INFLUÊNCIA DE COMPOSIÇÕES ALTERNATIVAS DE SULFATO DE CÁLCIO EM PRESENÇA DE ADITIVO LIGNOSULFONATO NA HIDRATAÇÃO E REOLOGIA DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

Influence of Alternative Compositions of Calcium Sulfate in the Presence of Lignosulfonate Admixture on the Hydration and Rheology of Cementitious Matrices

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

Francisco Roger Carneiro Ribeiro
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | roger.ribeiro_@hotmail.com

Seiiti Suzuki
InterCement Brasil S.A., Brazil, São Paulo, SP | 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

Este estudo investiga como composições de sulfato de cálcio compostas de diferentes proporções de gipsita natural, fosfogesso in natura, e fosfogesso tratado com cal hidratada, impactam a hidratação e reologia de cimentos Portland, com a adição de um aditivo redutor de água de origem lignosulfonato. A pesquisa avaliou três tipos de cimento com várias proporções de sulfato de cálcio, examinando o início e fim da pega, resistência à compressão em argamassa, liberação de calor das pastas e parâmetros reológicos. Os resultados sugerem que o emprego integral de fosfogesso tratado com cal resultou em desempenho inferior em relação as resistências iniciais e tempos de pega quando comparado aos cimentos com proporções de gipsita natural (70%) e fosfogesso in natura (30%), assim como a composição gipsita natural (50%) e fosfogesso tratado (50%). Além disso, o aditivo lignosulfonato evidenciou essas diferenças. Os parâmetros reológicos também variaram entre os tipos de cimento, possivelmente devido à presença de fosfogesso. Pôde-se concluir que o estudo destaca a complexidade das interações entre as composições de cimento, sulfato de cálcio alternativo e aditivos, influenciando nas propriedades em estado fresco e endurecido dos cimentos.

Palavras-chave: Fosfogesso; Gipsita; Lignosulfonato; Hidratação; Reologia

ABSTRACT

This study investigates how compositions of calcium sulfate composed of different proportions of natural gypsum, untreated phosphogypsum, and phosphogypsum treated with hydrated lime impact the hydration and rheology of Portland cements, with the addition of a water-reducing additive of lignosulfonate origin. The research evaluated three types of cement with various ratios of calcium sulfate, examining the beginning and end of setting time, compressive strength in mortar, heat release of pastes, and rheological parameters. The results suggest that the full use of phosphogypsum treated with lime resulted in inferior performance in terms of initial strengths and setting times when compared to cements with proportions of natural gypsum (70%) and untreated phosphogypsum (30%), as well as the composition of natural gypsum (50%) and treated phosphogypsum (50%). Furthermore, the lignosulfonate additive highlighted these differences. Rheological parameters also varied among the types of cement, possibly due to the presence of phosphogypsum. It can be concluded that the study emphasizes the complexity of interactions between cement compositions, alternative calcium sulfate, and additives, influencing the properties in both the fresh and hardened states of the cements.

