



Comportamento do cimento supersulfatado exposto ao sulfato, sódio e magnésio

BEHAVIOR OF SUPERSULFATED CEMENT EXPOSED TO SULFATE, SODIUM AND MAGNESIUM

Thais Ribeiro da Silva*, Caroline Angulski da Luz[†],
Taíne Beal Silva[‡]

RESUMO

Pesquisas em torno dos Cimentos Supersulfatados (CSS) vêm ganhando destaque devido ao baixo impacto ambiental pelo fato de sua matéria prima principal provir de um subproduto industrial, a escória de alto-forno. Visando aos benefícios do uso de fontes alternativas para a produção da matéria prima da construção civil e a necessidade de pesquisas em relação ao desempenho destes materiais, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento do CSS em solução de íons de sulfato, sódio e magnésio, nas proporções da água do mar e em concentrações elevadas, através da metodologia NIST *Test*, durante o período de 120 dias. Será realizada análises microestruturais e macroestrutural, tanto nas composições de CSS quanto ao cimento Portland tipo IV resistente a sulfato (referência). A avaliação combinada dos íons mostra que o efeito deletério dos íons de magnésio e sulfato possam ser minimizados pelo efeito do sódio, o que se tem mostrado nocivo ao CSS.

Palavras-chave: Cimento, Sustentabilidade, Escória, Água do Mar.

ABSTRACT

Research on Supersulfated Cement (SSC) has gained prominence due to low environmental impact by the fact to the main raw material come of industrial by-products, the blast furnace slag. 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 behavior of SSC in solution of sulfate, sodium and magnesium ions in the proportions of seawater in high concentrations, through the NIST *Test* methodology, during a period of 120 days. Microstructural and macrostructural analyzes will be performed, both in the SSC compositions and in the sulfate-resistant Portland cement type IV (reference). The combined evaluation of the ions shows that the deleterious effect of magnesium and sulfate ions can be minimized by the effect of sodium, which has been shown to be harmful to SSC.

Keywords: Cement, Sustainability, Slag, Seawater.

1 INTRODUÇÃO

O Cimento Portland (CP) é responsável pelo elevado consumo de energia e emissão de CO₂, devido à produção do clínquer, sua principal constituição. Segundo Woltron (2009), o uso do Cimento Supersulfatado (CSS) possui vantagens como o baixo gasto energético, tornando-o sustentável e inovador, redução da emissão

*Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil; ribeirothais99.tr@gmail.com

[†]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco; angulski@hotmail.com

[‡]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil; tainebeal@alunos.utfpr.edu.br



de CO_2 (devido a isenção ou teor reduzido do clínquer), baixo calor de hidratação, resistência e durabilidade em ambientes quimicamente agressivos.

Os CSS são rigidizados 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%).

A gipsita, principal fonte de sulfato de cálcio para a fabricação do CSS, pode apresentar-se 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 di-hidratada se torna inviável em CSS, pois não acontecem as reações necessárias para o ganho de resistência à compressão (GRACIOLI et al., 2015). Quando utilizado a fase hemihidratada, afeta na trabalhabilidade do cimento, pois ocorre pega instantânea (MEHROTRA et al., 1982). Por estes motivos, o uso da fonte de cálcio na fase anidrita é o ideal para compor o CSS, sendo necessário a calcinação para obtê-lo.

A escória de alto-forno é um subproduto do beneficiamento de aço, formado pelas impurezas do minério de ferro, por fundentes 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. 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.

Mesmo que o CSS reduza as emissões de CO_2 , é muito importante que o desempenho ao longo da vida útil deste material seja validado quando exposto ao ambiente. Dentre os ambientes de exposição, a água do mar é o meio de estudo da presente pesquisa.

