OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE NEUTRALIZAÇÃO DO SUBPRODUTO FOSFOGESSO USADO EM INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Optimization of the Neutralization Process of the Byproduct Phosphogypsum used in Cement Portland Industry

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

Gabrieli Lazzari Vieira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | gabilazzarivieira@gmail.com

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

Débora Dala Maria Vizioli
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | deboravizioli@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

Neste estudo, conduziu-se investigação sobre a otimização do processo de neutralização do fosfogesso para aplicação como regulador de pega (fonte de sulfato de cálcio) na produção de cimentos Portland. Os principais parâmetros avaliados foram o teor de cal sólida hidratada e o tempo de residência do fosfogesso tratado, com diferentes quantidades de cal hidratada (0%, 3% e 5%) e tempos de residência de 1, 3 e 7 dias. Realizaram-se análises químicas por fluorescência de raios-X (FRX) e avaliou-se o potencial hidrogeniônico (pH) das amostras tratadas. Adicionalmente, produziram-se pastas de cimento com as formulações de fosfogesso tratado e avaliou-se o calor de hidratação por calorimetria isotérmica, bem como a resistência à compressão em cubos de 2x2x2 cm aos 1 e 28 dias de idade. Os resultados demonstraram que a adição de 3% e 5% de cal hidratada ao fosfogesso resultou em aumento do pH, e observou-se que tempos de residência inferiores a 7 dias são viáveis no tratamento do fosfogesso com cal. Além disso, destacou-se o papel crucial desempenhado pela cal hidratada, promovendo reações de hidratação mais rápidas e maior resistência nas pastas de cimento contendo fosfogesso tratado.

Palavras-chave: Fosfogesso; Tratamento; Cimento; Hidratação; Otimização

ABSTRACT

In this study, an investigation was conducted to optimize the process of neutralizing phosphogypsum for its application as a set regulator (source of calcium sulfate) in the production of Portland cement. The main parameters evaluated included the content of hydrated lime and the residence time of the treated phosphogypsum, with different quantities of hydrated lime (0%, 3%, and 5%) and residence times of 1, 3, and 7 days. Chemical analyses were performed using X-ray fluorescence (XRF), and the hydrogen ion potential (pH) of the treated samples was assessed. Additionally, cement pastes were produced with the formulations of treated phosphogypsum, and heat of hydration was evaluated through isothermal calorimetry, along with compression strength tests on 2x2x2 cm cubes at 1 and 28 days of age. The results demonstrated that the addition of 3% and 5% of hydrated lime to the phosphogypsum resulted in an increase in pH. It was also observed that residence times of less than 7 days are feasible in the treatment of phosphogypsum with lime. Furthermore, the crucial role played by hydrated lime was highlighted, promoting faster hydration reactions and greater strength in cement pastes containing treated phosphogypsum.

