

Estudo de um cimento com baixo impacto ambiental (BIA) a partir do clínquer sulfoaluminoso e do fosfogesso

Study of a cement with low environmental impact from sulfoaluminate clinker and phosphogypsum

Caroline Angulski da Luz
Malik Cheriaf
Janaíde Cavalcante Rocha
Jean Ambroise
Jean Pera

Resumo

A possibilidade de utilizar resíduos industriais como matéria-prima de produtos para a construção civil vem a cada ano ganhando mais importância no aspecto ambiental e tem também criado novos desafios tecnológicos. Além de evitar a degradação das áreas onde os resíduos normalmente são depositados, a valorização dos subprodutos tem por efeito a redução do consumo de matérias-primas virgens. Este artigo descreve um estudo no qual o fosfogesso, gerado pelas indústrias de produção de ácido fosfórico, foi empregado na formulação de um cimento em substituição total à gipsita. Buscou-se formular um cimento com baixo impacto ambiental (BIA) composto de mínimas quantidades de clínquer e máximas de fosfogesso. O clínquer empregado foi o sulfoaluminoso, caracterizado por necessitar de maiores quantidades de sulfato de cálcio em relação ao cimento Portland. Seis composições foram estudadas, cujas quantidades de fosfogesso e clínquer variaram entre 70-95% e 5-30%, respectivamente. A performance do BIA foi avaliada quanto à resistência mecânica e ensaios de durabilidade em argamassa padrão (NF EN 196-1). As interações entre fosfogesso e clínquer foram investigadas através da difração aos raios X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA). Na análise da argamassa padrão, com a proporção de 1:3 (cimento:areia), a formulação composta por 30% de clínquer e 70% de fosfogesso apresentou resistência mecânica superior a 20 MPa aos 28 dias.

Palavras-chave: clínquer sulfoaluminoso, fosfogesso, cimento BIA

Abstract

The possibility of using industrial residues as raw materials for construction products has increased its importance for the environment and has also created new technological challenges. This article describes a study in which phosphogypsum, a by product of the phosphoric acid manufacturing industry, has been used for producing cement as a replacement for gypsum. The aim was to develop a cement with low environmental impact, with minimal consumption of clinker and maximum use of phosphogypsum (calcium sulfate). The sulfoaluminate clinker was used, which requires larger quantities of calcium sulfate in relation to Portland cement. Six combinations of phosphogypsum and clinker were tested, ranging between 70%-95% and 30%-5%, respectively. The performance of the low environmental impact was assessed, in terms of mechanical resistance, and durability tests for the standard mortar. (NF EN 196-1). The interactions between phosphogypsum and clinker were investigated by using XRD and DTA techniques. In the analysis of the standard mortar, with a proportion of 1:3 (cement: sand), the proportion of 70% phosphogypsum and 30% clinker resulted in a compressive strength higher than 20 MPa after 28 days.

Keywords: sulfoaluminate clinker, phosphogypsum, low environmental impact cement

Caroline Angulski da Luz
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil
Universidade Federal de Santa
Catarina
Campus Trindade
Caixa Postal 476
Florianópolis - SC - Brasil
CEP: 88040-900
E-mail: carol@rcv.ufsc.br

Malik Cheriaf
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil
Universidade Federal de Santa
Catarina
E-mail: malik@infohab.org.br

Janaíde Cavalcante Rocha
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil
Universidade Federal de Santa
Catarina UFSC
E-mail: ecv1jcr@ecv.ufsc.br

Jean Ambroise
Domaine Scientifique de la Doua
Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon
Bâtiment J. Tuset, 12
Avenue des Arts, 69621
Villeurbanne - Cedex - França
E-mail: ambroise@insa.insalyon.fr

Jean Pera
Domaine Scientifique de la Doua
Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon
E-mail: jean.pera@insa-lyon.fr

Recebido em 13/04/04
Aceito em 22/07/05

Introdução

A demanda crescente por produtos de baixo impacto ambiental durante seu processo de produção, aplicação, uso e pós-consumo, aliada à redução de consumo de materiais primários, tem se estabelecido como meta para uma construção sustentável.

Assim, pesquisas visando ao reaproveitamento de subprodutos industriais tornam-se cada vez mais necessárias, sobretudo no aspecto ambiental. Neste caso, além de visarem à redução do consumo de matérias primárias, evitam também a degradação das áreas onde os resíduos normalmente são depositados.

O reaproveitamento do fosfogesso vem sendo estudado em vários países. Este subproduto é gerado a partir do processo de produção do ácido fosfórico, na fabricação de fertilizantes fosfatados. O Brasil responde pela produção anual de 2,7 milhões de toneladas de ácido fosfórico (KULAIF et al., 1994). A geração global anual de fosfogesso pode ser estimada em aproximadamente 130 milhões de toneladas, sendo 12,2 milhões de toneladas provenientes do Brasil, para as quais se deve encontrar algum tipo de uso.

Uma alternativa para a valorização do fosfogesso é através das indústrias cimenteiras, como adição ao clínquer em substituição à gipsita natural. Entretanto, no cimento Portland esta adição é restrita a 5%, o que traduziria um consumo de apenas 10% da geração do fosfogesso (MAZZILLI; SAUEIA, 1997).

Existem cimentos em que a adição de maiores quantidades de sulfato de cálcio (gipsita) faz-se necessária, como no caso do cimento sulfoaluminoso (CSA), onde tal quantidade fica entre 15% a 25%.

O cimento sulfoaluminoso é produzido apenas na China, onde foi desenvolvido nos anos 70, através do China Building Material Academy (CBMA) (GLASSER; ZHANG, 2001).

Após 20 anos de comercialização industrial sua produção foi de 800 mil toneladas/ano, tendo como projeção 1,5 milhão de toneladas/ano a partir de 2005 (SU et al., 1997).

A vantagem do uso desse tipo de cimento no reaproveitamento do fosfogesso em relação ao cimento Portland é ressaltada pela necessidade de maiores quantidades de sulfato de cálcio. Além

disso, maiores quantidades de gipsita implicam um menor consumo de energia, bem como uma menor emissão de CO₂ no processo de fabricação (GLASSER; ZHANG, 2001).

O presente artigo apresenta uma proposta metodológica para obtenção de um cimento de baixo impacto ambiental (BIA), mediante a valorização do fosfogesso e do clínquer sulfoaluminoso. Além da substituição total da gipsita pelo subproduto, as quantidades de clínquer e fosfogesso comumente empregadas foram invertidas, buscando-se formular um cimento com máximas quantidades de fosfogesso e mínimas de clínquer sulfoaluminoso.

Buscou-se avaliar a quantidade mínima de clínquer sulfoaluminoso necessária à obtenção de um cimento de baixo impacto ambiental (cimento BIA) capaz de apresentar resistência mecânica e de tornar o fosfogesso menos solúvel em água. Os efeitos da incorporação de grandes quantidades de fosfogesso quanto à formação dos produtos de hidratação de um cimento sulfoaluminoso com baixo impacto ambiental foram igualmente estudados.

Matérias-primas

O cimento sulfoaluminoso

O clínquer sulfoaluminoso é obtido a partir de uma mistura de bauxita, calcário e sulfato de cálcio, calcinada na temperatura de 1.325 °C e na seqüência moída (SU et al., 1997). Sua principal fase é a yelimita ($C_4A_3\bar{S}$) e a sua formação se dá de acordo com a reação da equação 1.

Num clínquer CSA a quantidade de $C_4A_3\bar{S}$ é de 50% a 70%. Fases como C_2S e C_4AF (C_6A_2) também estão presentes no clínquer sulfoaluminoso em quantidades de 10% a 25% e de 3% a 10%, respectivamente (SU et al., 1997). Além destas, fase como $C_{12}A_7$ também pode estar presente (Zang; Glasser, 1999, Chatterjee, 2002, SU et al., 1997). Destaca-se que a alita (C_3S) e o aluminato tricálcico (C_3A) são fases ausentes no clínquer sulfoaluminoso.

Para se obter o cimento sulfoaluminoso a quantidade de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), adicionada ao clínquer pode chegar até 25%, enquanto no cimento Portland ela fica em torno de 5% (Glasser; Zang, 2001).

As misturas da yelimita ($C_4A_3\bar{S}$) com a gipsita ($C\bar{S}H_2$), em contato com a água, forma a etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) e a gipsita (AH_3) como produtos de hidratação, conforme a reação da equação 2 (ODLER, 2000):

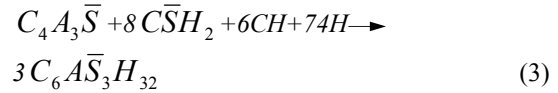
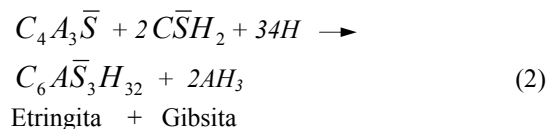
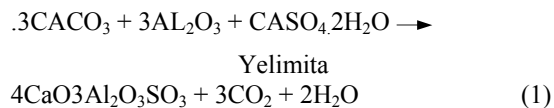
A microestrutura da etringita é fortemente dependente da presença da cal ($Ca(OH)_2 = CH$). Aquela formada de acordo com a equação 2 (em ausência da cal) não apresenta propriedades expansivas e proporciona resistências iniciais bastante altas. Já, quando a formação se dá conforme a equação 3, a etringita formada é expansiva, apresentando aplicações em cimentos resistentes à retração (METHA, 1973).

A presença da cal (CH) na equação 3 pode ser oriunda da hidratação da cal livre (CaO_{livre}), da hidratação da belita (C_2S) ou ainda oriunda de materiais que possam eventualmente ser adicionados ao cimento sulfoaluminoso, com o cimento Portland (KASSELOURI Et al., 1995).

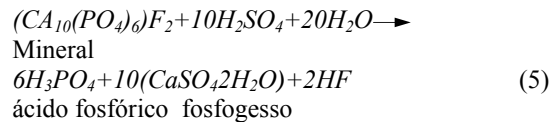
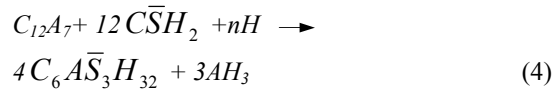
A hidratação da fase mayenita ($C_{12}A_7$) em contato com a gipsita $C\bar{S}H_2$ também contribui para a formação da etringita, conforme equação 4 (Fu et al., 2002).