As causas de deterioração do concreto, segundo Metha et al. (1982), provêm de ações físicas e químicas. Em relação as causas físicas, os autores mencionam duas categorias: desgaste superficial devido à abrasão, erosão ou cavitação e devido a fissuração proveniente de fatores como, por exemplo, temperatura e umidade. Já os agentes químicos, são classificados em três categorias: hidrólise dos componentes da pasta de cimento por água pura, trocas iônicas entre fluidos agressivos e pasta de cimento e reações causadoras de produtos expansíveis. Normalmente, no ambiente marinho, a ação destes agentes, unido a causas biológicas, ocorrem simultaneamente. Tendo em vista a complexibilidade de estudar todas as causas de deterioração do concreto ao mesmo tempo, este estudo tem por objetivo analisar o comportamento do CSS frente a agentes químicos, ao que se refere aos íons de sulfato (SO_4^{2-}), sódio (Na^+) e magnésio (Mg^{2+}) presentes na água do mar.

A maioria dos estudos sobre a durabilidade de estruturas de concreto em ambiente marinho resume-se nos temas de corrosão de armaduras ou ataque por sulfatos (LIMA et al., 2004). Enquanto os cloretos atuam principalmente na corrosão de armaduras, o ataque por sulfatos ocorre na matriz do cimento, na zona no qual o concreto encontra-se permanentemente submerso. Segundo López (1998), os sais de magnésio e de sulfato são os mais prejudiciais para um concreto submetido a água do mar, no qual as ações deletérias ocorrem a longo prazo.

Dentre os estudos desenvolvidos em torno da durabilidade do CSS frente ao ataque por sulfato de sódio e magnésio (Na_2SO_4 e MgSO_4), encontra-se os trabalhos realizados por Pinto (2019), que avaliou a durabilidade de amostras de concreto, argamassa e pasta de CSS para diferentes relações água/cimento (a/c) (0,40; 0,46 e 0,52); e por Trentin (2020), o qual analisou, por meio da metodologia NIST Test, o comportamento do CSS utilizando diferentes teores e fonte de sulfato de cálcio (80:20 (gipsita), 90:10 (gipsita) e 90:10 (fosfogesso), sendo, respectivamente, os teores de escória e fonte de sulfato de cálcio). E, qual será o comportamento do CSS quando exposto ao ataque combinado de Na_2SO_4 e MgSO_4 , na proporção da água marinha?



Tendo em vista a complexibilidade dos CSS e a importância de incorporar ao setor de construção materiais provenientes de subprodutos industriais, ou seja, minimizar o uso de fontes não renováveis, este trabalho tem como objetivo revisar referências bibliográficas no que tange as características e desempenho do Cimento Supersulfatado e avaliar o seu comportamento quando exposto em solução de sulfato, sódio e magnésio.

2 PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA

Durante o período de 120 dias, deve-se avaliar as variações dimensionais, de massa e de resistência à compressão dos corpos de prova de CSS expostos ao ataque acelerado dos íons de sulfato, sódio e magnésio, nas proporções encontradas na água do mar. Além disso, deve-se verificar as variações microestruturais (difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)) durante o processo de hidratação do cimento.

No CSS empregou a escória de alto-forno, gerada do processo do alto forno proveniente de carvão mineral e preparado 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.

Para a gipsita, o procedimento seguiu conforme o trabalho realizado pela Trentin (2020). Primeiramente o material foi acondicionado em jarro cerâmico, juntamente com bolas cerâmicas, e moído em um moinho da marca Servitech, modelo CT 242. Em seguida, a gipsita foi peneirada em malha com abertura de 150 µm. Por ser constituída basicamente de sulfato de cálcio di-hidratado, a gipsita moída e peneirada deve passar pelo processo de calcinação a temperatura de 650°C durante 1 hora, a uma taxa de aquecimento de 50°C/min, tornando-se assim, anidro.

Com objetivo de comparar o desempenho entre o CP (referência) e o CSS mediante a solução de íons de sulfato, sódio e magnésio, deve-se moldar pastas com o Cimento Portland Tipo IV resistente a sulfato (CP IV-32) e duas composições para o CSS (90:10 e 80:20, sendo escória:gipsita), com relação água/ cimento de 0,45.

