

NEUTRALIZAÇÃO DO FOSFOGESSO COM CAL E A SUA INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO E NO DESEMPENHO MECÂNICO DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

https://doi.org/10.22533/at.ed.8192108118

ANDRADE NETO; JOSÉ S.[1]; BERSCH; JÉSSICA D.[1]; SILVA, THAÍS S. M.[1]; RODRÍGUEZ, ERICH D.[2]; SUZUKI, SEIITI[3]; KIRCHHEIM; ANA PAULA[1]
[1]UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS); [2]UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA (UFSM); [3]INTERCEMENT.
E-MAIL DO AUTOR CORRESPONDENTE: JOSEDASILVAANDRADENETO@GMAIL.COM

RESUMO: O fosfogesso possui potencial para ser utilizado como controlador de pega do cimento Portland, porém os P_2O_5 e F^- em sua composição retardam a hidratação e reduzem o desempenho mecânico da matriz nas primeiras idades. O objetivo deste estudo foi avaliar um processo simples de neutralização (retirada das impurezas) do fosfogesso a partir da mistura com cal hidratada. Foram confeccionados cimentos com gipsita, fosfogesso e fosfogesso neutralizado. Foram feitos ensaios de ICP-OES, calorimetria isotérmica e resistência à compressão. Observou-se que a neutralização com cal reduziu a concentração de impurezas, diminuindo o retardo na hidratação e elevando as resistências mecânicas iniciais.

PALAVRAS-CHAVES: Fosfogesso, Neutralização, Cimento Portland, Hidratação.

ABSTRACT: Phosphogypsum has the potential to be used as setting retarder for Portland cement, however P_2O_5 and F^- in its composition delay cement hydration and reduce the mechanical performance of the matrix in the early ages. The objective of this study was to evaluate a simple process of neutralization (removal of impurities) of phosphogypsum through the mixture with hydrated lime. Cements were made with gypsum, phosphogypsum, and neutralized phosphogypsum. ICP-OES, isothermal calorimetry, and compressive strength tests were performed. It was observed that neutralization with lime reduced the concentration of impurities, reducing the delay in hydration and increasing the initial mechanical strengths.

KEYWORDS: Phosphogypsum, Neutralization, Portland cement, Hydration.

1 | INTRODUÇÃO

O fosfogesso, resíduo da produção de ácido fosfórico, é um subproduto da indústria de fertilizantes. A produção de cada tonelada de ácido fosfórico resulta em 4 a 6 toneladas de fosfogesso (RASHAD, 2017). A geração mundial desse subproduto é de 280 milhões de toneladas por ano (CUADRI *et al.*, 2014), sendo gerados cerca de 5,6 milhões de toneladas no Brasil anualmente (HOLANDA *et al.*, 2017). Destes, 85% não é reutilizado, sendo usualmente depositados em grandes aterros. Os 15% restantes são reciclados sendo utilizados para tratamentos de estabilização de solo, como fertilizantes e para materiais de construção (TAYIBI et al., 2009). Este material é constituído principalmente de sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4.2H_2O$), possuindo,

assim, um grande potencial para ser utilizado como controlador de pega do cimento Portland, em substituição à gipsita (HOLANDA *et al.*, 2017). A utilização de fosfogesso na indústria de cimento resultaria em benefícios econômicos e ambientais (TAHER, 2007). Contudo, devido ao seu processo de fabricação, apresenta impurezas como fosfato (P_2O_5) e fluoreto (F^-) solúveis, assim como P_2O_5 na estrutura cristalina da gipsita. Com isso, têm-se reduções na resistência à compressão nas idades iniciais (HOLANDA *et al.*, 2017; RASHAD, 2017). Estes efeitos acabam por restringir a utilização de fosfogesso na indústria de cimento. Assim, a realização de processos de purificação/neutralização (retirada das impurezas) é necessária para favorecer a sua utilização no cimento Portland. A extração das impurezas do fosfogesso pode ser realizada por processos químicos, físicos ou térmicos ou uma combinação destes (SINGH, 2002).

