas se organizam de forma que impossibilita sua interação com outro aglomerado, como está demonstrado na Figura 17, fazendo que os grãos permaneçam mais finos.

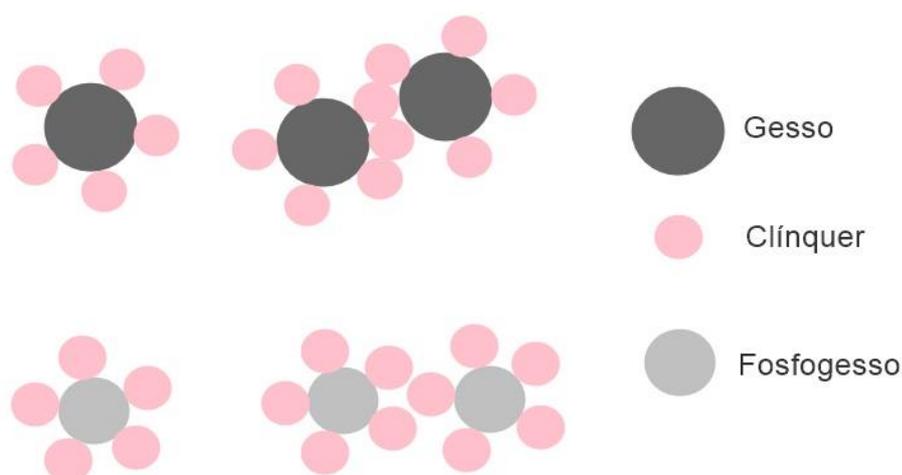


Figura 17 – Organização das partículas de clínquer ao redor das partículas de gesso e fosfogesso na etapa de homogeneização. Fonte: autor.

A segunda hipótese se relaciona ao processo de homogeneização dos cimentos. Sugere-se que, ao longo dos 15 minutos do processo, pelo fato do clínquer ser um material muito duro, o atrito causado entre ele e o fosfogesso fez com que o segundo material fosse ainda mais cominuído, aumentando sua finura. O mesmo pode ter ocorrido com o gesso, mas em proporções diferentes.

Entende-se que quanto maior a superfície específica, mais fino o cimento, e com maior velocidade ocorrerá sua hidratação e, conseqüentemente, seu tempo de pega (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Dessa forma, espera-se que o CPI-fosfogesso tenha o tempo de pega mais rápido do que o CPI-gesso.

4.2.3 Consistência Normal da Pasta

O fator água/cimento foi encontrado por meio de tentativas aplicadas ao ensaio de Determinação da Pasta de Consistência Normal, de acordo com a ABNT NBR 16606 (ABNT, 2017), através do aparelho de Vicat. A primeira tentativa para o cimento fabricado partiu de 120g de água, tendo como base a apostila de Neves e Neto, (1999), que estudou o concreto fabricado à base do CPI, sendo o mais próximo do nosso objeto de pesquisa.

A pasta do Cimento Portland tipo I-Gesso foi feita com 121,5g de água e 500g de cimento, chegando ao fator água/cimento de 0,24. Para o Cimento Portland tipo I-Fosfogesso, por sua vez, foi utilizada a quantidade de 123,6g de água e 500g de cimento, obtendo o fator água/cimento de 0,25.

4.2.4 Tempo de Pega

A Tabela 7 mostra o resultado do ensaio de Determinação do Tempo de Pega dos cimentos CPI-gesso e CPI-fosfogesso.

Tabela 7 – Tempo de Pega

Tempo	CPI-Gesso	CPI-Fosfogesso
Início de Pega	2h45	2h40
Fim de Pega	3h40	3h15
Tempo de Pega	55min	35min

Fonte: autor.

