

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA DE OLIVEIRA STAREPRAVO FERRARI

**UTILIZAÇÃO DE FOSFOGESSO, RESÍDUOS DA
PRODUÇÃO DE CAL E AREIA DA EXTRAÇÃO DE OURO PARA
PRODUÇÃO DE MATERIAIS DA CONSTRUÇÃO CIVIL**

CURITIBA

2012

FERNANDA DE OLIVEIRA STAREPRAVO FERRARI

**UTILIZAÇÃO DE FOSFOGESSO, RESÍDUOS DA
PRODUÇÃO DE CAL E AREIA DA EXTRAÇÃO DE OURO PARA
PRODUÇÃO DE MATERIAIS DA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientador: Dr. Sc. Vsévolod Mymrine

CURITIBA

2012

Ferrari, Fernanda de Oliveira Starepravo

Utilização de fosfogesso, resíduos da produção de cal e areia da extração de ouro para produção de materiais da construção civil / Fernanda de Oliveira Starepravo Ferrari. - Curitiba, 2012.

84 f. : il.; tab.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.

Orientador: Vsévolod Mymrine

1. Resíduos sólidos. 2. Fosfogesso. 3. Materiais de construção. I. Mymrine, Vsévolod. II. Título.

CDD 624.189

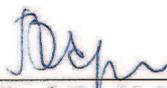


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

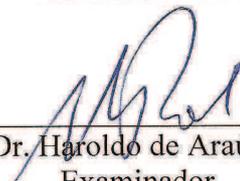
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 07 dias do mês de agosto de 2012, na Sala do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima vigésima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Vsévolod Mymrine (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Maria José J. Ponte (UFPR), Júlio César Rodrigues de Azevedo (UTFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **FERNANDA DE OLIVEIRA STAREPRAVO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“UTILIZAÇÃO DE FOSFOGESSO, RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE CAL E AREIA DA EXTRAÇÃO DE OURO PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS DA CONSTRUÇÃO CIVIL”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 07 de agosto de 2012.



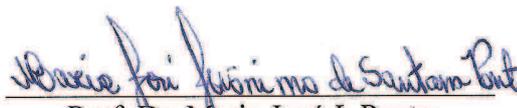
Prof. Dr. Vsévolod Mymrine
Orientador



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador



Prof. Dr. Júlio César R. de Azevedo
Examinador



Prof. Dr. Maria José J. Ponte
Examinador

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo, Eduardo

Aos meus pais, Ronaldo e Beatriz

A minha irmã, Patricia

Ao meu cunhado, Ézio

Aos meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a coordenação, professores e funcionários do Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia (PIPE), pelo empenho, dedicação e toda a atenção dispensada.

Agradeço ao meu orientador Vsévolod Mymrine que sempre ensinou e dividiu grande parte de seu conhecimento e experiência.

Agradeço aos meus pais, minha irmã e meu esposo que sempre me apoiaram nesta e em todas as etapas de minha vida.

Agradeço à equipe do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), Rodrigo, Evelin, José, Franciele, devido ao auxílio nas análises durante a pesquisa.

Agradeço ao Prof. Dr. Haroldo Araújo Pontes, pelo uso do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e, principalmente, pelo apoio e orientação na etapa final do trabalho.

Agradeço à Dr. Nice Kaminara pela presteza no auxílio para o desenvolvimento dos gráficos.

Agradeço ao do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPR e da BOSCH, pela gentileza e pelas análises realizadas.

A todos que me auxiliaram de forma indireta ou direta durante todo o período de realização deste trabalho.

RESUMO

O presente estudo foi dedicado à utilização de fosfogesso - resíduo da produção de fertilizante fosfórico, resíduos de produção de cal e areia de extração de ouro para a formação de novos materiais de construção civil. Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão uniaxial atingiram o valor de 8,3 MPa no 3º dia de cura e de 13,5 MPa no 90º dia. O material apresentou coeficiente de resistência à água de 0,95 aos 28 dias, absorção de água de 8,6% e valores de dilatação no 3º dia de 1% e 1,5% após um ano e meio de cura. Os valores das propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos atenderam as exigências da NBR 7.170/83 para tijolos maciços de classes A, B e C e blocos cerâmicos de classes 15 e 25. Através de DRX, FRX, MEV, EDS foram pesquisados os processos físico-químicos da formação de estruturas dos novos materiais, devido à transformação de minerais cristalinos e a síntese de substâncias amorfas, semelhante às estruturas presentes no gesso.

Palavras chave: Fosfogesso; Areia de extração de ouro; Resíduos de produção de Cal; Novos materiais de construção civil.

ABSTRACT

The present study was devoted to the use of phosphogypsum - residue of phosphoric fertilizer production, waste production of whitewash and sand extraction of gold to the formation of new construction materials. The results obtained from tests for uniaxial compressive strength on the 3th day of cure amounted to 8.3 MPa and 13.5 MPa at 90th day. The material presented a water resistance coefficient of 0.95 in 28 days, water absorption of 8.6% and values of contraction on the 3rd day of 0.75% and 1.15% in 1.5 years. The values of mechanical properties of materials exceeded the requirements of NBR (Brazilian Standards) for solid bricks of class A, B and C, and for ceramic blocks types 15 and 25. Through XRD, XRF, SEM, EDS analysis were employed to investigate physical and chemical formation of structures of the new materials through the transformation of various crystalline minerals and synthesis of amorphous substances, similar to gypsum structures.

Keywords: Phosphogypsum; Sand of gold extraction; Residues of whitewash production; New construction materials.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos do Trabalho	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Gesso	15
2.1.1	Fosfogesso	15
2.1.1.1	Geração de fosfogesso	16
2.1.1.2	Produção de ácido fosfórico para fertilizantes fosfatados	16
2.1.1.3	Características físicas e químicas	18
2.1.1.4	Disponibilidade de minérios fosfáticos.....	20
2.1.1.5	Aplicações do fosfogesso	21
2.1.1.6	Impactos ambientais do fosfogesso	23
2.2	Areia de Extração de Ouro	24
2.2.1	Extração de ouro	24
2.2.2	Exploração de ouro no Brasil.....	25
2.2.3	Resíduos gerados	26
2.2.4	Areia para construção civil.....	26
2.2.5	Disponibilidade da areia	26
2.3	A Cal.....	27
2.3.1	Disponibilidade	28
2.3.2	Produção de Cal.....	28
2.3.3	Aplicações da cal.....	30
2.3.4	Resíduos da produção de Cal	30
2.4	Argamassa	31
2.4.1	Agregados	32
2.4.1.1	Dimensões.....	33
2.4.1.2	Agregados miúdos.....	33
2.4.2	Aglomerantes	34
2.4.2.1	Argamassa de cimento.....	35

2.4.2.2	Argamassa de cal.....	35
2.4.2.3	Argamassa de gesso.....	36
2.5	Estado da Arte.....	36
3	METODOLOGIA, MÉTODOS DE PESQUISA E MATERIAIS UTILIZADOS	40
3.1	Metodologia de pesquisa.....	40
3.2	Ensaio físico, químico e microscópico.....	40
3.2.1	Fluorescência de raios-X.....	40
3.2.2	Ensaio granulométrico	41
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
3.2.4	Micro-análise química pelo método de Dispersão de Energia	41
3.2.5	Resistência à compressão uniaxial	42
3.2.6	Coeficiente de resistência à água.....	42
3.2.7	Absorção de água por imersão.....	42
3.2.8	Coeficiente de Dilatação Linear	43
3.2.9	Difração de raios-X.....	43
3.3	Seleção de Materiais	44
3.3.1	Fosfogesso	44
3.3.2	Areia de Extração de Ouro	44
3.3.3	Resíduo de Produção de Cal.....	44
3.4	Preparação de Corpos de Prova (CPs) dos Novos Materiais.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Matéria-Prima	47
4.1.1	Composição química das matérias-primas.....	47
4.1.2	Granulometria das matérias-primas	48
4.1.3	Estruturas das matérias-primas.....	48
4.1.3.1	Difratograma de raios-X do fosfogesso	48
4.1.3.2	Resultado de MEV e EDS do fosfogesso	50
4.1.3.3	Difratograma de raios-X da areia de extração de ouro.....	51
4.1.3.4	Resultados de MEV e EDS da AEO	52
4.1.3.5	Difratograma de raios-X da areia dos resíduos de produção de cal..	54
4.1.3.6	Resultados de MEV dos Resíduos da Produção de Cal	55

4.1.4	Propriedades mecânicas	56
4.1.4.1	Resistência à compressão uniaxial	56
4.1.4.2	Resistência à água	61
4.1.4.3	Absorção de água	62
4.1.4.4	Dilatação dos materiais durante a cura	64
4.2	Processos Físico-Químicos da Formação dos Novos Materiais.....	65
4.2.1	Mudança de composições mineralógicas durante a cura	65
4.2.2	Mudança das estruturas do material durante a cura	68
4.2.2.1	Mistura seca inicial	68
4.2.2.2	Material após 3 dias de cura.....	70
4.2.2.3	Material após 1,5 anos de cura	71
5	CONCLUSÃO	74
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
	ANEXO – ESPECTROS DE EDS	82

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2-1 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO INDUSTRIAL PARA A OBTENÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO.	18
FIGURA 2-2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO FOSFOGESSO.	19
FIGURA 2-3 – MICROIMAGEM DO GESSO E FOSFOGESSO.	20
FIGURA 2-4 – ARMAZENAMENTO “A ÚMIDO” (A) E “A SECO” (B) DE FOSFOGESSO.	24
FIGURA 3-1 – FOTO DE UM CORPO DE PROVA CONFECCIONADO.	46
FIGURA 4-1 – DIFRATOGRAMA DO FOSFOGESSO.	49
FIGURA 4-2 – MICROIMAGEM (MEV) DO FOSFOGESSO E PONTOS DE EDS.	50
FIGURA 4-3 – DIFRATOGRAMA DA AEO.	52
FIGURA 4-4 – MICROIMAGEM (MEV) DA AEO E ÁREA DE EDS.	53
FIGURA 4-5 – DIFRATOGRAMA DOS RESÍDUOS DE PRODUÇÃO DE CAL.	54
FIGURA 4-6 – MICROIMAGEM DOS RESÍDUOS DE PRODUÇÃO DE CAL.	55
FIGURA 4-7 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES TEORES DE FG E RPC, APÓS 28 DIAS DE CURA.	57
FIGURA 4-8 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES TEORES DE FG E RPC APÓS, 1,5 ANOS DE CURA.	58
FIGURA 4-9 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS COMPOSIÇÕES 3 E 4 COM O TEMPO DE CURA.	59
FIGURA 4-10 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS COMPOSIÇÕES 3 E 4 DURANTE 90 DIAS DE CURA.	60
FIGURA 4-11 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS COMPOSIÇÕES 9, 10, 11 E 12 COM O TEMPO DE CURA.	60
FIGURA 4-12 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À ÁGUA EM DIFERENTES TEORES DE FG E RPC AOS 28 DIAS DE CURA.	62
FIGURA 4-13 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO À AGUA E O TEOR DE RPC E FG APÓS 28 DIAS DE CURA.	63
FIGURA 4-14 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE FG E RPC, APÓS 1,5 ANOS DE CURA.	65
FIGURA 4-15 – DIFRATOGRAMAS DA MISTURA INICIAL SECA DA COMPOSIÇÃO 4.	67
FIGURA 4-16 – DIFRATOGRAMAS DA COMPOSIÇÃO 4 APÓS 1,5 ANOS DE CURA.	67
FIGURA 4-17- MICROIMAGEM (MEV) DA MISTURA SECA INICIAL E PONTOS DE EDS.	68
FIGURA 4-18 – MICROIMAGEM (MEV) DO CP – 3 DIAS E PONTOS DE EDS.	70
FIGURA 4-19 – MICROIMAGEM (MEV) DO CP – 1,5 ANOS E PONTOS DE EDS.	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 2-1 – ANÁLISE QUÍMICA DO FOSFOGESSO.....	19
TABELA 3-1 – COMPOSIÇÕES TRABALHADAS.....	45
TABELA 3-2 – NÚMERO DE CORPOS DE PROVAS POR COMPOSIÇÃO... ..	46
TABELA 4-1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS.....	47
TABELA 4-2 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	48
TABELA 4-3 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO FOSFOGESSO.....	49
TABELA 4-4 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DO FOSFOGESSO.....	51
TABELA 4-5 – ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA AREIA DE EXTRAÇÃO DE OURO.....	52
TABELA 4-6 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DA AEO.....	54
TABELA 4-7 – ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS RESÍDUOS DE PRODUÇÃO DE CAL.....	55
TABELA 4-8 - RESULTADO DA RESISTÊNCIA UNIAXIAL.....	56
TABELA 4-9 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIAS À ÁGUA NO 28 ^o DIA DE CURA.....	61
TABELA 4-10– RESULTADOS DO ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS CPS APÓS 28 DIAS DE CURA.....	63
TABELA 4-11 - ALTERAÇÕES DO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO DAS AMOSTRAS DURANTE A CURA.....	64
TABELA 4-12 - COMPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES MINERALÓGICAS DAS AMOSTRAS DA MISTURA INICIAL E APÓS 18 MESES DE CURA.....	66
TABELA 4-13 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DA MISTURA SECA INICIAL.....	69
TABELA 4-14– RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DO CP – 3 DIAS.....	71
TABELA 4-15 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DO CP – 1,5 ANOS.....	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Ensaio de absorção de água
ATD	Análise térmica diferencial
CA	Coeficiente de resistência à água
CAA	Coeficiente de absorção de água
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Corpo de Prova
D	Diâmetro
DAP	Fosfato Diamônio
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios-X
EDS	Fonte de Dispersão de Energia
FG	Fosfogesso
FRX	Fluorescência de raios-X
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MAP	Fosfato Monoamônio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIPE	Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia
RPC	Resíduos da produção de Cal
SSP	Superfosfato Simples
TGA	Análise termogravimétrica
TSP	Superfosfato Triplo
UFPR	Universidade Federal do Paraná

1 INTRODUÇÃO

No modo de produção das indústrias e das diversas atividades antrópicas existem pelo menos duas características comuns a ambos, são elas: o desperdício de matérias-primas e de energia, que resultam, geralmente, na intensa geração de resíduos (LEMOS, 1998).

O fosfogesso (FG) é o resíduo gerado durante o processo de produção de ácido fosfórico - P_2O_5 , cuja matéria-prima principal é a rocha apatita (AQUINO, 2005). O FG apresenta propriedades físicas e químicas similares à do gesso (CANUT, 2005). No Brasil, até o presente momento, não há nenhuma norma específica que regulamente a utilização do FG, portanto, grande volume desse resíduo é armazenado sem cobertura, junto ao local de produção, sendo apenas uma pequena parcela reutilizada (VILLAVERDE, 2008). O aumento na produção do FG e a necessidade de áreas cada vez maiores para o seu armazenamento impulsionaram o interesse na reciclagem desse resíduo industrial. As principais aplicações do FG estão na agricultura, na produção de cimento e na construção civil, que é o objeto de estudo deste trabalho.

Na extração de ouro, assim como em outras atividades de mineração, ocorre a remoção da camada superficial do solo que, após o processo de extração, gera, entre outros materiais, a areia de extração de ouro (AEO) (CAHETÉ, 1995). A AEO, além de ser utilizada para refazer a cobertura após a extração, pode ser destinada para reutilização na construção civil.

Uma pesquisa realizada no norte do Vietnã, para a obtenção de novos materiais utilizando resíduos industriais, empregou o pó de resíduos da produção de cal (RPC) com cimento Portland de baixa qualidade para a produção de compósito de cimento, obtendo um material de alto desempenho (STROEVEN *et al*, 2001).

Neste contexto, o presente trabalho dedica-se à tentativa de solucionar os problemas hoje encontrados no processo de destinação final dos resíduos sólidos acima citados, especialmente do fosfogesso, devido à sua relevância do ponto de vista do volume de geração, visando criar uma nova alternativa de destinação final.

1.1 Objetivos do Trabalho

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver novos materiais para construção civil, utilizando fosfogesso, resíduos de produção de cal e areia de extração de ouro, diminuindo o risco de impactos ao meio ambiente, por meio da destinação final adequada destes resíduos.

1.1.2 Objetivos específicos

- i. Caracterizar os materiais de forma a determinar o potencial dos mesmos para utilização como componentes de um novo material;
- ii. Desenvolver as tecnologias para a produção de materiais em nível laboratorial e de usina piloto;
- iii. Proceder ensaios para avaliação das propriedades dos novos materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gesso

O gesso é um produto bastante complexo que possui diferentes fases dependendo das condições termodinâmicas nas quais se formaram (ULMANSS, 1985).

O gesso é um dos materiais mais conhecidos e utilizados pelo homem. Trata-se de um aglomerante inorgânico, assim como a cal e o cimento, ou seja, embora necessite de água para endurecer, depois de assumir sua forma final o gesso não resiste à ação da mesma. Ainda que, os termos “gipsita”, “gipso” e “gesso” sejam usados como sinônimos, a denominação gipsita refere-se ao mineral em estado natural, ao passo que gesso denomina o material calcinado (ABREU, 1965).

O gipso pode ser encontrado nos terrenos sedimentares de diversos períodos geológicos, ocorrendo com mais frequência nos cretáceos e terciários. A origem das grandes massas de gipso contidas nas rochas sedimentares é atribuída à evaporação dos mares antigos, mas esses minerais também podem ser formados, em casos especiais, pela ação de gases e águas sulfúricas atuando sobre calcários (ABREU, 1965). Na composição do gesso estão presentes, basicamente, a gipsita, a anidrita e algumas impurezas, geralmente argilominerais, calcita, dolomita e material orgânico (CINCOTTO *et al*, 1988).

A hidratação de gesso é um fenômeno químico no qual o material anidro em pó é transformado em dihidrato devido a uma reação química do pó com a água, conforme a reação química descrita na equação 2.1 (HINCAPIÉ; CINCOTTO, 1995).



2.1.1 Fosfogesso

O fosfogesso é o resíduo gerado durante o processo de produção de Ácido Fosfórico que possui como matéria-prima principal a rocha fosfática apatita, considerados como fonte de fósforo economicamente viável para a produção de fertilizantes fosfatados e fosfatos para outros fins (AQUINO, 2005).

2.1.1.1 Geração de fosfogesso

Para a fabricação de fertilizantes fosfatados, a apatita, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, é a principal matéria-prima, que no processo industrial é atacada com ácido sulfúrico, com este processo, os elementos da rocha matriz são redistribuídos nos produtos intermediários, finais e subprodutos. Os produtos obtidos pela indústria de fertilizantes são o ácido fosfórico, o superfosfato simples (SSP), o superfosfato triplo (TSP), o fosfato monoamônio (MAP) e o fosfato diamônio (DAP) (MAZZILLI, 2005).

O fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, gerado durante a produção do ácido fosfórico pela reação da rocha fosfática com ácido sulfúrico. No Brasil, por razões econômicas e de adaptação do processo industrial, este é o processo mais utilizado na produção de ácido fosfórico (VILLAVERDE, 2008). Com estimativa da geração de 4,5 a 5,5 toneladas de fosfogesso para cada tonelada de ácido fosfórico produzido. Relativamente pouco do subproduto é utilizado, a produção anual mundial é de aproximadamente 150 milhões de toneladas, o que causa severos impactos ambientais (CHANG *et al*, 1990).

2.1.1.2 Produção de ácido fosfórico para fertilizantes fosfatados

A mineração da rocha fosfática é feita por lavra a céu aberto em quase todo o mundo. Grandes escavadores móveis retiram a rocha desagregada em grandes blocos que são britados e transportados para o armazenamento. A rocha britada é então moída e, por meio de um separador magnético, consegue-se obter a magnetita separada do minério fosfático.

Este minério é concentrado em grande parte pelo processo de flotação, resultando em um concentrado impuro de apatita na fase aquosa, que deverá passar por um espessador e um secador para a obtenção, finalmente, de um concentrado de rocha fosfática ou concentrado fosfático com teor de 35% de P_2O_5 , termo comercialmente utilizado (VILLAVERDE, 2008).

A rocha beneficiada, é utilizada como matéria-prima para a produção de ácido fosfórico, é geralmente insolúvel, fazendo com que seja necessário um ataque químico drástico para a obtenção do ácido fosfórico. São conhecidos dois processos de produção de ácido fosfórico a partir da rocha fosfática, o que se dá por via seca e o que ocorre por via úmida.

No processo por via seca, a rocha fosfática, juntamente com o coque e a areia é tratada em forno elétrico a 1.300°C para a liberação de fósforo elementar na forma de vapor, que é condensado e em seguida, oxidado a P_2O_5 , o qual, com água, é produzido ácido fosfórico de alta pureza, destinado especificamente aos setores farmacêuticos e de alimentos. A desvantagem deste processo é o fato apresentar elevado consumo de energia (SANTOS, 2002).

O processo de via úmida é utilizado em mais de 90% das áreas de produção do ácido fosfórico no mundo (RUTHERFORD, 1994). Este processo é mais aplicado na obtenção do ácido fosfórico para a indústria de fertilizantes e fosfato industrial, destinados aos outros setores industriais, onde a presença de impurezas pode ser aceita em níveis superiores aos da indústria farmacêutica e alimentícia. O consumo médio de energia nesse processo é cinco vezes menos que o por via seca (SANTOS, 2002).

As principais empresas brasileiras produtoras de fertilizantes fosfatados são FOSFÉRTIL/ULTRAFÉRTIL (atual Vale Fertilizantes), BUNGE do Brasil e COPEBRÁS, que, juntas, respondem por 96% do total de concentrado de rocha fosfática produzido. A produção ocorre principalmente nos estados de Minas Gerais, Goiás e São Paulo (DNPM, 2008).

Na Figura 2.1 é apresentado o fluxograma simplificado do processo industrial para a obtenção do ácido fosfórico e ponto de geração do fosfogesso (CEKINSKI, 1990).

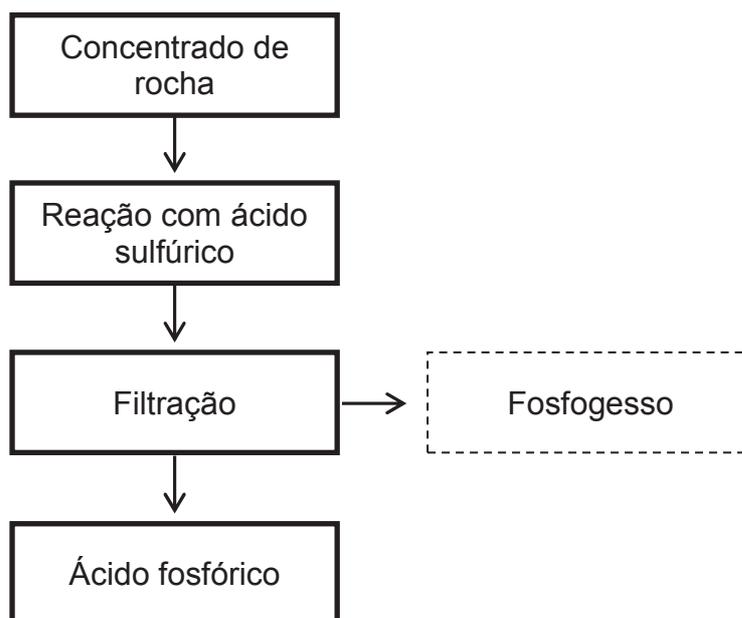


FIGURA 2-1 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO INDUSTRIAL PARA A OBTENÇÃO DO ÁCIDO FOSFÓRICO.

