

Efeito da disponibilidade de sulfato de cálcio na variação dimensional do cimento supersulfatado (CSS)

The effect of calcium sulfate availability on the dimensional variation of supersulfated cement (SSC)

RESUMO

Thais Ribeiro da Silva
ribeirothais99.tr@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Caroline Angulski da Luz
angulski@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Pesquisas em torno dos Cimentos Supersulfatados (CSS) vêm ganhando destaque devido ao baixo impacto ambiental pelo fato do uso principal de subprodutos industriais: escória de alto-forno e fosfogesso. O fosfogesso tornou-se uma opção sustentável de sulfato de cálcio, uma vez que, anteriormente, este composto provinha da gipsita, uma fonte natural e não renovável. Já escória de alto-forno, ganhou destaque devido, principalmente, à baixa emissão de gás carbônico. Visando os benefícios do uso de fontes alternativas para a produção da matéria prima da construção e a necessidade de pesquisas em relação ao desempenho destes materiais, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da disponibilidade de sulfato de cálcio, o fosfogesso, na variação dimensional do CSS, através do estudo de análises tanto em corpos de prova no estado plástico quanto no estado endurecido e de dados disponíveis na literatura. Os resultados mais favoráveis, no que tange a resistência mecânica e a mitigação da expansão do composto de CSS devido a presença de etringita e gipsita tardias, ocorreu nas matrizes compostas de 85% de escória, 15% de fosfogesso e 0,5% de ativador alcalino.

PALAVRAS-CHAVE: Cimento. Expansão. Fosfogesso. Sustentabilidade.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Research on supersulfated cement (CSS) has gained prominence due to low environmental impact by the fact to the main use of industrial by-products: blast furnace slag and phosphogypsum. The phosphogypsum has become a sustainable option for calcium sulfate, since previously this compound came from the gypsum, a natural and non-renewable source. Already the blast furnace slag, gained prominence due mainly to the low emission of carbon dioxide. Aiming at the benefits of using alternative sources for the production the raw material of construction and the need for research regarding the performance of these materials, this work has as objective to evaluate the effect of calcium sulfate availability, the phosphogypsum, on the dimensional variation of CSS, through the study of analyses both in specimens in the plastic state and in the hardened state. The most favorable results, with respect to mechanical strength and mitigation of the expansion of the CSS compound due to the presence of late ettringite and gypsum, occurred in matrices composed of 85 percent slag, 15 percent phosphogypsum and 0.5 percent alkaline activator.

KEYWORDS: Cement. Expansion. Phosphogypsum. Sustainability.

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas enfrentados pela construção civil encontra-se na fabricação da matéria prima deste setor: o cimento. O Cimento Portland (CP) é responsável pelo elevado consumo de energia e emissão de CO_2 , devido à produção do clínquer, sua principal constituição. Os Cimentos Supersulfatados (CSS) tornaram-se uma alternativa de baixo impacto ambiental, devido ao fato da isenção (ou baixo teor) do clínquer na sua composição. Segundo Woltron (2009), o uso do CSS possui vantagens como o baixo gasto energético, tornando-o sustentável e inovador, redução de emissão de CO_2 , baixo calor de hidratação, resistência e durabilidade em ambientes quimicamente agressivos.

Os CSS são regidos pela normativa europeia EN 15743/2010, sendo permitido em sua composição teores de 80-90% de escória de alto-forno, 10-20% de sulfato de cálcio e, quando necessário, ativador alcalino (até 5%). Reagentes álcalis como o hidróxido de cálcio ou de potássio, até mesmo o cimento Portland, podem ser exemplos de ativadores alcalinos utilizados (MAJUMDAR *et al.*, 1981).