Uma alternativa para neutralizar o fosfogesso é misturar o material com cal hidratada sólida (em pó). Esta opção, por não necessitar de água, calcinação ou materiais onerosos, é promissora em termos econômicos e de facilidade de ser implementada pela indústria. A mistura e moagem do fosfogesso com cal hidratada reduz os efeitos negativos das impurezas na hidratação do cimento Portland (POTGIETER e HOWELL-POTGIETER, 2001; POTGIETER *et al*., 2003) e do cimento supersulfatado (LIU *et al*., 2019). Contudo, ainda existem lacunas quanto ao uso e eficácia deste procedimento para reduzir o retardo ocasionado pelo fosfogesso e os seus efeitos nas propriedades da matriz de cimento Portland. Ainda não se conhece os efeitos do fosfogesso tratado com cal nas etapas de hidratação de cimento. Ademais, poucos estudos (POTGIETER e HOWELL-POTGIETER, 2001; POTGIETER *et al*., 2003) investigaram as propriedades mecânicas de matrizes cimentícias com fosfogesso neutralizado com cal, sendo necessários mais estudos com outros fosfogessos para validar os resultados.

O presente trabalho, portanto, visa avaliar a neutralização do fosfogesso com a cal, representando uma alternativa mais simples e econômica para a indústria cimenteira, quando comparado aos processos de purificação relatados na literatura. Objetiva-se identificar a influência dessa neutralização na hidratação e no comportamento mecânico de matrizes cimentícias. Os resultados obtidos com o cimento com fosfogesso neutralizado como fonte de sulfato, foram comparados com os cimentos com gipsita e com fosfogesso sem neutralização.

2 | MATERIAIS

Neste estudo foram avaliadas três fontes de sulfato de cálcio: gipsita natural (Gip), fosfogesso (Fosf) e fosfogesso neutralizado (Neut). Para a neutralização do fosfogesso, 12 toneladas do material foram espalhadas em um piso industrial e então 600 kg de cal hidratada (5%, em relação à massa de fosfogesso) foram colocados sobre este material. Em seguida, os materiais foram misturados com o auxílio de uma pá carregadeira.

Em um processo industrial, as diferentes fontes de sulfato (7%) foram misturadas com clínquer (73%), escória de alto forno (15%) e fíler calcário (5%), formando, assim, três cimentos Portland compostos. A composição mineralógica dos cimentos foi determinada por difratometria de raios-X (DRX), em um difratômetro D8 Adavance da Bruker, com radiação Cu K, filtro de Ni. Foi utilizado um passo de 0,020° em um intervalo 2θ entre 5° e 70°, com uma velocidade de 0,72°/min. Como observado na Tabela 1, os cimentos apresentam composição mineralógica semelhante.

Fase	ICSD code	CP - Gip	CP - Fosf	CP - Neut
Alita	94742	45,57	45,90	46,53
Belita	79550	9,18	10,06	10,70
C_3A cúbico	1841	4,75	4,28	4,25
C_3A ortorrômbico	1880	2,22	1,89	1,86
C_4AF	9197	4,42	4,64	4,35
Cal livre	75785	0,31	0,23	0,24
Periclásio	104844	0,86	1,03	1,12
Gipsita	151692	5,39	5,79	5,80
Hemidrato	380286	2,18	2,65	2,64
Calcita	79673	7,34	7,25	7,49
Amorfo	-	17,76	16,44	16,02
Goodness of Fit (GOF)		1,78	2,06	2,05

Tabela 1 – Percentual de fases presentes nos cimentos, determinado por DRX/Rietveld.

A Tabela 2 apresenta as áreas superficiais dos cimentos, obtidas pelo método de Blaine, e o $D_{V,90}$, $D_{V,50}$ e $D_{V,10}$, determinados por granulometria a laser. É possível observar que os cimentos apresentam áreas superficiais e diâmetros de partículas similares.

Propriedade	CP - Gip	CP - Fosf	CP - Neut
Área superficial - Blaine [cm^2/g]	4790	4740	4580
D_{90} [µm]	31,19	33,19	34,28
D_{50} [µm]	11,46	11,90	15,76
D_{10} [µm]	1,80	1,87	2,89

Tabela 2 – Resultados da caracterização física dos cimentos.

3 | MÉTODOS

As quantidades de fósforo e flúor totais, impurezas responsáveis por retardar a hidratação do cimento, presentes na gipsita, no fosfogesso e no fosfogesso neutralizado, foram determinadas por fluorescência de raios-X (equipamento da Panalytical, modelo Axios). De forma complementar, foi realizada a técnica de ICP-OES para determinar as quantidades de fósforo total e solúvel. Para isso, foi utilizado o equipamento Icap 6000 da Thermo, com comprimento de onda de 213,618 nm, potência de 1300W e vazão do gás auxiliar e de nebulização (argônio) de 0,5 L/min. Para esta análise, foi adotada a metodologia proposta por Holanda et al. (2017), sendo o fósforo total determinado após a dissolução das amostras em ácido nítrico e o fósforo solúvel, após dissolução em água.