2.1.1.3 Características físicas e químicas

O fosfogesso é um composto químico com propriedades físicas e químicas similares à do gesso. Em análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA), o fosfogesso apresentou perda de água livre aos 96,4°C, perda de parte da água estrutural em 155,4°C e uma perda de massa de aproximadamente 33%.

O Potencial Hidrogeniônico (pH) do fosfogesso varia de 1 a 1,5 (CANUT, 2005). O fosfogesso é ácido devido ao resíduo de ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido fluorídrico contido em seus poros, mas pode alcançar a neutralidade se for lavado ou lixiviado com água. No fosfogesso há muitas impurezas, como quartzo, fluoretos, fosfatos, matéria orgânica, minerais de alumínio e ferro (RUTHERFORD, 1994).

O fosfogesso tem uma propriedade física semelhante ao gesso natural com densidade da partícula variando entre 2,27 e 2,40 g.cm⁻³ (SENES, 1987).

Segundo CANUT (2005), o fosfogesso apresenta nas análises granulométricas diâmetros para a retenção de: 10% (D 10%) 5,819 µm, 50% (D 50%) 30,652 µm e 90% (D 90%) 65,005 µm.

As características químicas e mineralógicas do fosfogesso dependem da natureza do minério fosfático, do tipo do processo utilizado, da eficiência da

operação da planta, da idade da pilha e de alguns contaminantes que possam se introduzidos no fosfogesso na área de produção (ARMAN, SEALS; 1990).

O fosfogesso submetido à análise química de fluorescência de raios-X apresenta como elementos com teor maior: enxofre (S) e oxigênio (O), conforme apresentado na Tabela 2.1, com análise mineralógica por meio da Difração de raios-X ilustrada na Figura 2.2.

TABELA 2-1 – ANÁLISE QUÍMICA DO FOSFOGESSO.

Amostra	Elementos teor maior	Elementos com teor médio	Elementos com teor baixo	Traço
Fosfogesso	S, O	Ca	P	Si, Al, Mg, Na, Fe, Ce, Ti, La, K, Sr, Zr, Pr

Fonte: CANUT (2005).

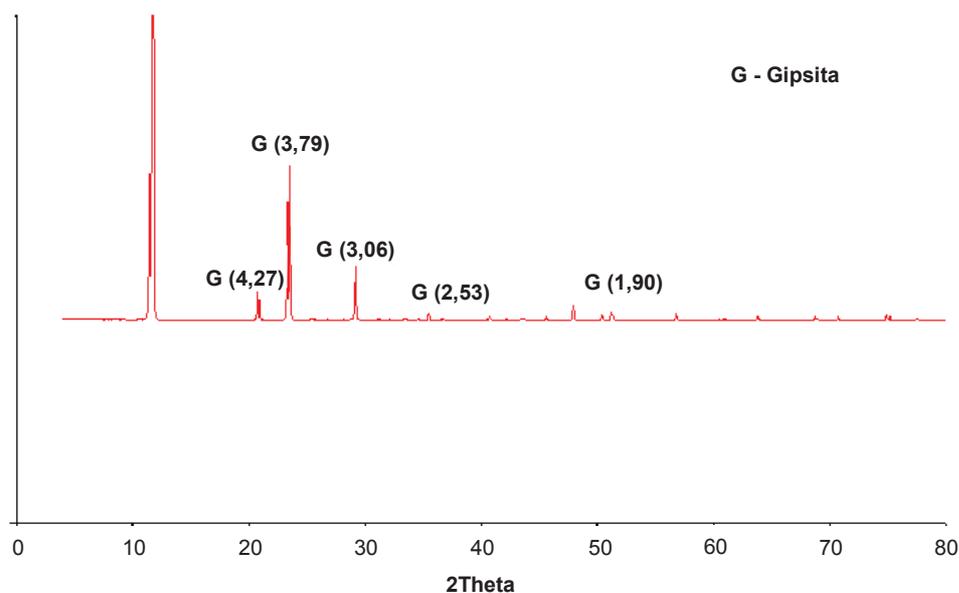


FIGURA 2-2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO FOSFOGESSO.

Fonte: CANUT (2005).

As condições do processo de produção do ácido fosfórico têm influência na morfologia do cristal do fosfogesso, o que explica a produção de cristais de formas diferentes. O tipo de rocha fosfática, o tamanho das partículas da rocha fosfática, a concentração do ácido fosfórico, o conteúdo de sólidos na pasta de gesso, o excesso de ácido sulfúrico na pasta de gesso, as impurezas na rocha fosfática, a temperatura e a reação do sistema (vazão, volume-alimentação, agitação e recirculação) são fatores que controlam a forma e o tamanho dos cristais de

fosfogesso (BECKER, 1989). Canut (2005) observou também a morfologia do fosfogesso e do gesso por meio do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para fins de comparação, concluindo que as microimagens possuem semelhança em sua estrutura cristalina, como mostra a Figura 2.3.

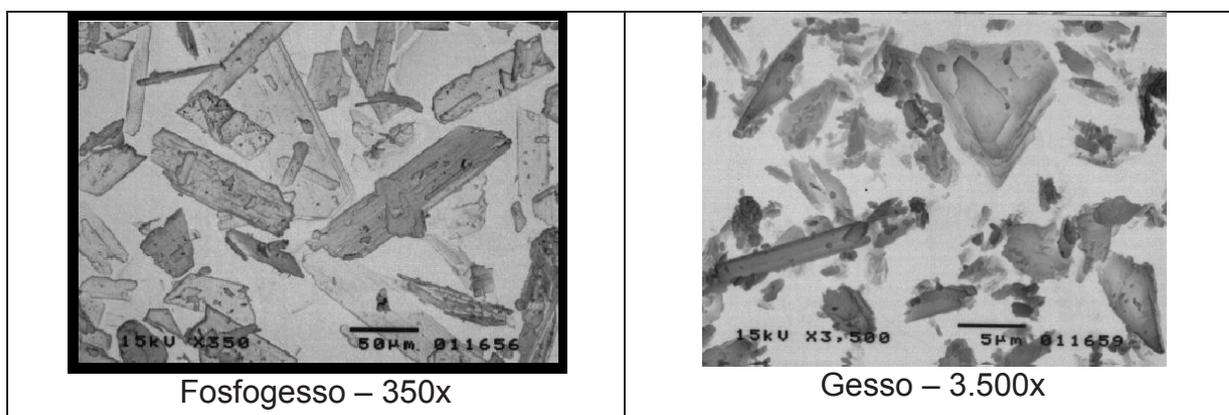


FIGURA 2-3 – MICROIMAGEM DO GESSO E FOSFOGESSO.
Fonte: CANUT (2005).

As amostras de gesso e de fosfogesso são compostas de cristais nas formas de bastões e agulhas inter cruzadas, formados no processo de hidratação da bassanita e são responsáveis pela coesão da massa (CANUT, 2005).

2.1.1.4 Disponibilidade de minérios fosfáticos

As reservas mundiais de rochas fosfáticas são de aproximadamente 50 bilhões de toneladas, concentradas principalmente em três países, no Marrocos com 21 bilhões de toneladas, que representa 42,3%, na China com 13 bilhões de toneladas, que representa 26% e nos Estados Unidos com 3,4 bilhões de toneladas, que representa 7%, totalizando 75% das reservas. O percentual restante está distribuído principalmente entre a República da África do Sul, a Jordânia, a Austrália, a Tunísia, a Rússia, a Síria, o Egito e o Brasil (DNPM, 2008).

O Brasil conta com reservas de rocha fosfática de 317 milhões de toneladas, que estão localizadas principalmente nos estados de Minas Gerais (68%), Goiás (14%) e São Paulo (6%) (DNPM, 2008).

A maior parte das reservas brasileiras de rochas fosfáticas, cerca de 80%, é de origem ígnea, também conhecida como magmática e está concentrada principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás (DNPM, 2008).

2.1.1.5 Aplicações do fosfogesso

A grande produção do fosfogesso nos últimos anos pelas indústrias de fertilizantes no Brasil e a necessidade de áreas cada vez maiores para o seu armazenamento, impulsionaram o interesse na reciclagem desse resíduo industrial. No Brasil, até o presente momento, não há nenhuma norma específica que regulamente a utilização do fosfogesso, portanto, a maior parte desse resíduo fica armazenada ao ar livre, no próprio local de produção e apenas uma pequena parte é reutilizada (VILLAVARDE, 2008).

As principais aplicações do fosfogesso estão na agricultura, na produção de cimento e na construção civil, que é o objeto de estudo deste trabalho.

Aplicação na agricultura

A agricultura é o maior consumidor nacional de fosfogesso (AQUINO, 2005). Na agricultura, o fosfogesso é chamado de gesso agrícola e é comumente utilizado como fonte de nutrientes para plantas e em vários processos físicos e químicos no perfil do solo, como condicionador e melhorador de solos sódicos e solos argilosos. Além disso, quando aplicado na superfície do solo é dissolvido pela chuva e ajuda na infiltração da água, evitando o endurecimento superficial e favorecendo a germinação das sementes (NUERNBERG *et al*, 2005).

O fosfogesso é uma grande fonte de nutrientes, tais como cálcio e enxofre. O cálcio desempenha papel fundamental como condicionador do ambiente radicular, cujos efeitos são observados, tanto no crescimento das raízes, quanto na resistência de frutos em pós-colheita durante a armazenagem. Já o enxofre é responsável por funções vitais nas plantas, pois é componente dos aminoácidos, participando do metabolismo (NUERNBERG *et al*, 2005).

Aplicação na produção de cimento

O uso comercial do fosfogesso ou gesso químico no Brasil está principalmente relacionado à produção de cimento. O consumo de fosfogesso por parte das indústrias cimenteiras nacionais chega a 1,7 milhões de toneladas por ano (AQUINO, 2005).

Para ser aplicado na indústria cimenteira o fosfogesso necessita de um índice de acidez superior a 4 e um teor de ácido fosfórico menor que 0,8%. Um baixo pH pode contribuir para a despassivação de armaduras em estruturas de concreto armado e redução da resistência inicial dos concretos. Já o alto teor de ácido fosfórico contribui para o aumento do tempo de pega dos cimentos (CANUT, 2006).

A aplicação do fosfogesso como aditivo ao clínquer na produção de cimento Portland, em substituição ao gesso natural, se constitui em alternativa interessante. Nesse caso, o sulfato de cálcio atua como agente controlador do tempo de pega do cimento sendo adicionado em teor de até 5%. Embora viável, o uso do fosfogesso depende da localização das indústrias de fertilizantes em relação à das cimenteiras, devido ao custo com transporte, e são utilizados nessa aplicação apenas 10% da quantidade total disponível no Brasil (MAZZILLI *et al*, 2000).

Aplicação na construção civil

O fosfogesso, devido à semelhança de suas propriedades físicas e químicas com o gesso natural (gipsita), pode vir a ser substituto deste na fabricação de placas para forros, painéis, divisórias, blocos pré-moldados, pisos e revestimentos. O gesso natural vem sendo usado como material de construção civil há milênios, desde a construção das pirâmides do Egito (HICAPIE *et al*, 1997).

Em diversos países, como o Japão, devido à escassez da matéria-prima gipsita, o fosfogesso é amplamente utilizado como gesso natural na construção civil (CANUT, 2006).

O gesso é utilizado na construção civil como aglomerante inorgânico de endurecimento rápido. Essa propriedade permite a produção de componentes, como blocos e placas, sem tratamento para a aceleração do endurecimento. Esses componentes, por sua vez, devido às propriedades específicas do gesso, apresentam características de isolamento térmico, acústico e de proteção ao fogo. Além disso, a pasta de gesso pode ser utilizada em acabamentos com excelentes resultados. (VILLAVERDE, 2008).

Deve-se considerar que o setor da construção civil é reconhecido como um dos responsáveis pelos impactos ambientais. Tal fato se dá, principalmente, devido à grande quantidade de recursos naturais explorados que são transformados e beneficiados como material a ser utilizado na construção civil, como é o caso das

reservas naturais de gesso. Portanto, tem havido um grande interesse em substituir este material pelo fosfogesso na indústria da construção civil, tanto como material de vedação, por exemplo, placas pré-fabricadas a base de fosfogesso, quanto como material de acabamento ou de revestimento interno na construção de casas populares em grande escala. Essa prática poderia baratear sensivelmente o custo da construção, devido à grande disponibilidade do material, beneficiando grande parte da população mais pobre, que vive em situações mais precárias (VILLAVERDE, 2008).

2.1.1.6 Impactos ambientais do fosfogesso

O destino final do fosfogesso pode ser feito de duas maneiras: disposição em pilhas próximas às indústrias de produção de fertilizantes ou por meio de bombeamento para lagoas. A disposição em áreas próximas às indústrias é a forma mais comum de descarte do fosfogesso e é frequentemente adotada em quase todo o mundo. Nesta situação existem duas alternativas, “a úmido” (Figura 2.4 - A) ou “a seco” (Figura 2.4 - B). A disposição final realizada “a úmido”, onde o fosfogesso é descartado juntamente com o efluente da unidade industrial, na forma de polpa, por meio de bombeamento para lagoas de sedimentação, onde ele é decantado, e depois de seco é acumulado em pilhas ao ar livre em áreas especialmente destinadas a essa finalidade (VILLAVERDE, 2008).

As principais vias de contaminação ambiental resultantes deste armazenamento são a contaminação atmosférica por fluoretos e outros elementos tóxicos, a poluição de águas subterrâneas por ânions lábeis, acidez, elementos traços e radionuclídeos, a exalação de radônio, a inalação de poeira e a exposição direta à radiação gama (VILLAVERDE, 2008).

Além dos impactos diretos ligados à geração de fosfogesso e à destinação final do fosfogesso das indústrias de fabricação de ácido fosfórico, após a reutilização do fosfogesso na construção civil, existirá, no final do seu ciclo, a geração de resíduo da construção civil, juntamente com o entulho, e deverá ser armazenado, transportado e destinado em conformidade com as normas técnicas específicas a destinação final adequada a fim de evitar um impacto ambiental (CONAMA, 2002).

Na Figura 2.4, é apresentada a estocagem de fosfogesso em empresa de fertilizante brasileira (VILLAVERDE, 2008).



FIGURA 2-4 – ARMAZENAMENTO “A ÚMIDO” (A) E “A SECO” (B) DE FOSFOGESSO.

2.2 Areia de Extração de Ouro

A instalação de um empreendimento mineral usualmente proporciona à comunidade localizada em sua área de influência o aumento da oferta de emprego e renda, da disponibilidade de bens e serviços, da arrecadação de impostos e a melhoria da qualidade de vida. Em contrapartida, pode também significar alterações indesejáveis na paisagem e nas condições ambientais.

Na extração de ouro, assim como em outras atividades de mineração, ocorre a remoção da camada superficial do solo que, após o processo de extração, gera, entre outros materiais, a areia de extração de ouro (BORMA, SOARES; 2002).

2.2.1 Extração de ouro

Em quase toda literatura especializada em mineração do ouro é relatado que esta atividade geralmente ocorre por duas maneiras: garimpagem (setor informal) e mineração industrial. Essa classificação é mais frequente nos veículos de divulgação tecnológica, mas também aqueles voltados para as questões ambientais a adotam.

A técnica de exploração em galerias de jazidas primárias é observável tanto na garimpagem quanto na chamada mineração industrial, sendo necessário nestes casos o uso de explosivos. Entretanto, na prática, muitas vezes fica difícil discernir

as duas atividades, principalmente quando se trata de uma atividade empresarial de grande porte. Muitas mineradoras recorrem às duas formas de produção em um mesmo local, podendo atuar durante um período com as duas técnicas combinadas, ou ainda de forma sucessiva, dependendo muito da história de exploração local.

O garimpo pode ser de terra firme ou nos leitos dos cursos de água. Em terra firme geralmente ocorre o desmonte de margens e encostas (os baixões) com fortes jatos de água, mas também se realiza o fracionamento do minério lavrado utilizando-se moinhos de martelo e centrífuga. Através de uma “chupadeira” o material resultante da lavagem com bico de jato é dragado e conduzido até uma caixa de madeira. A caixa, predominante em comprimento, é forrada com saco de aniagem ou carpete e possui taliscas transversais. Na parte superior da caixa e junto às taliscas é colocado o mercúrio para que forme uma amálgama com as partículas de ouro presentes. Parte do mercúrio não combinada com o ouro é perdida para o ambiente, como também o é a parcela amalgamada durante o processo de queima desta liga para purificar o ouro.

A extração de ouro, através da técnica de lixiviação com o uso de cianeto, ou compostos de cianeto, tem como base o fenômeno de percolação. O minério é extraído em sua forma “bruta” (em combinação com outros elementos e/ou substâncias) da jazida e é conduzido para sofrer beneficiamento por meio da lixiviação (CAHETÉ, 1995).

2.2.2 Exploração de ouro no Brasil

Apesar da crescente exploração de ouro no Brasil, esta produção ainda se concentra em um número relativamente pequeno de minas (PORTO *et al*, 2002). Os dados levantados por THORMAN *et al* (2001) mostram que entre 1982 e 1999 mais de 90% da produção das minas se concentrou em 17 minas principais.

A produção de ouro no Brasil ocorreu nos últimos 20 anos, principalmente, em cinco regiões: Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, Região dos Carajás no sul do Pará, Itapicuru e Jacobina na Bahia e Crixás em Goiás (PORTO *et al*, 2002).

2.2.3 Resíduos gerados

Os resíduos sólidos gerados nas operações de lavra e processamento mineral podem ser classificados preliminarmente em rejeitos e estéreis.

As pilhas deste resíduo são, em geral, de granulometria bastante variada e, na ausência de compactação, apresentam elevada porosidade, o que facilita a penetração de oxigênio gasoso e águas pluviais em seu interior (BORMA, SOARES; 2002).

Entre os resíduos estéreis, um dos materiais que circunda o ouro é a areia. A areia além de ser usada para refazer a cobertura após a extração pode ser destinada à construção civil.

2.2.4 Areia para construção civil

As propriedades físicas e químicas dos agregados e das misturas ligantes são essenciais para a vida das estruturas (obras) em que são usados. São inúmeros os exemplos de falência de estruturas em que é possível chegar-se à conclusão que a causa foi a seleção e o uso inadequado dos agregados (VALVERDE, 2001).

Na natureza, a areia pode ser encontrada em portos de areia dos rios - que são as melhores - ou em minas, quando passa a ser chamada de “areia de cava” ou “de barranco”. Estas são as mais baratas, mas podem conter impurezas necessitando de lavagem para que possam ser usadas em obras de maior responsabilidade (CAMPOS, 2011).

Quanto ao tipo, as areias são divididas em grossa, média e fina:

- Areia grossa - grãos com diâmetro entre 2 e 4 mm;
- Areia média - grãos com diâmetro entre 0,42 e 2 mm;
- Areia fina - grãos com diâmetros entre 0,05 e 0,42 mm.

2.2.5 Disponibilidade da areia

Areias e rochas para britagem são facilmente encontradas na natureza e são consideradas recursos minerais abundantes. Entretanto, essa relativa abundância deve ser encarada com o devido cuidado. Por serem produtos de baixo valor unitário, o custo do transporte encarece o preço para o consumidor final.

A areia é extraída de leito de rios, várzeas, depósitos lacustres, mantos de decomposição de rochas, pegmatitos e arenitos decompostos. No Brasil, 90% da areia são produzidos em leito de rios. No Estado de São Paulo, a relação é diferente - 45% da areia produzida são provenientes de várzeas, 35% de leito de rios, e o restante, de outras fontes. Os principais pólos de produção de areia são o Vale do Rio Paraíba do Sul que responde por 10% da produção nacional, Sorocaba, Piracicaba e Vale do Rio Ribeira do Iguapé, todos em São Paulo; Seropédica, Itaguaí, Barra do São João e Silva Jardim, no Rio de Janeiro; rios Guaíba, Caí e Jacuí, no Rio Grande do Sul; Vale do Rio Itajaí, em Santa Catarina; Vale do Rio Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba, Rio Tibagi, em Ponta Grossa, e Rio Paraná, em Guairá, todos no Paraná (VALVERDE, 2001).

2.3 A Cal

Pela multiplicidade de suas aplicações, a cal – virgem e hidratada – está entre os dez produtos de origem mineral de maior consumo mundial. O produto ganha ainda maior expressão quando se conhece o amplo leque de setores industriais e sociais que dele se utilizam, graças à sua dupla capacidade – reagente químico e aglomerante-ligante (CUNHA, 2007).

O conhecimento do cálcio como elemento químico é relativamente recente. Contudo, alguns dos seus compostos são conhecidos desde tempos remotos, pois os romanos já utilizavam a cal apagada (CaOH – hidróxido de cálcio), a cal hidráulica e a cal viva (CaO – óxido de cálcio) nas construções (CUNHA, 2007).

A cal compreende seis produtos resultantes da calcinação de calcários magnesianos/dolomitos – hidratados ou não. Estes produtos são cal virgem cálcica (óxido de cálcio – CaO), cal hidratada cálcica (hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2), cal virgem hidratada normal tipo N (hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio – $\text{Ca(OH)}_2.\text{Mg(OH)}_2.\text{MgO}$), cal dolomítica hidratada especial tipo S (hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio – $\text{Ca(OH)}_2.\text{Mg(OH)}_2$), utilizadas em argamassas, os tipos intermediários (classificados como cales magnesianas) das cales cálcicas e dolomíticas é a cal hidráulica utilizada em estruturas (PETRUCCI, 1976).

2.3.1 Disponibilidade

Apesar do considerável nível de produção – entre 5 e 6 milhões de toneladas por ano, no Brasil, a cal apresenta baixo consumo per capita (aproximadamente 36 kg.ano⁻¹). Mesmo assim, este índice está acima do consumo médio mundial, em torno de 25 kg.ano⁻¹ (CUNHA, 2007).

No Brasil, as diversificadas áreas de consumo de cal são suprimidas por mais de 200 produtores distribuídos pelo país. A capacidade de suas instalações varia de 1 a 1.000 toneladas de cal virgem por dia. A produção brasileira de cal cresceu em 2007, elevando a sua participação nesse ano em 2,7% da produção mundial, ocupando a quinta posição dos países produtores de cal. A maioria da cal produzida no Brasil resulta da calcinação de calcários/dolomitos metamórficos, de idades geológicas diferentes; geralmente muito antiga (pré-cambriana) e pureza variável (PEREIRA, 2009).

