

EFEITOS DA UTILIZAÇÃO DE ACELERADORES ALTERNATIVOS NA HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS PORTLAND COM FOSFOGESSO

Effects of the Utilization of Alternative Accelerator Admixtures in the hydration of Portland Cement with Phosphogypsum

Rayara Pinto Costa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | rayarapintocosta@gmail.com

Matheus Henrique Gomes de Medeiros
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | matheus96h@gmail.com

Andreza Namie Matsuura
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | namie.andreza@gmail.com

Seiiti Suzuki
InterCement Brasil S.A.| São Paulo, São Paulo | seiitis@intercement.com

Carlos Pérez Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | bergmann@ufrgs.br

Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@gmail.com

Resumo

O fosfogesso, subproduto do ácido fosfórico, é uma fonte alternativa de sulfato de cálcio à gipsita natural em cimentos. Entretanto, devido à presença de fluoretos (F^-) e fosfatos (P_2O_5) no fosfogesso, há o prolongamento dos tempos de pega e uma redução na resistência mecânica inicial no cimento Portland. Para mitigar esse efeito danoso, uma opção é o uso de aceleradores de hidratação e resistência. Assim, tem-se como objetivo avaliar o efeito da utilização de aceleradores alternativos na hidratação de cimentos com fosfogesso. São eles: cloreto de sódio (NaCl), Cloreto de cálcio ($CaCl_2$), hidróxido de sódio (NaOH), silicato de sódio (Na_2SiO_3). Ensaios de calorimetria isotérmica e resistência à compressão com 24h foram realizados nas pastas de cimento frescas e endurecidas. NaOH apresentou as resistências mais elevadas enquanto Na_2SiO_3 exibiu valores inferiores à amostra de referência (REF). $CaCl_2$ mostrou hidratação compatível a REF enquanto NaCl revelou resistências e calor acumulado superiores.

Palavras-chave: Fosfogesso; Aceleradores alternativos; Hidratação; Resistência à compressão; Calorimetria.

ABSTRACT

Phosphogypsum, a by-product of phosphoric acid, is an alternative source of calcium sulfate to natural gypsum in cements. However, due to the presence of fluorides (F-) and phosphates (P_2O_5) in phosphogypsum, there is an extension of the setting times and a reduction in the initial mechanical strength in Portland cement. To mitigate this damaging effect, one option is the use of hydration and strength accelerators. Thus, this study aims to evaluate the effect of using alternative accelerators in the hydration of cements with phosphogypsum. These are: sodium chloride (NaCl), calcium chloride ($CaCl_2$), sodium hydroxide (NaOH), sodium silicate (Na_2SiO_3). Isothermal calorimetry and compressive strength tests at 24h were performed on the fresh and hardened cement pastes. NaOH showed the highest strengths while Na_2SiO_3 exhibited lower values than the reference sample (REF). $CaCl_2$ showed hydration compatible with REF while NaCl revealed higher strengths and cumulative heat.

Keywords: Phosphogypsum; Alternative accelerators; Hydration; Compressive strength; Calorimetry.

1. INTRODUÇÃO

O fosfogesso, um subproduto do processo de produção de ácido fosfórico na indústria de fertilizantes, é uma fonte alternativa de sulfato de cálcio à gipsita natural, que é extraída de reservas minerais (ROSALES *et al.* 2020). Ela é empregada na indústria de cimento para controlar as reações de hidratação do aluminato tricálcico (C_3A), uma das fases mais reativas do clínquer Portland, e evitar reações de pega instantânea nos cimentos. No entanto, devido à natureza do fosfogesso, é possível que impurezas, como fluoretos (F-) e fosfatos (P2O5), estejam presentes, o que pode resultar no prolongamento indesejado dos tempos de pega e uma redução na resistência mecânica inicial (COSTA *et al*., 2021, 2022). Autores sugerem que os fosfatos solúveis e moderadamente solúveis são os principais responsáveis por esse comportamento (CAO *et al.,* 2022; ZHANG *et al.,* 2022).

O retardo nas reações poderia ser ocasionado pela precipitação de compostos de fosfato de cálcio e fluoreto de cálcio que formariam uma barreira deposicional reduzindo o contato com a água e fluxo de íons, atrasando a dissolução e hidratação do cimento (ANDRADE NETO *et al*., 2021; HOLANDA *et al*., 2017). Uma alternativa para essa problemática é o emprego de tratamentos para purificação do fosfogesso com o objetivo de reduzir o teor de impurezas. Esses tratamentos podem ser físicos, químicos, térmicos ou mesmo a combinações dos mesmos (EL RAFIE *et al*., 2020; WANG *et al*., 2020). Todavia, a eficiência desses métodos é continuamente discutida na literatura.