Diferentemente do cimento Portland, o principal produto de hidratação do sulfoaluminoso não é o silicato de cálcio hidratado (CSH) nem a portlandita (CH), mas sim a etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), que é a principal responsável pelo desenvolvimento da resistência (Beretka Et al., 1997).

Em comparação ao cimento Portland, o cimento sulfoaluminoso (CSA) exige maiores relações entre água e cimento para completar as reações de hidratação (Su et al., 1997). Isso se deve à formação da etringita como principal produto de hidratação, já que ela apresenta 32 moléculas de água em sua estrutura



Etringita expansiva



$$\frac{a^{226}Ra}{370} + \frac{a^{40}K}{4810} + \frac{a^{232}Th}{260} \leq 1 \quad (6)$$

Fosfogesso

O ácido fosfórico, usado na fabricação de fertilizantes fosfatados, pode ser obtido por dois processos. Um é o processo de forno elétrico, que utiliza energia elétrica para produzir o fósforo elementar. O outro se refere ao processo que usa o ataque químico com ácido sulfúrico por via semi-úmida ou úmida. Neste último, usado em 90% da produção, os minérios apáticos, provenientes da rocha fosfatada, são atacados com ácido sulfúrico, por via úmida, produzindo fosfogesso, ácido fosfórico e ácido fluorídrico, conforme a equação 5 (MAZZILLI; SAUEIA, 1997).

No Brasil a maior parte do fosfogesso gerado é disponibilizada em São Paulo, na região de Cubatão, com disposição geralmente sob forma de pilhas ou em lagoas. Tem-se um passivo ambiental na região de Imbituba (SC) oriundo das atividades da antiga Indústria Carboquímica Catarinense (ICC), que durante sua atividade produziu anualmente cerca de 110 mil toneladas de ácido fosfórico, gerando 540 mil toneladas/ano de gesso di-hidratado (CASTILHOS et al., 1998). As rochas fosfáticas nacionais, usadas nas fábricas de ácido fosfórico, geralmente apresentam teores de metais pesados, fluoretos, radioatividade e outros. Por sua vez, estas rochas transferem para o fosfogesso, durante a fabricação do ácido fosfórico, todas as impurezas insolúveis, como os metais pesados, os fluoretos e os nuclídeos radioativos.

Este subproduto apresenta uma solubilidade variável conforme o pH, sendo mais solúvel quanto

mais ácido for o meio, podendo variar de 1,55 g/l a 3,79 g/l. Em água deionizada (pH em torno de 6,1) este valor fica em 2,41 g/l (FELFOUL et al., 2001).

As principais impurezas encontradas neste subproduto são o ácido fosfórico e o ácido fluorídrico. No caso de valorização deste subproduto pela indústria cimenteira deve-se fazer atenção a isso, pois tais poluentes, além de propiciarem um pH ácido, podem afetar os tempos de pega se incorporados ao cimento (FELFOUL et al., 2001). Existe também tendência em avaliar fixação e crescimento de fungos em fosfogessos (SHIKAHAWA et al., 2002).

Quanto à radioatividade, as pesquisas não são unânimes. Em um estudo de caracterização dos fosfogessos nacionais estocados nas indústrias de fertilizantes foram encontradas concentrações de até 702 Bq.kg⁻¹ de ²²⁶Ra e 177 Bq.kg⁻¹ de ²³²Th (SILVA et al., 2001). Para a norma brasileira da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-NE-6.05), a eliminação do resíduo sólido em lixo urbano poderá ser realizada caso sua atividade específica seja inferior a 7,5.10⁴ Bq/kg. Diferentes países adotam a aplicação de um índice comparativo das atividades específicas em concentrações de Ra, Th e K. A soma dessas concentrações fornece a atividade equivalente em rádio e é dada pelo critério de Leningrado, conforme a equação 6.

As atividades de cada radionuclídeo são medidas em Bq/kg (Bequecrel por quilograma).

A taxa de exalação de um material contendo elementos radioativos das séries naturais do U-238 e Th-232 é definida como sendo a atividade de radônio emitida por unidade de área da superfície por unidade de tempo (Bq/m².s). Esta grandeza varia diretamente com a concentração de Ra-226 presente, espessura, densidade e porosidade do material. Alguns desses parâmetros não podem ser avaliados e, portanto, na prática, a taxa de exalação deve ser medida diretamente no ambiente construído (ROSA, 1997). Como medida preventiva, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda a adoção de tecnologias construtivas visando à redução da incidência do gás radônio (SILVA et al., 2001).

Metodologia de formulação do cimento de baixo impacto ambiental (BIA)

O estudo da formulação do cimento de baixo impacto ambiental (BIA) a partir do fosfogesso e do clínquer sulfoaluminoso fez-se a partir das seguintes etapas:

- identificação (caracterização) das propriedades das matérias-primas;
- elaboração das formulações e variação mineralógica do clínquer;
- estabelecimento de critério de avaliação do cimento BIA na obtenção de material de construção;
- avaliação do comportamento mecânico;
- avaliação da durabilidade de argamassas confeccionadas a partir do BIA; e
- identificação das interações entre clínquer e fosfogesso.

A Figura 1 mostra as principais etapas realizadas para a formulação do BIA.

Caracterização das matérias-primas

Clínquer Es CSA

A Tabela 1 apresenta as composições químicas dos clínqueres empregados (C1, C2 e C3) no estudo da formulação do cimento de baixo impacto ambiental (BIA), obtidas por ICP-AES.

O clínquer C1 foi fabricado na França, em escala laboratorial. Já os clínqueres C2 e C3 são atualmente comercializados pela indústria cimenteira chinesa, ou seja, disponíveis no mercado.

As composições mineralógicas dos clínqueres foram obtidas por difração aos raios X (DRX) utilizando um aparelho SIEMENS D 500 com os seguintes parâmetros de análise:

- comprimento de onda de $KCu\alpha = 1,54 \text{ \AA}$;
- intervalo de análise de $2\theta = 3^\circ$ a 70° ; e
- passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1 s.

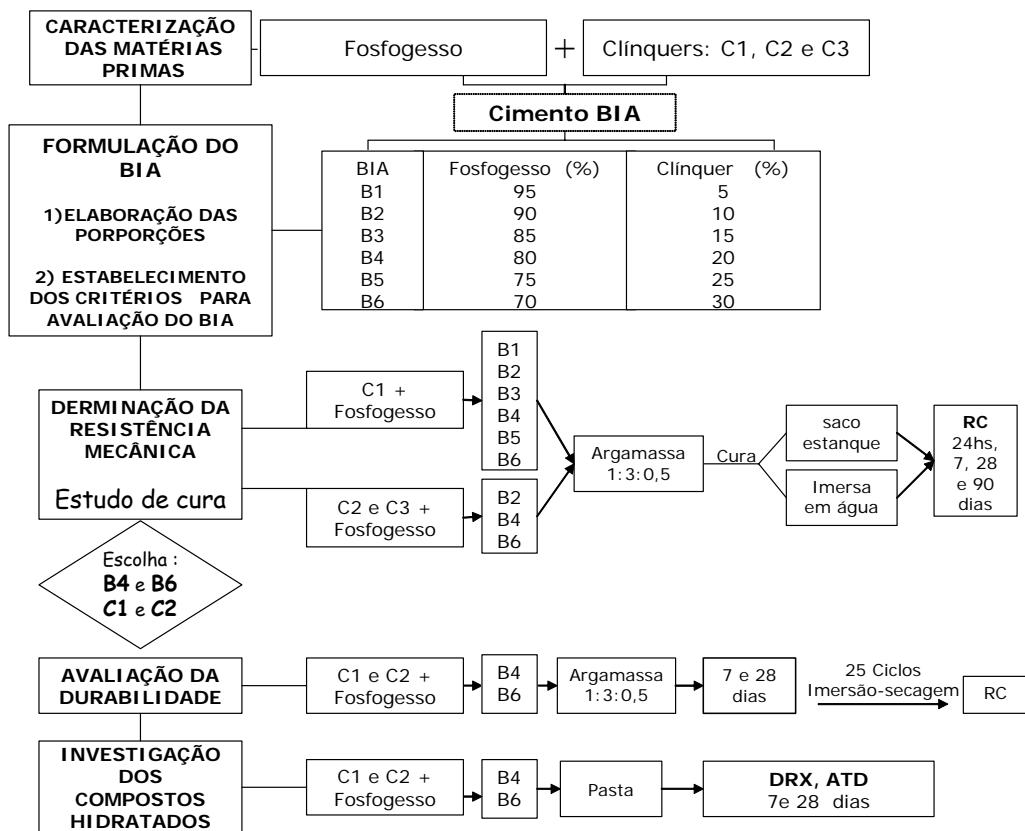


Figura 1 - Metodologia para a formulação do BIA

Óxidos	C1	C2	C3
SiO ₂	6,62	6,50	5,38
Al ₂ O ₃	32,10	37,87	34,60
CaO	42,65	40,68	40,2
MgO	0,54	1,50	0,99
Fe ₂ O ₃	8,78	1,17	4,80
TiO ₂	1,05	1,66	2,10
K ₂ O	0,22	0,60	0,12
Na ₂ O	0,05	0,08	0,17
SO ₃	7,73	6,80	10,80
SrO	0,26	0,10	0,19
P.F.	0,23	0,86	0,54

Tabela 1 - Composição química dos clínqueres (%)

Fase	C1	C2	C3
Belita - C_2S	17,4	15,6	12,5
Yelimita - $C_4A_3\bar{S}$	60,9	66,4	70,4
Mayenita - $C_{12}A_7$	-	7,1	-
Perovskita - C_3FT	7,9	9,9	17,1
C_4AF	14,0	-	-

Tabela 2 - Composição mineralógica dos clínqueres (%)

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os difratogramas obtidos para cada clínquer, e a Tabela 2 exhibe as composições mineralógicas deles.

Verifica-se que os clínqueres C2 e C3 são os que possuem a maior quantidade de yelimita, que é fase responsável pela resistência inicial, junto com a mayenita (ODLER, 2000; KASSELOURI et al., 1995), presente unicamente no clínquer C2. O clínquer C1 apresenta maior quantidade de belita, fase que é responsável pela resistência final (ODLER, 2000; KASSELOURI et al., 1995).