A preparação da solução seguiu com base na concentração de SO_4^{2-} , Na^+ e Mg^{2+} encontrada na água do mar que, de acordo com Libes (1992), são de 2,712, 10,773 e 1,294, respectivamente, chegando a uma proporção de 1:3,95:8,40 de concentração de massa de magnésio (Mg^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) e sódio (Na^+), respectivamente. Com o intuito de acelerar os ensaios para propiciar um tempo hábil de pesquisa, a ampliação das concentrações dos sais se faz necessário, sem que a proporção seja desrespeitada.

Para a avaliação da expansibilidade das pastas de cimento, seguirá conforme o método NIST *Test*, proposto por Aleksic (2010), o qual recomenda, pelo menos, 6 corpos de prova de 10x10x40 mm para cada composição. Já para o teste resistência a compressão, deve-se moldar 3 corpos de prova (CP's) cúbicos com dimensões de 30x30x30 mm, para cada idade (7, 14, 28, 49 e 91 dias) e tipo de cimento (CSS e CP IV-32), além de 3 CP's adicionais para a realização do teste de absorção para cada tipo de cimento.

Devido à pandemia do Covid-19, que impossibilitou a permanência na Universidade Federal do Paraná, Campus Pato Branco, esta pesquisa teve o tempo hábil de realizar a moldagem e desmoldagem dos copos de prova de comparação (CP IV), bem como a imersão dos CP's na solução de sulfatos.

A preparação das pastas de CP IV baseou-se no trabalho realizado por Trentin (2020), o qual pesou-se a quantidade do Cimento Portland e adicionou-se, durante 30 segundos, a água equivalente para uma relação água/cimento de 0,45. Posteriormente, misturou-se os materiais, manualmente, durante 30 segundos e, após 150 segundos descansando, repetiu-se o processo da mistura. Após passar uma fina camada de desmoldante,

os moldes devem ser preenchidos com a pasta de cimento. Para o adensamento, é aplicado 10 golpes leves nas laterais da fôrma e, se necessário, retirado o excesso da superfície com a espátula.

Após 48 horas de cura úmida a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, os CP's devem ser desmoldados e, nas amostras para o NIST *Test*, aplicado uma camada de resina epóxi nas extremidades no qual encontra-se os pinos (Fig. 1b). Em seguida, os corpos de prova devem retornar a cura úmida até completarem 7 dias de cura e, posteriormente, submersas na solução de ataque que, para 955,00 g de água destilada, utilizou-se 17,70 g de sulfato de magnésio e 52,26 g de hidróxido de sódio. Inicialmente, deve-se dissolver o MgSO_4 e, em seguida, o NaOH , que possibilita o aumento de temperatura, auxiliando assim no processo de dissolução dos componentes. Por fim, para a finalidade de seu uso, se faz necessário que a temperatura da solução esteja a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Seguindo as recomendações de Aleksic (2010), nas primeiras duas semanas as medições de variação dimensional (Fig. 1c) e de massa devem ser realizadas 5 vezes por semana; após este período, as leituras devem ser feitas uma vez por semana até que se complete os 120 de exposição na solução de ataque (sendo esta água substituída a cada leitura realizada). Já para CP's de 30x30x30 mm (Fig. 1a), destinados aos testes de resistência a compressão, deverão permanecer submersos no ambiente salino até completarem a sua respectiva idade de ensaio (49 e 91 dias).

Figura 1 – a) CP's de 30x30x30 mm, b) 10x10x40 mm e c) Equipamento de leitura de variação dimensional.



Fonte: Autoria própria (2021).

3 RESULTADOS

Aleksic (2010), propõem uma solução de 50g de Na_2SO_4 e MgSO_4 por litro de água, para obter um ambiente acelerado do ataque de sulfatos. Devido a limitação de reagentes, insolubilidade e restrição da proporção de cada íon, fez necessário o uso de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfato de magnésio (MgSO_4). Para tal, fixou-se a quantidade de sulfato presente na molécula de MgSO_4 , considerando uma proporção de 1 para 3,95 entre magnésio e sulfato, e corrigiu-se a concentração de sódio com o NaOH .