Atualmente, a principal fonte de sulfato de cálcio para a fabricação dos Cimentos Supersulfatados, a gipsita, é proveniente de fonte natural; por ser um material não renovável, tem-se notado a importância do estudo para a sua substituição como, por exemplo, pelo fosfogesso (PG). Como menciona Gracioli *et al.* (2017) em sua pesquisa, o fosfogesso é um subproduto industrial, oriundo da indústria de fertilizantes, gerado a partir da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4). Segundo os autores Canut *et al.* (2008) e Saueia *et al.* (2006), este processo ocorre a partir de uma rocha primária fosfática, que reage com o ácido sulfúrico resultando na formação de um precipitado de sulfato de cálcio, chamado fosfogesso. O PG pode se apresentar em três fases: gipsita (di-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bassanita (hemihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (anidro, CaSO_4) (GRACIOLI, 2016). O uso da fonte de cálcio na fase anidrita é o ideal para compor os Cimentos Supersulfatados, sendo necessário a calcinação para obtê-lo.

Entre os benefícios do uso da escória nos materiais de construção encontra-se a maior durabilidade mediante ambientes agressivos e o baixo calor de hidratação, além de ser um material que anteriormente não possuía utilidade para as indústrias. A escória de alto-forno é um subproduto do beneficiamento de aço, formado pelas impurezas do minério de ferro, por fundentes como, por exemplo, quartzo e calcário, e cinzas do combustível (carvão), podendo este ser vegetal ou mineral (coque). A EN 15743/2010 exige que a escória seja composta por 2/3 da massa de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de silício (SiO_2), além do óxido de alumínio (Al_2O_3) e mais pequenas quantidades de outros compostos.

As escórias podem ser classificadas entre ácidas e básicas. Segundo Jhon (1995), óxido de cálcio atua na composição química da escória básica, já o óxido de silício, exerce influência na composição química da escória ácida. Ainda segundo o autor, o combustível utilizado no beneficiamento do aço é normalmente responsável pelo teor básico (carvão mineral) e ácido (carvão vegetal) da escória gerada. De acordo com Gruskovnjak *et al.* (2008), a reatividade da escória de alto-forno é de suma importância para a sua empregabilidade como material cimentício. O fator mais utilizado para determinar a reatividade de uma escória é o teor de basicidade, sendo a porcentagem determinada pela relação ($\text{CaO} +$

$MgO + Al_2O_3$)/ SiO_2 que, quanto maior for o resultado, maior a probabilidade da escória ser reativa. Segundo Rubert (2015), para que a escória possua atividade hidráulica, ela deve se apresentar no estado amorfo, sendo obtido através de um resfriamento brusco propiciado por jatos de água.

Em relação ao comportamento expansivo do CSS, a bibliografia científica traz alguns resultados obtidos, influenciada, principalmente, pelo teor de sulfato de cálcio em sua composição. Gracioli *et al.* (2017), analisou em seu estudo que, para 90% de escória de alto-forno e 10% de sulfato de cálcio, ocorreu a formação de monossulfato, devido a reação da etringita com íons remanescentes de cálcio e alumínio; este fator demonstra que, para baixos teores de sulfato de cálcio, ocasiona uma instabilidade de etringita formada e, conseqüentemente, a expansão na matriz de CSS. De acordo com Rubert *et al.* (2018), que analisaram o comportamento de variadas composições de CSS, também discutiram a conversão de etringita em monossulfato em idades tardias, devido ao baixo teor de sulfato de cálcio. Além disso, em composições com quantidades maiores de sulfato de cálcio, a instabilidade de etringita foi relacionada ao rápido consumo de anidrita, o que favoreceu a precipitação da etringita nos grãos de escória, prejudicando a continuidade do processo de hidratação do cimento.

A etringita é conhecida por possuir caráter expansivo. Segundo Tosun *et al.* (2010), isto se deve a morfologia da etringita formada. A formação de etringita tardia inicia-se com uma “bola de etringita”, independentemente do local de formação; as etringitas formadas no espaço dos poros de ar aprisionado permanecem estáveis enquanto não preencherem o lugar em questão, pois não exercem pressão até que haja a saturação dos poros. Porém, caso sejam formadas em lugares como, microfissuras, a etringita é convertida para a forma massiva, provocando a expansão do compósito.