Dessa forma, uma segunda alternativa para mitigar os efeitos do retardo no início da pega e da redução das resistências mecânicas iniciais consistiria na aplicação de aceleradores de pega e resistência. Esses aceleradores possuem várias categorias. Os aceleradores de pega têm a função de reduzir o tempo necessário para que a mistura faça a transição do estado plástico para o rígido, enquanto os aceleradores de resistência aumentam a taxa de desenvolvimento da resistência inicial do concreto (BS, 2009). Além disso, esses aditivos aceleradores podem ser classificados com base na sua composição, sendo categorizados como sais inorgânicos ou compostos orgânicos.

Historicamente, o cloreto de cálcio ($CaCl_2$) foi o acelerador de pega do tipo sal inorgânico mais amplamente utilizado, seguido pelo nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$) (V. S. RAMACHANDRAN, 1996). Por outro lado, compostos orgânicos comuns na produção de cimento Portland incluem alcanolaminas, como trietanolamina (TEA), triisopropanolamina (TIPA) e dietilisopropanolamina (DEIPA) (DERAKHSHANI; GHADI; EBRAHIM VAHDAT, 2023; LU *et al*., 2020). Glicóis, como propilenoglicol (PG), monoetilenoglicol (MEG) e dietilenoglicol (DEG), também fazem parte dessa categoria. Sabe-se que as alcanolaminas influenciam na hidratação do cimento, além de melhorar o processo de moagem (XU *et al*., 2017).

Entretanto, esses aditivos mencionados podem ter custos elevados e alguns tipos podem estar sujeitos a restrições de aquisição. Portanto, ao equilibrar custos e disponibilidade de insumos, aditivos como cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) emergem como alternativas promissoras. Nesse contexto, este estudo tem como objetivo avaliar o efeito da aplicação desses possíveis aceleradores na hidratação de cimentos Portland contendo fosfogesso, visando atenuar os impactos negativos na pega e resistência observados nesses cimentos.

2. METODOLOGIA

Neste estudo avaliou-se cimento Portland (CP V-ARI RS), produzido para fim de pesquisa com 100% fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio para regular a pega do cimento, combinado a potenciais aditivos/aceleradores (PAA). Os materiais testados como aceleradores foram: cloreto de sódio P.A. (NaCl); Cloreto de cálcio P.A. ($CaCl_2$); hidróxido de sódio P.A. (NaOH); silicato de sódio P.A. (Na_2SiO_3). Os teores testados para cada acelerador são descritos na Tabela 1. Os materiais a base de cloretos foram dosados considerando os limites máximos de íons Cl^- estabelecidos pela NBR 12655 (ABNT, 2015). Adotou-se essas dosagens com bases em recomendações da literatura (DORN; BLASK; STEPHAN, 2022; MOTA; MATSCHEI; SCRIVENER, 2018; WANG *et al*., 2022).

Dados de caracterização físico-química realizados pelo fornecedor do cimento são apresentados na Tabela 2, sendo: IP (min) – Tempo de Início de Pega em minutos; FP (min) – Tempo de Fim de Pega em minutos; A (%) – Água necessária para pasta de consistência normal; Perda ao Fogo (%); #200 - percentual retido na peneira 75 µm; Blaine – Determinação da finura pelo Método de Permeabilidade ao Ar; R1, R7 e R28 (MPa) –

Resistência à Compressão em argamassa nas idades 01, 07 e 28 dias. Empregou-se cura por submersão dos corpos de prova em solução saturada com cal até o rompimento.