Em seguida, foi realizado o ensaio de calorimetria isotérmica. Para isso, foi

utilizado um microcalorímetro da marca TA Instruments, modelo TAM AIR, com oito canais. Neste ensaio, as pastas (≈ 7 g) foram acondicionadas em ampolas de vidro e o fluxo de calor foi monitorado durante as primeiras 72 horas. Foi utilizada uma temperatura de estabilização de 25 °C. Além disso, os tempos de início e fim de pega das pastas de cimento foram determinados pelo método da agulha de Vicat, de acordo com as diretrizes da NBR 16607 (ABNT, 2018). Por fim, foi avaliada a resistência à compressão com 14 horas, 1, 2, 7 e 28 dias de concretos confeccionados com os diferentes cimentos estudados. Na dosagem dos concretos, foi adotado um consumo de cimento igual 330 kg/m^3, de forma a se obter concretos de moderada resistência. Além disso, foi fixado um abatimento igual a 120 mm no ensaio de *slump-test*, sendo a quantidade de água definida a partir deste parâmetro. A Tabela 3 apresenta o consumo de materiais por metro cúbico de concreto. Os resultados de resistência à compressão foram avaliados por meio da análise ANOVA de fator único (α=0,05). Em seguida, assumindo que os dados de cada série têm distribuição normal, foi realizada uma análise de comparação de médias com o teste de Tukey.

Cimento	Areia Fina	Areia Artificial	Brita 19,0 mm	Água	Relação a/c
330	409	339	1082	193	0,59

Tabela 3 – Consumo de materiais, em quilograma por metro cúbico de concreto.

4 | RESULTADOS

4.1 Concentração de impurezas

A Tabela 4 apresenta as quantidades de flúor e fósforo totais, determinadas por FRX, e as quantidades de fósforo total e solúvel em água, determinados por ICP-OES. Como esperado, o fosfogesso apresentou quantidades de flúor e fósforo maiores do que a gipsita. A presença destas impurezas é a responsável pelo retardo na hidratação do cimento (HOLANDA *et al.*, 2017; RASHAD, 2017). Desta maneira, uma forma de avaliar a efetividade da neutralização é por meio da análise da quantidade de flúor e fósforo.

Em relação ao flúor, observa-se uma redução de 25,00% com o processo de neutralização com a cal. A mesma tendência foi observada para o fósforo total, em que a neutralização resultou na redução de 22,06% (determinado por FRX) e de 15,12% (determinado por ICP-OES). Já a quantidade de fósforo solúvel em água reduziu em 80,26% com a mistura do fosfogesso com a cal hidratada, indicando uma grande eficiência do processo neste quesito. Isso possivelmente ocorreu devido a reações entre o hidróxido de cálcio, presente na cal hidratada, e os fosfatos solúveis, resultando em fosfatos de cálcio, insolúveis em água, que não provocam retardo significativo na hidratação do cimento (SHEN *et al*., 2012; HOLANDA *et al*, 2017). Assim, nota-se que o processo foi efetivo em reduzir a quantidade de fósforo solúvel em água, porém não apresentou a mesma eficiência para reduzir a quantidade de fósforo e flúor totais, que também são responsáveis por retardar a hidratação do cimento.

Impureza	Gipsita	Fosfogesso	Fosfogesso neutralizado
Flúor total (%F^-) - FRX	0,00	0,16	0,12
Fósforo total (%P_2O_5) - FRX	0,10	1,36	1,06
Fósforo total (%P_2O_5) – ICP-OES	0,07	1,72	1,46
Fósforo solúvel (%P_2O_5) – ICP-OES	0,00	0,01	0,00
Fósforo solúvel (ppm) – ICP-OES	6.0	39.0	7.7

Tabela 4 – Concentração de fósforo e flúor dos diferentes materiais.