A China lidera o *ranking* mundial da produção mundial de cal, com uma participação de mais de 70%, seguida pelos Estados Unidos, que respondem por mais de 8% deste mercado, pelo Japão e Rússia com quase 4% cada (PEREIRA, 2009).

2.3.2 Produção de Cal

O principal produto da calcinação das rochas carbonatadas cálcicas e cálcio-magnesianas é a cal virgem, também denominada cal viva e cal ordinária. O termo cal virgem é o consagrado, na literatura brasileira e nas normas da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2003), para designar o produto composto predominantemente por óxido de cálcio e óxido de magnésio, resultantes da calcinação, à temperatura de 900 – 1.200°C, de calcários, calcários magnesianos e dolomitos. A qualidade comercial de uma cal depende das propriedades químicas do calcário e da qualidade da queima (PEREIRA, 2009).

O processo de fabricação da cal inicia-se na jazida de calcário, de onde é extraída a rocha calcária utilizada para fabricação da cal. Para que a rocha seja extraída da jazida o processo normalmente utilizado é o desmonte por meio de explosivos.

O interesse pela rocha calcária vem de sua composição que é basicamente constituída de carbonato de cálcio [CaCO₃] e carbonato de magnésio [MgCO₃] dentre outros, compostos estes que serão transformados na cal posteriormente.

As pedras são transportadas ao forno, um dos principais equipamentos do processo, e que é onde ocorre a calcinação da rocha calcária e transformação em cal.

Para esta importante etapa do processo existem vários tipos de fornos que vão desde fornos verticais construídos em pedra com processos manuais ou semi-automatizados, sendo estes normalmente de baixa capacidade de produção ou modernos fornos metálicos verticais ou horizontais totalmente automatizados de alta capacidade de produção (GARAY, 2011).

A cal é produzida a partir da calcinação do calcário, e possui como produto da reação o CO₂, como mostra a equação 2.2 (PATTON, 1978).

A principal reação que ocorre no interior do forno durante a calcinação é a descarbonatação do calcário, com o carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio sendo transformados em óxido de cálcio [CaO] e óxido de magnésio [MgO], respectivamente (GARAY, 2011).



Após a fase da calcinação, que dá origem à cal viva, segue-se a fase de hidratação ou extinção que é a adição de água de que resulta uma reação muito expansiva e exotérmica dando origem à cal apagada ou cal hidratada (MARQUES, 2010). A cal hidratada ou extinta é produzida pela reação da cal viva com a água, representada pela equação 2.3:



A reação de extinção é acompanhada de grande produção de calor. A cal hidratada endurece nas argamassas graças a sua lenta reação com o dióxido de carbono do ar (CO₂), ocorrendo, portanto uma recarbonatação, conforme a equação 2.4 (PATTON, 1978):



2.3.3 Aplicações da cal

Apesar de ser considerado o produto manufaturado mais antigo da humanidade as descobertas de novas aplicações para a cal são cada vez mais frequentes. Em um inventário teórico para mostrar a composição do mercado mundial, pode-se identificar com os dez setores mais significativos, em ordem decrescente de expressão quantitativa (GUIMARÃES, 1985):

- A siderurgia;
- O meio ambiente representado pelos subsetores do tratamento de águas residuais, tratamento de águas ácidas da mineração, tratamento dos gases de combustão de combustíveis ricos em enxofre e tratamento de águas para fins potáveis;
- A indústria de papel e celulose;
- A indústria de álcalis;
- A indústria de açúcar;
- A mineralurgia dos não ferrosos (cobre, alumínio, ouro urânio e magnésio);
- A indústria química (derivados de petróleo, curtume, graxas, tintas, carbureto de cálcio e produtos farmacêuticos);
- A construção civil (argamassas, blocos construtivos e misturas asfálticas);
- A estabilização de solos;
- A indústria cerâmica (vidros e refratários).

2.3.4 Resíduos da produção de Cal

Nos anos 2000 a 2002 era frequente instalações do setor cimenteiro com zonas de armazenagem de resíduos desorganizadas e sem condições adequadas de funcionamento, com piso impermeabilizado, cobertura, sistemas de tratamento de águas pluviais contaminadas e zonas devidamente demarcadas e identificadas por tipo de resíduo. Atualmente, a maioria das instalações possui armazéns de resíduos que reúnem todas as condições descritas. Indica-se como boa prática nesta área, a situação verificada em duas instalações cimenteiras, o *outsourcing* da gestão de resíduos, desde que o contrato efetuado obedeça a regras claras e que garantam

integralmente o cumprimento da legislação. Ao invés da situação verificada no setor cimenteiro, no setor de produção de cal hidráulica e não hidráulica, a armazenagem de resíduos continua a ser uma área onde é necessária a melhoria das condições. Os resíduos de produção de cal é a cal mal queimada, isto ocorre quando o processo de combustão não ocorreu de forma completa (GARCIA, 2008).

É bastante discutido o uso de materiais alternativos derivados de resíduos industriais por produtos na manufatura do cimento Portland. Resíduos como calcário e carbonatos à base de cal são utilizados pelas indústrias do cimento na clínquerização para a conservação de energia térmica e otimização da produção (BHATTY *et al*, 2004).

2.4 Argamassa

A argamassa pode ser conceituada como um material complexo, constituído essencialmente de materiais inertes de baixa granulometria (agregados miúdos) e de uma pasta com propriedades aglomerantes, composta por minerais e água (materiais ativos), podendo ser composto, ainda, por produtos especiais, denominados aditivos (SABBATINI, 1986).

A argamassa, segundo a NBR 13529 (ABNT, 1995), é a mistura homogênea de agregado(s) miúdo, aglomerante(s) inorgânico(s) e água, contendo ou não aditivos ou adições, com propriedades de aderência e endurecimento. Nesta mesma norma brasileira são definidos outros termos usuais envolvendo o revestimento executados à base de cimento e cal, ou ambos, quanto a sua aplicação. Podem-se também encontrar definições como:

- Argamassa de cal: argamassa preparada com cal, como único aglomerante;
- Argamassa simples: argamassa preparada com um único aglomerante;
- Argamassa mista: argamassa preparada com mais de um aglomerante.
- Adições: materiais inorgânicos naturais ou industriais finamente divididos, adicionados às argamassas para modificar as suas propriedades e cuja quantidade é levada em consideração no proporcionamento;

- Aditivo: produto adicionado à argamassa em pequena quantidade, com a finalidade de melhorar uma ou mais propriedades, no estado fresco ou endurecido.

As aplicações estão diretamente ligadas à quantidade de aglomerantes empregados, a granulometria da areia e a quantidade de água adicionada. Na construção civil, as argamassas são utilizadas para assentamento de alvenarias, revestimento de alvenarias (chapisco, emboço e reboco), revestimento de pisos (contrapisos), assentamento de revestimentos diversos (cerâmicas, rochas, etc.), além de outros (RIBEIRO *et al*, 2002).

Segundo Scandola (2010), a argamassa deve ter custo reduzido, plasticidade, aderência, retenção de água, homogeneidade, compacidade, resistência à infiltração, à tração e à compressão e durabilidade. Cada tipo de emprego exige diferentes características e propriedades que podem ser melhoradas com a inclusão de minerais e aditivos químicos.

Os agregados podem ser definidos como agregado miúdo ou agregado leve. São considerados aglomerantes: cal hidratada, cal virgem, cimento de alvenaria, cimento Portland e cimento Portland branco. São considerados adições: entulho reciclado, filito cerâmico, material pozolânico, pó calcário, saibro, solo fino e solo beneficiado. Os aditivos podem ser considerados hidrofugante, incorporador de ar, redutor de permeabilidade e/ou redutor de água (ABNT, 1995)

2.4.1 Agregados

Os agregados são produzidos a partir de britagem de maciços rochosos (pedra britada, pó de pedra) ou da exploração de ocorrências de material particulado natural (areia, seixo rolado ou pedregulho).

A principal aplicação dos agregados é na fabricação de concretos e argamassas onde, em conjunto com um aglomerante (pasta de cimento portland / água), constituem uma rocha artificial, com diversas utilidades em engenharia de construção, cuja principal aplicação é compor os diversos elementos estruturais de concreto armado (lajes, vigas, pilares, sapatas, etc).

Na fabricação do concreto, o principal objetivo na utilização do agregado, seja a areia ou a pedra, é de natureza econômica, tendo em vista tratarem-se materiais

de baixo custo unitário, inferior ao do cimento. No entanto, os agregados possibilitam que algumas outras propriedades da rocha artificial a ser formada apresentem melhor desempenho, tais como: redução da retração da pasta de cimento, aumento da resistência ao desgaste, melhor trabalhabilidade e aumento da resistência ao fogo (ARAÚJO *et al*, 2000).

2.4.1.1 Dimensões

Quanto a dimensões, os agregados são classificados em dois grupos. Os miúdos: areias quartzosas, os graúdos: seixo rolado, cascalho, britas e os agregados pétreos de grandes grãos de pedras, conforme estabelecido nas especificações da NBR 7211 (ABNT, 2005) e da NBR 9935 (ABNT, 2011).

Os agregados inorgânicos leves, celular granulados, segundo as especificações Brasileiras, encontram-se em dois grupos: o grupo I, os miúdos cujos grãos passam pelo menos 98% na peneira de 4,8 mm. No grupo II, os graúdos cujos grãos passam pelo menos 90% na peneira de 12,5 mm, conforme os limites estabelecidos na NBR 7213 (ABNT, 1984).

Os agregados miúdos de densidade leve, média ou alta são: a areia de origem natural ou artificial resultante do esmagamento a moagem de vermiculita expandida, rochas estáveis, minério de bário além de outros ou a mistura de todos, cujos grãos passam pelo menos 95% na peneira 4,8 mm conforme a NBR 2395 (ABNT, 1995).

Segundo a NBR 7211 (ABNT, 2005), agregados miúdos são “agregados cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha de 4,75 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha de 150 µm.

2.4.1.2 Agregados miúdos

A areia, usada como agregado miúdo para emprego em argamassas e concretos, pode ser classificada como natural (rios, minas, várzeas) e artificial (resíduo fino de pedreiras – pó de pedra).

A areia é extraída em unidades de mineração chamadas de areais ou portos de areia, podendo ser extraída do leito de rios, depósitos lacustres, veios de areia subterrâneos (minas) ou de dunas. A maior parte da areia produzida no Brasil é de

leito de rios ou extraída de minas, com formação de cavas inundadas pelo lençol freático. A areia juntamente com a água é bombeada para silos suspensos, ou então, acumulada no terreno, para posteriormente ser embarcada em caminhões basculantes com destino ao distribuidor ou ao consumidor final (ARAÚJO *et al*, 2000).

Segundo MINEROPAR (2004), o agregado possui três funções principais:

- Prover o aglomerante de um material de enchimento relativamente econômico;
- Prover a pasta de partículas adaptadas para resistir às cargas aplicadas, ao desgaste mecânico e à percolação da intempérie;
- Reduzir as variações de volume resultantes do processo de pega, endurecimento e variações de umidade nas pastas de aglomerantes e água.

A areia não participa das reações químicas do endurecimento da argamassa (CARNEIRO *et al*, 1999). A distribuição granulométrica da areia, no estado fresco, influencia diretamente no desempenho da argamassa, interferindo na trabalhabilidade e no consumo de água, já no revestimento acabado, exerce influência na fissuração, na rugosidade, na permeabilidade, e na resistência de aderência (ANGELIN *et al*, 2003).

2.4.2 Aglomerantes

Aglomerantes, segundo ARAÚJO *et al* (2000), é o material ativo, ligante, em geral pulverulento, cuja principal função é formar uma pasta que promove a união entre os grãos do agregado.

- I. **Aéreos:** são os aglomerantes que endurecem pela ação química do CO₂ no ar, como por exemplo, a cal aérea;
- II. **hidráulicos:** são os aglomerantes que endurecem pela ação exclusiva da água, como por exemplo, a cal hidráulica, o cimento Portland, etc. Este fenômeno recebe o nome de hidratação;

- III. Poliméricos: são os aglomerantes que tem reação devido à polimerização de uma matriz.

Usualmente nas obras utilizam-se como aglomerantes o cimento portland (argamassas de cimento), a cal (argamassas de cal) e o gesso (argamassas de gesso).

2.4.2.1 Argamassa de cimento

A argamassa de cimento portland é composta, essencialmente, por cimento, agregado miúdo e água. Adquire elevada resistência mecânica em pouco tempo, porém, tem pouca trabalhabilidade e baixa retenção de água. Este tipo de argamassa tem emprego específico para certas situações, como por exemplo, na confecção de pisos como argamassa armada, sendo raramente utilizadas em revestimentos de alvenaria. É muito utilizada na confecção de chapisco para ser aplicada nas paredes de alvenaria e estruturas de concreto para aumentar a resistência de aderência do revestimento de argamassas mistas (SILVA, 2006).

2.4.2.2 Argamassa de cal

Composta por cal, agregado miúdo e água. A pasta de cal preenche os vazios entre os grãos do agregado miúdo, melhorando a plasticidade e a retenção de água (SILVA, 2006).

A cal pode ser utilizada como único aglomerante em argamassas para assentamento de tijolos ou revestimento de alvenarias ou em misturas para a obtenção de blocos de solo/cal, blocos sílico/calcário e cimentos alternativos. Por causa da elevada finura de seus grãos (2 μm de diâmetro), e conseqüente capacidade de proporcionar fluidez, coesão (menor suscetibilidade à fissuração) e retenção de água, a cal melhora a qualidade das argamassas. A cal confere uma maior plasticidade as pastas e argamassas, permitindo que elas tenham maiores deformações, sem fissuração, do que teriam com cimento Portland somente. As argamassas de cimento, contendo cal, retêm mais água de amassamento e assim permitem uma melhor aderência (ARAÚJO *et al*, 2000).

Nas argamassas de cal, a presença da areia, além de oferecer as vantagens supracitadas, ainda facilita a passagem de anidrido carbônico do ar, que produz a recarbonatação do hidróxido de cálcio (SHICHERI, 2008).

2.4.2.3 Argamassa de gesso

Dos aglomerantes utilizados na construção civil, o gesso é o menos utilizado no Brasil. No entanto, ele apresenta características e propriedades bastante interessantes, dentre as quais, pode-se citar o endurecimento rápido, que permite a produção de componentes sem tratamento de aceleração de endurecimento. A plasticidade da pasta fresca e a lisura da superfície endurecida são outras propriedades importantes. Devido a sua principal característica, o rápido endurecimento, o gesso presta-se à moldagem. Quanto a suas principais aplicações destacam-se: material de revestimento (estruque); placas para rebaixamento de teto (forro); painéis para divisórias e elementos de ornamentação, como: sancas e florões (ARAÚJO *et al*, 2000).

2.5 Estado da Arte

Singh *et al* (1993), verificaram a possibilidade de retirar as impurezas do fosfogesso antes de ser utilizado nas indústrias de cimento da Índia, a fim de que suas impurezas não prejudiquem a resistência do cimento. Foram utilizadas para purificar o fosfogesso, soluções aquosas de hidróxido para adequar à fabricação de cimento. Os resultados dos testes químicos e físicos e análise térmica diferencial do fosfogesso com e sem o tratamento com hidróxido de amônia confirmaram a eficácia do tratamento para a purificação de fosfogesso. O fosfogesso tratado apresentou quantidades comparativamente menores de impurezas que o material não tratado, porém o cimento produzido possuiu propriedades mecânicas similares as produzidas usando o gesso natural.

Singh (2002) também avaliou o desempenho do fosfogesso, após purificação por meio da solução aquosa de ácido cítrico, para utilização na fabricação de cimento e gesso. Os resultados dos testes químicos e físicos e análise térmica diferencial do fosfogesso, com e sem tratamento com ácido cítrico atestam que os cimentos Portland produzidos com o fosfogesso purificado apresentaram

propriedades físicas similares às produzidas a partir de gesso mineral e em conformidade as normas indianas.

Yang *et al* (2009) estudaram o uso do fosfogesso autoclavado na fabricação de tijolos de sustentação de carga de parede. A fase cristalina, morfologia e características térmicas dos resíduos originais fosfogesso foram investigadas. Em seguida, os tijolos de tamanho padrão chinês foram preparados a partir de diferentes composições de fosfogesso e fosfogesso autoclavado. Os resultados mostraram que a resistência à compressão dos tijolos de fosfogesso autoclavado foi mais elevada. A resistência à flexão e a resistência à compressão dos tijolos atingiram 4,0 MPa e 15,0 MPa, respectivamente. Concluindo que o uso do fosfogesso autoclavado para fabricação de tijolos de sustentação de carga de parede foi recomendado, em vez dos convencionais tijolos de argila queimada.

Kuryatnyk *et al* (2008) apresentaram a valorização do fosfogesso em conjunto com o clínquer sulfoaluminato de cálcio nas seguintes proporções: 70% fosfogesso e 30% de clínquer sulfoaluminato de cálcio. Os ensaios levam à produção de um ligante hidráulico, o que significa que não é destruído quando imerso em água.

Drago *et al* (2009) analisaram a viabilidade técnica do uso da areia basáltica em substituição parcial à areia convencional para produção de concretos, utilizados na construção civil. Foi concluído que a resistência diminui à medida que o percentual de areia artificial é aumentado, em torno de 20% para a substituição total. O resultado de ensaio de resistência à compressão uniaxial apresentou valor máximo de 29,10 MPa aos 28 dias, utilizando a composição de 50% de argamassa e 50% de areia natural.

Corrêa e Mymrine (2005) buscaram desenvolver as melhores composições para a fabricação de compósitos à base de resíduos de concreto e de produção de cal. Concluíram que o aumento da resistência é diretamente proporcional ao aumento do percentual de resíduo de produção de cal nas composições e no aumento do tempo de cura e o resultado de resistência à compressão apresentou valor máximo de 28,97 MPa aos 28 dias, utilizando a composição de 60% de resíduos de concreto e 40% de resíduos de produção de cal.

Değirmenci (2007) pesquisou o potencial de utilização do fosfogesso com cinzas de cal (resíduos de produção de cal) na indústria da construção. O fosfogesso foi utilizado como matéria-prima e os resíduos de produção de cal para agir como aglomerante. Uma série de testes foi realizada para determinar a

resistência à compressão e à flexão e absorção de água, após 28 dias da preparação da amostra. Com base nos resultados dos ensaios, concluiu-se que o ligante obtido pode ser utilizado para a produção de materiais de parede interiores, tais como tijolos e blocos.

Smadi *et al* (1999) realizaram um estudo experimental conduzido para avaliar o uso potencial do fosfogesso em concreto, realizado por meio da preparação de misturas de argamassa a uma razão água / cimento de 0,6, utilizando dois tipos de cimento, cimento Portland ordinário e pozolânico cimento Portland, e dois tipos de agregado fino, areia de rio natural e calcário. Estas misturas foram preparadas em diferentes composições de FG e FG purificado que variaram de 10 a 100%. O FG purificado foi obtido por calcinação, a temperaturas de 170°C, 600°C, 750°C, 850°C e 950°C. As resistências à compressão, à tracção, e à flexão de diferentes argamassas endurecidas foram analisadas, em uma porcentagem particular de substituição de FG, os resultados indicaram uma tendência de aumento no aumento nas propriedades de força ao longo do tempo de cura. O processo de purificação, por aquecimento de FG até 900°C, resultou na melhoria das forças da argamassa mistura. A incorporação de FG na pasta de cimento aumentou drasticamente os seus tempos de pega inicial e final.

Sebbahi *et al* (1997) analisaram o comportamento térmico do fosfogesso proveniente do Marrocos na ausência de aditivos. Foram realizados ensaios de: análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X. A DTA permitiu apontar as transformações que ocorreram. Além disso, a TGA demonstrou que a desidratação pode ocorrer em uma fase, o que confirma que a amostra não é bihidratada. A espectroscopia de infravermelho permitiu caracterizar as moléculas de água de cristalização e no agrupamento de sulfato de gesso.

Em pesquisa relacionada com as propriedades de engenharia de fosfogesso não purificado em misturas, Chang *et al* (1990) afirmam que os resultados indicaram que para utilização do FG não purificado é necessário avaliar a fonte de origem antes da utilização. Porém, com controles adequados de seleção e de engenharia, o FG possui potencial para uso em aplicações de construção de estradas da indústria, incluindo construção e pré-moldado produtos de construção, como tijolos e blocos de alvenaria.

Mazzili (2005) constatou em sua pesquisa que a radioatividade medida no fosfogesso é da mesma magnitude das observadas nos fertilizantes, fato este que torna, viável o reaproveitamento do fosfogesso como insumo aplicável à construção civil.

Uma pesquisa realizada no norte do Vietnã, para a obtenção de novos materiais utilizando resíduos industriais, empregou o pó de resíduos da produção de cal com cimento portland de baixa qualidade para a produção de compósito de cimento obtendo um material de alto desempenho (STROEVEN *et al*, 2001).

3 METODOLOGIA, MÉTODOS DE PESQUISA E MATERIAIS UTILIZADOS

3.1 Metodologia de pesquisa

Para atender os objetivos do trabalho foi elaborada a seguinte metodologia:

- Coleta das amostras representativas, por meio do método de quarteamento, dos resíduos industriais escolhidos;
- Caracterização das composições físicas, químicas e mineralógicas dos resíduos industriais para viabilizar a reutilização como componentes de novos materiais;
- Confeção de Corpos de Provas (CPs) de diferentes composições dos componentes iniciais;
- Estudo das propriedades mecânicas dos CPs produzidos em diferentes idades de hidratação e cura;
- Estudo dos processos físico-químicos das interações químicas entre os componentes durante o tempo de cura, procurando melhorar as propriedades finais dos materiais desenvolvidos.

3.2 Ensaio físicos, químicos e microscópicos

Para caracterizar as matérias-primas foram realizados os seguintes ensaios: Fluorescência de raios-X, Ensaio de granulometria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Micro-análise química pelo método de Dispersão de Energia, Resistência à compressão uniaxial, Coeficiente de resistência à água, Absorção de água por imersão, Coeficiente de Dilatação Linear e Difração de raios-X.

3.2.1 Fluorescência de raios-X

O método de fluorescência de raios-x foi utilizado para pesquisar a composição química das matérias-primas, de maneira elementar e não destrutiva, a análise foi realizada no equipamento da marca Philips/Panalytical modelo PW 2400,

com tubo de 3 kW e alvo de ródio, do Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR.

3.2.2 Ensaio granulométrico

O ensaio granulométrico via úmida que consiste na distribuição granulométrica por peneiras, foi realizado no LAMIR da UFPR, sendo utilizadas quatro peneiras sobrepostas com malhas de 710 μm , 355 μm , 250 μm e 180 μm .

Para o peneiramento foram utilizadas 50 gramas de amostra, pesadas em balança com precisão de quatro casas. Após o peneiramento as frações foram medidas em massa (g) para o cálculo de sua porcentagem.