Quadro 1: Dosagem dos potenciais aditivos aceleradores (PA) testados em porcentagem por massa de cimento

Dosagem	Tipo de Aditivo			
	NaCl (%)	$CaCl_2$ (%)	NaOH (%)	Na_2SiO_3 (%)
REF	0			
Teor 1	0,3	0,3	0,25	0,5
Teor 2	0,45	0,45	0,5	1
Teor 3	0,6	0,6	0,75	1,5
Teor 4	0,75	0,75	1	2

Fonte: Elaborado pelo autor

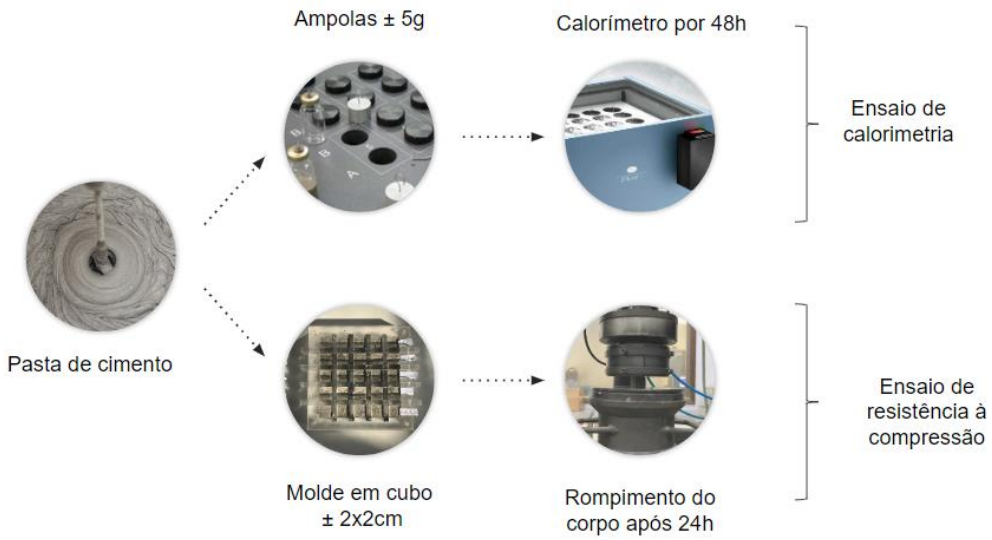
Quadro 2: Caracterização físico-química cimento Portland (CP V-ARI RS)

SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	PF (%)
19,92	5,28	2,74	58,37	3,56	4,11	0,29	0,8	4,12
IP (min)	**FP (min)**	**A (%)**	**#200**	**Blaine (cm^2/g)**	**R1 (MPa)**	**R7 (MPa)**	**R28 (MPa)**	
250	335	33,1	0,21	4980	20,60	38,50	46,10	

Fonte: Indústria cimenteira parceira, 2019

Para a avaliação da influência dos PAA na hidratação do cimento Portland confeccionados com fosfogesso, produziu-se pastas de cimento com relação água/cimento 0,5. Os PAA foram dissolvidos na água de amassamento e agitados com misturador magnético por 5 min antes de serem adicionados ao cimento. A hidratação das pastas de cimentos foi avaliada no estado fresco e endurecido conforme programa experimental descrito na Figura 1. Executou-se ensaio de calorimetria isotérmica por 48h nas pastas frescas (1 unid por traço) e ensaio de resistência à compressão (5 unid por traço e idade) nas pastas endurecidas. As pastas foram misturadas por 2 min em misturador automático de 10.000 rpm. Empregou-se nas análises calorímetro isotérmico TA Instruments 8-channel TAM AIR a uma temperatura constante de 25 ± 0,01 º C, e prensa EMIC DL20000 com célula de carga de 200k N, precisão de 1N e passo de 0,5 mm/min.

Figura 1: Ensaios realizados nas pastas de cimento Portland (CP V-ARI RS)