Segundo o estudo realizado por Homrich (2018), a composição que apresentou melhores resultados, tanto na resistência quanto no controle de etringita em idades tardias, foi a de 85:15:0,5, sendo escória: sulfato de cálcio: ativador alcalino. Verificou-se através da difração de raio-X (DRX) que o CSS apresentou maior presença de etringita ao longo da hidratação em comparação com a matriz cimentícia confeccionada com Cimento Portland Pozolânico (CP IV). De acordo com Bentz *et al.* (2004), uma maior formação de etringita é a melhor maneira de mitigar a retração; portanto, explica-se o comportamento com caráter retrativo inferior do CSS em relação ao CP IV. Com esta pesquisa, concluiu-se que,

Mesmo levando em consideração que a formação de Etringita ocorre basicamente até os 7 dias no CSS e após essa idade o produto principal de hidratação é o C-S-H, o concreto obteve compensação no comportamento retrativo elevado das primeiras idades, chegando aos 28 dias muito próximo do tamanho original do corpo de prova. (HOMIRICH, 2018, p. 79)

Para a análise da variação dimensional do concreto no estado endurecido, a dimensão dos corpos de prova e os medidores utilizados no teste devem seguir conforme menciona a ABNT NBR NM 131 (1997); já os métodos encontrados na literatura científica para a realização dos ensaios são diversos, tanto para o estado plástico quanto para o estado endurecido.

Tendo em vista a complexibilidade dos CSS e a importância de minimizar o uso de fontes não renováveis, este trabalho tem como objetivo revisar referências bibliográficas no que tange as características e desempenho dos Cimentos Supersulfatados, especificamente na variação dimensional do CSS devido a diferentes teores de fosfogesso na sua composição, para assim, quando possível, desenvolver novos ensaios para complementar a literatura científica. Devido à pandemia mundial do Covid-19, que impossibilitou a permanência nas Universidades, esta pesquisa teve o tempo hábil de realizar a análise da composição química dos materiais, tal como a moagem da escória de alto-forno e a peneiração do fosfogesso. A calcinação da fonte de sulfato de cálcio, que seria a próxima etapa do procedimento, precisou ser interrompida a partir do mês de março de 2020.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo da escória de alto-forno, gerada do processo do alto forno proveniente de carvão mineral, seguiu conforme o trabalho realizado por Homrich (2018). Inicialmente o material foi submetido a secagem em estufa por cerca de 24 horas a uma temperatura controlada de aproximadamente 105°C. Após seco, este material foi acondicionado em jarro cerâmico, juntamente com bolas cerâmicas, e moído durante 3 horas em um moinho da marca Servitech, modelo CT 242.

O fosfogesso foi peneirado em malha com abertura de 150 µm, com o auxílio de um pincel (quando necessário, o material deve ser moído manualmente para melhor aproveitamento) e, por ser constituído basicamente de sulfato de cálcio di-hidratado, o fosfogesso peneirado deve passar pelo processo de calcinação a temperatura de 350 °C durante 1 hora, a uma taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹, tornando-se assim, anidro.

Para a análise da variação dimensional no estado plástico, a metodologia a ser seguida baseou-se na pesquisa realizada por Branston *et al.* (2016), onde o concreto é lançado em molde prismático, de dimensões de 75x75x285 mm, com as faces laterais previamente revestidas de desmoldante, como pode ser observado na Figura 1. Em uma das extremidades do molde, é instalado um parafuso no qual um de seus lados permanece 30 mm imerso no concreto. Na outra ponta, o parafuso é conectado a um sensor indutivo de deslocamento para leitura da movimentação do concreto. Com o sensor conectado a um sistema de aquisição de dados universal (modelo MX840B da marca HBM), os dados são transmitidos para um software e gerado um relatório do deslocamento sofrido pelo sensor. Segundo Homrich (2018), o concreto deve permanecer no molde durante 7 dias após o lançamento e as leituras se iniciarem 5 minutos após o ato.

Figura 1 – Equipamento para ensaio da variação dimensional no estado plástico.