Como foi sugerido na análise anterior, o CPI-fosfogesso tem o menor tempo de pega, contabilizando 35 minutos. Isso se dá, devido à sua maior reatividade em contato com a água, devido à finura. Com a dissolução mais rápida do sulfato de cálcio, ocorre a formação acelerada de etringita em sua estrutura, devido ao menor período de dormência, dando prosseguimento ao processo de pega da matriz (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Com relação à influência das impurezas, a Tabela 6 apresenta um teor de Óxido de Fósforo (V), o P_2O_5 , acima do máximo exigido de 0,8% pelas cimenteiras na amostra de gesso, 0,9%, o que é um indicador de que esse será o material relacionado ao maior tempo de pega.

Dessa forma, o resultado encontrado no ensaio de Tempo de Pega interliga os valores anteriormente obtidos de forma positiva, visto que os resultados esperados foram concretizados.

5 CONCLUSÃO

Ao final dessa pesquisa, pode-se avaliar que o resíduo fosfogesso é, de fato, viável em substituição ao gesso como retardador de pega no Cimento Portland. Isso ocorre devido às suas características estarem de acordo com as normas de utilização e fabricação. Há no entanto, a necessidade de se estabelecer uma proporção ideal entre clínquer e fosfogesso, no CPI-fosfogesso, para que o tempo de pega de sua matriz seja mais trabalhável.

A caracterização físico-química das adições gesso e fosfogesso foi realizada através dos ensaios de densidade, superfície específica e fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados dos dois primeiros foram muito próximos, sendo considerados praticamente equivalentes. Enquanto isso, a FRX foi determinante com relação ao teor de impurezas, apresentando um valor de P_2O_5 acima do permitido pelas normas na amostra de gesso. Esse valor excedente contribuiu para que o CPI-gesso tivesse o maior tempo de pega, entre os dois estudados.

As densidades dos cimentos produzidos também tiveram valores muito próximos, enquanto a superfície específica, foi o ponto principal para discussão, visto que foi observada uma diferença considerável entre as duas, de $286 \text{ cm}^2/\text{g}$. Dessa forma, a superfície específica junto ao resultado da FRX das adições convergiu em um ensaio de tempo de pega que uniu seus resultados.

Assim, o CPI-fosfogesso, cimento que possui maior área específica, teve um tempo de pega menor do que o CPI-gesso, como foi previsto, visto que este último contém maior quantidade da impureza P_2O_5 . Vale ressaltar que esse estudo é referente aos materiais que foram fornecidos pela indústria cimenteira nacional, podendo divergir de materiais coletados em outros locais.

REFERÊNCIAS

ABCP. **Guia básico de utilização do Cimento Portland - Boletim Técnico 106.** Associação Brasileira de Cimento Portland. São Paulo. 2002.

ABNT. **NBR: 5732 - Cimento Portland Comum.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 1991.

ABNT. **NBR 13207 - Gesso para construção civil.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 1994.

ABNT. **NBR NM 65 - Cimento portland: Determinação do tempo de pega.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2003.

ABNT. **NBR: 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2004.

ABNT. **NBR 16372 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine).** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2015.

ABNT. **NBR 16606 - Portland Cement: Determination of the normal consistency paste.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2017.

ALTUN, I. A.; SERT, Y. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. **Science Direct - Pergamon**, 2003.

AQUINO, P. E. A Produção de Ácido Fosfórico e a Geração de Fosfogesso. **Desafios Tecnológicos para o Reaproveitamento do Fosfogesso**, Belo Horizonte, 1, 2005.

ARAÚJO, S. M. S. D. **O Polo Gesseiro do Araripe: Unidades geo-ambientais e impactos da mineração.** Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2004.

BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. D.; BASTOS, F. D. F. **Diagnóstico do Pólo Gesseiro de Pernambuco (Brasil) com ênfase na produção de Gipsita para fabricação de Cimento.** Tegucigalpa, Honduras. 2004.

BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. D.; BASTOS, F. D. F. Gipsita. In: BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. D.; BASTOS, F. D. F. **Rochas e Minerais Industriais.** [S.I.]: CETEM, 2005. p. 449-470.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: IBRACON **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. [S.I.]: IBRACON, 2011. p. 185-232.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2000.