4.2 Hidratação

A Figura 1(A) apresenta as curvas de taxa de liberação de calor e de calor total liberado pelas pastas durante as primeiras 48 horas de hidratação. Observa-se que o cimento com gipsita apresentou uma maior taxa de hidratação em comparação aos cimentos com fosfogesso. Essas diferenças provavelmente se devem à presença de impurezas F^- e P_2O_5, solúveis ou presentes na estrutura cristalina do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (HOLANDA *et al*., 2017). Durante a hidratação do cimento com fosfogesso, os íons fosfatos e flúor solúveis reagem com os íons cálcio, precipitando $Ca_3(PO_4)_2$ e CaF_2 na superfície dos grãos de cimento. Isso resulta na formação de uma camada que, segundo alguns autores (SINGH, 2002; SHEN *et al*., 2012; HOLANDA *et al*., 2017), reduz o fluxo de água e de íons, atrasando a dissolução e hidratação do cimento. Porém, a impermeabilidade dessa camada ainda não foi comprovada. O retardo na hidratação pode ser, também, pelo próprio processo de formação dos fosfatos e fluoretos de cálcio, que consomem íons cálcio da solução, atrasando a saturação destes que é necessária para o fim do período de indução e início da precipitação de $Ca(OH)_2$ (SCRIVENER *et al*., 2015). Ademais, segundo Bénard *et al*. (2008), o retardo se deve à adsorção dos íons fosfatos e flúor nos pontos preferenciais de dissolução na superfície dos grãos de cimento, atrasando a sua dissolução.

Nota-se que o fosfogesso neutralizado apresentou um comportamento intermediário, o que era esperado, pois o processo de neutralização reduziu em 80,26% a quantidade de fósforo solúvel e em 22,06% e 25,00% as quantidades de fósforo e flúor totais, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 3. Além disso, a dissolução da cal no fosfogesso neutralizado libera uma maior quantidade de íons cálcio para a solução, acelerando a saturação de íons cálcio – que é atrasada nas misturas com fosfogesso pela formação de $Ca_3(PO_4)_2$ e CaF_2. Com isso, o retardo provocado pelas impurezas foi reduzido, o que resulta em uma maior taxa de hidratação quando comparado com o fosfogesso sem neutralização. A Figura 1(B) apresenta os tempos de início e fim de pega dos cimentos, obtidos pelo método da agulha de Vicat. Os resultados estão de acordo com a calorimetria: o cimento com gipsita apresenta os menores tempos de início e fim de pega, e o cimento com fosfogesso, os maiores. O cimento com fosfogesso neutralizado apresentou um comportamento intermediário, indicando que o processo de neutralização reduziu o retardo provocado pelo fosfogesso.

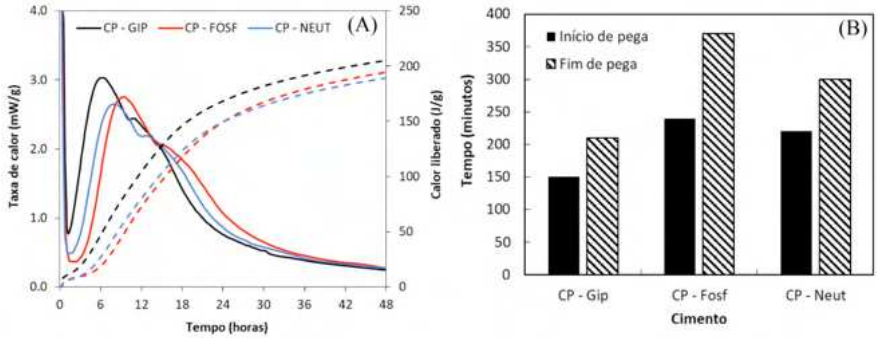


Figura 1 – (A) Taxa de liberação de calor (linhas sólidas) e calor total liberado (linhas tracejadas) e (B) tempos de início e fim de pega das pastas de cimento avaliadas

4.3 Resistência à compressão

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de resistência à compressão dos concretos produzidos com os diferentes tipos de sulfato de cálcio. A partir da análise ANOVA e do teste Tukey, observou-se que todos os cimentos apresentavam diferenças significativas entre as suas resistências com 14 horas e com 1 dia. Os concretos com fosfogesso apresentaram resistências 48,0% e 35,9% inferiores à obtida com a gipsita, com 14 horas e 1 dia, respectivamente. A neutralização do fosfogesso resultou em aumentos de 30,3% e 21,1% na resistência à compressão com 14 horas e com 1 dia, em comparação aos concretos com fosfogesso sem tratamento. Contudo, ainda apresentou resistências 25.5% e 18.8% menores do que a do concreto com gipsita com 14 horas e com 1 dia. Em idades mais avançadas (a partir de 2 dias), as diferenças entre as resistências dos concretos avaliados diminuem (< 10%), e não são estatisticamente significativas de acordo com a análise ANOVA.