Keywords: Phosphogypsum; Gypsum; Lignosulfonate; Hydration; Rheology

1 INTRODUÇÃO

Uma fonte alternativa de sulfato de cálcio à gipsita natural é o fosfogesso, um subproduto do processo de produção do ácido fosfórico na indústria de fertilizantes (ROSALES et al., 2020). Ambos podem 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. Porém, devido a presença de fluoretos (F^-), fosfatos (P_2O_5) e sua acidez, pode resultar no prolongamento indesejado dos tempos de pega e a redução na resistência mecânica inicial das misturas cimentícias (COSTA et al., 2022; TABIKN; MILLER, 1971). Visando atenuar tais efeitos, tratamentos físicos, químicos, térmicos e a combinação dos mesmos são sugeridos na literatura. Dentre os tratamentos químicos, a adição de cal sólida hidratada no fosfogesso é comumente empregada (ANDRADE NETO et al., 2021). Entretanto, há divergência em relação a eficiência dos tratamentos indicados, assim como há carência de estudos voltados a avaliar a influência desses tratamentos na cinética de hidratação e propriedades reológicas de pastas de cimentos Portland. No que se refere à reologia, os aditivos químicos são utilizados para melhorar a trabalhabilidade da matriz e reduzir a relação água/ligante, tornando fundamental a sua compatibilidade com os pós utilizados. Uma vez que, as impurezas presentes no fosfogesso podem interagir com o polímero, comprometendo assim seu poder de dispersão (QI et al., 2022). Alguns estudos têm avaliado o comportamento de plastificantes à base de policarboxilato e lignosulfonato em cimentos com fosfogesso (ANDRADE NETO et al., 2021; HOLANDA; SCHMIDT; QUARCIONI, 2017), no entanto, ainda existe lacunas a responder. Diante desse contexto, esse trabalho visa analisar três cimentos com diferentes composições de sulfato de cálcio sob forma de fosfogesso *in natura* (FOS), gipsita natural (GIP) e fosfogesso tratado com cal sólida hidratada 5% (NFOS) na presença de aditivo redutor de água à base lignosulfonato quanto à hidratação e comportamento reológico.

2 METODOLOGIA

Neste estudo, utilizou-se três grupos de combinação de fonte de sulfatos (SUL I, SUL II e SUL III) para produzir três cimentos (CEM I, CEM II e CEM III), identificados e descritos na Tabela 1. Os cimentos são compostos da combinação de sulfato, clínquer e calcário. Também, empregou-se aditivo redutor de água tipo 1 (AD 01) à base lignosulfonato na dosagem de 0,8% por massa de ligante. O aditivo possui massa específica de 1,100 - 1,140 g/cm³, com coloração marrom escuro.

Tabela 1: Composição das fontes de sulfatos propostas e dos cimentos CEM I, CEM II e CEM III

ID Sulfatos	Formulação fonte de sulfato	ID Cimentos	Formulação Cimentos	$SO_{3\ total\ cimento}$
SUL I	70% GIP e 30 % FOS	CEM I	6,6% de sulfato de cálcio; 11% de calcário; 82,4% clínquer	3,45%
SUL II	50% GIP e 50% NFOS*	CEM II	7,5% de sulfato de cálcio e 11% de calcário; 81,5% clínquer	3,79%
SUL III	100% NFOS*	CEM III	7,5% de sulfato de cálcio e 11% de calcário; 81,5% clínquer	3,49%

*Tratou-se FOS com 5% cal sólida hidratada por massa de fosfogesso conforme descrito em Andrade Neto et al. (2021)
Fonte: elaborado pelos autores

Avaliou-se a composição química das matérias-primas por pastilhas fundidas no espectrômetro de fluorescência de raio-X Zetium edição Cement, PANalytical. As medidas de potencial de hidrogênio (pH) foram analisadas utilizando medidor de pH mPA210, MS TECHNOPON Instrumentação. Determinou-se a superfície específica dos cimentos seguindo a NBR 16372 (ABNT, 2015). O início (IP) e fim (IP) da pega foi determinado de acordo com NBR 16607 (ABNT, 2018), e a resistência à compressão nas idades de 1, 3 e 28 dias sem aditivo lignosulfonato conforme NBR 7215 (ABNT, 2019). A hidratação dos cimentos foi monitorada empregando calorímetro isotérmico TA Instruments (TAM AIR) conforme Costa et al. (2022). Finalmente, as pastas de cimentos foram analisadas por reometria rotacional em reômetro Brookfield R/S plus com sistema de cilindro concêntrico. Utilizou-se taxas de cisalhamento que variaram de 0,13 a 50 1/s na aceleração com 10 steps a 10,2s. Na fase de desaceleração adotou-se 9 steps a 10,2s com taxa de cisalhamento variando de 45 a 0,13 1/s. Calculou-se a tensão de escoamento e a viscosidade equivalente empregando o modelo Herschel-Bulkley. As pastas de cimento foram preparadas conforme método da calorimetria isotérmica. A relação água/ligante adotada foi de 0,45.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 exibe as informações de composição química, mineralógica e pH dos materiais empregados no estudo. Para produzir as composições de fonte de sulfato propostas (SUL I, II e III) que compõem os cimentos estudados (CEM I, II e III), empregou-se FOS de pH ácido (3,05) com teor de P_2O_5 próximo a 1% e GIP de pH