Devido ao fato das partículas de fosfogesso apresentarem uma forma lamelar, o ensaio de granulometria a laser não é o mais adequado para medir o diâmetro desses materiais, pois a medida é realizada conforme a posição que as partículas atravessam o feixe de laser.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi utilizado o método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para pesquisar as morfologias das matérias-primas e as alterações das estruturas nos materiais desenvolvidos, o microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Bosch.

Para cobertura da superfície, os materiais foram metalizados com ouro em um equipamento SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

3.2.4 Micro-análise química pelo método de Dispersão de Energia

Acoplado ao MEV o Espectrômetro Dispersivo de Energia (EDS) realiza a micro-análise química para a obtenção dos elementos químicos encontrados na amostra pontualmente ou em uma área pré-determinada pela microscopia eletrônica de varredura.

3.2.5 Resistência à compressão uniaxial

Os ensaios de Resistência à compressão uniaxial foram realizados, conforme a NBR 12.129/91, na máquina universal de ensaios DL 10.000 da marca EMIC, no Laboratório de Materiais e Tratamentos de Superfície da UFPR. A carga aplicada até a ruptura nos corpos de prova confeccionados foi de 500 N/s.

3.2.6 Coeficiente de resistência à água

O coeficiente de resistência à água (C_A) foi determinado pela a resistência à compressão uniaxial dos CPs, no 28º dia, saturados após imersão total em água por 24 horas, e a resistência à dos CPs em condições ambiente, obtido por meio da equação 3.1:

$$C_A = \frac{R_{SAT}}{R_{AMB}} \quad (3.1)$$

Onde:

R_{SAT} = resistência à compressão uniaxial dos copos de prova saturados, após imersão total em água por 24 horas

R_{AMB} = resistência à compressão uniaxial dos corpos de prova em condições ambiente.

3.2.7 Absorção de água por imersão

Para obtenção da absorção de água por imersão (Abs_{cp}) foram empregados 6 CPs, para cada uma das 12 composições com tempo de cura de 28 dias, conforme a norma NBR 9778/2009, onde o peso do CP seco é comparado com o peso do CP saturado, após imersão em água por 24 horas. A Abs_{cp} é determinada conforme equação 3.2:

$$Abs_{Cp} = \frac{(M_{sat} - M_s)}{M_s} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

M_{sat} = massa do CP saturado

M_s = massa do CP seco

3.2.8 Coeficiente de Dilatação Linear

O Coeficiente de Dilatação Linear (α) foi utilizado para verificar a dilatação das amostras durante a hidratação e a cura, o diâmetro inicial dos CPs foi medido por meio de um paquímetro e, após os tempos de cura, foi submetido à nova medição para calcular o Coeficiente de Dilatação Linear, conforme a equação 3.3:

$$\alpha = \frac{(l_F - l_I)}{l_I} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

l_I = diâmetro inicial

l_F = diâmetro final

As medições foram todas realizadas no Laboratório de Tecnologia Ambiental da UFPR, em mesmas condições ambiente.

3.2.9 Difração de raios-X

Para estudar as estruturas das matérias-primas e a alteração da composição mineralógica, durante a cura dos materiais desenvolvidos, foram realizados testes de difração de raios-X por meio do equipamento da Marca Philips modelo PW 1.830, com tubo de raios-X de difração foco longo, do LAMIR na UFPR, que possui como base analítica o software de reconhecimento X'Pert e banco de dados JCPDS.

3.3 Seleção de Materiais

A escolha dos resíduos se baseou no princípio da argamassa, utilizado com frequência na construção civil, constituída por pelo menos um aglomerante, agregados miúdos e água. O Fosfogesso e os Resíduos de Produção de Cal foram utilizados como aglomerante e a Areia de Extração de Ouro como agregado miúdo.

3.3.1 Fosfogesso

Para a realização do presente trabalho foi utilizada amostra de fosfogesso originada de uma pequena empresa brasileira de produção de fertilizante fosfórico do Estado de São Paulo. Esta empresa possui 42.000.000 toneladas de fosfogesso dispostas em aterro industrial próprio. Atualmente, 2.000.000 toneladas de sua produção anual estão sendo utilizadas como adubo ou neutralizante de acidez dos solos, porém 2.000.000 toneladas.ano⁻¹ continuam sendo dispostas no aterro da fábrica.

3.3.2 Areia de Extração de Ouro

A amostra da areia de extração de ouro utilizada neste estudo foi retirada de uma mina de extração de ouro localizada na região metropolitana de Curitiba, Paraná. O teor de ouro desta mina chega a 7 gramas por tonelada de minério. Os dados levantados no presente trabalho visaram o conhecimento dos processos utilizados na extração de ouro e caracterização da areia como potencial de utilização como material de construção civil.

3.3.3 Resíduo de Produção de Cal

Para a realização do compósito, foi utilizado o Resíduo de Produção de Cal coletado de uma indústria de fabricação de cal, localizada em Rio Branco do Sul, Paraná. Foram então levantados dados sobre a produção de cal e as aplicações dos resíduos gerados no processo produtivo.

3.4 Preparação de Corpos de Prova (CPs) dos Novos Materiais

A escolha das composições que foram objeto deste trabalho ocorreu pelas análises preliminares, onde diversas composições foram elaboradas, variando o percentual das matérias-primas. Foram então selecionadas 12 composições na Tabela 3.1. A proporção de água usada é de 1:1 em relação ao de resíduo de produção de cal, que variou entre 10 e 20%.

Os materiais, após serem pesados em balança com precisão de quatro casas, foram homogeneizados em um gral de porcelana.

As amostras de dimensões 20 x 20 mm e peso de 13 gramas (Figura 3.1), foram definidos em função do molde disponível.

TABELA 3-1 – COMPOSIÇÕES TRABALHADAS.

Nº	Composições (%)		
	Fosfogesso	Areia de Extração de Ouro	RPC
01	60	25	15
02	70	10	15
03	65	15	20
04	60	20	20
05	55	30	15
06	50	40	10
07	45	45	10
08	40	45	15
09	25	55	20
10	15	65	20
11	10	70	20
12	05	75	20

Os corpos de prova foram confeccionados em moldes cilíndricos de aço, material não absorvente e quimicamente inerte aos resíduos trabalhados, com as seguintes dimensões internas: 20 x 60 mm.

Para a compactação dos CPs foi utilizada a prensa manual da marca BOVENAU com capacidade de até 15 toneladas, a pressão aplicada foi de 10 MPa, com tempo de permanência desta pressão de 30 segundos.

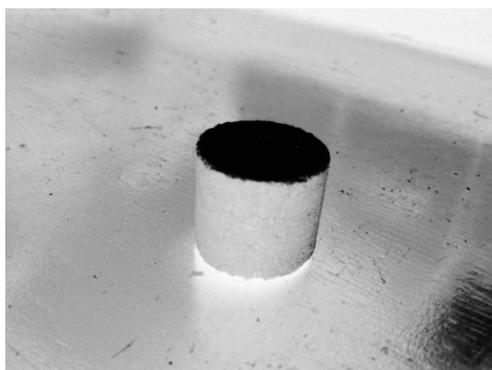


FIGURA 3-1 – FOTO DE UM CORPO DE PROVA CONFECCIONADO.

Para obtenção do coeficiente de dilatação foram confeccionadas, para cada uma das 12 composições trabalhadas, 6 corpos de prova, por tempo de cura estudado: 03 dias, 07 dias, 14 dias, 28 dias, 60 dias, 90 dias, 180 dias, 12 meses e 18 meses. Estes CPs foram utilizados para realização do ensaio de resistência à pressão uniaxial, para a Difração de raios-X e, também, para a Microscopia Eletrônica de Varredura na fratura dos corpos de provas.

Para os ensaios de absorção de água e para a obtenção do coeficiente de resistência à água foram preparados 6 corpos de prova com 28 dias de cura, totalizando 66 CPs por composição, conforme a Tabela 3.2.

TABELA 3-2 – NÚMERO DE CORPOS DE PROVAS POR COMPOSIÇÃO.

Ensaio	Tempo Cura										Total
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	60 dias	90 dias	180 dias	1 ano	1,5 anos		
1º - Coeficiente de dilatação											54
2º - Resistência à compressão uniaxial	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
Coeficiente de resistência à água	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	6
Absorção de água por imersão	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	6
TOTAL	66 Corpos de Prova por composição										

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Matéria-Prima

O fosfogesso, a Areia de Extração de Ouro e os Resíduos de Produção de Cal (matéria-prima) foram caracterizados, avaliando a composição química e suas estruturas específicas.

4.1.1 Composição química das matérias-primas

A partir da realização das análises semi quantitativa de fluorescência de raios-X foi obtida uma estimativa da composição química das matérias-primas utilizadas, com resultados expressos em óxidos, conforme a Tabela 4.1. O fosfogesso apresentou alta concentração de Enxofre - SO_3 , 45%, e Cálcio – CaO , 31%. A areia de extração de ouro possui como elemento predominante em sua composição o Silício, SiO_2 , 77%. Os resíduos de produção de cal apresentaram o Cálcio – CaO , 48%, e o Magnésio – MgO , 33%, como principais constituintes.

TABELA 4-1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS.

Óxidos	Composição Química, % de massa		
	Fosfogesso	Areia de extração de ouro	Resíduos de produção de cal
Al_2O_3	0,20	9,80	0,25
BaO	0,50	0,20	-
CaO	30,70	1,40	47,69
Fe_2O_3	0,20	1,20	0,24
K_2O	-	4,40	0,05
MgO	< 0,1	0,70	33,10
MnO	-	< 0,1	-
Na_2O	-	1,40	-
P_2O_5	0,90	0,30	0,02
SiO_2	0,90	76,90	2,82
SO_3	45,00	0,30	0,03
TiO_2	0,60	0,30	0,04
P.F.	18,93	2,37	15,74

4.1.2 Granulometria das matérias-primas

A distribuição granulométrica dos três resíduos utilizados como matéria-prima foi determinada pelo ensaio de granulometria, por meio da determinação da massa que cada faixa especificada do tamanho das partículas representa na massa total ensaiada. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4-2 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.

Abertura (mm)	Retido acumulado (%)		
	Areia de Extração de Ouro	Fosfogesso	Resíduos de Produção de Cal
0,710	39,68	0,22	0,12
0,355	13,97	28,23	5,31
0,250	10,13	12,48	10,53
0,180	8,22	13,71	16,30
Finos	28,00	45,35	67,74

A Tabela 4.2 mostra que a AEO possui 40% de partículas maiores que 0,71 mm e 28% de partículas menores que 0,18 mm. No FG prevalecem as partículas com granulometria menores que 0,18 mm em quase metade de sua composição. No RPC prevalecem as partículas mais finas – 67,74%, o que influencia no aumento das atividades químicas deste aglomerante na mistura com outros componentes dos materiais desenvolvidos.

4.1.3 Estruturas das matérias-primas

4.1.3.1 Difratoograma de raios-X do fosfogesso

A partir da difratometria de raios-X foram estudadas as estruturas mineralógicas. A Figura 4.1 apresenta os picos de materiais cristalinos e a base os materiais amorfos. Os minerais do fosfogesso são apresentados na Tabela 4.3.

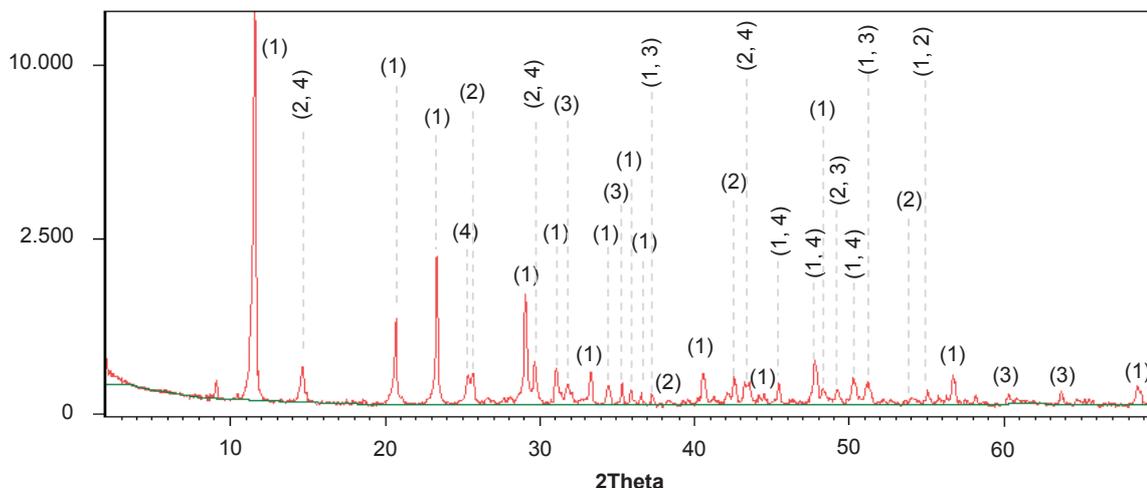


FIGURA 4-1 – DIFRATOGRAMA DO FOSFOGESSO.

O fosfogesso apresentou picos de Gesso, Sulfato de Cálcio Hidratado, Dolomita e Carbonato de Óxido de Magnésio. A dolomita provavelmente seja proveniente da contaminação do fosfogesso durante o seu armazenamento.

TABELA 4-3 – COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO FOSFOGESSO.

Nº	Minerais	Fórmula
1	Gesso	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
2	Sulfato de Cálcio Hidratado	$\text{Ca SO}_4 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$
3	Dolomita	$\text{Ca Mg (CO}_3)_2$
4	Carbonato de Óxido de Magnésio	$\text{Mg}_3\text{O (CO}_3)_2$

A determinação da composição mineralógica da matéria-prima é fundamental para o conhecimento dos minerais individuais e, então, comparação com a transformação da composição mineralógica dos novos materiais obtidos.

Na Figura 4.1 é possível observar os maiores picos do mineral de gesso, o que caracteriza o material como aglomerante.

4.1.3.2 Resultado de MEV e EDS do fosfogesso

A morfologia das amostras do Fosfogesso, como matéria-prima, foi estudada através do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), cujos resultados são apresentados na Figura 4.2. A composição química foi estudada por meio do método de Sistema de Dispersão de Energia (EDS), os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

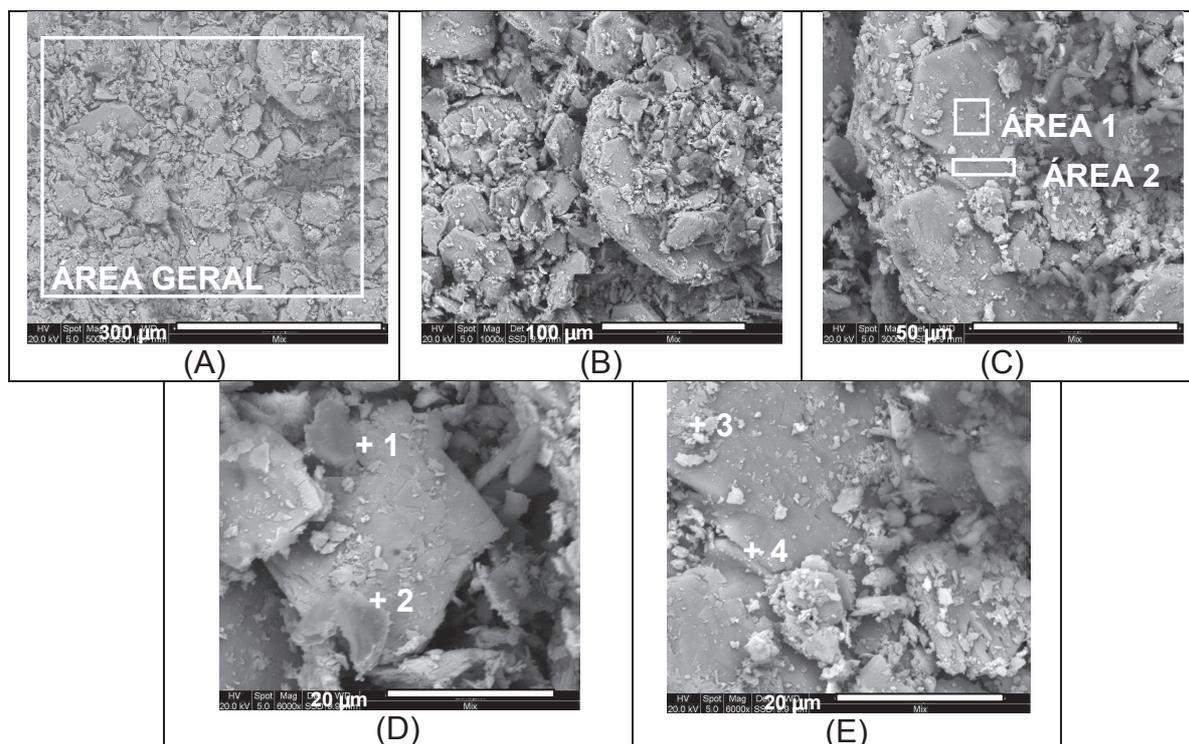


FIGURA 4-2 – MICROIMAGEM (MEV) DO FOSFOGESSO E PONTOS DE EDS.

Nas microimagens da Figura 4.2 é possível observar que todas as partículas de fosfogesso apresentam diferentes tamanhos e configurações, sem ligações físicas e químicas entre elas. Estas características são mais visíveis principalmente com o aumento da magnificação, podendo ser observadas diferentes formas de partículas: redondas, ovais, angulares, hexagonais planas (Figura 4.2 – C), laminares, agulhas, encurvadas, entre outras. Entre as partículas são observados poros de diferentes tamanhos e configurações.

As áreas 1 e 2 da Figura 4.2 – C apresentam composição química similar entre elas e a Geral, com valores diferentes, porém não significativos. Na Figura 4.2

– C é visível que as áreas 1 e 2 possuem cristais com formas hexagonais e laminares tipicamente encontrados em cristais naturais do gesso.

A composição química geral da superfície da amostra estudada (Figura 4.2 – A) apresentada na Tabela 4.4 demonstra que a composição majoritária é formada por Cálcio (52,41%) e Enxofre (33,70%). Entre sua composição apresentou o Carbono (12,80%) como elemento dos carbonatos naturais. A composição geral da amostra apresenta semelhança com a composição química do gesso natural (CaSO_4).

TABELA 4-4 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DO FOSFOGESSO.

Espectro	Composição química (EDS) das áreas e pontos do Fosfogesso, % relativa				
	C	Si	S	Ca	Total
Geral	12,80	1,09	33,70	52,41	100,00
Área 1	17,30	-	21,86	60,84	100,00
Área 2	14,46	-	25,80	59,75	100,00
Ponto 1	17,21	-	37,56	45,13	100,00
Ponto 2	16,14	-	38,81	45,05	100,00
Ponto 3	25,26	-	33,77	40,97	100,00
Ponto 4	19,81	-	37,67	42,52	100,00

Os pontos 1, 2, 3 e 4 do fosfogesso também apresentam composição química similar com os acima citados, com valores diferentes de Carbono, Enxofre e Cálcio, provavelmente devido à contaminação com outros materiais.

4.1.3.3 Difratoograma de raios-X da areia de extração de ouro

A partir da difratometria de raios-X foram estudadas as estruturas mineralógicas da areia de extração de ouro. A Figura 4.3 apresenta os picos de materiais cristalinos e a base com materiais amorfos. Os minerais da areia de extração de ouro são apresentados na Tabela 4.5.

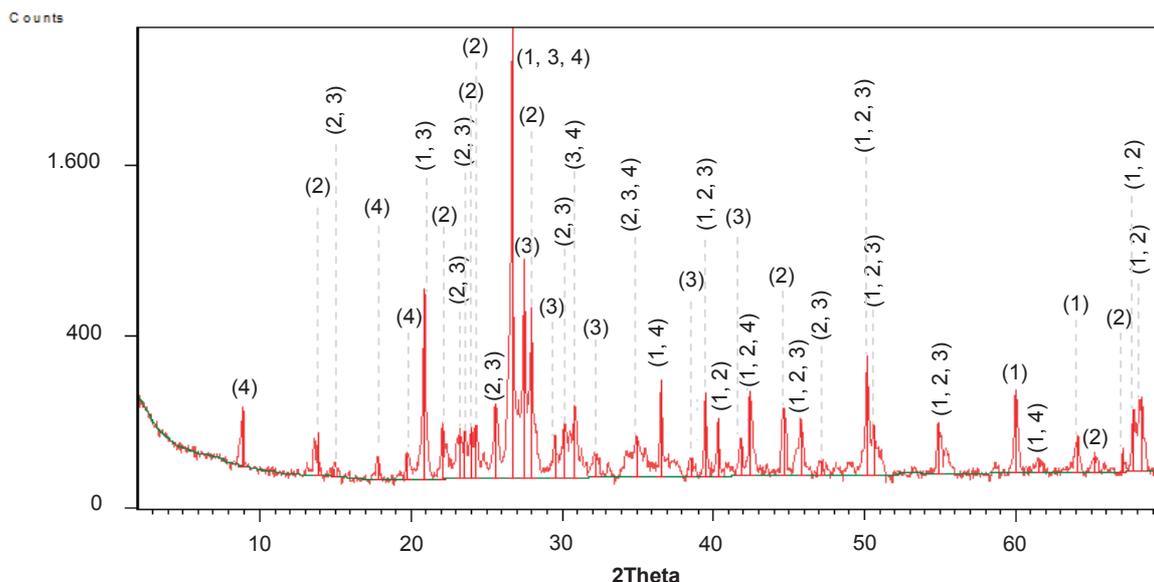


FIGURA 4-3 – DIFRATOGRAMA DA AEO.

A areia de extração de ouro apresentou picos de Quartzo, Albita, Microclina e Moscovita.

TABELA 4-5 – ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA AREIA DE EXTRAÇÃO DE OURO.

Nº	Minerais	Fórmula
1	Quartzo	SiO_2
2	Albita	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$
3	Microclina	$\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$
4	Moscovita	$(\text{K, Na}) (\text{Al, Mg, Fe})_2 (\text{Si}_{3,1} \text{Al}_{0,9}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

Na Figura 4.3 é possível observar os maiores picos do mineral de quartzo, o que caracteriza o material como agregado.