A Tabela 3 mostra os valores de superfície específica apresentados pelos três clínqueres. Percebe-se que o C1 apresenta valor inferior, mostrando-se menos fino em relação aos demais, podendo, portanto, reagir mais lentamente.

Clínquer	BET (m^2/g)
C1	0,70
C2	1,04
C3	1,14

Tabela 3 - Superfície específica BET

A determinação da superfície específica BET foi realizada no analisador de área superficial Flowsorb 2300, da Micrometrics, do laboratório Valores da UFSC, tendo 1 ponto de medida.

Fosfogesso

O fosfogesso foi coletado nas bacias de decantação, nos pontos de entrada da lama, e armazenado em bombonas plásticas de 50 L. A lama foi seca em estufa ventilada, em temperatura de 105 °C, durante três dias, sendo em seguida micronizada para 80 μm .

A composição química dos elementos majoritários foi obtida por ICP-AES e é apresentada na Tabela 4.

Óxidos	Porcentagem
SiO ₂	0,22
Al ₂ O ₃	0,16
Fe ₂ O ₃	Nd
MnO	Nd
MgO	Nd
CaO	32,46
Na ₂ O	0,22
K ₂ O	Nd
SO ₃	42,90
TiO ₂	Nd
P ₂ O ₅	0,16
PF	20,02

Tabela 4 - Composição química do fosfogesso

A identificação dos elementos traços, obtida por ICP-MS, apontou Ba, Ce, La, Cl e Sr em quantidades de 835 ppm, 1.745 ppm, 1.183 ppm, 24 ppm e 12.090 ppm, respectivamente.

Um ensaio de lixiviação foi realizado de acordo com a NBR 10005. O lixiviado foi analisado pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (EDX), equipamento modelo 700 da Shimadzu, onde o cálcio (Ca) e o estrôncio (Sr) foram identificados em concentrações de 196 ppm, 361 ppm e 24,251 ppm.

A solubilidade do fosfogesso também foi determinada. Para tanto, foram feitas pequenas adições do material em um volume de água conhecido até que fossem observadas precipitações do material no fundo do recipiente. A partir de três amostras, o valor encontrado foi de 2 g/l, em pH de 6,80, sendo este próximo do valor encontrado na bibliografia. A solução ensaiada foi filtrada para

identificação dos elementos solúveis, onde, novamente, o cálcio (Ca) e o estrôncio (Sr) apresentaram-se em quantidades de 44,616 ppm e 16,897 ppm.

A norma brasileira da ABNT não estipula limites de concentração quanto à presença destes dois elementos, Ca e Sr, tanto para ensaios de lixiviação quanto para os de solubilização. Dessa forma, o fosfogesso é classificado como resíduo não perigoso e inerte (classe II B). A granulometria do fosfogesso empregado é fornecida na Figura 5.

Formulação do cimento BIA

Elaboração das proporções entre CLÍNQUER e FOSFOGESSO

A quantidade de fosfogesso empregada nos cimentos sulfoaluminosos (CSA) pode chegar a até 25%.

Com o objetivo de inverter as quantidades normalmente empregadas, de forma a buscar o máximo consumo de fosfogesso, a quantidade de clínquer empregada variou de 5% a 30%, enquanto a de fosfogesso variou de 70% a 95%, com intervalos de 5%, conforme as formulações apresentadas na Tabela 5.

BIA	% Fosfogesso	% Clínquer
B1	95	5
B2	90	10
B3	85	15
B4	80	20
B5	75	25
B6	70	30

Tabela 5 - Formulações estudadas a partir do clínquer C1

Observa-se que 50% das partículas de fosfogesso apresentam dimensão inferior a 30 μm . Inicialmente, as seis formulações (B1 a B6) foram estudadas a partir de um único tipo de clínquer sulfoaluminoso (C1). Para os clínqueres C2 e C3 as formulações avaliadas foram as de composição B2, B4 e B6.

Critérios avaliados

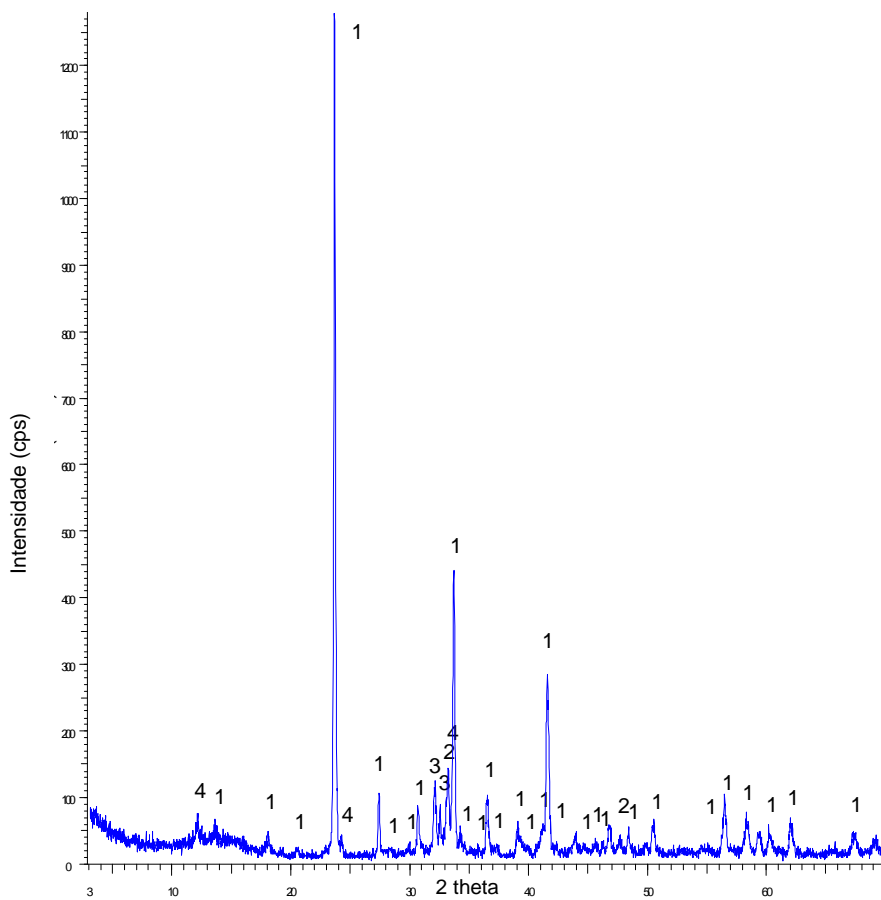
Resistência mecânica - Estudo de cura

Os cimentos desenvolvidos foram testados em argamassa padrão conforme a norma francesa NF EN 196-1 (relação entre cimento e areia de 1:3, em massa, e relação entre água e cimento igual a 0,5), moldadas em formas prismáticas com a dimensão de 4 cm x 4 cm x 16 cm e testados quanto à resistência nas idades de 24 h (após desmoldagem) e 7, 28 e 90 dias. Para a determinação da resistência à compressão o número de amostras foi igual a seis.

Dois tipos de cura foram estudados: imersa em água e em saco estanque. O objetivo do primeiro foi verificar se as argamassas obtidas a partir das formulações ricas em fosfogesso permaneceriam insolúveis em água, uma vez que, conforme citado na literatura, este subproduto apresenta considerável solubilidade (1,55 g/l a 3,79 g/l). A cura em saco estanque foi realizada como comparação, visando avaliar qual dos tipos propiciaria melhor hidratação.

BIA	24 h			7 dias			28 dias			90 dias		
	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
B1	0,00	0,00	0,00	0,22	0,06	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B2	0,10	0,00	0,00	0,82	0,06	0,07	0,41	0,02	0,05	0,92	0,07	0,07
B3	0,15	0,00	0,00	2,19	0,13	0,06	1,91	0,07	0,04	2,40	0,38	0,16
B4	0,19	0,02	0,11	4,16	0,22	0,05	4,32	0,37	0,09	8,55	0,61	0,07
B5	0,25	0,00	0,00	7,51	0,41	0,05	11,53	0,46	0,04	15,48	0,70	0,05
B6	0,32	0,03	0,08	11,29	0,84	0,07	19,55	0,32	0,02	23,74	1,03	0,04

Tabela 6 - Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na Figura 6 - conservação imersa em água