básico (8,66) e sem detecção de fósforo (Tabela 2). Além disso, nessa tabela os clínqueres (CL I, II e III) utilizados na composição dos cimentos (CEM I, II e III) têm composição química e mineralógica próximas.

Tabela 2: Composição química em óxidos (%) e pH do FOS e GIP usados nas formulações de fonte de sulfato, e composição química em óxidos (%) com teores de C_3S* (%) e C_3A* (%) dos clínqueres empregados para produzir os cimentos

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CaOL	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	pH	C_3S*	C_3A*
FOS	2,96	0,09	0,71	31,12	-	0,08	43,01	0,03	0,01	1,09	3,05	-	-
GIP	0,64	0,22	0,2	30,96	-	0,55	46,12	0,02	0,03	-	8,66	-	-
CL I	21,3	4,8	3,3	66,2	1,7	1,1	1,1	0,5	1,1	-	-	60,5	7,2
CL II	21,1	4,8	3,3	66,1	1,7	1,0	1,1	0,5	1,1	-	-	61,5	7,3
CL III	21,1	4,9	3,4	66,2	1,4	1,1	1,0	0,5	1,0	-	-	62,5	7,3

*Calculado por Bogue (ASTM, 2007)
Fonte: elaborado pelos autores

A Tabela 3 contém as caracterizações dos cimentos quanto à superfície específica, início e fim de pega, além de resistência à compressão axial em diferentes idades. CEM I, II e III mostram padrões de ganho de resistência similares aos 3 e 28 dias. Em contraste, CEM I apresenta resistências aproximadamente 15% e 49% superiores a CEM II e CEM III, respectivamente. Também, CEM III exibe tempos de pega 24% e 19% mais elevados que CEM I e II, respectivamente. Estes resultados sugerem que, em termos das propriedades avaliadas, SUL I e II têm desempenho superior aos cimentos com SUL III. Estes têm atrasos mais pronunciados de pega e de ganho de resistência com 1 dia. Entretanto, aos 3 dias essa diferença na resistência é reduzida. Isso evidencia que o tratamento com cal sólida 5% no fosfogesso não se mostrou suficiente para aproveitá-lo integralmente como fonte de sulfato de cálcio no cimento e obter desempenho similar às outras dosagens avaliadas. Isso pode estar associado aos fosfatos e fluoretos solúveis que reagem com os íons de cálcio provocando a precipitação de CaF_2 e $Ca_3(PO_4)_2$. Segundo alguns autores, esse fenômeno atrasa a dissolução e hidratação do cimento (BÉNARD et al., 2005).