4.1.3.4 Resultados de MEV e EDS da AEO

Através do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi pesquisada a morfologia das amostras de Areia de Extração de Ouro, utilizada neste estudo como matéria-prima, as microimagens são apresentadas na Figura 4.4. A

estimativa da composição química foi estudada por meio do método de EDS e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

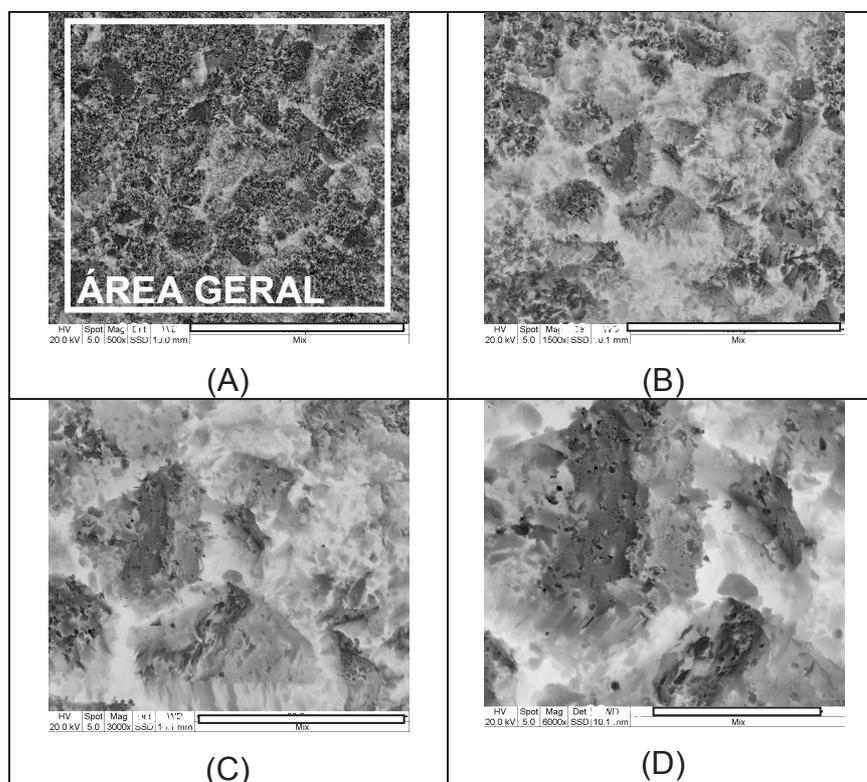


FIGURA 4-4 – MICROIMAGEM (MEV) DA AEO E ÁREA DE EDS.

Nas microimagens (Figura 4.4) da areia de extração de ouro foi possível observar que as partículas não possuem ligas entre elas e possuem configurações e tamanhos bastante irregulares. Com o aumento da magnificação a ausência de ligas é ainda mais evidente.

Nas microimagens C e D (Figura 4.4) observam-se desgaste na superfície das partículas e ausência de formações cristalinas trigonal composta por tetraedros de sílica, normalmente características nas partículas de Quartzo, em contradição ao DRX. O desgaste na superfície possivelmente ocorreu por influência do intemperismo sofrido por meio de agentes naturais, como chuva, vento, transporte e sedimentação nas águas em diferentes meio naturais (alcalinos e ácidos) ou, ainda, por influência dos processos tecnológicos envolvidos durante o processo de extração de ouro.

Na Tabela 4.6 podem-se observar os resultados da composição química geral da Areia de Extração de Ouro composto, majoritariamente, por Silício (74,99%), em consonância as resultados obtidos no ensaio de fluorescência de raios-X. Em

menores concentrações está o Potássio (14,09%), Alumínio (14,01%), Cálcio (2,96%), Ferro (2,06%), Sódio (1,17%) e o Magnésio (0,70%). Esta composição é característica de areia natural.

TABELA 4-6 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DA AEO.

Espectro	Composição química (EDS) da área da areia de extração de ouro, % relativa							
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Total
Geral	1,17	0,70	14,01	74,99	14,09	2,96	2,06	100,00

4.1.3.5 Difratoograma de raios-X da areia dos resíduos de produção de cal

A partir da difratometria de raios-X foram estudadas estimativas das estruturas mineralógicas dos resíduos de produção de cal, a Figura 4.5 apresenta os picos de materiais cristalinos e a base com materiais amorfos. Os minerais dos resíduos de produção de cal são apresentados na Tabela 4.7.

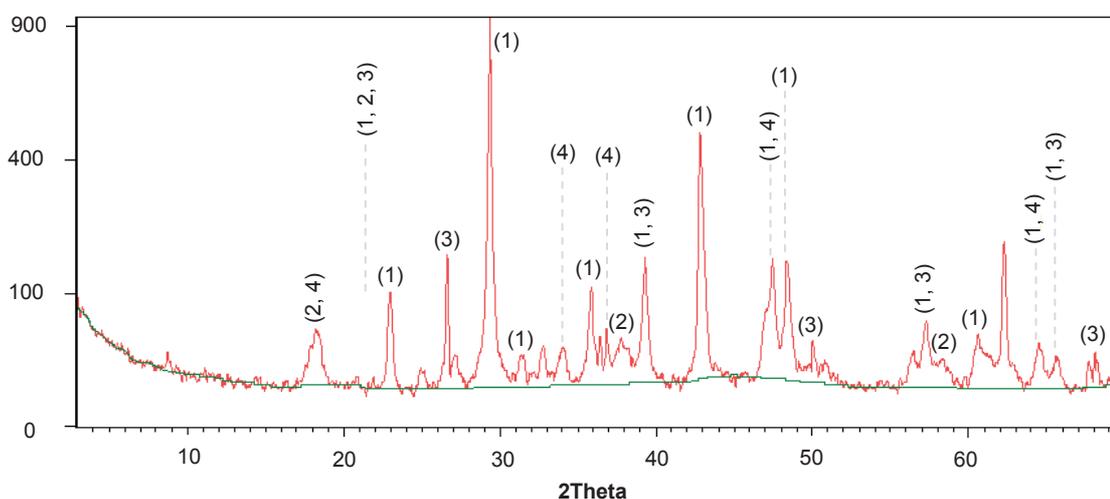


FIGURA 4-5 – DIFRATOGRAMA DOS RESÍDUOS DE PRODUÇÃO DE CAL.

Os resíduos de produção de cal apresentaram picos de Calcita, Brucita, Quartzo e Portlandita. A Calcita, predominante nos resíduos de produção de cal, é encontrada na cal carbonatada, antes do processo de hidratação.

TABELA 4-7 – ESTIMATIVA DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS RESÍDUOS DE PRODUÇÃO DE CAL.

Nº	Minerais	Fórmula
1	Calcita	Ca CO ₃
2	Brucita	Mg (OH) 2
3	Quartzo	SiO ₂
4	Portlandita	Ca (OH) 2

4.1.3.6 Resultados de MEV dos Resíduos da Produção de Cal

A morfologia das amostras de Resíduos da Produção de Cal, como matéria-prima, foi estudada por meio do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as microimagens constam na Figura 4.6.

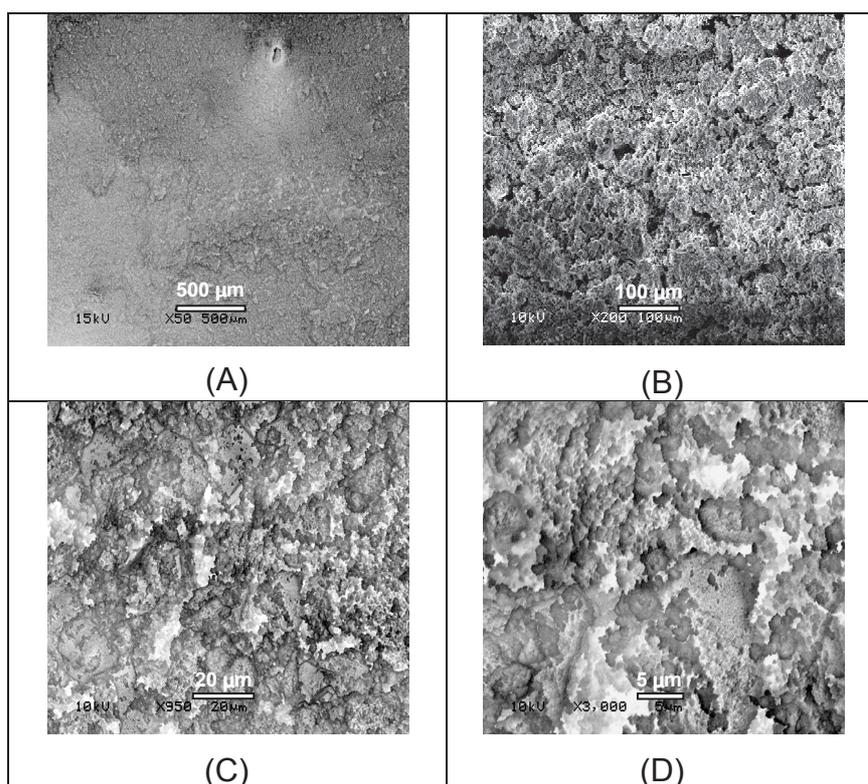


FIGURA 4-6 – MICROIMAGEM DOS RESÍDUOS DE PRODUÇÃO DE CAL.

Na Figura 4.6 - A, observa-se a superfície lisa, uniforme, sem elevações, com rede de poros irregulares, aumentando a superfície de contato do material. Na Figura 4.6 - B estes poros foram mais visíveis e suas formas irregulares. As

partículas não possuem formas cristalinas muito visíveis, com extremidades assimétricas.

As formas assimétricas são mais visíveis nas ampliações das Figuras 4.6 - C, e principalmente na Figura 4.6 – D, com formações são semelhantes às amorfas.

4.1.4 Propriedades mecânicas

4.1.4.1 Resistência à compressão uniaxial

A Tabela 4.8 apresenta a mudança da resistência uniaxial em até 18 meses de cura de todas as composições estudadas, os valores de resistência variaram entre 1,8 MPa (composição 8) no 3º dia e 13,7 (composição 4) com 1 ano de cura.

O maior resultado de resistência à compressão uniaxial ocorreu com tempo de cura de 1 ano, na composição 4, porém, as demais composições não apresentaram o melhor resultado de resistência no mesmo tempo de cura, desta forma não há condições de afirmar o tempo de cura ideal do material. Observou-se que a variação da resistência depende da composição e do tempo de cura do material, quanto maior o tempo de cura, maiores os resultados de resistência.

TABELA 4-8 - RESULTADO DA RESISTÊNCIA UNIAXIAL.

No	Composições, massa %			Resistência uniaxial (MPa) depois de dias/anos de cura								
	FG	AEO	RPC	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	60 dias	90 dias	180 dias	1 ano	1,5 anos
1	60	25	15	7,7	6,2	7	7,6	7,4	7,6	8,7	9,7	10,1
2	70	15	15	6,9	6,3	5,8	5,6	5,7	9,4	9,3	9,4	9,5
3	65	15	20	5,6	6,9	7,4	7,1	6,9	11,4	9,7	11,3	9,8
4	60	20	20	8,3	7,8	9,9	9,8	11,6	13,5	12,7	13,7	12,9
5	55	30	15	7,5	7,3	7,2	7,7	10	9,4	9,5	9,7	9,8
6	50	40	10	6,8	7,2	7,3	7,8	7,2	9	8,6	9,1	8,5
7	45	45	10	5,6	6,4	6,5	6,3	7	8,8	8,7	8,8	8,6
8	40	45	15	1,8	2,5	3,6	5,2	5,8	6,8	6,2	6,7	6
9	25	55	20	3,2	4,9	5,2	5,5	6,7	8,2	8,7	9	9,5
10	15	65	20	2,6	3,5	4	4,8	6,3	8,6	9,1	9,7	10,3
11	10	70	20	2,4	3,6	4,2	5,4	6,7	8,8	8,5	8,7	8,5
12	5	75	20	1,9	3,1	4,4	5	5,8	6,5	7,3	6,9	8,4

No 3º dia de cura apenas a composição 4 atende a NBR 13.207/1994 – Gesso para construção civil (Resistência Uniaxial > 8,4 MPa aos 28 dias de cura), porém, com 90 dias a maioria das composições atende esta demanda. Além disso, os valores de resistência das composições também atendem às exigências da NBR 7170/1983 aos Tijolos Maciços: Classe A < 2,5 MPa, Classe B 2,5 < 4,0 MPa e Classe C > 4,0 MPa, e aos Blocos Cerâmicos: Classe 15 = 1,5 < 2,5 MPa, Classe 25 = 2,5 < 4,5 MPa já no 3º dia.

As composições com maior teor de AEO apresentaram menores valores de resistência uniaxial, possivelmente por diminuir o teor dos aglomerantes.

Considerando que a areia é o material inerte da composição, a variação da resistência à compressão uniaxial em diferentes teores de Fosfogesso e de Resíduos de Produção de Cal após 28 dias e 1,5 anos de cura, pode ser observada nas Figuras 4.7 e 4.8.

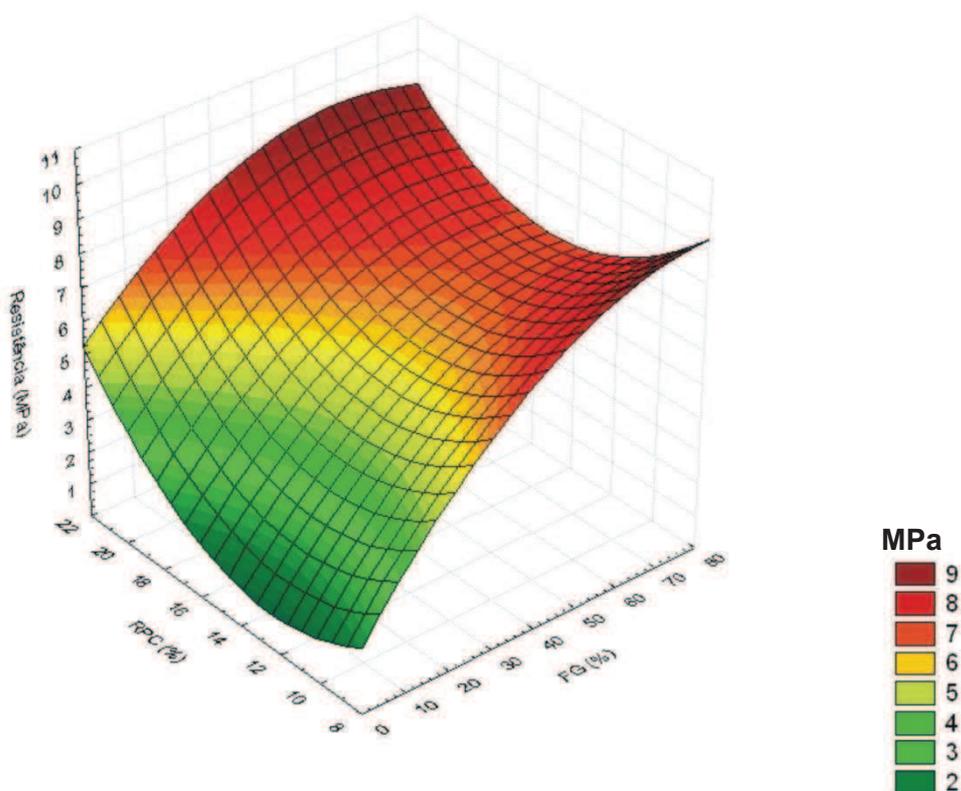


FIGURA 4-7 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES TEORES DE FG E RPC, APÓS 28 DIAS DE CURA.

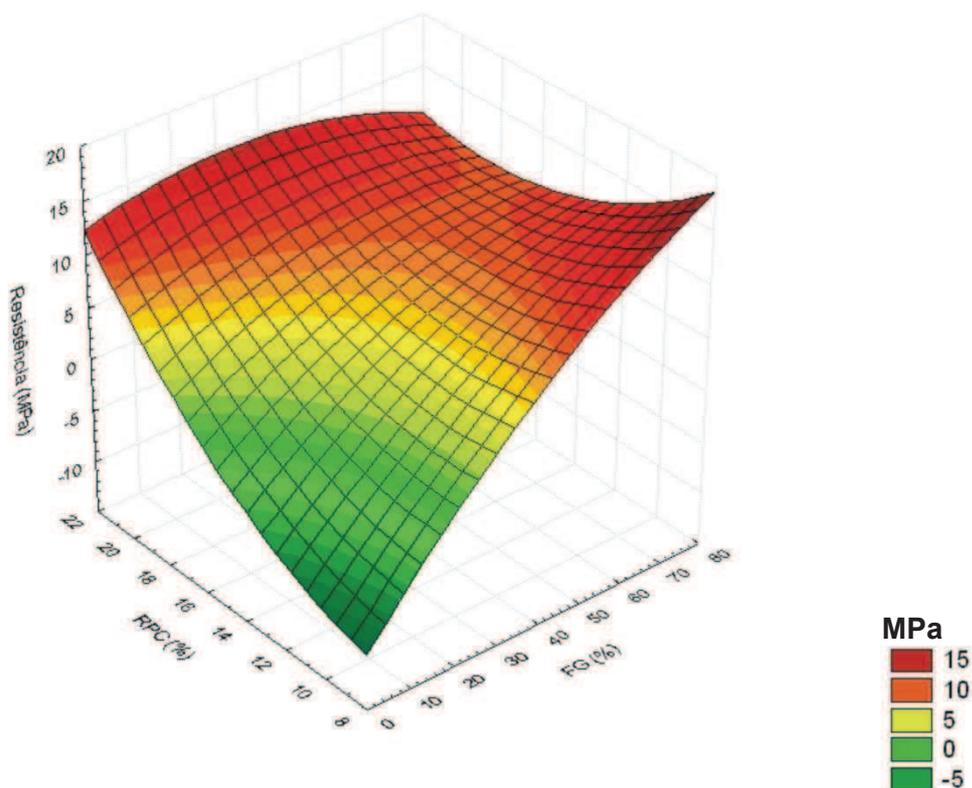


FIGURA 4-8 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM DIFERENTES TEORES DE FG E RPC APÓS, 1,5 ANOS DE CURA.

Aos 28 dias de cura, observa-se o maior valor de resistência à compressão nas composições formadas por teores entre 45 e 75% de FG e entre 20 e 22% de RPC, sendo os menores resultados de resistência à compressão nas composições entre 6 e 15% de FG com RPC entre 11 e 19%.

Após 90 dias de cura, a maior resistência à compressão foi apresentada no intervalo 70 e 80% de FG, portanto, o teor de FG apresenta forte relação com a resistência do material. Os menores valores de resistência correspondem ao intervalo entre 10 a 13% de RPC e 10 a 15% de FG, estes valores apresentam menores teores de aglomerantes e, conseqüentemente, maiores teores de agregado, ou seja, de AEO.

Comparando as composições 3 e 4, com igual teor de RPC, os resultados demonstram que, com adição de fosfogesso em 5%, a composição 3 apresentou redução no resultados de resistência em todos os tempos de cura.

A maioria das composições possui variação não linear da resistência com as idades de cura, pelo gráfico da variação da resistência com o tempo de cura da figura 4.9, observa-se um crescimento acelerado que se estabiliza em torno de 90

dias. A composição 4 apresentou maior resultado de resistência durante todo o processo de cura estudado.

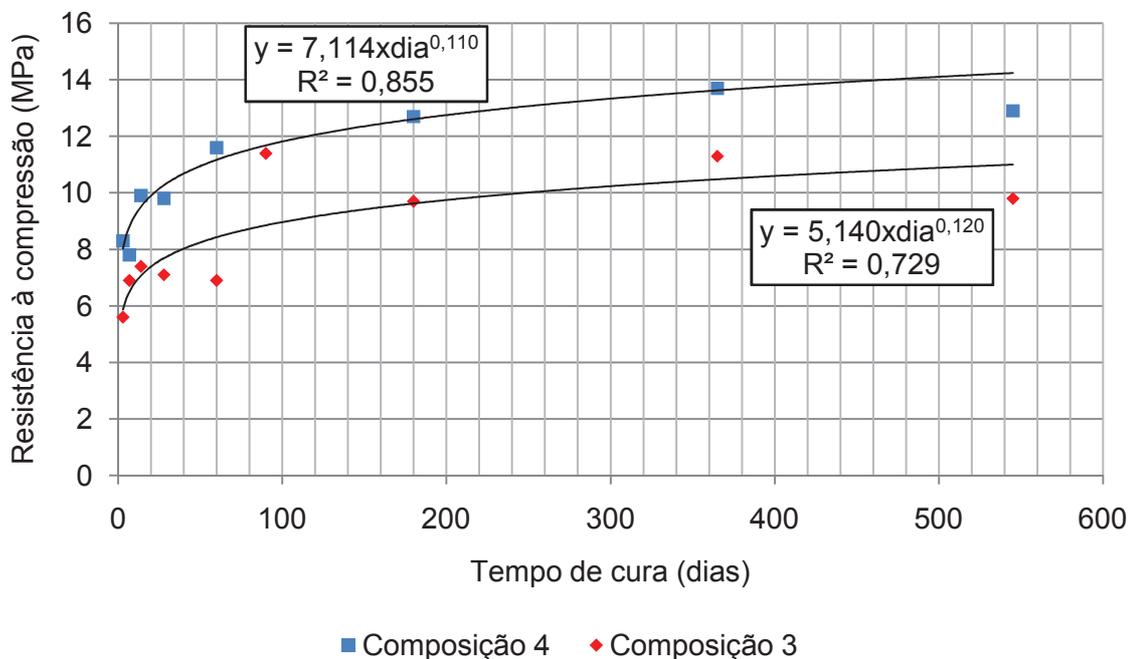


FIGURA 4-9 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS COMPOSIÇÕES 3 E 4 COM O TEMPO DE CURA.

Nas composições 3 e 4 observa-se que o gradual aumento do tempo de cura, resulta em crescimentos acentuados na resistência a compressão. Este incremento na resistência, representado pelo coeficiente angular na linha de tendência, depende da composição do material estudo.

A evolução da resistência durante os 90 dias de cura, quando ocorre o aumento acentuado de resistência, é apresentada na Figura 4.10. O tempo de cura apresentou relação linear com os diferentes tempos de cura analisados.

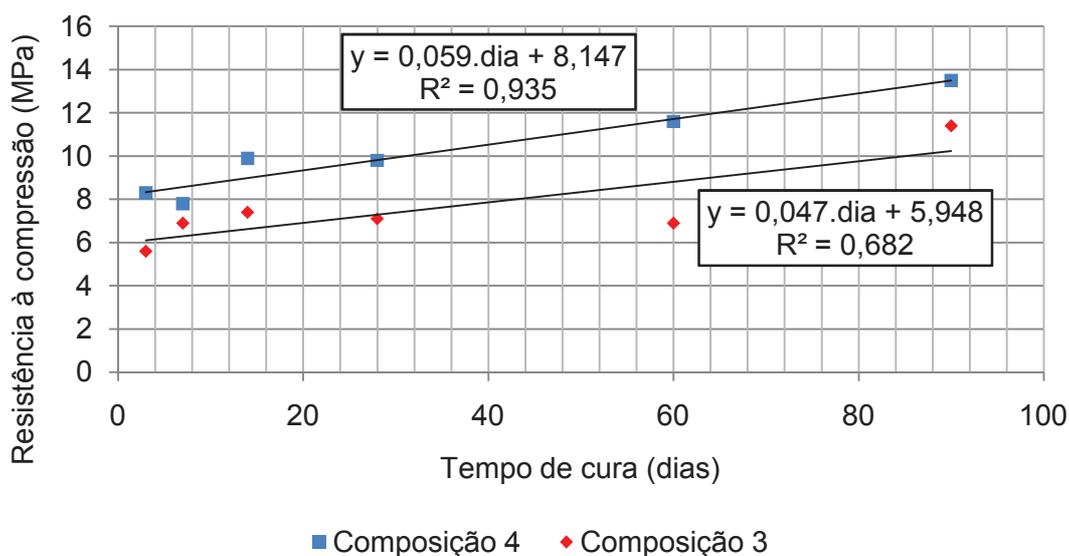


FIGURA 4-10 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS COMPOSIÇÕES 3 E 4 DURANTE 90 DIAS DE CURA.