A menor resistência à compressão nos concretos com fosfogesso nas idades iniciais também foi observada nos estudos de Singh e Garg (2002) e Potgieter *et al*. (2003). Esse comportamento deve-se ao retardo na hidratação gerado pelas impurezas, o que atrasa a formação de C-S-H e, por conseguinte, o ganho de resistência mecânica. Além disso, como também observado por Potgieter e Howell-Potgieter (2001) e Potgieter *et al*. (2003), o processo de neutralização com cal hidratada foi efetivo, reduzindo o retardo no desenvolvimento mecânico nas primeiras idades, o que corrobora com o resultado de calorimetria.

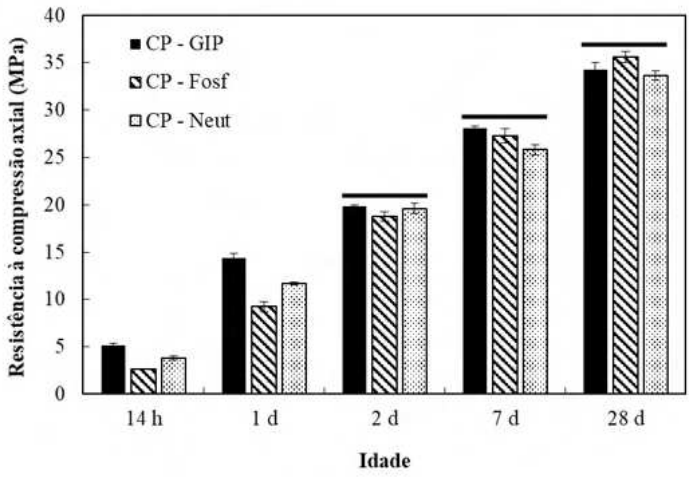


Figura 2 – Resistência à compressão de concretos com 14 horas e 1, 2, 7 e 28 dias

5 | CONCLUSÕES

A partir dos resultados de calorimetria e resistência mecânica, observou-se que a substituição de gipsita por fosfogesso resultou em um retardo na hidratação provavelmente devido às impurezas (F^- e P_2O_5) contidas neste, resultando em menores resistências à compressão nos primeiros dias. A neutralização do fosfogesso com a cal hidratada reduziu a concentração destas impurezas (principalmente o fosfato solúvel em água), reduzindo os efeitos de retardo e elevando a resistência à compressão inicial. Porém, o cimento com fosfogesso neutralizado ainda apresentou um retardo em relação ao cimento com gipsita.

REFERÊNCIAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: Cimento Portland: Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.

2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Portland cement: Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

3. BÉNARD, P.; GARRAULT, S.; NONAT, A.; CAU-DIT-COUMES, C. Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**. v. 38, n. 10, p. 1137–1141, out. 2008.

4. CUADRI, A.A.; NAVARRO, F.J.; GARCÍA-MORALES, M.; BOLÍVAR, J.P. Valorization of phosphogypsum waste as asphaltic bitumen modifier. **Journal of Hazardous Materials**. v. 279, p. 11–16, ago. 2014.

5. HOLANDA, F. 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, oct. 2017.

6. LIU, S.; WANG, L.; YU, B. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 9-16, jul. 2019.

7. POTGIETER, J.H.; HOWELL-POTGIETER, S.S. A plant investigation into the use of treated phosphogypsum as a set-retarder in OPC and an OPC/FLY ash blend. **Minerals Engineering**. v. 14, n. 1, p. 791–795, jul. 2001.

8. POTGIETER, J.H.; POTGIETER, S.S.; MCCRINDLE, R.I.; STRYDOM, C.A. An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South African phosphogypsum to render it suitable as a set retarder for cement. **Cement and Concrete Research**. v. 33, n. 8, p. 1223–1227, ago. 2003.

9. RASHAD, A.M. Phosphogypsum as a construction material. **Journal of Cleaner Production,** v. 166, p. 732–743, nov. 2017.

10. SCRIVENER, K.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, 2015.

11. SHEN, W.; GAN, G.; DONG, R.; CHEN, H.; TAN, Y.; ZHOU, M. Utilization of solidified phosphogypsum as Portland cement retarder. **Journal of Material Cycles and Waste Management**. v. 14, p. 228–233, jun. 2012.

12. SINGH, M. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. **Cement and Concrete Research**. v. 32, n. 7, p. 1033–1038, jul. 2002.

13. SINGH, M.; GARG, M. Production of beneficiated phosphogypsum for cement manufacture. **Journal of Scientific and Industrial Research**. v. 61, p. 533–537, jul. 2002.

14. TAYIBI, H.; CHOURA, M.; LÓPEZ, F. A.; ALGUACIL, F. J.; LÓPEZ-DELGADO, A. Environmental impact and management of phosphogypsum. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2377–2386, jun. 2009.