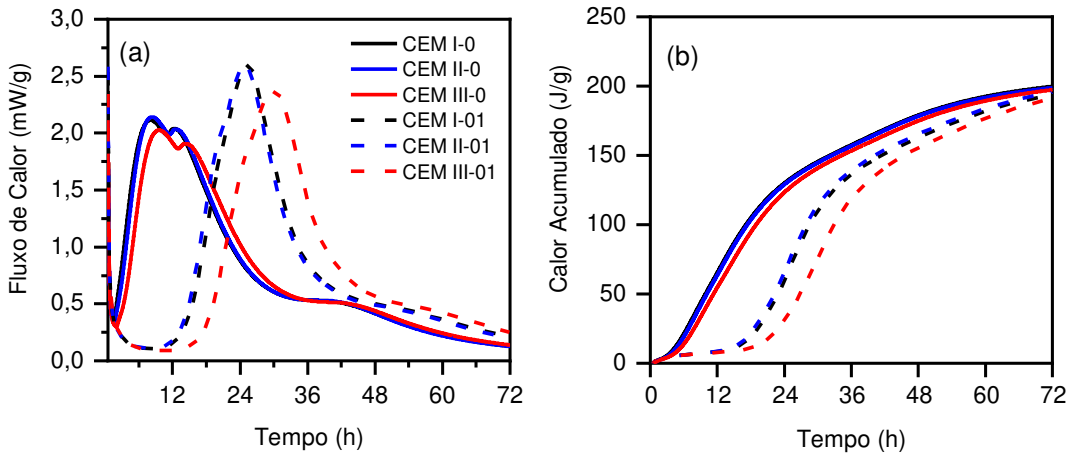
Tabela 3: Superfície específica (Blaine), Início (IP) e Fim (IP) de pega, e resistência à compressão nas idades de 1 (R1), 3 (R3) e 28 (R28) dias sem aditivo lignosulfonato

ID	R1 (MPa)	R3 (MPa)	R28 (MPa)	IP (min)	FP (min)	Blaine (cm^2/g)
CEM I	24,30	30,90	40,70	145	205	4014
CEM II	21,10	31,70	42,80	185	215	4026
CEM III	16,30	30,30	41,90	210	255	4112

Fonte: elaborado pelo autor

As amostras CEM I-0 e CEM II-0 (sem AD_01) mostram comportamentos similares em termos de fluxo de calor e calor acumulado (Figura 1 (a) e (b)). Todavia, a amostra CEM III-0 apresenta atrasos nas reações em aproximadamente 1,37 h. Esse resultado corrobora a tendência observada nos ensaios de IP e FP (Tabela 4). Também, o aditivo provoca atrasos nas reações, ocasionando uma extensão no intervalo inicial de indução e por consequência, levando a um retardo no período de aceleração da reação e na obtenção do pico máximo. No cimento CEM III -01 (com AD_01), o atraso na reação é ainda mais pronunciado. Adicionalmente, observou-se a redução do calor liberado durante todo o processo.

Figura 1: Curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) das pastas de cimento CEM I, CEM II e CEM III com e sem aditivo.