Conforme apresentado na Figura 4.11, comparando as composições 09, 10, 11 e 12, com mesmo teor de RPC, é evidente que o teor de AEO auxilia no aumento dos valores de resistência até 65% (composições 09 e 10), teores maiores de AEO (composições 11 e 12) provocam redução da resistência, pois diminui a compacidade do material. O aumento da AEO, em um mesmo teor de RPC, diminuiu o teor de FG, este fato possivelmente também contribuiu para a redução da resistência à compressão.

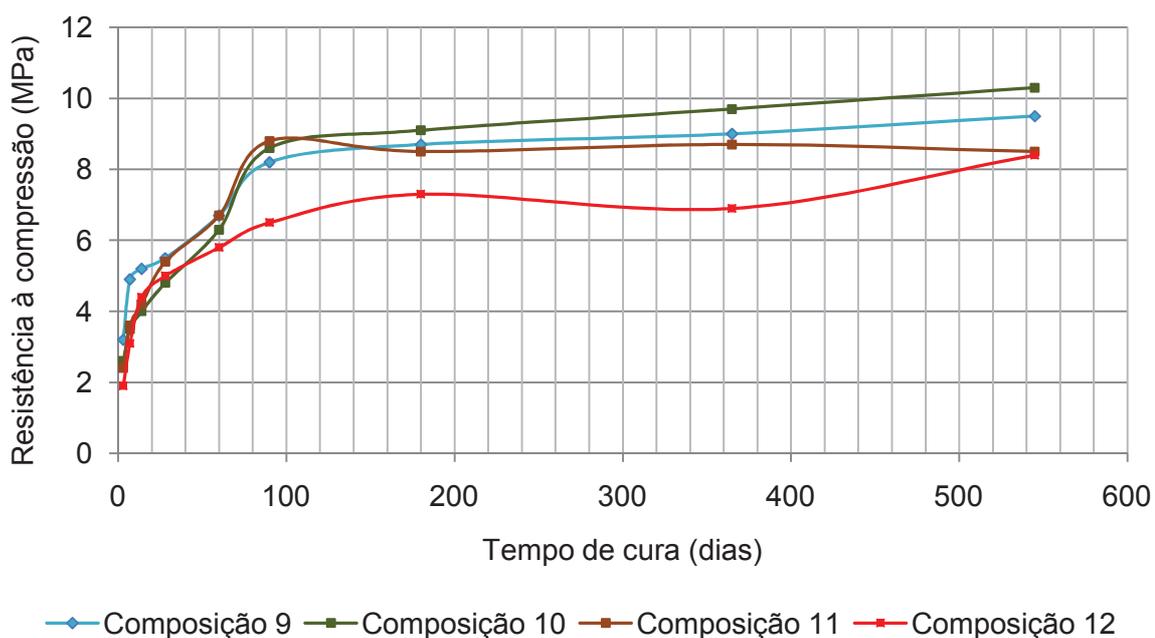


FIGURA 4-11 – VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DAS COMPOSIÇÕES 9, 10, 11 E 12 COM O TEMPO DE CURA.

4.1.4.2 Resistência à água

Foram realizados ensaios de resistência à água (Tabela 4.9) nas amostras de todas as composições com tempo de cura de 28 dias, com o objetivo de calcular o coeficiente de resistência à água. Os resultados da Tabela 4.9 demonstram que todas as composições, com C_A variando de 0,76 até 0,95, apresentaram resultados satisfatórios, conforme a Norma de Construção Civil Russa CN – 25/74, que estabelece limite de $C_A > 0,65$. No Brasil ainda não existem normas que estabeleçam limites de coeficiente de resistência à água. Estes resultados estão apresentados na forma gráfica na Figura 4.11 em que se pode observar a forte influência do percentual da AEO na diminuição da resistência à água.

A composição 04 com $C_A = 0,95$, assim como nos resultados de resistência uniaxial (Tabela 4.9), apresentou maiores valores de propriedades mecânicas, ou seja, mesmo saturado, a resistência diminuiu apenas 5%, se comparado com CP em condições ambientes.

TABELA 4-9 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIAS À ÁGUA NO 28^o DIA DE CURA.

Nº	Composições, massa %			Resistência à água no 28 ^o dia		
	FG	AEO	RPC	R_{AMB}	R_{SAT}	C_A
1	60	25	15	7,6	6,0	0,79
2	70	15	15	5,6	4,6	0,82
3	65	15	20	7,1	6,1	0,86
4	60	20	20	9,8	9,3	0,95
5	55	30	15	7,7	6,9	0,90
6	50	40	10	7,8	7,1	0,91
7	45	45	10	6,3	5,3	0,84
8	40	45	15	5,2	4,0	0,77
9	25	55	20	5,5	4,6	0,84
10	15	65	20	4,8	4,2	0,87
11	10	70	20	5,4	4,3	0,79
12	5	75	20	5,0	3,8	0,76

Na Figura 4.12 é possível observar o menor valor de resistência à água ocorre em menores teores de RPC e FG e, conseqüentemente, maior teor de AEO. O maior valor de resistência está relacionado com o teor de cal, entre 21 e 22%.

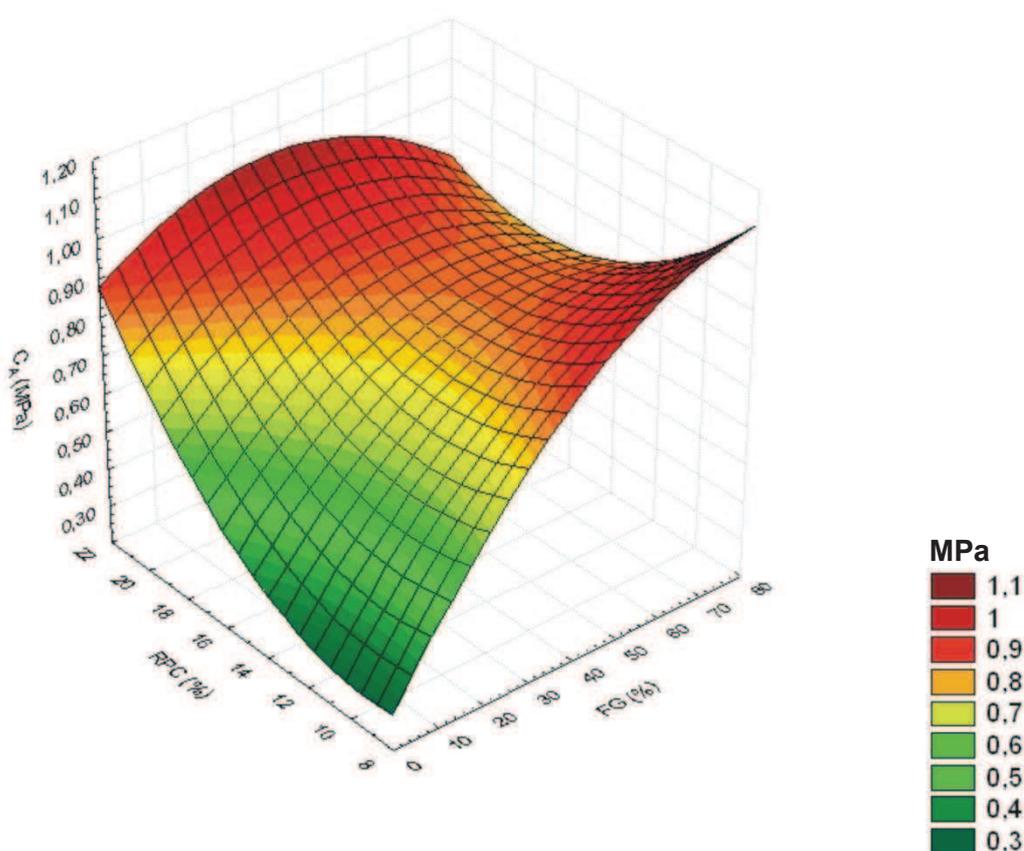


FIGURA 4-12 – VARIÇÃO DA RESISTÊNCIA À ÁGUA EM DIFERENTES TEORES DE FG E RPC AOS 28 DIAS DE CURA.

4.1.4.3 Absorção de água

Os resultados do ensaio de absorção de água por imersão estão apresentados na Tabela 4.10. Segundo a NBR 8.953/1992, o valor máximo permitido para a absorção média em blocos vazados de concreto para alvenaria sem função estrutural é 10%. Desta forma, todos os materiais desenvolvidos ficam dentro desta especificação.

A análise dos dados da Tabela 4.10, demonstra que os maiores valores do coeficiente de absorção de água, pertencem às composições com maiores teores de aglomerante – 20% de RPC. Isso significa que durante os 28 dias de hidratação e cura, toda a cal foi hidratada e envolvida no processo de formação dos materiais.

As composições 6 e 7, apresentaram os menores valores de absorção de água, este resultado provavelmente atribui-se ao fato das composições possuírem os menores teores de RPC.

TABELA 4-10– RESULTADOS DO ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS CPS APÓS 28 DIAS DE CURA.

Nº	Composições, massa %			Peso seco (g)	Peso Úmido (g)	C _{AA} (%)
	FG	AEO	RPC			
1	60	25	15	11,58	12,56	8,47
2	70	15	15	11,71	12,69	8,36
3	65	15	20	11,65	12,65	8,56
4	60	20	20	11,57	12,57	8,60
5	55	30	15	11,46	12,38	8,00
6	50	40	10	11,44	12,28	7,69
7	45	45	10	11,41	12,25	7,38
8	40	45	15	11,33	12,29	8,47
9	25	55	20	11,30	12,29	8,76
10	15	65	20	11,24	13,72	8,56
11	10	70	20	11,29	12,24	8,45
12	5	75	20	11,18	12,12	8,44

Na figura 4.13 é possível verificar a variação do coeficiente de absorção à água em função do teor de RPC, porém não foi possível verificar relação entre o teor de FG e o C_{AA}. A relação entre o coeficiente de água e o teor de RPC pode ser explicada em função da granulometria da matéria-prima, que possivelmente absorva maior quantidade de água.

A relação entre o coeficiente de absorção de água e o teor de RPC pode ser explicada em função da granulometria da matéria-prima, sabendo que 67% da massa do RPC apresentou diâmetro inferior a 0,18 mm.

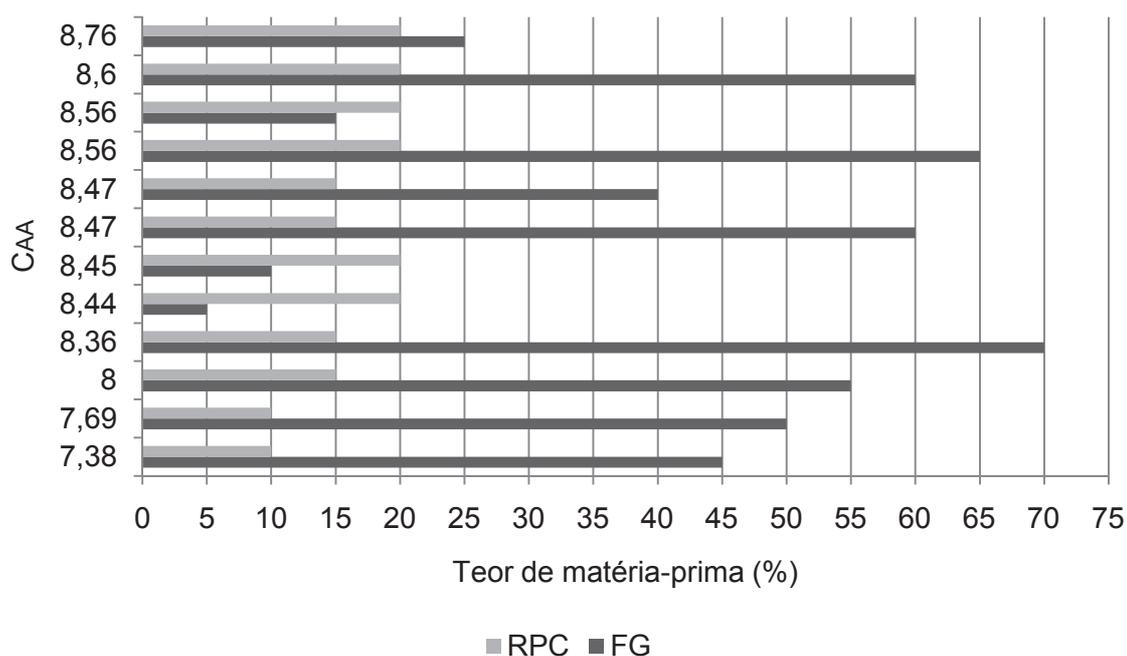


FIGURA 4-13 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO À ÁGUA E O TEOR DE RPC E FG APÓS 28 DIAS DE CURA.

4.1.4.4 Dilatação dos materiais durante a cura

A mudança do coeficiente de dilatação dos CPs, apresentada na Tabela 4.11, com 10%, 15% e 20% de resíduo de produção de cal (RPC) durante a hidratação e cura demonstra o crescimento do coeficiente de dilatação dos materiais na maioria dos tempos de cura. O coeficiente de dilatação aumenta praticamente de forma retilínea com 3 dias de cura, de 0,54% até 1,01%, provavelmente devido ao aumento do teor de RPC, com a diminuição do teor de fosfogesso, o coeficiente apresentou valores de 1,34% até 1,94%, após 1,5 anos de cura.

Quanto às variações dimensionais registradas até 28 dias de cura, foi possível observar que nas composições 6 e 7, que apresentam menor teor de RPC (10%), houve menor dilatação das amostras. Nas mesmas condições a composição 4 apresentou alguma tendência de expansão entre o 7^o e o 28^o dia de cura, e após este período, apresentou menor tendência à estabilidade dimensional.

TABELA 4-11 - ALTERAÇÕES DO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO DAS AMOSTRAS DURANTE A CURA.

Nº	Composições, massa %			Coeficiente de dilatação (%) em relação ao tempo de cura									
	FG	AEO	RPC	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias	60 dias	90 dias	180 dias	1 ano	1,5 anos	
1	60	25	15	0,75	1,1	1,24	1,05	0,83	0,5	0,63	0,46	1,35	
2	70	15	15	0,82	0,97	1,14	1,26	1,39	1,48	1,51	1,62	1,6	
3	65	15	20	0,89	1,07	1,12	1,15	1,16	1,2	1,24	1,33	1,34	
4	60	20	20	1	1,07	1,33	1,4	1,49	1,41	1,42	1,51	1,5	
5	55	30	15	0,85	1,25	1,21	1,1	0,84	0,93	1,28	1,3	1,3	
6	50	40	10	0,54	0,64	0,78	0,81	0,93	0,87	1,19	1,17	1,15	
7	45	45	10	0,58	0,63	0,77	0,89	0,97	1,16	1,28	1,39	1,35	
8	40	45	15	0,8	1,2	1,38	1,35	1,23	1,35	1,4	1,38	1,4	
9	25	55	20	0,95	1,17	1,29	1,35	1,29	1,36	1,44	1,57	1,55	
10	15	65	20	1,01	1,29	1,25	1,23	1,38	1,45	1,58	1,63	1,6	
11	10	70	20	0,93	1,17	1,38	1,56	1,75	1,82	1,83	1,9	1,82	
12	5	75	20	0,96	1,11	1,24	1,32	1,39	1,57	1,67	1,88	1,94	

A variação do coeficiente de dilatação, em diferentes teores de Fosfogesso e de Resíduos de Produção de Cal após 1,5 anos de cura, pode ser observada na Figura 4.14.

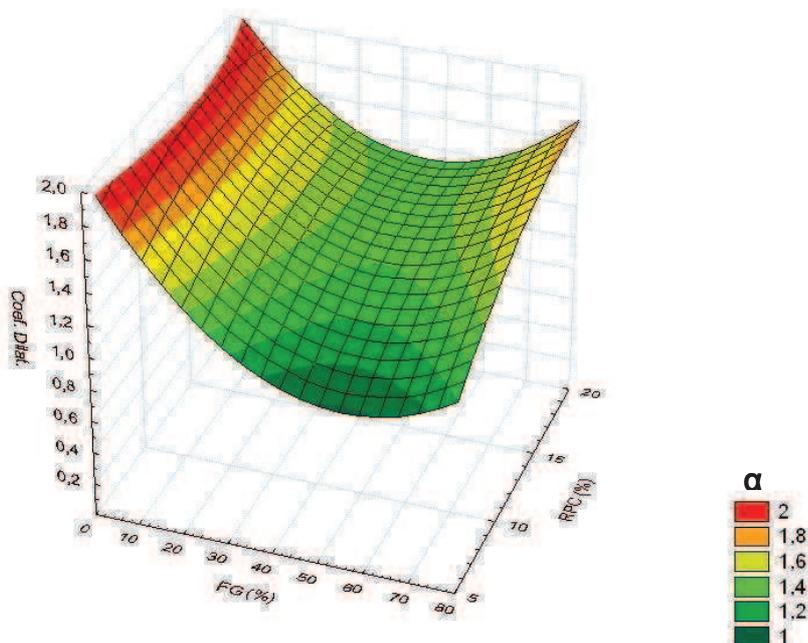


FIGURA 4-14 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE FG E RPC, APÓS 1,5 ANOS DE CURA.

Na representação gráfica da Figura 4.14 foi possível observar a relação inversamente proporcional entre o coeficiente de dilatação e o teor de FG, onde quanto menor o teor de FG maior o coeficiente de dilatação.

4.2 Processos Físico-Químicos da Formação dos Novos Materiais

A variação das propriedades mecânicas acima citadas ocorre devido aos processos de novas formações durante a hidratação e a cura das misturas iniciais.

Para estudar os processos físico-químicos da formação de estruturas, foi utilizada a composição 04, que apresentou melhores propriedades mecânicas. Foram avaliadas as mudanças das composições mineralógicas, das estruturas e a composição química durante a cura do material em três fases: Mistura Seca Inicial, 3 dias e após 1,5 anos de cura.

4.2.1 Mudança de composições mineralógicas durante a cura

Os difratogramas das Figuras 4.15 e 4.16 caracterizam a mudança das composições mineralógicas da composição 4 durante a hidratação e cura da mistura

seca inicial e depois de 1,5 anos, última idade de cura estudada conforme a Tabela 4.12.

TABELA 4-12 - COMPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES MINERALÓGICAS DAS AMOSTRAS DA MISTURA INICIAL E APÓS 18 MESES DE CURA.

Mistura inicial seca (Figura 4.15)			18 meses de cura (Figura 4.16)		
Nº	Minerais	Fórmula Química	Nº	Minerais	Fórmula Química
1	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
2	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	3	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
4	Carbonato de Óxido de Magnésio	$\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$	4	Carbonato de Óxido de Magnésio	$\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$
5	Alumínio Fluorsilicato de Cálcio e Magnésio	$\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$	5	Magnésio Nitrato de Flúor	Mg_3NF_3
6	Quartzo	SiO_2	6	Quartzo	SiO_2
7	Moscovita	$\text{K,Na}(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-	-	-
8	Microclina	KAlSi_3O_8	-	-	-
9	Anidrido	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$	-	-	-

Comparando as composições mineralógicas, foi possível observar o desaparecimento do Anidrido, este comportamento ocorreu devido à hidratação, processo que ocorre a reação química entre o material anidro e a água, regenerando o dihidrato, conforme a reação química descrita na equação 2.1 (HINCAPIÉ; CINCOTTO, 1995).

É possível observar a etapa de cristalização, quando a solução fica supersaturada. Observam-se, também, os cristais de dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), onde as partículas precipitam em forma de agulhas e, após estas etapas, ocorre o fenômeno mecânico do endurecimento, com o aumento da concentração dos cristais há o endurecimento da pasta.

A análise e comparação dos difratogramas demonstram o desaparecimento dos picos de Cal, Moscovita, Microclina e Alumínio Fluorsilicato de Cálcio e Magnésio. Os alumino-silicatos são instáveis em ambiente alcalino e úmido, como é o caso da composição estudada. É evidente que as estruturas cristalinas foram parcialmente ou totalmente desgastadas neste ambiente e os produtos foram absorvidos pelas novas formações.

Os íons de Flúor e parcialmente de Magnésio foram utilizados para a síntese do Magnésio Nitrato de Flúor, a outra parcela de Magnésio possivelmente foi

aproveitada para síntese e perveiciamento de estruturas cristalinas de Dolomita e de Carbonato de Óxido de Magnésio, confirmado pelo aumento dos picos apresentados.

Os cristais de Albita diminuíram, provavelmente, transformaram-se em gesso e os picos de Quartzo continuaram estáveis após a cura.

É possível observar na base do difratograma o crescimento de substâncias amorfas durante o processo de cura. O aumento de substâncias amorfas de diferentes composições químicas e densidade, com o passar do tempo, ocorre por meio da dissolução dos componentes sólidos da fase líquida dos poros do material. A compactação dos poros das substâncias amorfas pode influenciar no aumento da resistência do material.

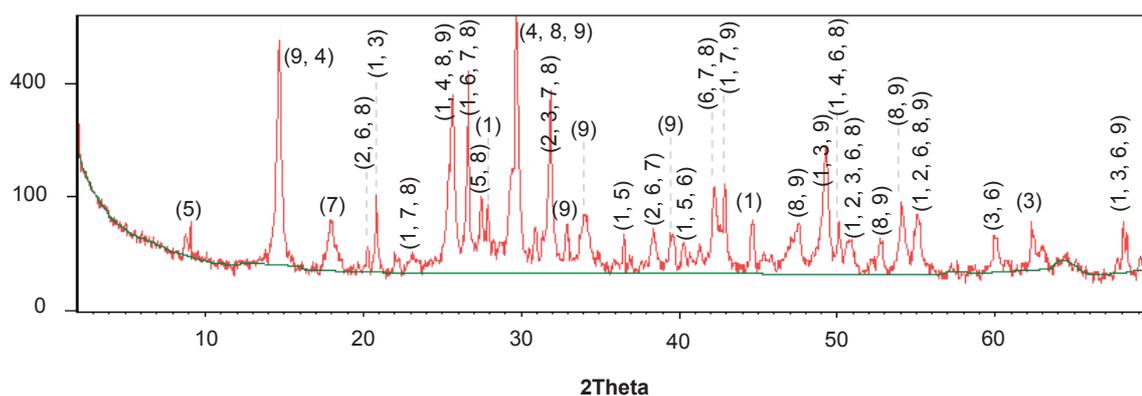


FIGURA 4-15 – DIFRATOGRAMAS DA MISTURA INICIAL SECA DA COMPOSIÇÃO 4.