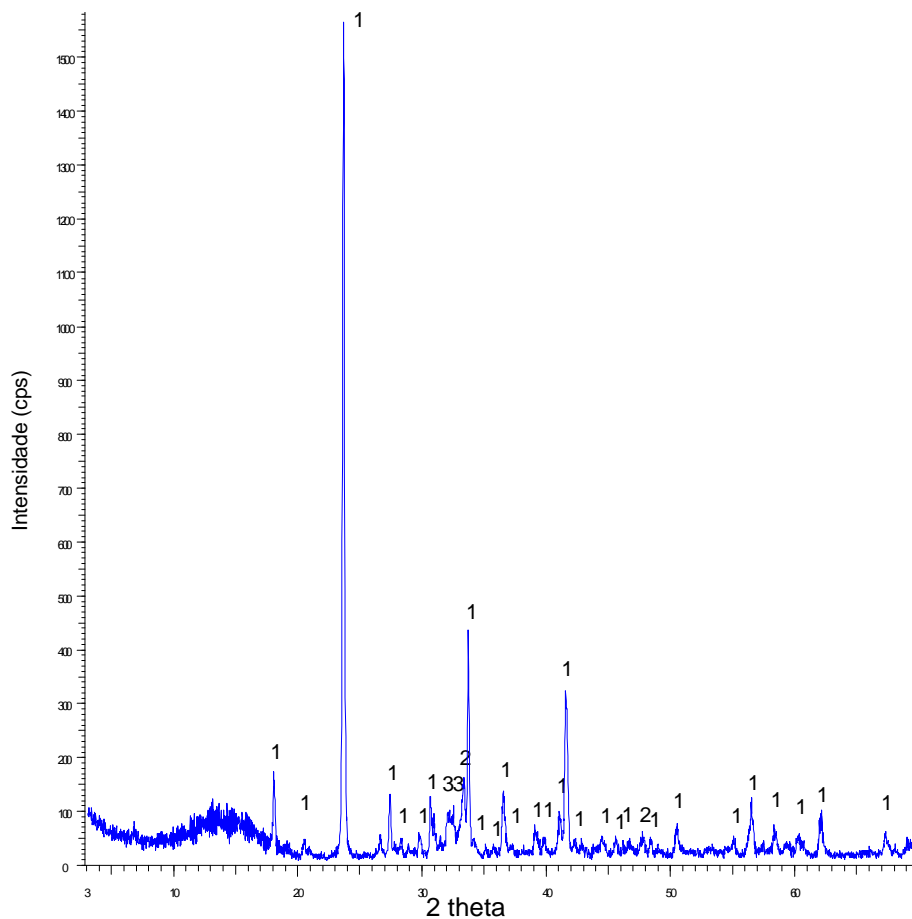


1 = $C_4A_3\bar{S}$, 2 = C_3FT , 3 = C_2S , 4 = C_4AF

Figura 2 - Difratoograma do clínquer C1

BIA	24 h			7 dias			28 dias			90 dias		
	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
B1	0,00	0,00	0,00	0,31	0,02	0,07	0,00	0,00	0,00	0,34	0,13	0,37
B2	0,10	0,00	0,00	1,02	0,05	0,05	0,54	0,05	0,09	0,92	0,23	0,25
B3	0,15	0,00	0,00	2,32	0,18	0,08	2,03	0,07	0,03	2,09	0,25	0,12
B4	0,19	0,02	0,11	4,93	0,28	0,06	3,98	0,26	0,07	8,88	0,77	0,09
B5	0,25	0,00	0,00	8,28	0,51	0,06	6,69	0,29	0,04	16,34	0,57	0,04
B6	0,32	0,03	0,08	12,78	0,43	0,03	16,60	0,41	0,02	21,34	0,65	0,03

Tabela 7 - Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na Figura 7 - conservação em saco estanque



$$1 = C_4A_3\bar{S}, 2 = C_{12}A_7 + C_3FT, 3 = C_2S$$

Figura 3 - Difratograma do clínquer C2

Cura	BIA	C1			C2			C3		
		\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
Imersa em água	B2	0,82	0,06	0,07	1,41	0,17	0,12	0,85	0,04	0,05
	B4	4,16	0,22	0,05	7,23	0,61	0,08	4,90	0,31	0,06
	B6	11,29	0,84	0,07	18,17	0,56	0,03	14,39	0,92	0,06
Saco estanque	B2	1,02	0,05	0,05	1,53	0,07	0,04	0,55	0,03	0,06
	B4	4,93	0,28	0,06	7,61	0,64	0,08	5,35	0,27	0,05
	B6	12,78	0,43	0,03	18,50	0,51	0,03	15,98	1,05	0,07

Tabela 8 - Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na Figura 9 - 7 dias

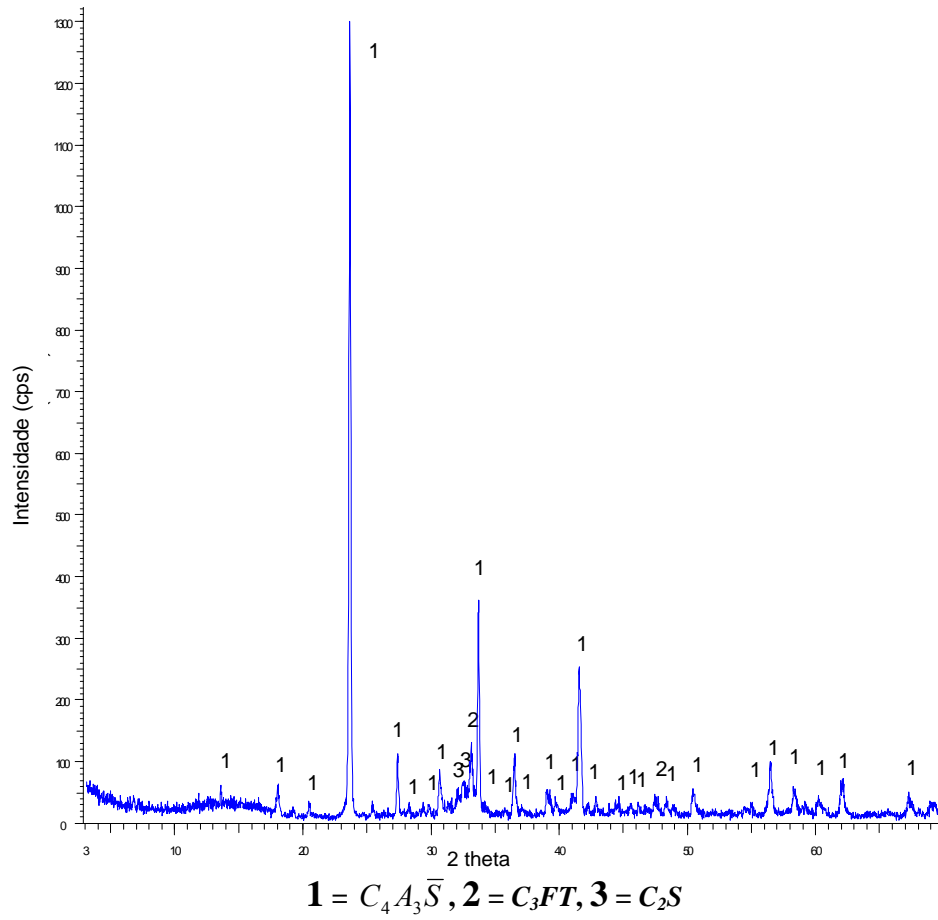


Figura 4 - Difratoograma do clínquer C3

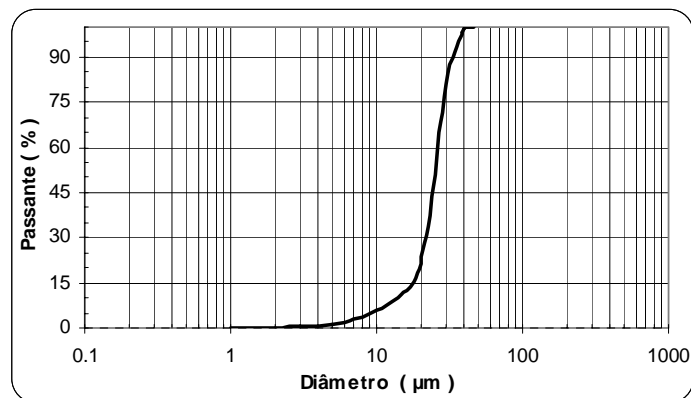


Figura 5 - Granulometria do fosfogesso

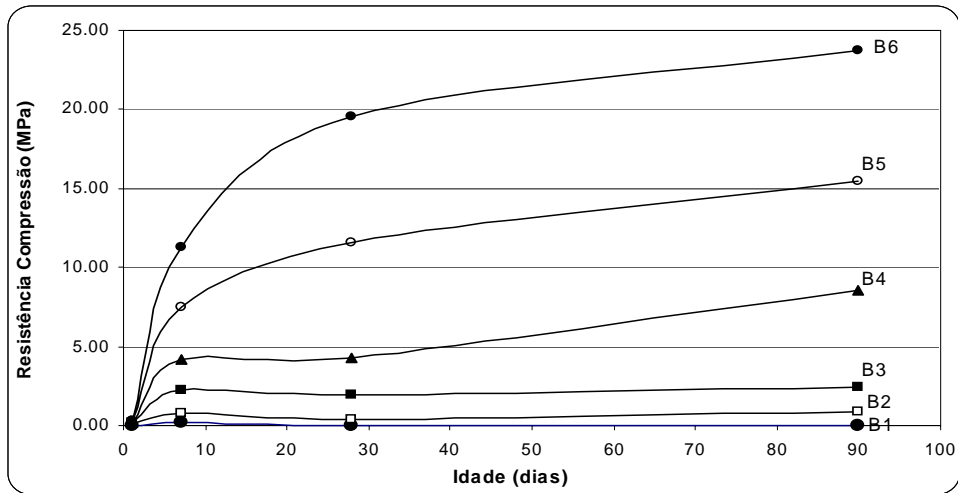


Figura 6 - Resistência à compressão das argamassas obtidas a partir de B1 a B6 - clínquer C1 - Cura imersa em água

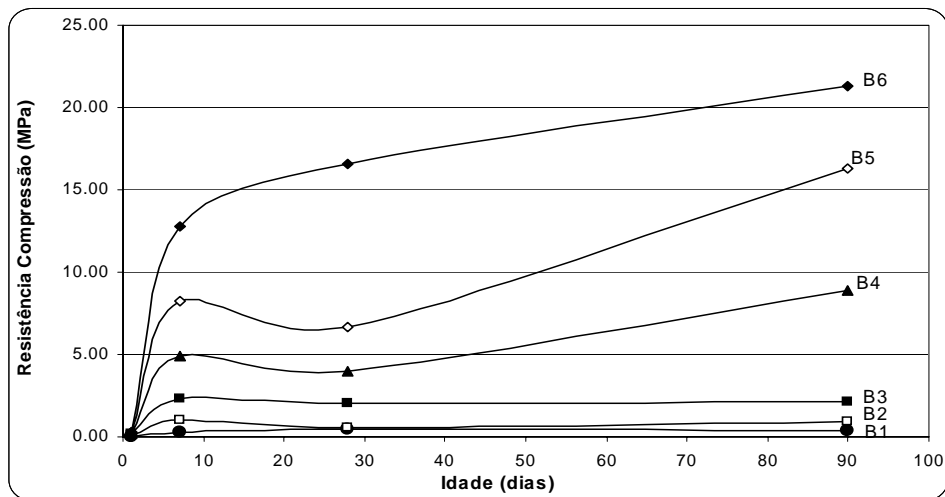


Figura 7 - Resistência à compressão das argamassas obtidas a partir de B1 a B6 - clínquer C1 - Cura em saco estanque



(a) cura imersa em água



(b) cura em saco estanque

Figura 8 - Aspecto dos corpos-de-prova das argamassas obtidos a partir das formulações com diferentes teores de fosfogesso e clínquer: B1 a B6 (da esquerda para direita)