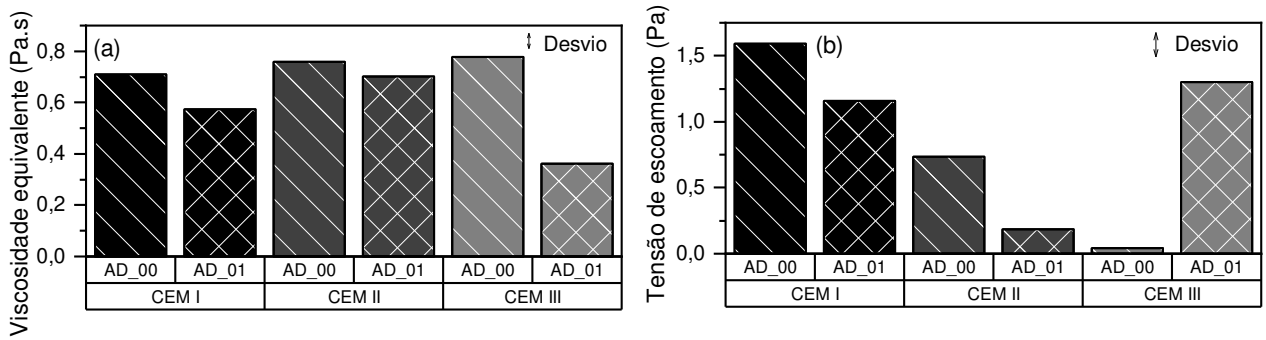


Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 2 (a) e (b) apresentam a viscosidade e a tensão de escoamento dinâmico das pastas produzidas com os diferentes cimentos sob a influência do aditivo lignosulfonato, respectivamente. A adição do aditivo reduziu os valores de tensão das misturas, proporcionando maior fluidez, exceto a amostra CEM- AD_01. Os cimentos CEM II e III apresentaram tensões menores do que o CEM I, com e sem a incorporação de aditivo. Isso pode ter ocorrido devido o provável atraso causado pelo fosfogesso em teores maiores que 30% contido no CEM I e devido à repulsão eletrostática do plastificante (HASAN SSSAHAN AREL; AYDIN, 2017), diante

dos resultados de calorimetria isotérmica. A presença de fosfato e flúor no fosfogesso retarda a produção de fases hidratadas nas primeiras horas, principalmente a etringita, tendo em vista que a sua rápida formação aumenta a tensão de escoamento e viscosidade das misturas cimentícias (GARCÍA-MATÉ et al., 2014). Também, pasta CEM III - AD_01 mostra comportamento divergente das outras amostras. Alguns autores sugerem que a presença de F^- teria efeito negativo no desempenho de aditivos com dosagem superior a 0,5%. Havendo a precipitação de CaF_2, o aditivo poderia se adsorver na superfície do CaF_2 consumindo elevada quantidade de aditivo, resultando em dispersão insatisfatória (QI et al., 2022).

Figura 2: Parâmetros de (a) viscosidade equivalente e (b) tensão de escoamento das pastas de cimento CEM I, CEM II e CEM III com e sem aditivo lignosulfonato



Fonte: elaborado pelo autor

4 CONCLUSÃO

Os resultados sugerem que o emprego integral de fosfogesso tratado com cal, SUL III, como fonte de sulfato cálcio em cimentos apresenta desempenho inferior comparativamente aos cimentos com SUL I (70% GIP e 30 % FOS) e SUL II (50% GIP e 50% NFOS), respectivamente, em termos de resistências iniciais (1 dia) e tempos de pega. Evidenciando-se resistências inferiores, tempos de pega prolongados e reações de hidratação mais atrasadas. Adicionalmente, o emprego de aditivo lignosulfonato acentuou essa diferença entre as amostras. Nos parâmetros reológicos, CEM II e CEM III demonstraram níveis de tensão de escoamento inferiores em comparação com o CEM I. Essa observação pode ser atribuída ao possível atraso provocado pela presença de fosfogesso em proporções superiores a 30%, mesmo que tratado com cal.

AGRADECIMENTOS

RPC, FRCR 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

ABNT. **NBR 16372. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT. **NBR 16607. Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT. **NBR 7215. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de provas cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2019.

ASTM. **C 150-07: Portland Specification for Portland Cement.** West Conshohocken, 2007.

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, p. 123935, 2021. Doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123935

BÉNARD, P. et al. Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 11, p. 1877–1883, 2005. Doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.017

COSTA, R. P. et al. Effect of soluble phosphate, fluoride, and pH in Brazilian phosphogypsum used as settings retarder on Portland cement hydration. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. e01413, 2022. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01413

GARCÍA-MATÉ, M. et al. Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 53-61, 2015. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003

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, 2017. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.029

QI, H. et al. Influence of fluoride ion on the performance of PCE in hemihydrate gypsum pastes. **Journal of Building Engineering**, v. 46, p. 103582, 2022. Doi: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103582
ROSALES, J. et al. Treated phosphogypsum as an alternative set regulator and mineral addition in cement production. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118752, 2020. Doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118752
HASAN SSSAHAN AREL; AYDIN, E. Effects of Ca-, Mg-, K-, and Na-lignosulfonates on the behavior of fresh concrete. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 1084-1091, 2017. Doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.190
TABIKN, A. A.; MILLER, F. M. The natutre of phosphogypsum impurities and their influence on cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 1, p. 663–678, 1971. Doi: https://doi.org/10.1016/0008-8846(71)90020-2