Fonte: Homrich (2018)

O ensaio para a determinação da variação dimensional no estado endurecido baseou-se na ABNT NM 131 (1997), segundo o tópico de Concreto endurecido - Determinação da retração hidráulica ou higrométrica do concreto. Utilizando moldes metálicos de dimensões 75x75x285 mm com pinos metálicos de referência nas extremidades (Figura 2), 3 corpos de prova devem ser moldados. As leituras devem ocorrer nas idades: 3, 4, 7, 14 e 28 dias. Para a leitura da variação dimensional será utilizado o comparador mecânico vertical.

Figura 2 - Equipamento para ensaio da variação dimensional no estado endurecido.



Fonte: Fonte: Homrich (2018)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química da escória de alto-forno está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da escória empregada.

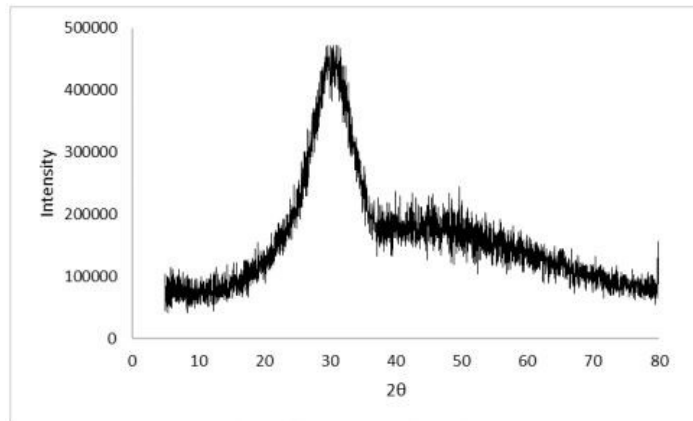
Óxidos	Percentual (%)
CaO	47,50
SiO ₂	34,70
Al ₂ O ₃	8,90
MgO	4,30
MgO	1,60
MnO	0,90
Fe ₂ O ₃	0,60
TiO ₂	0,50
K ₂ O	0,40
SrO	0,30
Na ₂ O	0,10
BaO	0,10
Y ₂ O ₃	<0,1
P ₂ O ₅	<0,1

Fonte: Autoria própria.

Segundo a EN 15743/2010, que exige que a escória seja composta por 2/3 da massa de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de silício (SiO₂), a escória empregada nesta pesquisa atende as especificações da norma em questão.

De acordo com Homrich (2018), por não apresentar picos de cristalinidade característicos, comportamento observado no difratograma (Figura 3) obtida através da técnica de difração de raios X (DRX), a escória de alto-forno utilizada é classificada como amorfa. Esta característica aumenta a empregabilidade do material para a produção de CSS.

Figura 3 - DRX escória de alto-forno.



Fonte: Homrich (2018)

A fonte de sulfato de cálcio empregada é o fosfogesso, composto basicamente de sulfato de cálcio di-hidratado e algumas impurezas provenientes da rocha da qual foi obtida. Na Tabela 2 encontra-se a composição química do fosfogesso utilizado.

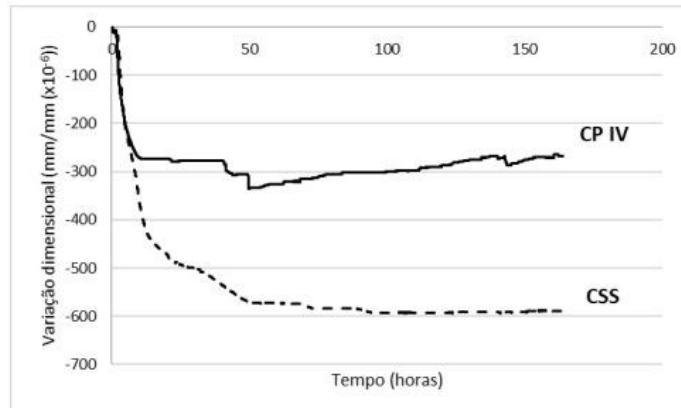
Tabela 2 - Composição química do fosfogesso.