De acordo com Pinto (2019), o CSS mostrou-se resistente e de baixa penetrabilidade ao ataque por sulfato de sódio, porém, em comparação com o Cimento Portland, apresentou resistência inferior quando exposto ao ataque por sulfato de magnésio. Segundo a autora, para a relação água/cimento de 0,40, o CSS atendeu as exigências para o uso estrutural e de desempenho. Segundo Trentin (2020), verificou-se uma influência positiva em relação a maior disponibilidade de sulfato de cálcio (80:20), tanto para o ataque por Na_2SO_4 , quanto para o ataque por MgSO_4 . Para a exposição na solução de sulfato de sódio, obteve-se melhores resistências para todas as composições de CSS, contudo, em relação ao ataque por sulfato de magnésio, o CSS sofreu maior degradação quando comparado ao CP. Com isso, a autora conclui que o Cimento Supersulfatado mostra-se adequado apenas quando exposto ao ataque por Na_2SO_4 .



Mesmo que com poucos dias de exposição, pode-se verificar um leve abaulamento nas laterais dos CP's de CP IV, conforme mostrado na Fig. 2, o que pode possibilitar boas análises do comportamento dos corpos de prova em um curto prazo de tempo.

Figura 2 – a) 4 CP IV (1º dia de exposição) e b) 4 CP IV (7º dia de exposição).



Fonte: A autoria própria (2021).

4 CONCLUSÃO

Estudos que visam a substituição do cimento Portland por alternativas mais sustentáveis, vem ganhado 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, assim como o estudo de bibliografias científicas para obter-se embasamento para a realização de novos ensaios laboratoriais.

Devido a complexibilidade de simular um meio de ataque com todos os elementos existentes na água marinha e avaliar a real atuação deste ambiente na pasta de cimento, a maior dificuldade encontrada fora, justamente, obter uma solução de ataque. Por este motivo, esta pesquisa restringiu-se nos íons de magnésio (Mg^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) e sódio (Na^+).

Conforme os estudos realizados por Pinto (2019) e Trentin (2020), no geral, o CSS apresentou ótima resistência quando sujeito ao ataque por sulfato de sódio. Contudo, as duas autoras obtiveram resultados inferiores quanto a exposição por sulfato de magnésio, confirmando, assim, a sua agressividade para com os compósitos cimentícios. Espera-se que a avaliação combinada dos íons possibilite que o efeito deletério dos íons de magnésio e sulfato possam ser minimizados pelo efeito do sódio.

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 e a aluna Taíne Beal Silva, pelo apoio e suporte oferecido para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALEKSIC, M. **Development and standardization of the NIST rapid sulphate resistance test.** Department of Civil Engineering University of Toronto, 2010.



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

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.

GRACIOLI, B.; VARELA, M. V. F.; ANGULSKI DA LUZ, C. **Utilização de fosfogesso em matrizes de cimentos supersulfatados: um subproduto da indústria de fertilizantes**. III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR – DV, 2015.

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.

LIBES, S. M. **Introduction to marine biogeochemistry**. Academic Press is an imprint of Elsevier, second edition, 2009.

LIMA, M. G; MORELLI, F. **Caracterização da agressividade do ambiente marinho às estruturas de concreto**. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Infra-Estrutura Aeronáutica) - ITA, São José dos Campos, São Paulo, 2004.

LÓPEZ, S. P. **Durabilidad del hormigón en ambiente marino**. Cuadernos Intemac, n. 31. Madrid: INTEMAC, 1998.

MEHROTRA, V. P.; SAI, A. S. R.; KAPUR, P. C. **Plaster of Paris activated upersulfated slag cement**. Cement and Concrete Research, v. 12, p. 463–473, 1982.

MEHTA, P. K; GERWICK, B. C. J. **Cracking-corrosion interaction in concrete exposed to marine environment**. Concrete International, v. 4, p. 45-51, 1982.

PINTO, S. R. **Durabilidade de compósitos com cimento supersulfatado e de cimentos Portland: ataque por sulfato, carbonatação e penetração de cloretos**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

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.

TRENTIN, P. O. **Comportamento do cimento supersulfatado (CSS) exposto ao ataque por sulfatos de origem externa**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020.

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