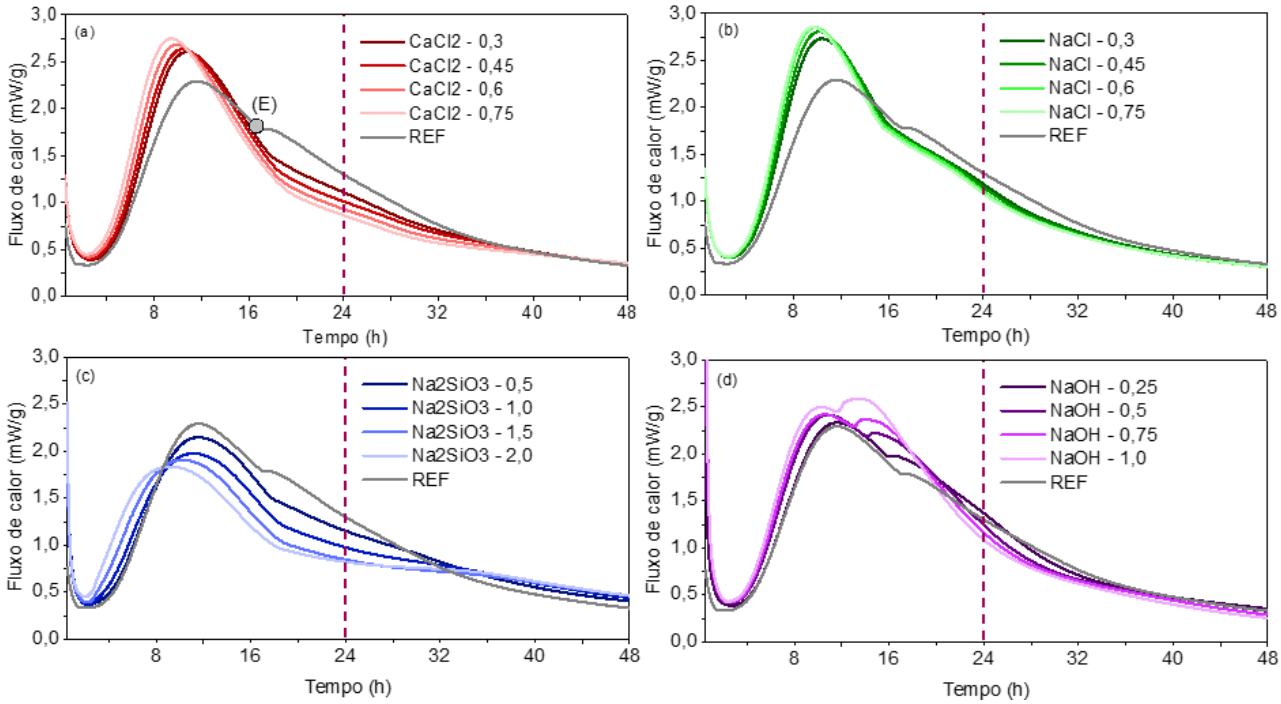
Fonte: Elaborado pelo autor

3. RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados das curvas nas Figuras 2 e 3 sugerem que todos os aditivos testados aceleram as reações de hidratação nas horas iniciais do cimento produzido com 100% fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio, embora os aditivos possuam diferentes níveis de eficiência. Além disso, observa-se nas curvas que o balanço de sulfatos do cimento é afetado pelo emprego dos aceleradores potenciais. Não se visualiza o ponto de esgotamento dos sulfatos (E) nas curvas da Figura 2 (a), (b) e (c), o que indica que seu esgotamento acontece antes do pico associado às reações dos silicatos, comportamento que não é observado em REF. Em contrapartida, nas dosagens com NaOH, o ponto (E) é notado e antecipado com os incrementos dos teores

comparativamente ao REF. São considerados cimentos adequadamente sulfatados aqueles onde o esgotamento de sulfatos acontece após o pico associado à reação dos silicatos (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