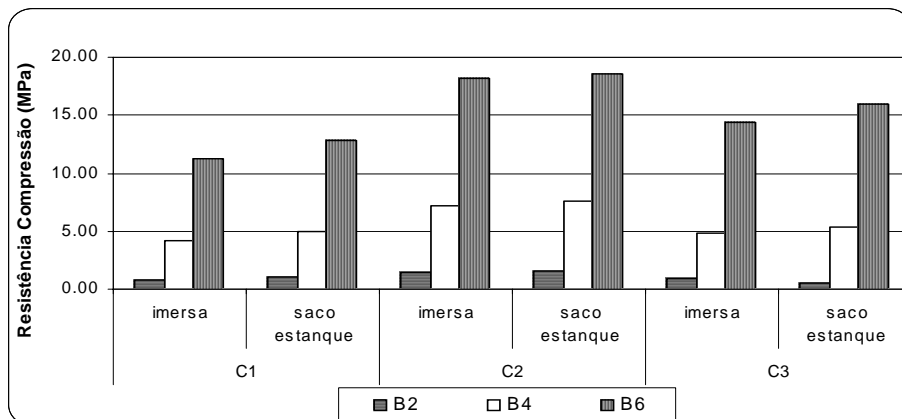


Figura 9 - Resistência à compressão: clínqueres C1, C2 e C3 - 7 dias

Os tipos de cura estudados seguiram o procedimento abaixo:

(a) cura em saco estanque (filme parafinado): 2 dias após a moldagem as amostras foram retiradas dos moldes e mantidas em sacos plásticos estanques (filmes parafinados), em sala climatizada (temperatura de 20 oC e 50% de umidade relativa) até a véspera do rompimento, quando foram retiradas dos sacos mas mantidas em sala climatizada durante 24 h;

(b) cura em água: a desmoldagem também foi realizada 2 dias após a moldagem. As amostras foram imersas em água e mantidas em sala climatizada (temperatura de 20 oC e 50% de umidade relativa), onde permaneceram até a véspera do rompimento. Após, também eram deixadas em sala climatizada, ao ar, durante 24 h.

As Figuras 6 e 7 mostram os resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão das seis formulações (B1 a B6) obtidas a partir do clínquer C1. As médias (\bar{X}), os desvios padrão (σ) e os coeficientes de variação (v) estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Verifica-se que para o C1 as formulações mais ricas em clínquer (B5 e B6) apresentaram melhores resultados quando imersas em água. Já as mais ricas em fosfogesso (B1 a B3), quando curadas em água, apresentaram leve perda de resistência, indicando baixa resistência à água.

Observou-se ainda que a resistência às 24 horas é bastante baixa, independentemente do tipo de cura. Somente as formulações B5 e B6 apresentam

aumento significativo de resistência dos 28 aos 90 dias.

A Figura 8 mostra que, para as formulações B1, B2 e B3, a cura imersa em água (Figura 8a) degradou os corpos-de-prova. O mesmo não aconteceu quando a cura foi realizada em saco estanque (Figura 8b).

As Figuras 9, 10 e 11, a seguir, apresentam os resultados de resistência mecânica à compressão das formulações B2, B4 e B6, dos 7 aos 90 dias a partir dos três clínqueres estudados (C1, C2 e C3), e as Tabelas 8, 9 e 10 apresentam as médias (\bar{X}), os desvios padrão (σ) e os coeficientes de variação (v) encontrados.

Na Figura 9, aos 7 dias, verifica-se que, independentemente do tipo de cura, o clínquer C2 propicia as melhores resistências. Nas idades de 28 e 90 dias observa-se o mesmo fato, com exceção da formulação do cimento B6 aos 90 dias (Figura 11), onde o clínquer C3 mostrou ser o mais eficiente. O C2 apresenta maiores quantidades de mayenita e yelimita, as quais são responsáveis pela resistência inicial, explicando as maiores resistências alcançadas por este clínquer para todos as formulações do BIA, aos 7 dias. Em tempos maiores o clínquer C3 apresenta maiores resistências por apresentar mais yelimita, principal responsável pela resistência mecânica.

Para o B6, aos 28 e 90 dias (Figuras 10 e 11, respectivamente), verifica-se nos três clínqueres que a resistência é mais importante quando a cura é imersa em água. Isso mostra que, neste caso, a conservação em saco estanque não propicia água suficiente às reações de hidratação.

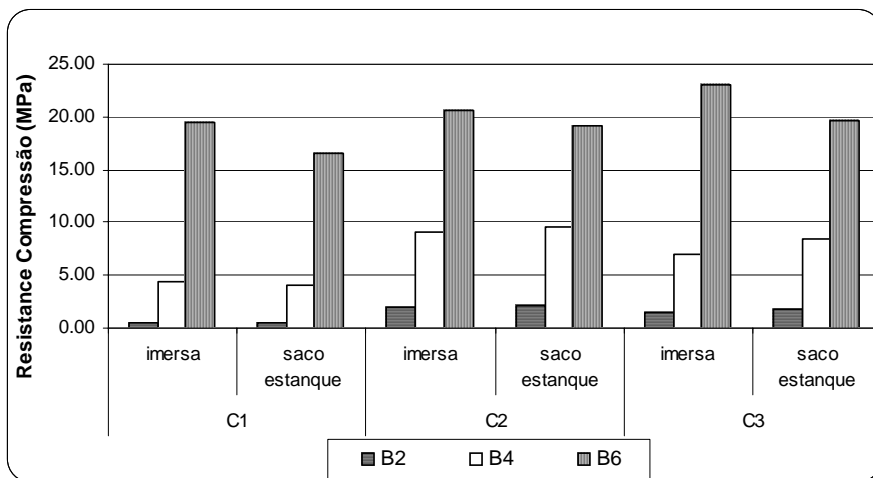


Figura 10 - Resistência à compressão: clíniques C1, C2 e C3 - 28 dias

Cura	BIA	C1			C2			C3		
		\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
Imersa em água	B2	0,41	0,02	0,05	1,92	0,13	0,07	1,38	0,26	0,19
	B4	4,32	0,37	0,09	9,11	0,58	0,06	6,99	0,57	0,08
	B6	4,32	0,32	0,02	20,60	0,64	0,03	23,28	0,76	0,03
Saco estanque	B2	0,54	0,05	0,09	2,15	0,19	0,09	1,76	0,27	0,16
	B4	3,98	0,26	0,07	9,61	0,29	0,03	8,37	0,35	0,04
	B6	16,60	0,41	0,02	19,20	0,57	0,03	19,63	0,50	0,03

Tabela 9 - Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na Figura 10 - 28 dias

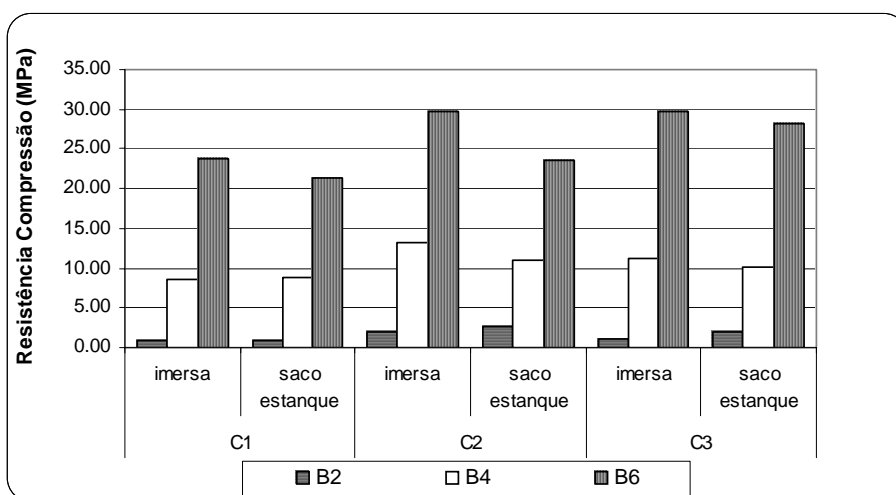


Figura 11 - Resistência à compressão: clíniques C1, C2 e C3 - 90 dias

Cura	BIA	C1			C2			C3		
		\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v	\bar{X}	σ	v
Imersa em água	B2	0,92	0,07	0,07	2,00	0,11	0,06	1,00	0,00	0,00
	B4	8,55	0,61	0,07	13,10	1,23	0,09	11,21	0,69	0,06
	B6	23,74	1,03	0,04	29,77	1,92	0,06	29,67	0,70	0,02
Saco estanque	B2	0,92	0,23	0,25	2,74	0,29	0,10	2,09	0,33	0,16
	B4	8,88	0,77	0,09	11,03	1,13	0,10	10,02	1,50	0,15
	B6	21,34	0,65	0,03	23,50	0,89	0,04	28,23	1,34	0,05

Tabela 10 - Médias (\bar{X}), desvios padrão (σ) e coeficientes de variação (v) das resistências à compressão apresentadas na Figura 11 - 90 dias

Durabilidade

A partir dos resultados de resistência mecânica obtidos com as formulações B2, B4 e B6, onde os três clínqueres C1, C2 e C3 foram empregados, fez-se a avaliação da durabilidade.

O estudo de durabilidade foi realizado apenas com as formulações mais ricas em clínquer (B4 e B6), pois a formulação B2 apresentou resistência bastante pequena (inferior a 3 MPa). Fez-se também a avaliação apenas dos clínqueres C1 e C2, já que o terceiro (C3) apresentou desempenho bastante próximo ao do C2.

A avaliação da durabilidade foi baseada nos experimentos de ROY et al. (1999). Tais autores estudaram a durabilidade de concretos sob ação atmosférica. Para tanto, desenvolveram métodos de aceleração do processo através de ciclos de imersão/secagem, com posterior medição da resistência mecânica.

O ensaio consistiu em submeter as amostras curadas a 25 ciclos de imersão/secagem, onde um ciclo requer 6 h em estufa a 60 °C e 18 h subsequentes imersas em água a 20 °C. Este ensaio foi realizado em argamassas padrão nos corpos-de-prova prismáticos, de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm. Os mesmos foram curados em saco estanque e, ao fim de 7 e 28 dias, foram submetidos a 25 ciclos e em seguida rompidos.

Para o clínquer C1 (Figura 12) observa-se que, para ambas as formulações, não acontece perda de resistência após os 25 ciclos, seja aos 7 ou aos 28 dias de hidratação. Ao contrário, verifica-se um aumento dela, o que é normal, já que as amostras submetidas aos ciclos têm idades mais avançadas que as referências (amostras não submetidas aos ciclos), pois começaram o ciclo com 7 e/ou 28 dias e após passaram ainda por mais 25 ciclos.