BRONDINO, J. A. **Contribuição ao estudo do Fosfogesso comparativamente a algumas propriedades do Gesso Mineral**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2014.

CANUT, M. M. C. **Estudo da Viabilidade do uso do resíduo Fosfogesso como Material de Construção**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2006.

CENTURIONE, S. L. **A mineralização do Clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999.

CHANG, W. F.; MANTELL, M. I. **Engineering properties and construction applications of phosphogypsum**. Florida Institute of Phosphate Research. Florida, p. 201. 1990. (ISBN 87024-28-4).

COUTINHO, J. D. S. **Ciência de Materiais**. Universidade do Porto. Porto. 2002.

GRACIOLI, B. et al. Considerações sobre a resistência mecânica e o processo de hidratação de cimentos supersulfatados (CSS) formulados com fosfogesso. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, 2017.

ISLAM, G. M. S. et al. Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement. **Procedia Engineering**, Bangladesh, 2017.

JORGENSEN, D. B. Gypsum and Anhydrite. In: CARR, D. D. **Industrial Minerals and Rocks**. 6ª. ed. [S.I.]: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 1994. p. 571-581.

LEA, F. M. The Chemistry of Cement and Concrete. In: JACKSON, P. J. **Portland Cement: Classification and Manufacture**. 4. ed. London: Arnold, 1998.

LUZ, C. A. D. et al. Estudo de um cimento com baixo impacto ambiental (BIA) a partir do clínquer sulfoaluminoso e do fosfogesso. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, 5, out./dez. 2005. 7-27.

LYRA SOBRINHO, A. C. P. D. et al. Balanço Mineral Brasileiro 2001. In: LYRA SOBRINHO, A. C. P. D., et al. **Gipsita**. Brasília: Anm, 2001. p. 23.

MAZZILLI, B.; SAUEIA, C. H. R. Implicações radiológicas da utilização do Fosfogesso como Material de Construção. **Ambiente Construído**, São Paulo, 1, jul/dez 1997. 17-22.

MEHTA, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete**: Microstructure, properties and materials. 2ª. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

NEVES, I. F. D.; NETO, E. S. **Estudo de Dosagem Racional do Concreto Estrutural Comum**. Pontifícia Universidade Católica do Paraná. [S.I.]. 1999.

NEVILLE, A. M. Propriedades do Concreto. In: NEVILLE, A. M. **Cimento Portland**. Santana: Bookman, 2015. p. Capítulo 1.

NUERNBERG, N. J.; RECH, T. D.; BASSO, C. **Uso do gesso agrícola**. Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A (EPAGRI). Santa Catarina. 2005. (ISSN 0100-7416).

PEREIRA, R. R. **Incorporação do Fosfogesso como substituto do Gesso Natural no processo de fabrico do Cimento Portland**. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 2010.

PÉRTILE, J. **Cimento Portland**. Universidade do Estado de Mato Grosso. Sinop. 2013.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de Cimento Portland**. 13ª. ed. São Paulo: Globo, 1970. ISBN 85-250-0225-9.

SAUEIA, C. H. R. **Caracterização radioquímica do fosfogesso e implicações radiológicas de sua utilização como material de construção**. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 1998.

SINDUGESSO. **Mercado de gipsita e gesso no Brasil**. Sindicato das Indústrias e Extração e Beneficiamento de Gipsita, Calcários, Derivados de Gesso e de Minerais Não-metálicos do Estado de Pernambuco. Pernambuco. 2004.

TAYIBI, H. et al. Environmental impact and management of phosphogypsum. **Journal of Environmental Management**, 90, 2009. 2378-2386.

TAYLOR, H. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. A Sustentabilidade dos Materiais de Construção. 2. ed. Vila Verde: TecMinho, 2010. p. 176-179.

VELHO, J.; GOMES, C.; ROMARIZ, C. **Minerais Industriais**. [S.l.]: Universidade de Aveiro, 1998. 571 p.

YANG, J. et al. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum. In: _____ **Construction and Building Materials 23**. [S.l.]: [s.n.], 2009. p. 687-693.