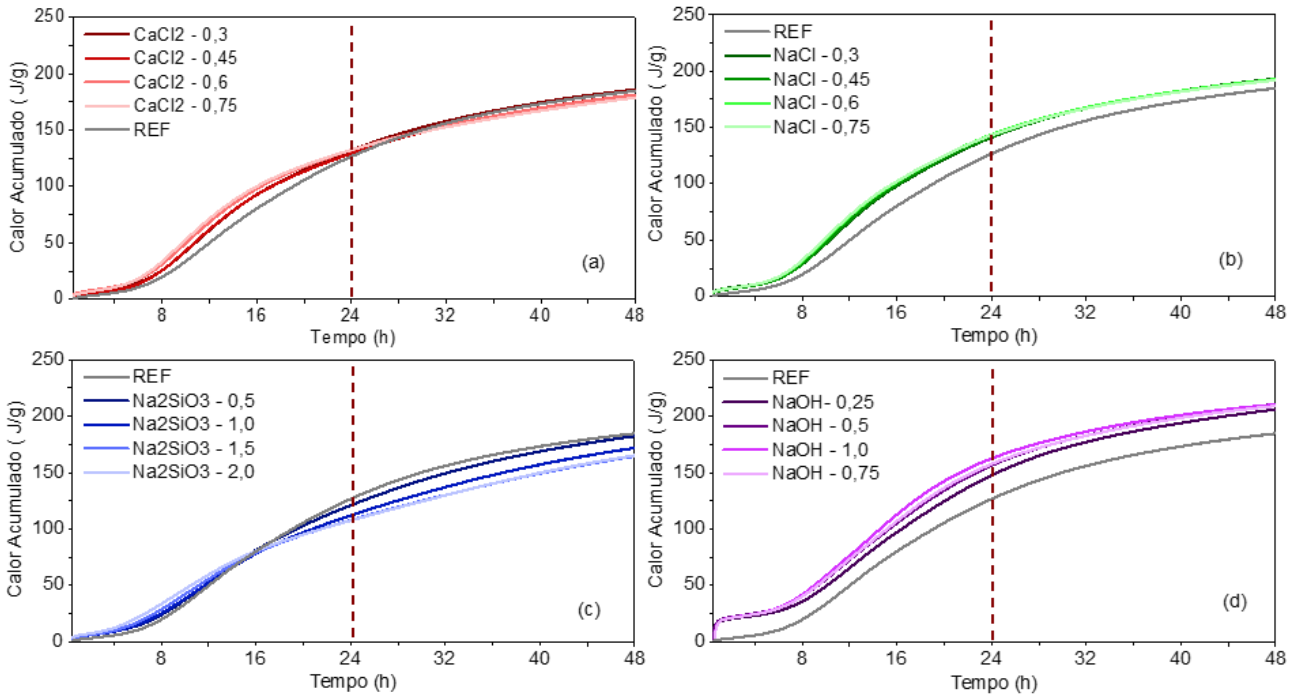
Figura 2: Fluxo de calor por 48h das pastas de cimento produzidas com aceleradores: (a) $CaCl_2$; (b) NaCl; (c) Na_2SiO_3; (d) NaOH



Fonte: Elaborado pelo autor

Em relação às curvas calor acumulado até as 48h, observa-se na Figura 3 que os valores mais elevados são alcançados pelas pastas com NaOH seguido daquelas com NaCl e Na_2SiO_3. Em contraste, aquelas amostras com $CaCl_2$ mostram valores próximos ao REF às 48h, não obstante demonstrem calor acumulado superior à REF até às 24h.

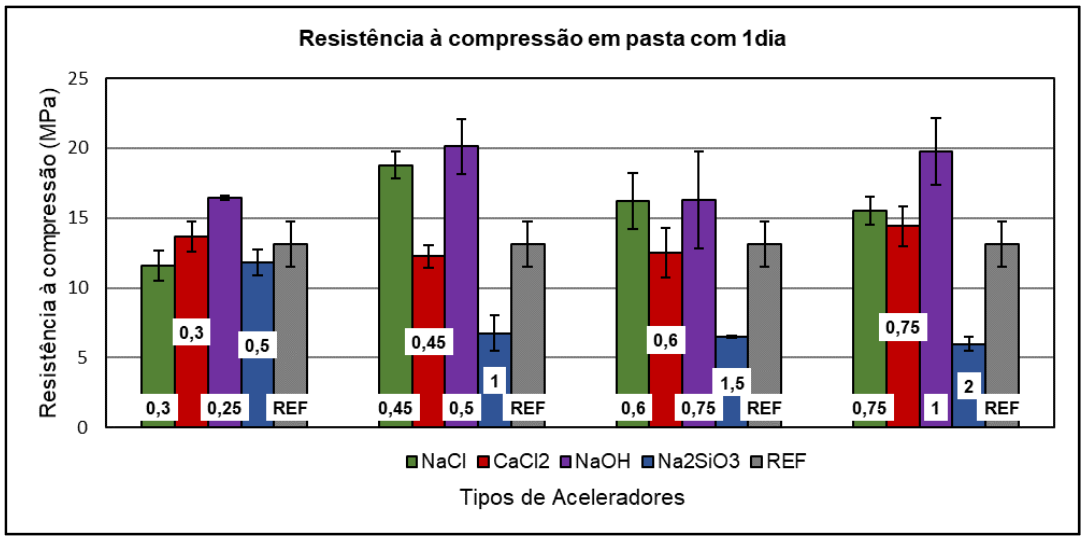
Figura 3: Calor acumulado por 48h das pastas de cimento produzidas com aceleradores: (a) $CaCl_2$; (b) NaCl; (c) Na_2SiO_3; (d) NaOH