O cimento B4 feito com clínquer C2 (Figura 13), aos 28 dias, após ter sido submetido aos ciclos de imersão/secagem, apresentou pequena queda de resistência (de 12,70 MPa para 11,75 MPa). Porém, se forem considerados os desvios padrão de 0,24 MPa e

de 0,44 MPa da referência (0 ciclos) e da amostra submetida aos ciclos, respectivamente, pode-se constatar que as resistências são equivalentes. Na realidade, a curva de evolução de resistência da referência (Figura 14) mostra que dos 28 aos 90 dias não houve incremento na resistência.

	Idade (dias)	Índice ($I_{Xj} = R_{c_{25ciclos}} / R_{c_{0ciclos}}$)
B4	7	1,19
	28	1,83
B6	7	1,38
	28	1,16

Tabela 11 - Índices de resistência - BIAs: B4 e B6 - Clínquer C1

BIA	Idade (dias)	Índice ($I_{Xj} = R_{c_{25ciclos}} / R_{c_{0ciclos}}$)
B4	7	1,35
	28	0,93
B6	7	1,40
	28	1,21

Tabela 12 - Índices de resistência - BIAs: B4 e B6 - Clínquer C2

Para a formulação B6 os ciclos de imersão/secagem não prejudicam o incremento de resistência após os 28 dias. Percebe-se que aos 90 dias o valor de resistência é praticamente o mesmo, alcançado ao fim dos 25 ciclos (28 dias).

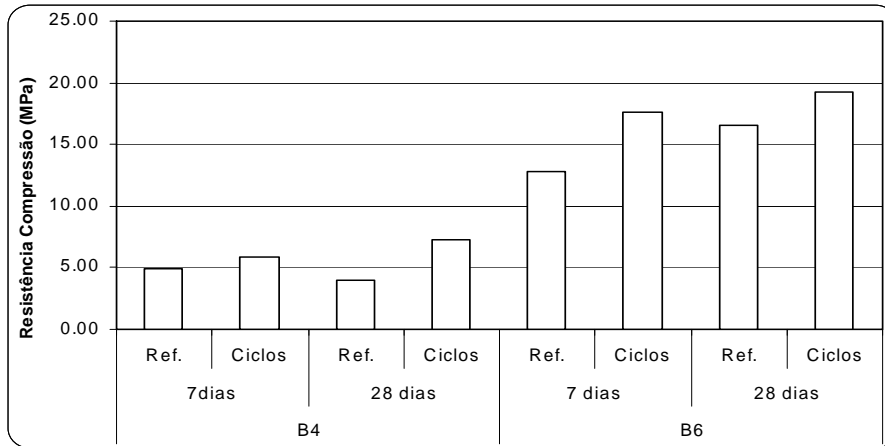


Figura 12 - Ensaio de envelhecimento: ciclos imersão/secagem Clínquer C1 - BIAs: B4 e B6

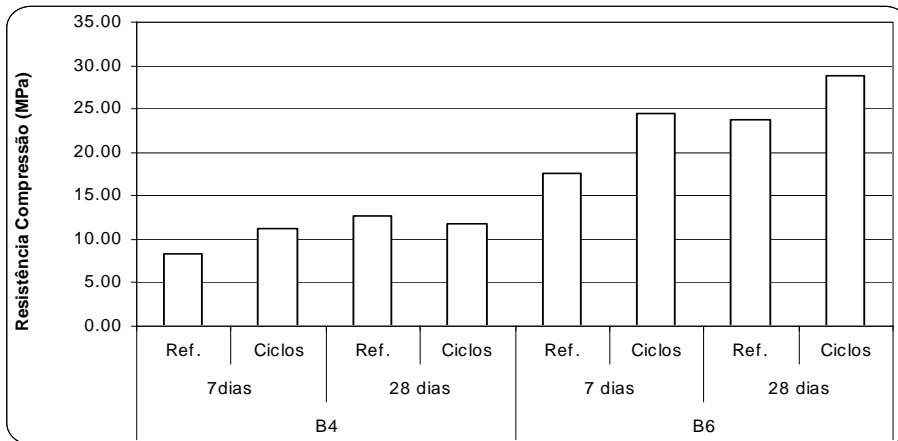


Figura 13 - Ensaio de envelhecimento: ciclos imersão/secagem Clínquer C2 - BIAs: B4 e B6

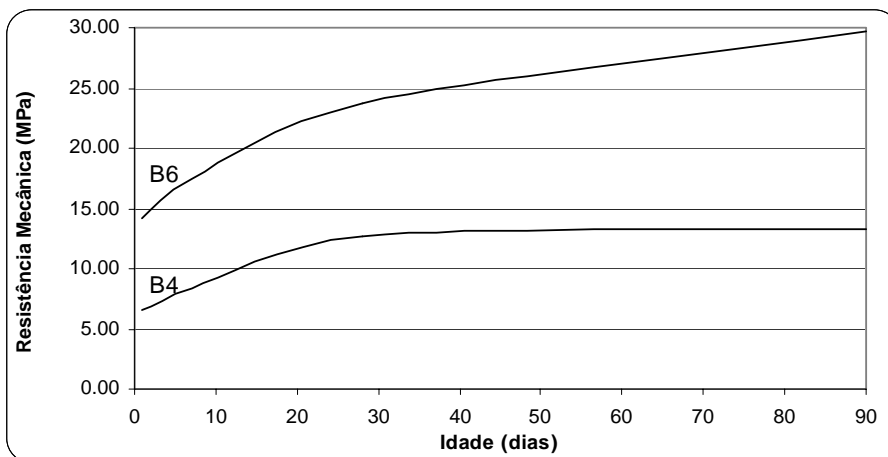


Figura 14 - Resistência à compressão dos BIAs B4 e B6 curados em saco estanque

Hidratação do cimento BIA

Para avaliação da hidratação foram elaboradas pastas moldadas em cilindros acrílicos de dimensões de $\Phi = 2$ cm e $h = 4$ cm. A quantidade de água incorporada foi a necessária para obter trabalhabilidade da pasta.

As amostras, após serem desmoldadas, foram mantidas em saco estanque (filme parafinado), em sala climatizada (temperatura de 20 °C e 50% de umidade relativa), até a véspera das idades desejadas (7 e 28 dias). A hidratação foi interrompida após secagem em estufa a 60 °C durante 24 h e em seqüência moídas a 100 μ m.

As fases hidratadas foram identificadas através da técnica de análise térmica diferencial (DTA) e da técnica de difração aos raios X (DRX).

A DRX foi realizada em um aparelho SIEMENS D 500 com os seguintes parâmetros de análise:

- comprimento de onda de $K\alpha = 1,54$ Å;
- intervalo de análise de $2\theta = 3^\circ$ a 70° ; e
- passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1 s.

A DTA foi realizada com os seguintes parâmetros de análise:

- massa de amostra de 600 mg;
- velocidade de aquecimento de 10 °C/minuto;
- caulim calcinado a 1.000 °C como padrão referência; e

- temperatura máxima de aquecimento de 1.000 °C.

Nesta etapa também foram moldadas pastas, as quais ficaram imersas em água para que fosse monitorado o pH da água de cura, registrando-se valores entre 8,80 e 11,20. Tal medida fez-se

necessária para a avaliação quanto à propensão às manifestações biológicas (fungos e bolores), sendo estas susceptíveis em meios ácidos.

Difração aos Raios X (DRX)

As Figuras enumeradas de 15 até 20 referem-se às difrações aos raios X realizadas nas pastas do cimento BIA. A curva inferior Ref apresentada nos difratogramas corresponde a uma amostra de mesma formulação, porém não hidratada.

Nos difratogramas das Figuras 17 e 20, onde é identificado o pico principal da yelimita (2θ entre $23,5^\circ$ e 24°) observa-se que, para ambos os clínqueres, tal fase foi consumida a partir dos 7 dias.

Verifica-se que a formulação B6 (30% de clínquer e 70% de fosfogesso) apresentou maior quantidade de etringita em relação à formulação B4 (20% de clínquer e 80% de fosfogesso) tanto para C1 quanto para C2. Tal fato era esperado, uma vez que esta apresenta maior quantidade de clínquer.

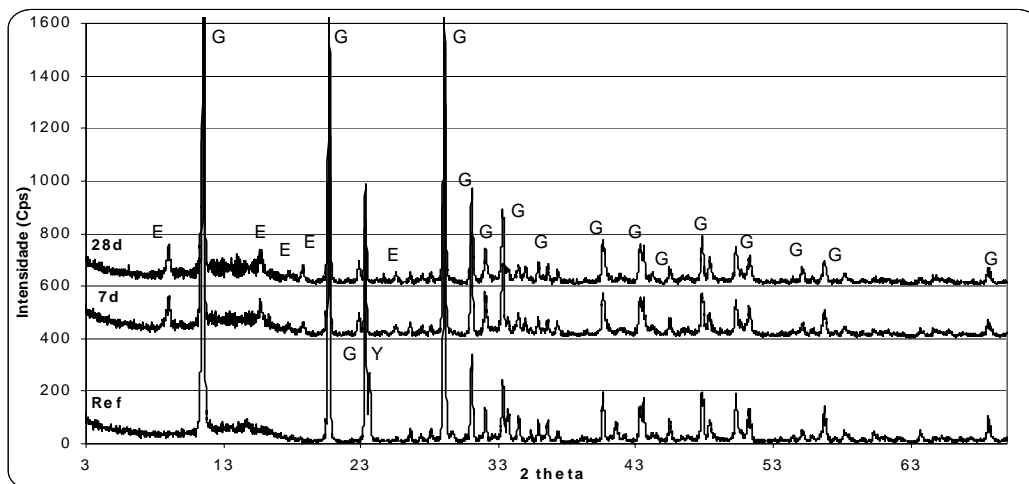


Figura 15 - Difratograma da pasta-clínquer C1 - 7 e 28 dias - Formulação B4 E = etringita, Y = yelimita, G = gipsita