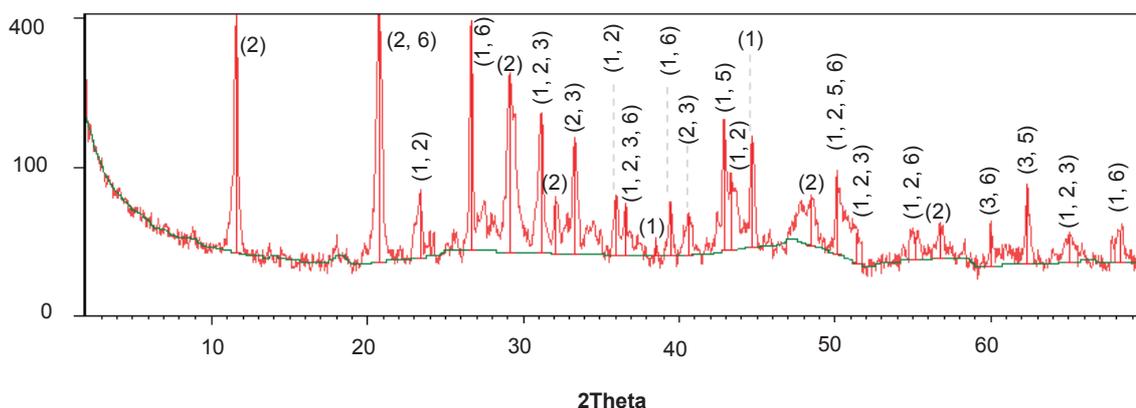


FIGURA 4-16 – DIFRATOGRAMAS DA COMPOSIÇÃO 4 APÓS 1,5 ANOS DE CURA.

4.2.2 Mudança das estruturas do material durante a cura

4.2.2.1 Mistura seca inicial

A morfologia da mistura da composição 4 Inicial, foi verificada por meio da MEV e o método de EDS foi utilizado para o estudo da composição química do material, conforme Tabela 4.13.

Nas microimagens, Figura 4.17, foi selecionada uma área geral, e então selecionadas 2 áreas e 4 pontos nas demais magnificações para a realização de EDS.

As microimagens da Figura 4.17 apresentam a mistura das matérias-primas, como neste estágio não foram hidratadas e nem compactadas, as partículas não apresentaram deformação plástica.

Na microimagem da Figura 4.17 – D chama atenção a partícula de estrutura hexagonal, típica do fosfogesso. As demais partículas não apresentam formas claras para identificá-las.

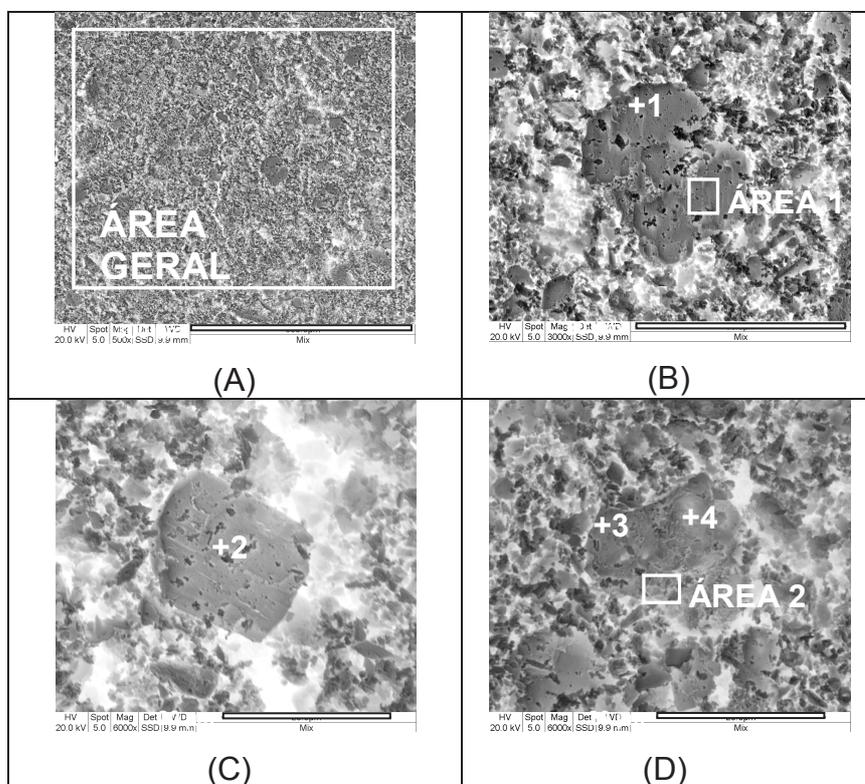


FIGURA 4-17- MICROIMAGEM (MEV) DA MISTURA SECA INICIAL E PONTOS DE EDS.

A composição química da mistura seca inicial da área Geral indicada na Figura 4.17 - A, é formada por diversos elementos, entre eles, com maior teor, o Cálcio, Enxofre, Silício e Carbono. Na área 1 da Figura 4.17 - B e nos pontos 1, 3 e 4, Figura 4.17 – B e D, a composição química é similar ao fosfogesso. A área 2, Figura 4.17 - D e o ponto 2 da Figura 4.17 - C apresentam a contribuição de partículas da areia de extração de ouro na superfície do cristal de fosfogesso.

Na Tabela 4.13 podem-se observar os resultados da composição química geral da Mistura Seca Inicial que é composta, majoritariamente, por Cálcio (45,91%), Enxofre (21,53%) e Carbono (14,36%), que atribui melhores propriedades mecânicas ao material. Em menores concentrações, apresenta o Magnésio (6,02%), o Alumínio (1,82%), Silício (8,00%), Potássio (1,57%) e Ferro (0,08%). Esta composição é característica da mistura de Fosfogesso, Areia da Extração de Ouro e Resíduos da Produção de Cal.

TABELA 4-13 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DA MISTURA SECA INICIAL.

Espectro	Composição química (EDS) da área da Mistura Seca Inicial, % relativa									
	C	F	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Total
Geral	14,36	-	6,02	1,82	8,00	21,53	1,57	45,91	0,80	100,00
Area 1	13,68	-	0,39	-	-	36,54	-	49,38	-	100,00
Área 2	15,34	3,25	0,86	8,19	64,04	-	5,67	1,30	1,35	100,00
Ponto 1	12,54	-	-	-	-	36,96	-	50,51	-	100,00
Ponto 2	18,68	-	0,60	0,78	75,79	-	1,14	3,01	-	100,00
Ponto 3	14,14	-	0,40	-	-	35,75	-	49,71	-	100,00
Ponto 4	11,00	-	-	-	-	37,53	-	51,47	-	100,00

Todos os Pontos e Áreas determinados apresentam composições típicas de cada material, quando o teor de Enxofre e Cálcio são mais evidentes, como no Ponto 3 e 4, provavelmente são partículas de fosfogesso, quando o teor de Silício é mais evidente, como é o caso do Ponto 2 é areia de extração de ouro e quando o teor Cálcio é mais evidente, Ponto 1 são partículas de Resíduos de Produção de Cal.

4.2.2.2 Material após 3 dias de cura

A morfologia das amostras do Corpo de Prova, após 3 dias de cura, foi estudada por meio do método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os resultados são apresentados na Figura 4.18. A composição química foi estudada por meio do método de EDS, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.14.

É demonstrada nas microimagens da Figura 4.18 a mistura das matérias-primas após hidratação, porém como ainda possui apenas 3 dias de tempo de cura as partículas apresentam pouca interação química entre elas.

Assim como a mistura seca inicial, na microimagem da Figura 4.18 – D observa-se a partícula hexagonal, característica do fosfogesso.

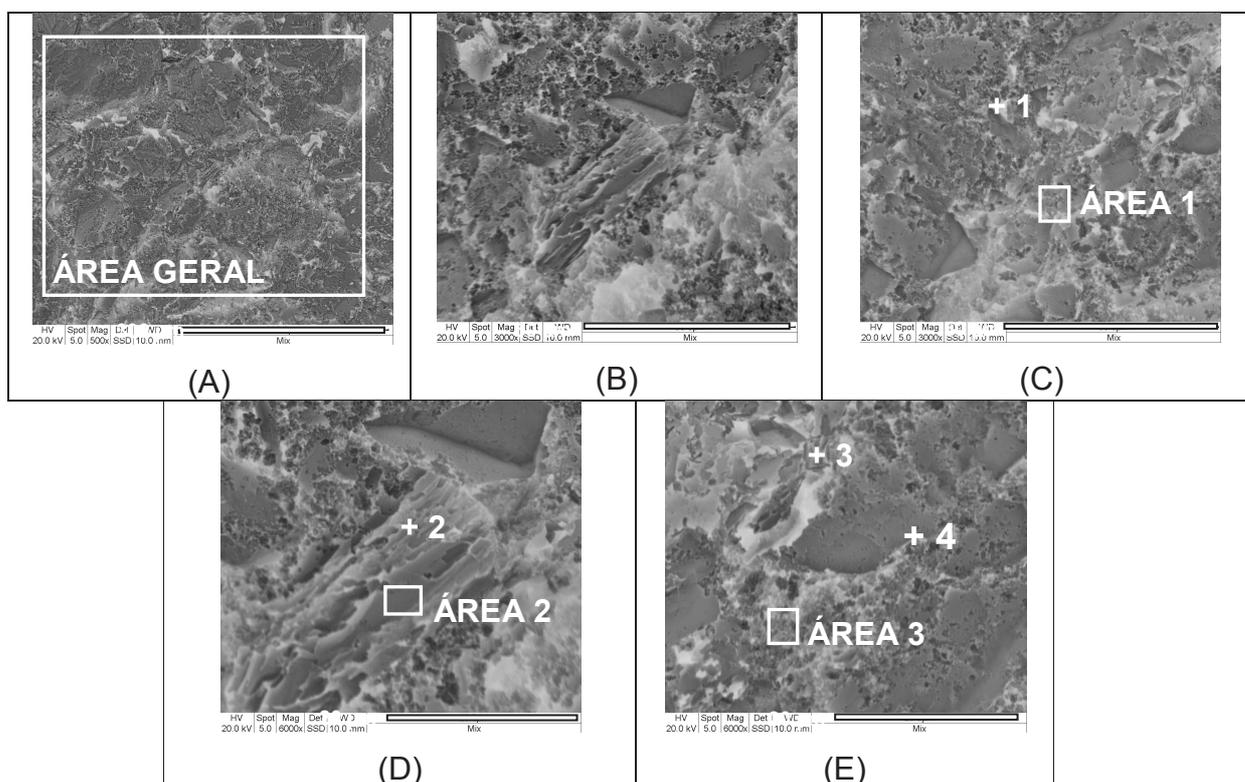


FIGURA 4-18 – MICROIMAGEM (MEV) DO CP – 3 DIAS E PONTOS DE EDS.

A composição química encontrada na área geral da microimagem apresentou a mistura de todos os componentes utilizados como matéria-prima.

TABELA 4-14- RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DO CP – 3 DIAS.

Espectro	Composição química (EDS) da área do CP – 3 dias, % relativa										
	C	F	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Total
Geral	1,58	22,99	-	0,64	9,77	3,41	12,60	10,50	1,59	36,92	100,00
Área 1	18,94	-	6,96	2,15	13,81	53,27	-	0,76	5,03	-	100,00
Área 2	21,81	-	1,23	11,94	3,02	9,56	13,06	0,36	38,26	0,77	100,00
Área 3	17,31	-	-	28,68	0,66	0,87	8,25	-	43,31	0,92	100,00
Ponto 1	29,95	-	-	2,13	-	63,21	-	-	4,71	-	100,00
Ponto 2	8,67	-	-	-	-	-	34,10	-	57,23	-	100,00
Ponto 3	14,94	-	-	1,14	-	0,86	31,56	-	51,50	-	100,00
Ponto 4	14,94	-	-	1,14	-	0,86	31,56	-	51,50	-	100,00

A Área 1 e o Ponto 1, conforme a Tabela 4.14, apresentaram, majoritariamente, Silício o que indica se tratar de partículas de Areia de Extração de Ouro. Os pontos 2, 3 e 4 apresentam teores consideráveis de Enxofre e Carbono o que caracteriza as partículas de fosfogesso. As áreas 2 e 3, por possuírem teores majoritários de Carbono e Cálcio, provavelmente, tratam-se de partículas dos Resíduos da Produção de Cal.

4.2.2.3 Material após 1,5 anos de cura

Os Corpos de Prova da mistura de Fosfogesso, Areia da Extração de Ouro e Resíduos da Produção de Cal, após 1,5 anos de cura, foram submetidos ao método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estudar sua morfologia, conforme mostra a Figura 4.19.

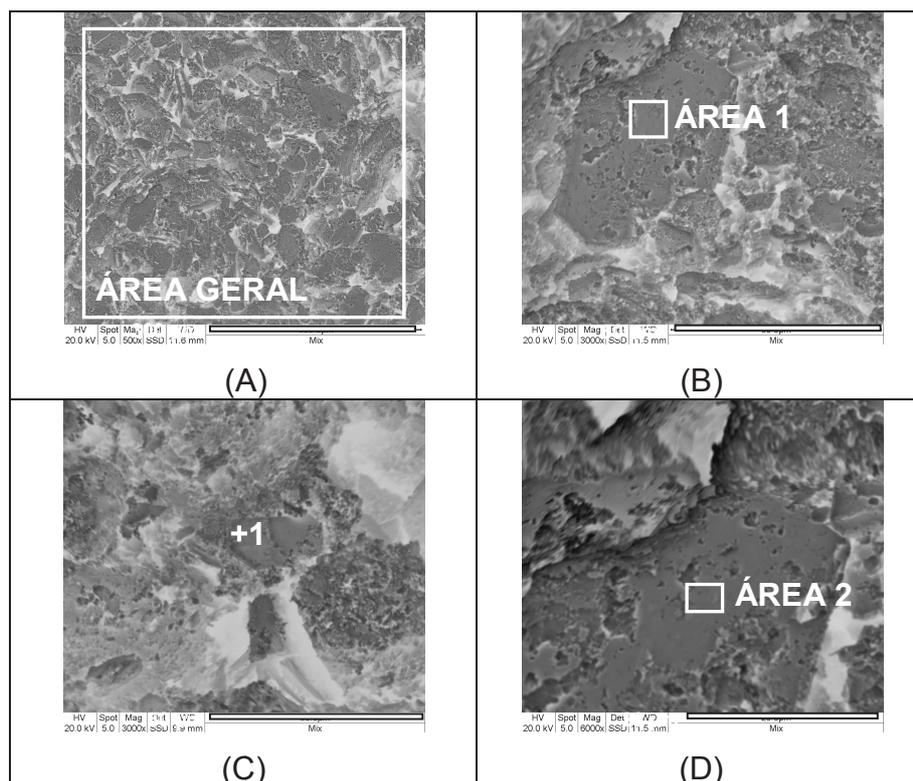


FIGURA 4-19 – MICROIMAGEM (MEV) DO CP – 1,5 ANOS E PONTOS DE EDS.

Na microimagem da Figura 4.19 – A, são visíveis as formações cristalinas e a diferença de tamanhos e configurações entre as partículas, tornando mais visível com o aumento de magnificação. Podem-se observar diferentes formas de partículas: angulares, laminares, agulhas, encurvadas, entre outras.

Verificou-se, entre as partículas, a presença de poros de diferentes tamanhos e configurações e a ocorrência de deformação plástica aumentando o tamanho das partículas, provavelmente devido ao escorregamento.

A composição química do Corpo de Prova, após 1,5 anos de cura, foi determinada através do método de EDS, apresentado na Tabela 4.15.

Pode-se observar que a composição da área geral no CP 1,5 anos apresenta teores, majoritários, de Cálcio (35,59%), Carbono (31,15%) e Enxofre (12,33%). Em menores porcentagens apresentou Silício (8,71%), Magnésio (8,32%), Alumínio (2,35%) e Potássio (1,56%), a Área 1 apresentou características semelhantes à geral. A presença de Potássio no Ponto 1 ocorreu, possivelmente, devido à contaminação da amostra. A área 2 apresentou teores Cálcio (43,30%) e Carbono (29,66%) majoritariamente, composição típica do fosfogesso.

TABELA 4-15 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁREAS E PONTOS DO CP – 1,5 ANOS.

Espectro	Composição química (EDS) da área do CP – 1,5 anos, % relativa							
	C	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Total
Geral	31,15	8,32	2,35	8,71	12,33	1,56	35,59	100,00
Área 1	24,55	11,83	0,70	2,25	13,91	-	46,86	100,00
Área 2	29,66	18,12	0,68	0,63	7,50	-	43,30	100,00
Ponto 1	26,30	1,37	-	-	28,55	43,78	-	100,00

Em comparação com os resultados de EDS da mistura seca inicial, observou-se o aumento considerável de Carbono, que pode ser explicado em função do preparo da argamassa a partir da mistura do FG com os RPC, a AEO e água, onde é obtida uma massa espessa que exposta ao ar perde água e solidifica-se, endurecendo depois gradativamente, à medida que absorve gás carbônico, formando-se então carbonato de cálcio, utilizado para a formação de novas estruturas melhorando as propriedades mecânicas. O Cálcio se manteve nas mesmas proporções, em função dos minerais gesso e Dolomita que permaneceram no material.

5 CONCLUSÃO

O fosfogesso, em conjunto com a areia residual e com os resíduos de produção de cal (cal mal queimada), pode ser utilizado como matéria-prima principal de novos materiais para construção civil, diminuindo o risco de impactos ao meio ambiente por meio da adequada destinação final destes resíduos.

Os materiais desenvolvidos apresentaram já no 3º dia de cura o valor de 8,3 MPa, alcançando 13,5 MPa após 90 dias de cura. Além disso, apresentaram valores de coeficiente de resistência à água de 0,95 e absorção de água de 8,76% após 28 dias de cura. Os resultados das propriedades mecânicas dos materiais atenderam, a partir do terceiro dia, às exigências de resistência de compressão uniaxial estabelecidos na NBR 7.170/83.

Após 1,5 anos de cura foi possível observar a ocorrência de deformação plástica aumentando o tamanho das partículas, provavelmente devido ao escorregamento destas.

Por meio dos estudos dos processos físicos químicos dos componentes das misturas iniciais e da formação dos novos materiais, o aumento dos valores das propriedades mecânicas durante a cura ocorreu devido à dissolução em ambiente alcalino dos minerais da areia de extração de ouro (Microclina e Moscovita), dos minerais presentes no fosfogesso, (Anidrido e Alumínio fluorsilicato de Cálcio e Magnésio), com a síntese do Magnésio Nitrato de Flúor e de grande parcela dos carbonatos amorfos e cristalinos.

Entre os objetivos desta pesquisa não foram incluídos os cálculos de eficiência econômica, porém a utilização de três resíduos industriais em substituição às matérias-primas naturais usualmente é economicamente viável, devido ao baixo custo dos resíduos em comparação com as matérias-primas tradicionais.

O maior beneficiado com a aplicação dos resultados obtidos neste trabalho é o meio ambiente, considerando a real possibilidade da utilização de resíduos industriais como matéria-prima, aplicando uma destinação final adequada, prevenindo uma possível contaminação do meio ambiente e, principalmente, minimizando a extração de recursos naturais, devido à reutilização destes resíduos. O maior desafio para produção em escala industrial é o estudo de mercado a fim de atrair empreendedores para investir neste novo produto.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a conclusão da pesquisa realizada no presente trabalho, sugerem-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- i. Desenvolvimento de tecnologia adequada para a ampliação dos resultados da pesquisa em escala industrial;
- ii. A avaliação das propriedades mecânicas dos produtos finais (blocos, tijolos, placas, etc.) fabricados com a composição aqui estudada.
- iii. O estudo da viabilidade econômica da fabricação dos novos materiais a partir da composição 04.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, P. E. **A produção de ácido fosfórico e a geração de fosfogesso.** In: Desafios Tecnológicos para o Reaproveitamento do Fosfogesso, 1., 2005. Belo Horizonte. Anais eletrônicos... Belo Horizonte: UFMG, 2005. Disponível em: <<http://www.fosfogesso.eng.ufmg.br>>. Acesso em: 21 jan. 2011.

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil.** Rio de Janeiro, vol.1, 2.^a edição, 1965.

ANGELIN, R. R.; ANGELIN, R. C. M.; CARASEK, H.. **Influência da distribuição granulométrica da areia no comportamento dos revestimentos de argamassa.** V Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. São Paulo. 2003.

ARAÚJO, R.C.L.; RODRIGUES, E. H. V.; FREITAS, E. G. A. **Materiais de Construções - Coleção Construções Rurais.** Editora Universidade Rural. Rio de Janeiro. 2000.

ARMAN, A.; SEALS, R. K. **A preliminary assessment utilization alternative for phosphogypsum.** Third International Symposium on Phosphogypsum. p. 562-575. Orlando, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.118** – Blocos vazados de concreto simples para alvenaria – Métodos de ensaios. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.129** – Gesso para construção – Determinação das propriedades mecânicas. 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.207** – Gesso para construção civil - Requisitos. 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.529** - Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.935** - Agregados – Terminologia. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9.778** – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massas específicas. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8953**- Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.492** – Tijolo maciço de solo-cimento – Determinação da resistência à compressão e da absorção da água – Método de ensaio. 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.211** - Agregados para concreto - Especificação. Emenda 1:2009. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.213** - Agregados leves para concreto isolante térmico. 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.170** – Tijolo Maciço Cerâmico para alvenaria. 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.453** – Cal virgem para construção civil - Requisitos. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5.739** – Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 2.395** - Peneira de ensaio e ensaio de peneiramento – Vocabulário. 1995.

BECKER, P. **Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the west process**. Fert Science Technology Service.V.6 p. 752. New York, 1989.

BHATTY, J. I.; GAJDA, J. **Alternative materials**. World Cement, v 35, n 12, p 41-48, Dec. 2004.

BORMA, S. SIMONE; SOARES, S. M. PAULO. **Extração de Ouro - Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente: Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração**. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 2002.

BRODKOM, F. **As boas práticas ambientais na indústria extrativa: um guia de referência**. Divisão de Minas e Pedreiras do Instituto Geológico e Mineiro, 2000. Disponível em http://eGeo.ineti.pt/geociencias/edicoes_online. Acessado em 20 de Janeiro de 2010.

CAHETÉ, S. FREDERICO. **A extração do ouro na Amazônia e suas implicações para o meio ambiente**. Universidade Federal do Pará. Pará. 1995.

CALLISTER Jr, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5ª. Edição. Editora LTC. 2002.

CAMPOS, M. IBERÊ. **Areia para construção civil: como comprar e como usar**. Disponível em: <http://www.forumdaconstrucao.com.br /conteudo.php?a=31&Cod=44>. Acessado em: 12/03/2011.

CANUT, M. MARIANA. **Caracterização físico-química do resíduo Fosfogesso**. Departamento de Materiais e construção. Universidade Federal de Minas Gerais. P. 01-17. Belo Horizonte, 2005.

CARNEIRO, A. M. P.; CINCOTTO, M. A. **Dosagem de argamassas através de curvas granulométricas**. Boletim Técnico n. 237. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999.