Elementos	Varição Percentual (%)
SO ₃	43,5
CaO	35,2
SiO ₂	0,5
Al ₂ O ₃	0,1
Fe ₂ O ₃	0,7
P ₂ O ₅	0,6
SrO	0,7
TiO ₂	0,4
BaO	0,3
CeO ₂	0,2
F	0,2
Perda ao Fogo	17,7

Fonte: Autoria própria.

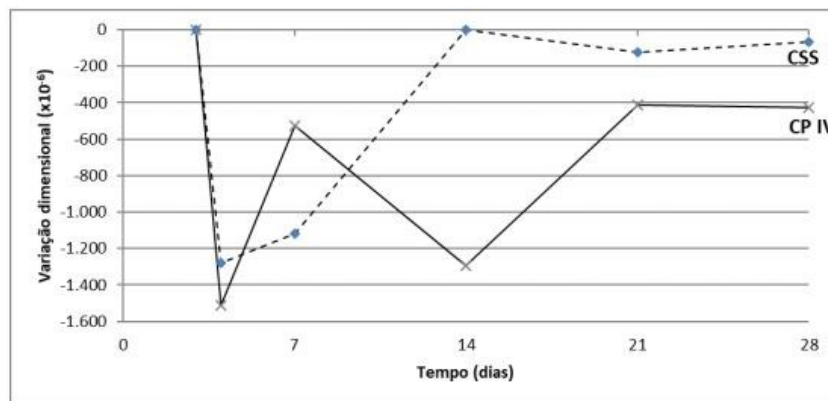
Em relação à variação dimensional do CSS de acordo com a disponibilidade de fosfogesso, a composição que apresentou melhores resultados foi a de 85:15:0,5, sendo escória, fonte de sulfato de cálcio (fosfogesso) e ativador alcalino, respectivamente, realizado por Homrich (2018), como podemos observar nos gráficos apresentados nas Figuras 4 e 5. Com esta pesquisa, o autor concluiu que, mesmo com a formação de etringita ocorrendo até os 7 dias, houve compensação na variação dimensional elevada das primeiras idades do concreto, chegando aos 28 dias muito próximo do tamanho original do corpo de prova.

Figura 4 - Variação dimensional no estado plástico de CSS e CP IV.



Fonte: Homrich (2018)

Figura 5 – Variação dimensional no estado endurecido de CSS e CP IV.



Fonte: Homrich (2018)

CONCLUSÃO

Estudos que visam a substituição do cimento Portland por alternativas mais sustentáveis, vem ganhando cada vez mais notoriedade, tanto por questões ambientais quanto econômicas. Dessa forma, pesquisas com este objetivo se torna essencial para o aprimoramento de cimentos especiais associado a utilização de fontes alternativas para o sulfato de cálcio. O estudo de bibliografias científicas é de suma importância para obter-se embasamento para a realização de novos ensaios laboratoriais, principalmente quando se trata da variação dimensional do CSS, pois há falta de dados disponíveis na literatura científica sobre este assunto.

AGRADECIMENTOS

Dedico este agradecimento à UTFPR, pela oportunidade de participar do Programa de Iniciação Científica Voluntário (PIVICT), à orientadora Prof^(a). Dr^(a). Caroline Angulski da Luz, à Pesquisadora Dr^(a). Janaína Sartori Bonini e as alunas Isabel Cristina Mago e Mariana Perardt, pelo apoio e suporte oferecido para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

_____. EN 15743/2010: **Supersulfated cement — Composition, specifications and conformity criteria**, 2010.

_____. NBR 16372/2015: **Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**, 2015.

_____. NM 131: **Concreto endurecido - Determinação da retração hidráulica ou higrometria do concreto**, 1997. Disponível em:
<https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/39882/nm131-concreto-endurecido-determinacao-da-retracao-hidraulica-ou-higrometrica-do-concreto>. Acesso em: 31 ago. 2020.