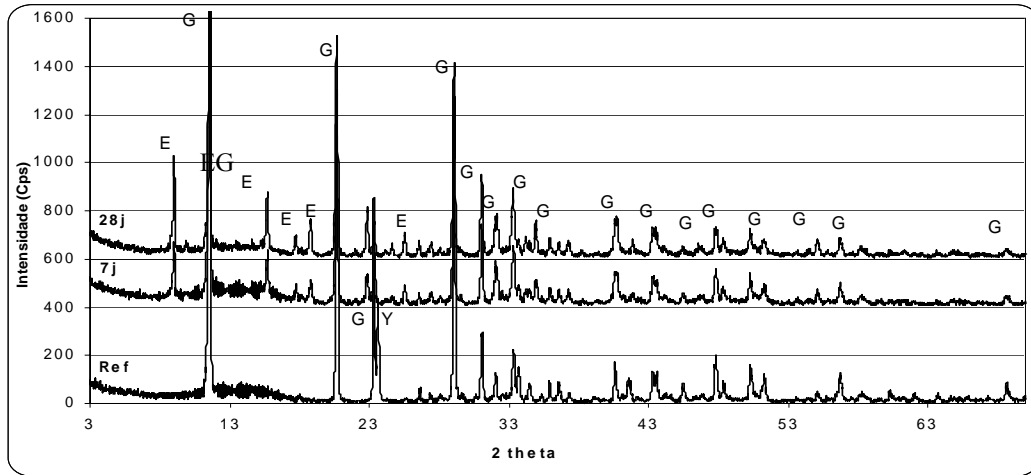
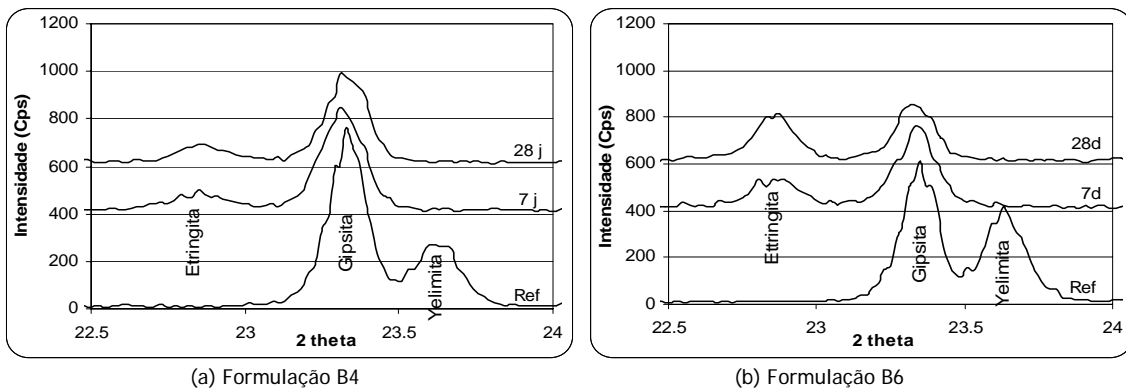


Figura 16 - Difratoograma da pasta-clínquer C1 - 7 e 28 dias - Formulação B6 E = etringita, Y = yelimita, G = gipsita



(a) Formulação B4

(b) Formulação B6

Figura 17 - Ampliação do difratograma da pasta-clínquer C1 - 7 e 28 dias

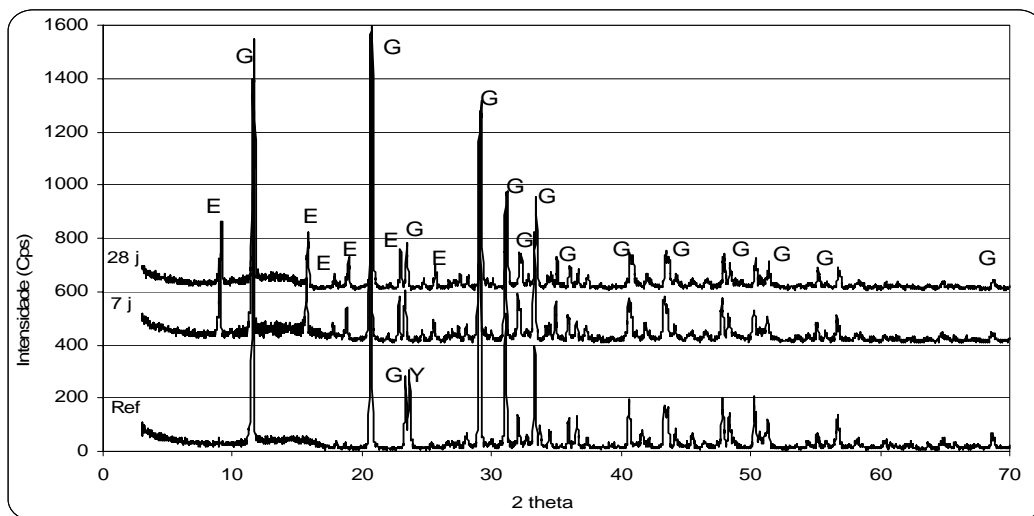


Figura 18 - Difratoograma da pasta-clínquer C2 - 7 e 28 dias - Formulação B4 E = etringita, Y = yelimita, G = gipsita

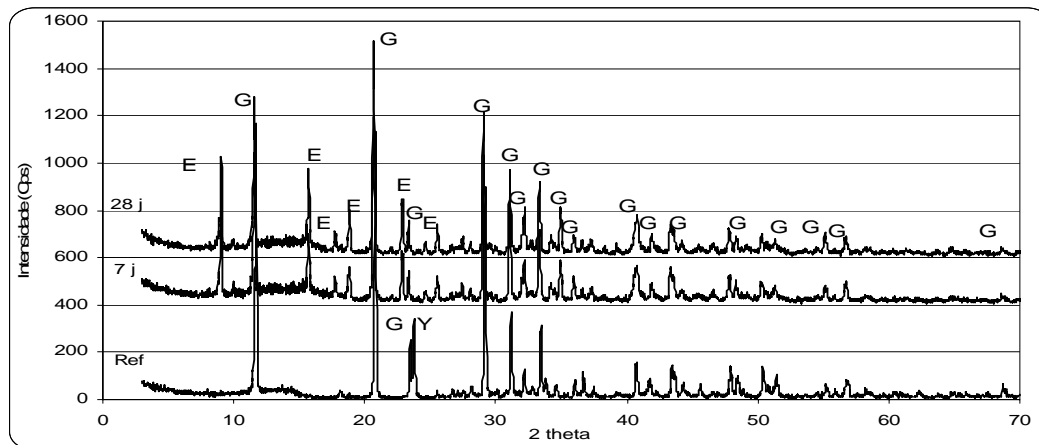
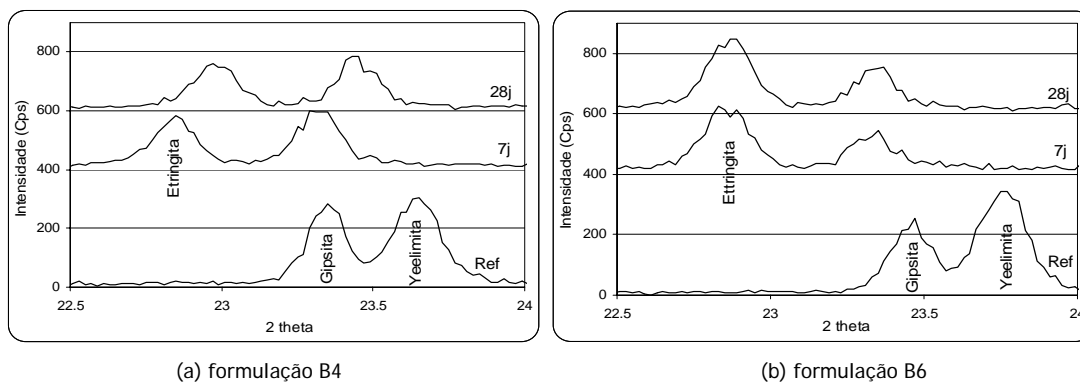


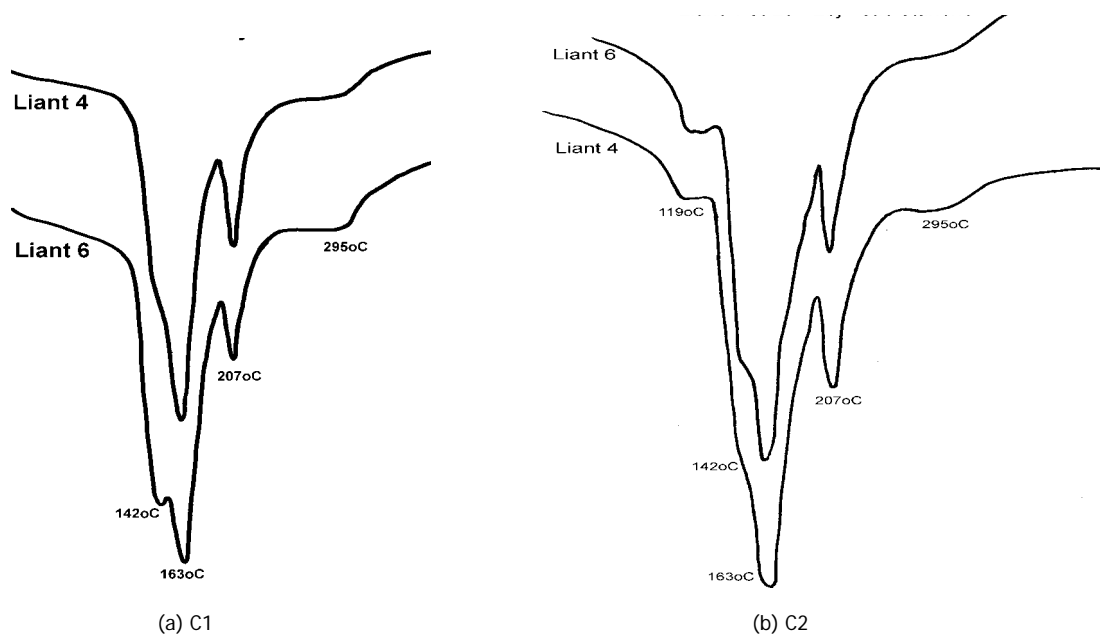
Figura 19 - Difratoograma da pasta-clínquer C2 - 7 e 28 dias - Formulação B6 E = etringita, Y = yelimita, G = gipsita



(a) formulação B4

(b) formulação B6

Figura 20 - Ampliação do difratograma da pasta-clínquer C2 - 7 e 28 dias



(a) C1

(b) C2

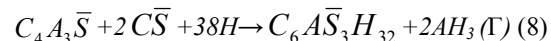
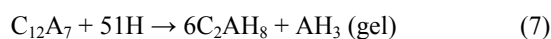
Figura 21 - Termograma da pasta-clínquer com fosfogesso - formulações B4 e B6 - 28 dias

Comparando-se os dois tipos de clínquer, em relação à formação da etringita ($2\theta = 9,30$), observa-se que no clínquer C2, para ambas as formulações, ela é mais evidente, principalmente aos 7 dias. Conforme visto na literatura, a formação da etringita depende da disponibilidade de sulfato de cálcio, yelimita, mayenita e água. Comparando uma mesma formulação (B4 ou B6) obtida a partir de clínqueres diferentes, a quantidade de etringita será maior naquela obtida a partir do clínquer mais rico em yelimita e em mayenita, uma vez que as quantidades de sulfato de cálcio (oriundas do fosfogesso) e água serão iguais para uma mesma formulação. Como o clínquer C2 possui maiores quantidades dessas fases, maiores quantidades de etringita são esperadas para as formulações obtidas a partir deste.