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 4, os resultados sugerem que as pastas de cimento com desempenho inferior, em termos de resistência, foram aquelas que usaram Na_2SiO_3 como aditivo acelerador, independente da dosagem, comparativamente aos outros potenciais aceleradores. Destaca-se ainda que todas as amostras com Na_2SiO_3 apresentaram resistências inferiores à amostra de referência (REF). Em contraste, as resistências mais elevadas foram obtidas com NaOH e todos os teores exibiram valores superiores à REF. Essa tendência corrobora os resultados observados para o calor acumulado. Esse aumento das resistências iniciais para cimentos com NaOH também foram verificados por Mota, Matschei e Scrivener (2018), embora o comportamento das amostras com Na_2SiO_3 não seja validado pelos autores. Diferentemente dos resultados aqui apresentados, os autores sugerem que Na_2SiO_3 e NaOH aceleram a hidratação e desenvolvimento de resistência à compressão durante as primeiras horas, mas resultam em valores mais baixos de resistência posteriormente.

Figura 4: Resistência à compressão de pastas de cimento com 24h compostas de clínquer, fosfogesso e aceleradores



Fonte: Elaborado pelo autor

Os teores de $CaCl_2$ exibiram uma estreita uniformidade no que diz respeito à resistência à compressão, com uma diferença máxima de até 2 MPa entre o valor máximo e mínimo obtidos. Ademais, as diversas dosagens empregadas demonstraram um desempenho próximo ao estabelecido como padrão de referência. Por outro lado, no tocante aos resultados de NaCl, a dosagem de 0,3% revelou-se como aquela com o mais insatisfatório desempenho, chegando mesmo a ser inferior ao valor de referência. Entretanto, ao elevar a dosagem para 0,45%, foi possível constatar uma aproximação com os patamares de excelência verificados para as dosagens de NaOH. À medida que as dosagens de NaCl foram mais incrementadas, observou-se uma redução nas resistências alcançadas (0,6 e 0,75%), todavia, estas ainda não se mostraram inferiores ao valor de referência.

Esses resultados corroboram a tendência da análise estatística de variância (ANOVA) dos dados de resistência o qual sugere que o tipo de aditivo e a dosagem dos mesmos assim como sua interação têm influência na variável de resposta resistência à compressão (24h), Quadro 3. Ressalta-se, porém, que não se executou a comparação de média dos dados.

Quadro 3: Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão.

	GL	SQ	SQL	Teste F	P	SIG
Tipo de celerador	1	43,02	43,03	24,58	$4,63* 10^{-5}$	S
Teor de celerador	3	37,96	12,65	7,22	0,00128	S
Interação	3	80,86	26,95	15,40	$8,51*10^{-6}$	S
Modelo	7	161,84	23,12	13,21	$7,28* 10^{-7}$	
Erro	24	42,01	1,75	-	-	
Total	31	203,85	-	-	-	

SQ é a soma quadrática, GL os graus de liberdade (n-1), SQF a média quadrática, Teste F o valor calculado de F e P o nível de significância. Se p < 5% = efeito significativo. **Fonte**: Elaborado pelo autor

4. CONCLUSÃO

Esse estudo sugere que os aceleradores potenciais testados possuem desempenhos diferentes em termos de ganho de resistências iniciais e dos tempos de pega. As pastas com NaOH exibiram valores superiores de resistência e calor acumulado às 24h comparativamente aos outros aditivos. Isso o recomenda como um possível acelerador de resistência. Além disso, embora seus teores antecipem o ponto (E) de esgotamento dos sulfatos em relação à REF, não compromete o balanceamento dos sulfatos do cimento. O pico dos silicatos acontece antes do ponto (E), diferentemente dos outros aditivos. Agora, no que tange Na_2SiO_3, ele se mostrou funcional na aceleração da pega no período de indução (2), antecipando as reações em relação à REF, mas comprometeu a resistência com 24h. Isso é corroborado pelos valores inferiores de calor acumulado (24h) em relação às outras amostras. Possivelmente, as dosagens investigadas precisariam ser ajustadas a fim de mitigar o efeito deletério na resistência. Enquanto isso, $CaCl_2$ apresentou resistências e tempos de pega compatíveis ao comportamento da amostra referência REF. Por outro lado, NaCl revelou resistências e calor acumulado (24h) superiores a REF, sugerindo eficiência na atuação como acelerador. Entretanto, ressalta-se o risco de corrosão da armadura, sendo necessário estudos de durabilidade, mesmo empregando teores de íons Cl^- inferiores aos sugeridos por norma.