BENTZ, D. P.; JENSEN, O. M. **Mitigation strategies for autogenous shrinkage cracking**. In: *Cement & Concrete Composites*, p. 677-685, 2004. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946503000453#:~:text=%20Mitigation%20strategies%20for%20autogenous%20shrinkage%20cracking%20,At%20a%20given%20temperature%2C%20autogenous%20shrinkage...%20More%20> Acesso em: 31 ago. 2020.

BRANSTON, J. et al. **Influence of basalt fibres on free and restrained plastic shrinkage**. In: *Cement and Concrete Composites*, p. 182-190, 2016. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095894651630600X>. Acesso em: 31 ago. 2020.

CANUT, M. M. C. *et al.* **Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries**. In: *Materials Characterization*, v. 59, p. 365–373, 2008. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1044580307000575>. Acesso em: 31 ago. 2020.

GRACIOLI, B. **Influência da temperatura de calcinação do fosfogesso no desempenho de Cimentos Supersulfatados**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016. Disponível em:
http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1769/1/PB_PPGTP_M_Gracioli%2c%20Bruna_2016.pdf. Acesso em: 31 ago. 2020.

GRACIOLI, B.; VARELA, M. V. F.; BEUTLER, C. S., et al. **Considerações sobre a resistência mecânica e o processo de hidratação de cimentos supersulfatados (CSS) formulados com fosfogesso**. In: *Revista Matéria*, v.22, n.1, 2017. Disponível

em: <https://www.scielo.br/pdf/rmat/v22n1/1517-7076-rmat-22-01-e11775.pdf>.
Acesso em: 31 ago. 2020.

GRUSKOVNJAK, A. *et al.* **Hydration mechanisms of super sulphated slag cement.** *In:* Cement and Concrete Research, v. 38, n. 7, p. 983–992, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884608000574#:~:text=2.%20Materials%20and%20methods%20%20%20Oxides,%20%200.9%20%2011%20more%20rows%20>. Acesso em: 31 ago. 2020.

HOMRICH, J. T. O. **Avaliação do comportamento do cimento supersulfatado em concreto autoadensável.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2018. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/3230?mode=full>. Acesso em: 31 ago. 2020.

JOHN, V. M. **Cimento de escória ativada com silicatos de sódio.** 1995. 199 p. Tese de Doutorado (Departamento de Engenharia de Construção Civil) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1995. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-20102014-114027/publico/VMjohn_Cimento_de_Escoria_Ativada_com_Silicato_de_Calcio.pdf. Acesso em: 31 ago. 2020.

MAJUMDAR, A. J.; SINGH, B.; EVANS, T. J. **Glass fibre-reinforced supersulphated cement.** *In:* Composites, v. 12, p. 177–183, 1981. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0010436181905000>. Acesso em: 31 ago. 2020.

RUBERT, S. **Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1242/1/PB_PPGTP_M_Rubert%2c%20S%2c%20adlvia_2015.pdf. Acesso em: 31 ago. 2020.

RUBERT, S.; ANGULSKI DA LUZ, C.; VARELA, M. V. F.; PEREIRA FILHO, J. I.; HOOTON, R. D. **Hydration mechanisms of supersulfated cement.** *In:* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 134, p. 971-980, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-018-7243-6>. Acesso em: 31 ago. 2020.

SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P. **Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil.** *In:* Journal of Environmental Radioactivity, v. 89, p. 229–239, 2006. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X06000889?via%3Dihub>. Acesso em: 31 ago. 2020.

TOSUN, K.; BARADAN, B. **Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion.** *In: Cement and Composites*, v. 32, p. 271-280, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095894651000003X#:~:text=%20Effect%20of%20ettringite%20morphology%20on%20DEF-related%20expansion,mechanism.%20Two%20mechanisms%20are%20usually%20mentioned...%20More%20>. Acesso em: 31 ago. 2020.

WOLTRON, G. **The utilisation of ggbfs for advanced supersulfated cements.** *In: Magazine World Cement*, september 2009.