CEKINSKI, E. **Tecnologia de Produção de Fertilizantes**. Instituto de Tecnológicas, 1990.

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

CINCOTTO, M. A., AGOPYAN, V. e FLORINDO, M. C. **O gesso como material de construção. Tecnologia de Edificações - Parte I**. IPT-PINI, p.53-56. São Paulo, 1988.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 307 de Julho de 2002**. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. 2002.

CORRÊA, S.; Mymrine, V. A.. **Compósito à base de resíduos de concreto e resíduos de produção de cal**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE). Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba. 2005.

CUNHA, P. JEFFERSON. **Desenvolvimento de um novo material a partir da composição dos resíduos da mineração de varvito e da produção de cal**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Universidade Federal do Paraná. Paraná. 2007.

DRAGO, C; VERNEY, J. C.; PEREIRA, F. M. Efeito da utilização de areia proveniente da britagem em concretos de cimento Portland. Revista Escola de Minas. Ouro Preto. 2009.

DEĞIRMENCI, N. **Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products**. Construction and Building Materials. Volume 22. Balikesir University. Turquia. 2007.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2008**. Ministério de Minas e Energias. Brasília, 2008.

GARAY, ALEXANDRE. **SINDICAL PR – Sindicato das indústrias de cal no estado do Paraná: Histórico da produção de cal**. Disponível em: <http://www.fiepr.org.br/sindicatos/sindicalpr/FreeComponent3302content19867.shtml>, acessado em: 03/03/2011.

GARCIA, ANA. **Setor de fabricação de cimento e cal**. Inspeção geral do ambiente e do ordenamento do território. Lisboa. 2008.

GUIMARÃES, J. E. P. **Dimensões do Universo da Cal**. In: V Reunião aberta da Indústria da Cal – o uso da cal na Engenharia Civil. São Paulo. 1985.

HINCAPIÉ, A.M.; CINCOTTO, M.A. **Efeito de retardadores de pega no mecanismo de hidratação e na microestrutura do gesso de construção.** Ambiente construído, v.1.São Paulo. p.7-17. 1997

KURYATNYK, T; ANGULSKI, C.; AMBROISE, J; PERA, J. **Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder.** Journal of Hazardous Materials. Volume 160.Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.França. 2008.

LEMONS, Ângela D. **C.A Produção mais Limpa como geradora de competitividade: o caso da fazenda Cerro do Tigre.** Porto Alegre, 1998, 182 p.. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LUDWIG, U, SINGH, N. **Hydration of hemihydrate of gypsum and its supersaturation.** Cement and concrete research, v. 18, p. 191-300.1978.

MARQUES, M. ANA. **Argamassa de cal aérea com adição de cinza de casca de arroz. Influência das condições de cura.** Universidade Técnica de Lisboa – Academia Militar. Lisboa. 2010.

MAZZILLI, P. B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M. B. **Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum.** Journal environmental radioactivity. p. 113-122. 2000.

MAZZILLI, P. BÁRBARA. **Desafios tecnológicos para o reaproveitamento do fosfogesso: A radioatividade do fosfogesso.** Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Laboratório de radiometria ambiental. São Paulo. 2005.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ S.A. **Plano diretor de mineração para a Região Metropolitana de Curitiba.** Curitiba. 2004.

MYMRIN, V.A., DRAGOWSKY A., KACZYNSKI R, WORONKIEVICH S.D.. **The role of CaO in the ashes of thermal power stations utilization as construction materials.** Actual problems of Engineering Geology, pp.73-84, Warsaw. Polônia. 1975.

MYMRIN V.A., WORONKEVITCH S.D.**The effect of carbonate slime content of construction properties of thermal power stations ashes.** Proceedings of second International Congress of International Association of Engineering Geology, v. 1, pp. 315-319, São Paulo, Brazil.1974

NUERNBERG, N. J.; RECH, T. D.; BASSO, C. **Uso do gesso Agrícola.** Boletim Técnico nº 112. Empresa de Pesquisas Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. (EPAGRI). Santa Catarina, 2005.

PATTON, W.J. **Materiais de construção para engenharia.** 2ª. edição. E.P.U. Editora Pedagógica e Universitária. São Paulo. 1976.

PEREIRA, S. LUANA. **A indústria da cal no Brasil.** Centro de tecnologia mineral. Rio de Janeiro. 2009.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção**. 2ª. edição. Editora Globo. 1976.

PORTO, G. CLAUDIO; PALERMO, NELY; PIRES, FERNANDO. **Extração de Ouro - Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente: Panorama da exploração e produção do ouro no Brasil**. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 2002.

RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. S.; STARLING, T. **Materiais de construção civil**. Editora UFMG. 2002.

RUTHERFORD, P. M. ; DUDAS, M. J. ; SAMEK, R. A. **Environmental impacts of phosphogypsum**. The science total environmental, v. 149, p. 1-38, 1996.

SABBATINI, F. H. **Patologia das argamassas de revestimentos – aspectos físicos**. Anais: 3º Simpósio Nacional de Tecnologia da Construção. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1986.

SANTOS, A. J. G. **Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de 226Ra e 210Pb**. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2002.

SCANDOLARA, J. P. **Propriedades das argamassas obtidas pela substituição parcial do cimento portland por rejeitos particulados de tijolos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Estado de Santa Catarina. Joinville. 2010.

SEBBAHI, S.; CHAMEIKH, M.L.O.; SAHBAN, F.; ARIDE, J.; BENARAFAL, L.; BELKBIR, L. **Thermal behavior of Moroccan phosphogypsum**. *Elsevier: Thermochemica Acta*, n. 302, p.69-75. Marrocos. 1997.

SENES, CONSULTANTS LIMITED. **An analysis of the major environmental and health concerns of phosphogypsum tailings in Canada and methods for their reduction**. Canadá, 1987.

SHICHERI, P. S.; PABLOS, J. M.; FERREIRA, O. P.; ROSSIGNOLO, J. A. e CARAM, R. **Materiais de Construção I: Aglomerantes Minerais, Agregados, Argamassas, Concretos e Dosagem**. EESCUSP. São Paulo. 2008.

SILVA, N. G. **Argamassa de revestimento de camada de cal e areia britada de rocha calcária**. Dissertação (Mestrado PGCC). UFPR. 2006.

SINGH, M.; GARG, M.; REHSI, S. **Purifying phosphogypsum for cement manufacture**. Construction and Building Materials. Volume 7. Central Building Institute. Índia. 1993.

SINGH, M. **Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture**. Cement and Concrete Research. Volume 32. Central Building Research Institute. Índia. 2002.

SMADI, M.M. HADDAD, R.H. AKOUR, A.M. **Potencial use of phosphogypsum in concrete.** *Elsevier: Cement and Concrete Research*, n. 29, p. 1419-1425, Jordan University of Science & Technology. Jordânia. 1999.

STANDARTH MÉTODOS DE CONSTRUÇÃO CIVIL. **CN - 25-74** – Materiais de construção civil. Moscou. 1974.

STROEVEN, P.; VU, D.D.; BUI, D.D.; DONG, A.V. **Research on cementitious materials to promote sustainable developments in Vietnam.** In: International conference on concrete and development, 1, Tehran, 2001. Proceedings. [s.l.] : Building and Housing Research Center, 2001.

THORMAN, C. H.; Dewitt, E.; Maron, M. A. C.; Ladeira, E. A. **Major Brazilian Gold Deposits.** Mineralium Deposita. 2001.

ULMANSS. **Ulmanss's encyclopedia of industrial chemistry.**5 ed. Weinheim. Federal Republic of Germany: s 1 p., s. d.

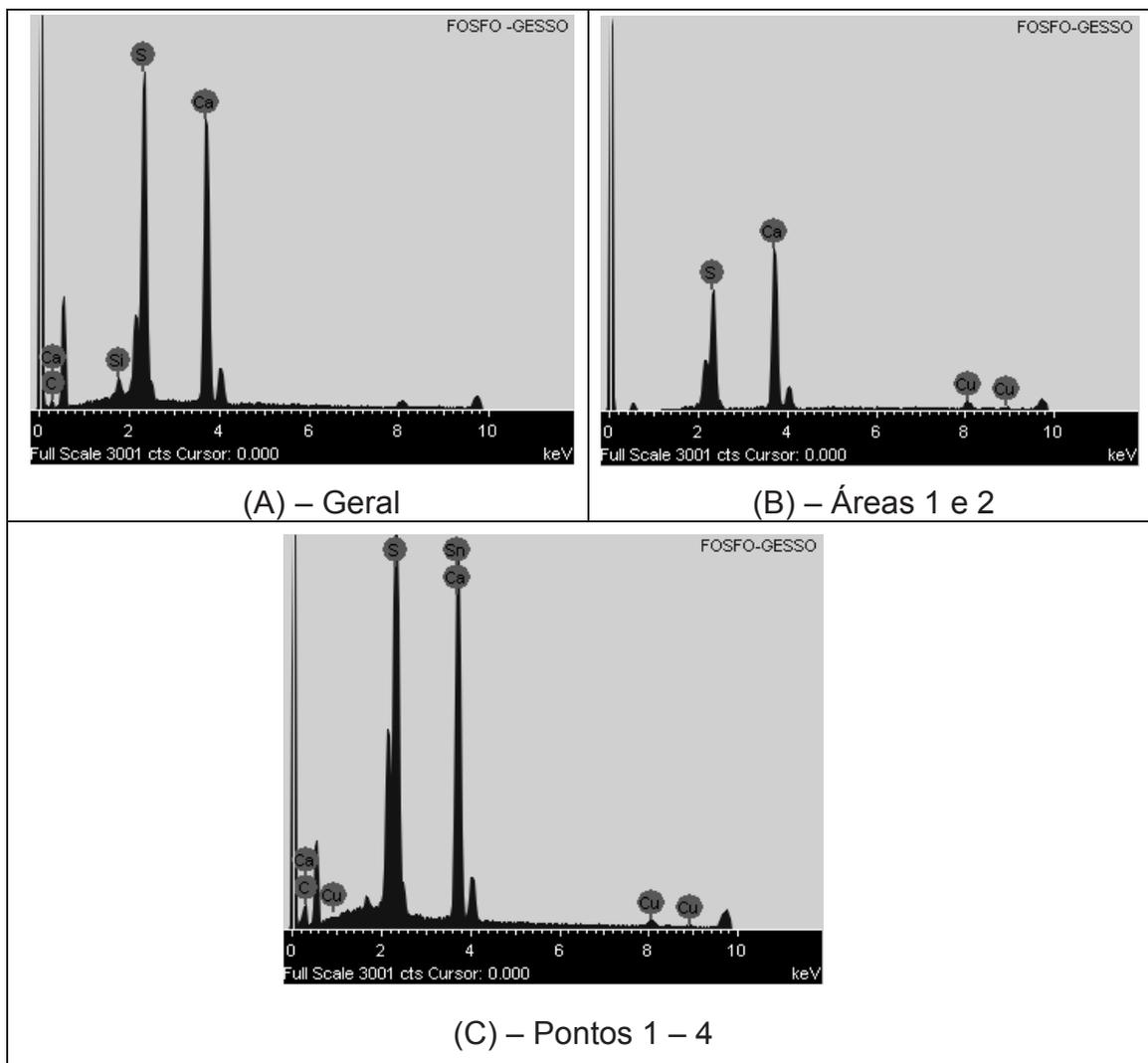
VALVERDE, M. FERNANDO. **Agregados para construção civil. SINDIMINERAL – Sindicato das Indústrias Mineraias do Pará.**Balanço Mineral Brasileiro. 2001.

VILLAVERDE, L. FREDDY. **Avaliação da exposição externa em residência construída com fosfogesso.** Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

YANG, J; LIU, W; ZHANG.L.; XIAO, B. **Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum.**Construction and Building Materials.Volume 23.Huazhong University of Science and Technology. China. 2009.

ANEXO – ESPECTROS DE EDS

EDS DO FOSFOGESSO



GRÁFICOS DE EDS DAS ÁREAS E PONTOS DO FOSFOGESSO

EDS DA AREIA DE EXTRAÇÃO DE OURO

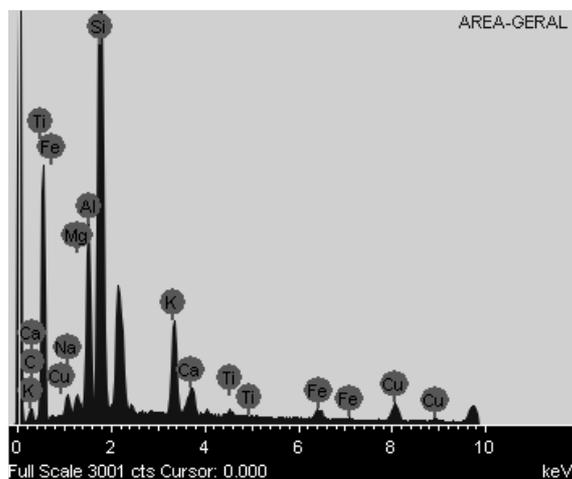


GRÁFICO DE EDS DE ÁREAS E PONTOS DA AEO

EDS DA MISTURA SECA INICIAL

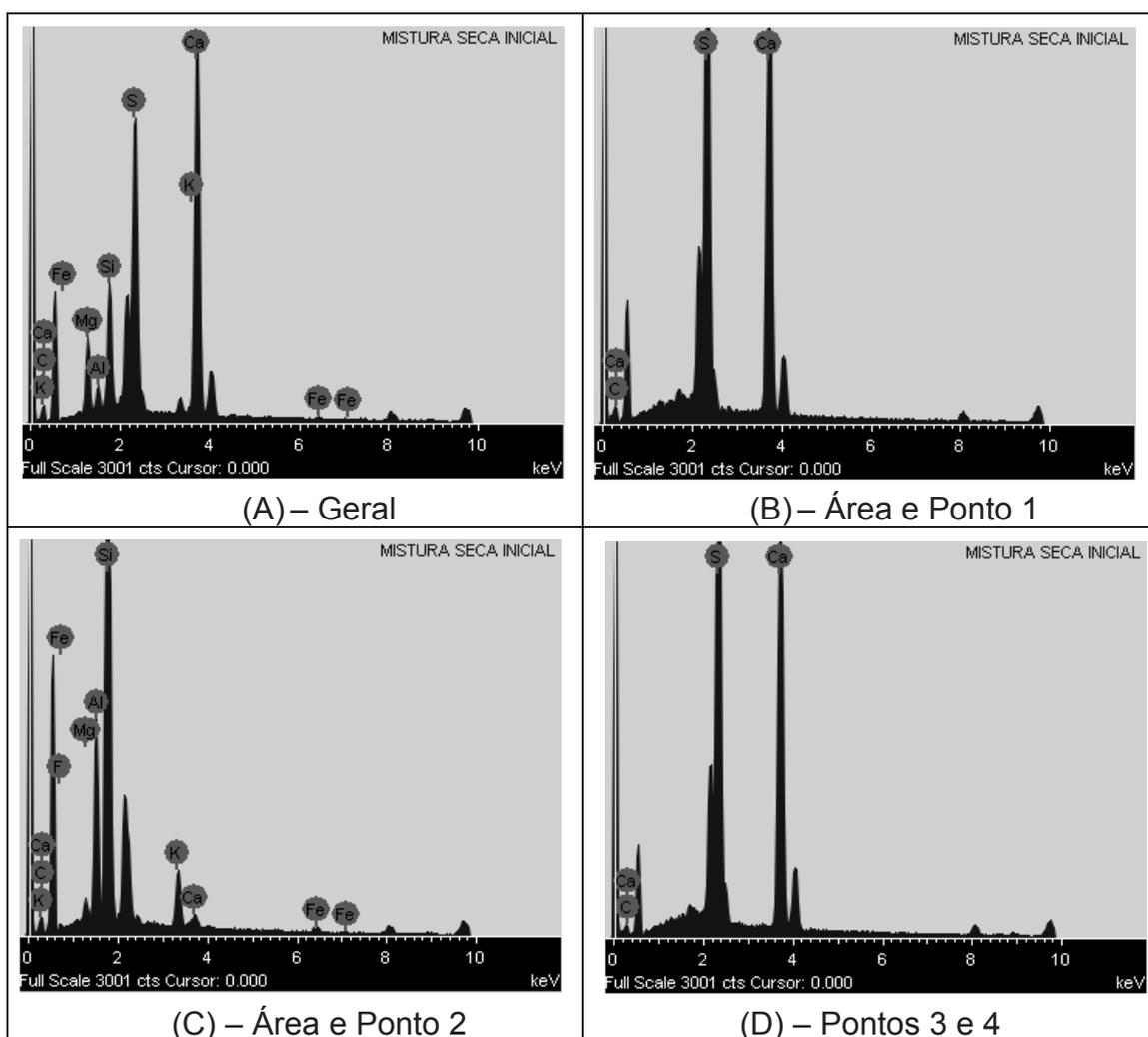


GRÁFICO DE EDS DAS ÁREAS E PONTOS DA MISTURA SECA INICIAL

EDS DO MATERIAL APÓS 3 DIAS DE CURA

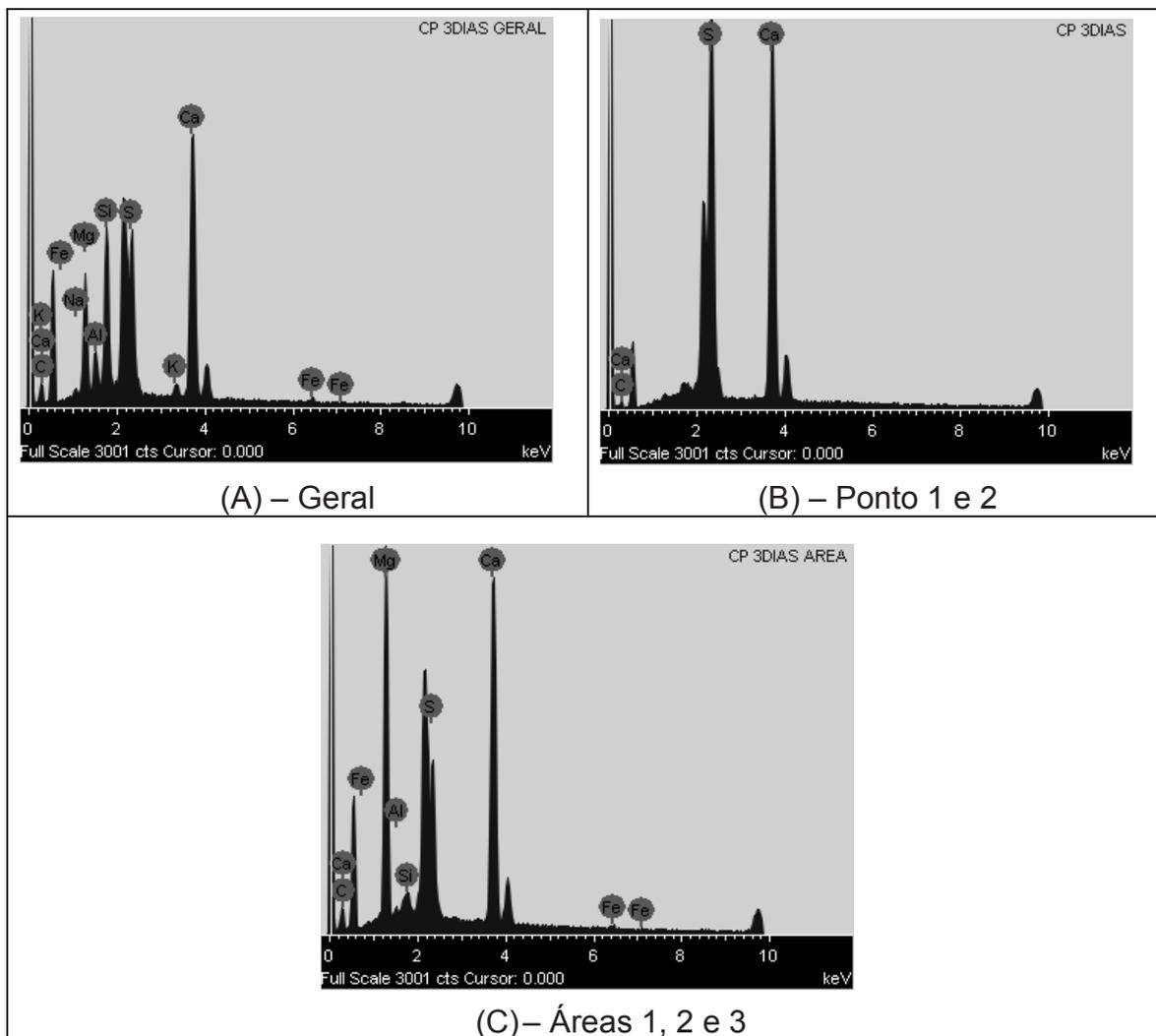


GRÁFICO DE EDS DAS ÁREAS E PONTOS DO CP – 3 DIAS

EDS DO MATERIAL APÓS 1,5 ANOS DE CURA

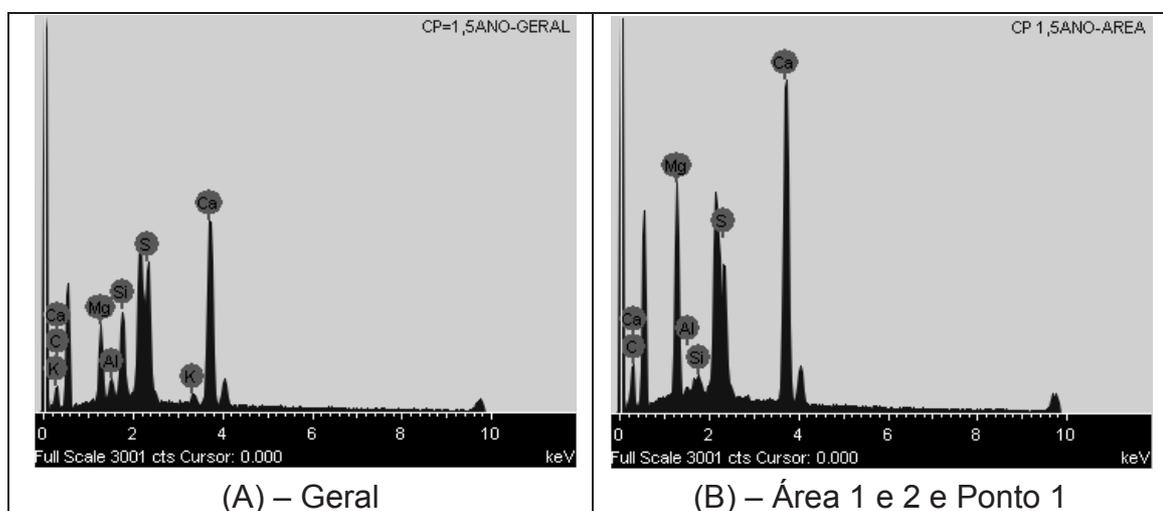


GRÁFICO DE EDS DE ÁREAS E PONTOS DO CP – 1,5 ANOS