5. AGRADECIMENTOS

RC e APK reconhecem o apoio financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil). Os autores também agradecem à Intercement S.A. pelo apoio financeiro e fornecimento de materiais, e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura laboratorial.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 12655:Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação**. Rio de Janeiro, 2015

British Standard. **EN 934-2. Admixtures for concrete, mortar and grout Part 2: Concrete admixtures-Definitions, requirements, conformity, marking and labelling**. Reino Unido, 2009.

ANDRADE NETO, J. da S.; DE LA TORRE, A.G.; KIRCHHEIM A.P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – a review. **Constr. Build. Mater**, v. 279, n. 122428, 2021. doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122428.

ANDRADE NETO, J. S. et al. Influence of phosphogypsum purification with lime on the properties of cementitious matrices with and without plasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 299, 13 set. 2021. doi: ttps://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123935

CAO, W. et al. Preparation of anhydrite from phosphogypsum: Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances. **Construction and Building Materials**, v. 318, 7 fev. 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126021

COSTA, A. R. D. et al. Hydration of sustainable ternary cements containing phosphogypsum. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, p. e00280, 2021. doi: https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00280

COSTA, R. P., DE MEDEIROS, M. H. G., RODRIGUEZ MARTINEZ, E. D., QUARCIONI, V. A., SUZUKI, S.; KIRCHHEIM, A. P. Effect of soluble phosphate, fluoride, and pH in Brazilian phosphogypsum used as setting retarder on Portland cement hydration. **Case Studies in Construction Materials**, v.17, n e01413, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2022.E01413

DERAKHSHANI, A.; GHADI, A.; VAHDAT, S. E. Study of the effect of calcium nitrate, calcium formate, triethanolamine, and triisopropanolamine on compressive strength of Portland-pozzolana cement. **Case Studies in Construction Materials,** v.18, n. e01799, 2023. doi: https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01799

DORN, T.; BLASK, O.; STEPHAN, D. Acceleration of cement hydration – A review of the working mechanisms, effects on setting time, and compressive strength development of accelerating admixtures. **Construction and Building Materials,** v. 323, n. 126554, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126554

HOLANDA, F. DO C.; SCHMIDT, H.; QUARCIONI, V. A. Influence of phosphorus from phosphogypsum on the initial hydration of Portland cement in the presence of superplasticizers. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 384–393, 1 out. 2017. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.029

LU, Z.; KONG, X.; JANSEN, D.; ZHANG, C.; WANG, J.; PANG, X.; YIN, J. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine. **Cement and Concrete Research**, v. 132, 2020. doi: https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106041

MOTAA, B.; MATSCHEI, T.; SCRIVENER, K. Impact of NaOH and Na2SO4 on the kinetics and microstructural development of white cement hydration. **Cement and Concrete Research,** v. 108, n. 172-185, 2018. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.017

V. S. RAMACHANDRAN. Accelerators. Em: **Concrete Admixtures Handbook Properties, Science, and Technology**. 2 edição ed. Ontário, Canadá: William Andrew, 1996. v. 1p. 185–286.

ROSALES, J. ; PEREZ, S.M. ; CABRERA, M. ; GAZQUEZ, M.J. BOLIVAR, ; J.P. ; DE BRITO, J. ; AGRELA, F. Treated phosphogypsum as an alternative set regulator and mineral addition in cement production. **Journal of Cleaner Production, v**. 244, n. 118752, 2020. doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118752

Wang, Y.; Lei, L.; Liu, J.; Ma, Y.; Liu, Y.; Zhiqiang, X.; Shi, C. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based material. **Cement and Concrete Composites**,v. 134, n. 104762, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104762

WANG, J. et al. A novel method for purification of phosphogypsum. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 56, n. 5, p. 975–983, 2020. doi: https://doi.org/10.37190/ppmp/127854

WANG, Y. et al. Accelerators for normal concrete: A critical review on hydration, microstructure and properties of cement-based materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 134, p. 104762, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104762

XU, Z. et al. Research on cement hydration and hardening with different alkanolamines. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 296-306, 2017. doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.010

ZHANG, J. et al. Effect of Soluble P2O5 Form on the Hydration and Hardening of Hemihydrate Phosphogypsum. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2022, 2022. doi: https://doi.org/10.1155/2022/1212649