A formação da etringita explica as resistências mecânicas mais altas apresentadas pelas argamassas obtidas a partir do clínquer C2.

Análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 21 apresenta os termogramas das formulações b4 e b6 a partir dos clínqueres c1 e c2, aos 28 dias.



Da análise dos termogramas foram identificadas as temperaturas das transformações endotérmicas com os respectivos compostos:

- (a) 118 °C = gipsita (AH_3 gel)
- (b) 142 °C = etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$)
- (c) 163 °C et 207 °C = gipsita ($C\bar{S}H_2$)
- (d) 295 °C = gipsita (γAH_3)

Nos termogramas, a gipsita foi identificada como fase não hidratada, enquanto a etringita e a gipsita como produtos de hidratação. Em relação à última, entretanto, o pico a 118 °C, referente à gipsita gel, foi identificado apenas no C2. Isso se deve à hidratação da mayenita, como mostra a reação descrita na equação 7 (Chatterjee, 2002). Como esta fase não está presente no clínquer C1, é esperado que somente a forma γ da gipsita seja identificada (equação 8).

Considerações finais

Nesta pesquisa três tipos de clínqueres sulfoaluminosos foram testados com o fosfogesso em seis formulações para a obtenção de um cimento de baixo impacto ambiental (BIA). Nestas seis composições, grandes quantidades de fosfogesso (70% a 95%) e pequenas quantidades de clínqueres (5% a 30%) foram empregadas.

Através do estudo de resistência mecânica e dos ciclos de imersão/secagem (visando avaliar a durabilidade de cimento BIA), foi visto que a partir de grandes quantidades de sulfato de cálcio (fosfogesso) e de pequenas de clínquer sulfoaluminoso é possível obter um cimento com desenvolvimento de resistência bastante apreciável.

No estudo de formulação constatou-se que, para obter uma resistência mínima, é necessário que o cimento possua, pelo menos, 10% de clínquer (formulação B2) e, para que a insolubilidade à água do fosfogesso seja assegurada, é necessário um mínimo de 20% de clínquer (B4). Estas quantidades podem ser alteradas de acordo com a composição do clínquer e também com as condições de exposição às quais o produto final (argamassa, bloco...) ficará sujeito. Por exemplo, os cimentos BIA que forem empregados em argamassas e/ou blocos de concretos expostos às condições úmidas exigirão resistências iniciais elevadas. É necessário então empregar um clínquer com quantidades de yelimita e mayenita mais altas ou então limitar seu uso em ambientes secos (protegidos de umidade e intempéries).

Através das análises de DRX e DTA foi possível identificar a formação dos principais compostos de hidratação do cimento sulfoaluminoso (etringita e gipsita). Também foi possível verificar que, para as formulações ricas em fosfogesso e pobres em clínquer (cimento BIA), a máxima formação da etringita fica restrita, principalmente, à quantidade de yelimita disponível.

A obtenção de um novo cimento composto majoritariamente de fosfogesso envolve, além das vantagens econômicas, vantagens ambientais. Estas últimas são sem dúvida as de principal interesse e neste estudo elas implicam uma menor emissão de gás carbônico no processo de produção do cimento e, principalmente, a valorização do fosfogesso como matéria-prima.

Ensaio de lixiviação e solubilização deverão ser realizados no produto final obtido (cimento BIA), a

fim de avaliar a viabilidade ambiental. Entretanto, vale comentar que, como exposto no trabalho, o fosfogesso foi classificado como classe II B (não perigoso e inerte).

Diante dos resultados encontrados neste estudo, a obtenção do cimento BIA indica um caminho bastante otimista e promissor quanto ao aspecto tecnológico e intensamente rico para o avanço científico.

Desenvolvimento com os fosfogessos nacionais deve ser estimulado, uma vez que há uma importante disponibilidade deste subproduto, entretanto há grande necessidade do desenvolvimento de metodologias que auxiliem na quantificação do gás radônio, no ambiente construído, com diferentes condições de ventilação e exposição.

A composição com o clínquer demonstrou que o pH torna-se elevado, reduzindo o efeito de fixação de fungo ou bolor. Entretanto, deve ser ressaltado que o pH nas bacias e pilhas de deposição do fosfogesso depende da idade da estocagem; no momento da geração deste subproduto o material apresenta pH inferiores a 5.

Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10005**: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10006**: Solubilização de resíduos. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR). **NF EN 196-1**: Méthodes d'essais des ciments. Partie 1: Détermination des résistances mécaniques, Août 1995.

BERETKA, J.; SHERMAMN, N.; MARROCCOLI, M.; POMPO, A.; VALENTI, G. L. Effect of composition on the properties of rapid hardening sulfoaluminate cement. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10., 1997, Gothenburg. **Proceedings...** Gothenburg, 1997. v. 2, p. 2ii029.

CASTILHOS, A. B.; SOARES, S. R.; CHERIAF, M.; ROCHA, J. C.; GLEIZE, P. J. P. **Relatório das aplicações do fosfogesso**.

ULTRAFERFIL/COPEBRAS. Divulgação restrita. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. 350 P.

CHATTERJEE, A. K. Special Cements. In: BENSTED, J.; BARNES, P. (Ed.). **Structure and Performance of Cements**. Spon Press, 2002. p. 226-231.

CNEN. Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas. Comissão Nacional de Energia Nuclear **CNEN-NE-6.05**. Rio de Janeiro, 1985. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/seguranca/normas/ne_602.pdf>.

FU, X.; YANG, C.; LIU, Z.; TAO, W.; HOU, W.; WU, X. Studies on effects of activation on properties and mechanism of hydration of sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 317-324, 2003.

GLASSER, F. P.; ZHANG, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite composition. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1881-1886, 2001.

KASSELOURI, V.; TSAKIRIDS, P.; MALAMI, C. H.; GEORGALI, B.; ALEXANDRIO, C. A study of the hydration products of a non-expansive sulfo-aluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p. 1726-1736, 1995.

KULAIF et al. Fosfogesso: impacto ambiental e alternativas para seu aproveitamento no Brasil. In: CONGRESSO ITALO BRASILIANO DI INGEGNERIA MINERARIA. **Atti...** Parma: Eusp/Universita di Cagliari/Anim, 1994.

MAZZILLI, B. P.; SAUEIA, C. H. R. Implicações radiológicas da utilização do fosfogesso como material de construção. **Ambiente Construído**, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 17-22, 1997.

MEHTA, P. K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 3, p. 1-6, 1973.

ODLER, I. Cements containing calcium sulfoaluminate. In: BENTUR, A.; MINDESS, S. (Ed.). **Special Inorganic Cements**. E & FN Spon, 2000. p. 69-87.

ROSA, R. **Exposição potencial à radiação natural, no interior de residências, devido ao uso de fosfogesso na indústria da construção civil.**

1997. 254 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ROY, S. K.; POH, K. B.; NORTHWOOD, D. O. Durability of concrete-accelerated carbonation and weathering studies. **Building and Environment**, v. 34, p. 597-606, 1999.

SFAR-FELOUL, H.; CLASTRES, P.; CARLES-GIBERGUES, A.; BEN-OUZDOU, M. Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse. L'exemple de la Tunisie. **Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux**, n. 849, p. 186-191, maio/jun. 2002.

SHIRAKAWA, M. A.; SELMO, S. M.; CINCOTTO, M. A.; GAYLARDE, C. C.; BRAZOLIN, S.; GAMBALE, W. Susceptibility phosphogypsum to fungal growth and the effects various biocides. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 293-298, 2002.

SILVA, N. C.; FERNANDES, E. A. N.; CIPRIANI, M.; TADDEI, M. H. T. The natural radioactivity of Brazilian phosphogypsum. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, n. 1, 2001.

SU, M.; KURDOWSKI, W.; SORRENTINO, F. Development in non-Portland cements. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 9., 1992, New Delhi. **Proceedings...** New Delhi, 1992. v. 1, p. 317-354.

SU, M.; WANG, Y.; ZHANG, L.; LI, D. Preliminary study on the durability of sulfo/ferro-aluminate cements. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10., 1997, Gothenburg. **Proceedings...** Gothenburg, 1997. v. 4, p. 4iv029.

UNEP. Mineral fertilizer production and the environment. **UNEP- United Nations Environment Programme Industry and the Environment**, 1996, Relatório Técnico n. 26, 150 p.

ZHANG, L.; GLASSER, F. P. New concretes based on calcium sulfoaluminate cement, Proc. In: CONFERENCE MODERN CONCRETE MATERIALS: BINDERS, ADDITIONS AND ADMIXTURES, **Proceedings...** 1999. p. 261-274.

Agradecimentos

Ao programa de Cooperação CAPES-COFECUB, pela cooperação URG/Matériaux – INSA de Lyon (França) e Universidade Federal de Santa Catarina, Núcleo de Pesquisa em Construção, Grupo ValoRes (Valorização de Resíduos).

À CAPES, pela bolsa de doutoramento e estágio de doutorado no exterior.