Keywords: Phosphogypsum; Treatment; Cements; Hydration; Optimization

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil está atualmente em busca de soluções inovadoras para incorporar resíduos provenientes de diversas atividades no processo de produção de cimento. Em particular, o cimento é predominantemente constituído por clínquer e sulfato de cálcio, sendo a gipsita natural a preferência para o sulfato de cálcio. Entretanto, a gipsita natural está limitada a regiões geográficas específicas, o que acarreta altos custos e impactos ambientais decorrentes do transporte em longas distâncias. Uma alternativa é a substituição da gipsita natural por resíduos à base de sulfato de cálcio, como o fosfogesso (FG), um subproduto da indústria de fertilizantes. O volume total de fosfogesso em todo o mundo ultrapassou 7 bilhões de toneladas, com uma produção anual situada entre 0,2 e 0,3 bilhões de toneladas, e uma taxa de utilização que está abaixo de 15% (Qi et al., 2023). No entanto, esse resíduo pode conter impurezas que exercem influência direta na hidratação do cimento, como fosfatos e fluoretos solúveis (COSTA et al., 2022; TABIKN; MILLER, 1971). Isso, por sua vez, resulta em atrasos nos tempos de pega e na resistência inicial dos materiais produzidos utilizando cimentos que contenham FG em sua composição (HOLANDA; SCHMIDT; QUARCIONI, 2017). Para contornar esses desafios, uma série de métodos têm sido explorada para mitigar os efeitos adversos dessas impurezas (POTGIETER et al., 2003). Dentre esses métodos, a combinação de fosfogesso (FG) com cal hidratada tem se destacado na literatura como uma alternativa viável. Neste contexto, este estudo tem como principal objetivo avaliar a viabilidade da otimização do processo usual de neutralização do fosfogesso, adição de 5% de cal e período de residência de 7 dias, prática empregada em cimenteiras e avaliada em estudo anterior (ANDRADE NETO et al., 2021). A pesquisa busca examinar parâmetros-chave, como o teor de cal adicionado e o tempo de residência (intervalo entre a adição de cal ao FG e sua utilização efetiva na produção de cimentos), com o objetivo de encontrar um equilíbrio que permita a neutralização eficaz das impurezas do FG sem comprometer a eficiência do processo de fabricação do cimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Neste estudo, foram utilizados três componentes principais: fosfogesso in natura (FOS), cal hidratada (CH) e clínquer Portland (CL). O CL foi fornecido na forma moída, com um diâmetro médio (Dmédio) das partículas de 25 µm, enquanto o FOS e CH passaram por processo de secagem em estufa a 40 °C por 48 horas e, posteriormente, foram cominuídos em moinho de discos até alcançar Dmédio semelhante ao do clínquer.
Em seguida, foram aplicados diferentes tratamentos ao FOS (NFOS), envolvendo combinações de teores de cal hidratada (0%, 3% e 5% em massa de sólidos de FOS) e tempos de residência (1, 3 e 7 dias). Antes da aplicação dos tratamentos, adicionou-se 25% de umidade ao FOS, garantindo que as amostras de sulfato permanecessem com níveis de umidade semelhantes, de forma a simular condição típica de uso do fosfogesso. Também, a escolha dos teores de cal hidratada baseou-se na literatura (POTGIETER et al., 2003; LIU et al, 2019). Quanto ao tempo de residência, que representa o intervalo de armazenamento da mistura de fosfogesso e cal até seu uso na produção de cimento como fonte de sulfato de cálcio, este foi definido com o objetivo de reduzir os custos de infraestrutura de armazenagem do fosfogesso tratado. A diminuição do tempo de estocagem resulta em maior rotatividade do material, o que, por sua vez, reduz os investimentos em estruturas de armazenamento. Assim, para avaliar este parâmetro a nível de laboratório, após a adição dos respectivos teores de cal nas 10 amostras de FOS de 50g, elas permaneceram armazenadas em béqueres nos tempos de residência definidos (1, 3 e 7 dias) até serem usadas na produção dos cimentos.
As amostras NFOS foram identificadas com base nesses parâmetros, seguindo o seguinte código: CXRX, em que "C" representa o teor de cal e "R" refere-se ao tempo de residência, seguido do valor correspondente. Após a aplicação desses tratamentos, foram produzidos cimentos Portland utilizando o FOS tratado (NFOS) em combinação com o CL. Esses cimentos possuíram teor de $SO_{3\ total}$ de 3,9%, calculado de acordo com a norma ASTM C563 (ASTM, 2018). A nomenclatura desses cimentos segue a identificação estabelecida anteriormente para os NFOS, de acordo com os parâmetros de otimização dos tratamentos.

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O programa experimental foi dividido em duas etapas distintas: a primeira envolveu a avaliação do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras de NFOS, enquanto a segunda etapa consistiu na análise das pastas de cimento produzidas com NFOS, com foco no calor de hidratação e no ganho de resistência. Além disso, foi determinada a composição química do FOS e CL empregados neste estudo.

Para a análise da composição química, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X (FRX) em um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-X da Panalytical, com varredura de comprimentos de onda de 400 a 4000 cm-1. A medição do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras seguiu as diretrizes estabelecidas pela norma NBR7353 (ABNT, 2019), utilizando um medidor de pH mPA210 da MS TECHNOPON Instrumentation. Os valores de pH foram registrados em uma faixa de 2 a 12, com a temperatura da água mantida a 25 ± 2°C.

A hidratação dos cimentos foi monitorada por meio de um calorímetro isotérmico da TA Instruments (TAM AIR), com medições realizadas ao longo de 72 horas, conforme descrito por Costa et al. (2022). Os testes de resistência à compressão das pastas de cimento foram conduzidos nas idades de 1 e 28 dias, utilizando cubos de 2x2x2 cm e uma Prensa EMIC DL20000. Os procedimentos de mistura seguiram as mesmas condições estabelecidas para a calorimetria. A relação água/cimento empregada nas pastas foi de 0,45.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1 fornece dados de caracterização química tanto para o fosfogesso *in natura* (FOS), utilizado na produção dos fosfogessos neutralizados (NFOS), como para o clínquer Portland (CL) empregado na fabricação das pastas de cimento. O FOS se destaca pela concentração de CaO e SO_3, com um teor menor, mas relevante, de P_2O_5 (aproximadamente 1%), conforme literatura (COSTA et al., 2022). Além disso, o flúor (F) é encontrado em concentrações traço. Por outro lado, o CL exibe a composição química típica da indústria de cimento

Tabela 1: Composição química em óxidos (%) do FOS, GIP e CL usados nas formulações de fonte de sulfato neutralizadas e empregados para produzir os cimentos

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	F	PF
FOS	1,20	0,04	0,30	30,3	0,20	45,4	0,10	0,0	0,90	0,05	21,4
CL	20,6	5,4	3,8	64,9	1,5	1,4	0,4	1,2	-	-	0,8

4 **Fonte:** elaborado pelos autores

A Tabela 2 revela os resultados do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras de NFOS, com foco nos parâmetros de teor de cal e tempo de residência. Observou-se que o tempo de residência (R) não influenciou significativamente o aumento do pH na ausência de cal. No entanto, a adição de cal em 3% e 5% promoveram considerável aumento no pH do FOS, aproximadamente o dobro do valor inicial (3,50). Isso também é observado em outros estudos (ANDRADE NETO et al., 2021). Por outro lado, o fator R não demonstrou uma tendência que indicasse uma contribuição significativa para o crescimento do pH. Isso sugere a viabilidade de aplicar tempos de residência inferiores a 7 dias no tratamento do FOS com cal, com a observação de que 3% de cal pode ser uma alternativa eficaz em substituição a 5%.

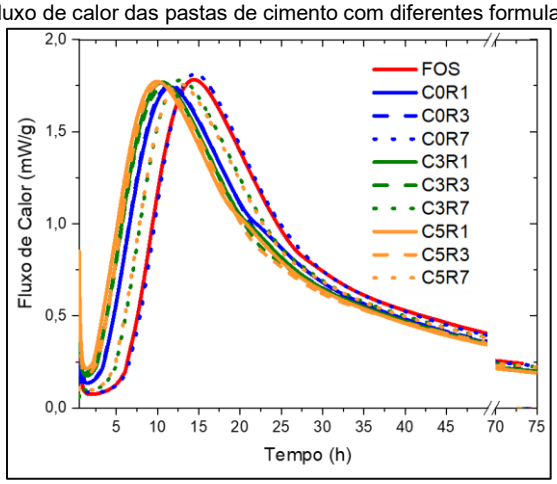
Tabela 2: Potencial Hidrogeniônico (pH) das formulações de FOS neutralizadas

ID	FOS	C0R1	C0R3	C0R7	C3R1	C3R3	C3R7	C5R1	C5R3	C5R7
pH	3,50	3,50	3,60	3,46	7,12	7,06	7,21	8,65	7,23	7,24

Fonte: elaborado pelos autores

Na Figura 1, as curvas de fluxo de calor das pastas de cimento produzidas com FOS tratado, variando as proporções de cal (0, 3 e 5%) e os tempos de residência (1, 3 e 7 dias) como regulador de pega, são apresentadas.

Figura 1: Curvas de fluxo de calor das pastas de cimento com diferentes formulações de FOS tratado.

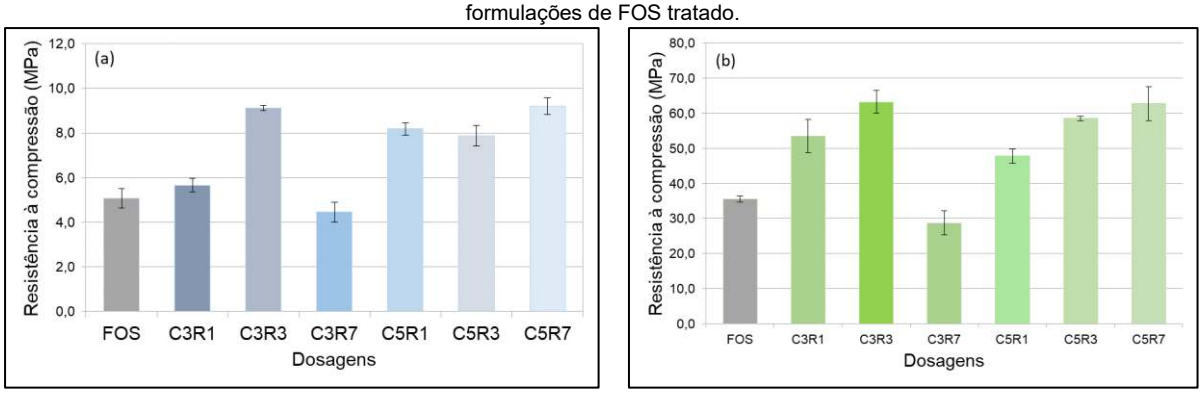


Fonte: elaborado pelos autores

O cimento produzido com FOS (REF) exibiu atrasos nas reações de hidratação. As curvas correspondentes a 3% e 5% de cal, com 1 e 3 dias, apresentaram comportamento semelhante, com reações de hidratação iniciando aproximadamente 40% mais cedo em comparação com o FOS não tratado. Isso pode estar relacionada à presença de fosfatos solúveis, que interagem com os íons de cálcio, resultando na formação de substâncias como $Ca_3(PO_4)_2$. De acordo com alguns autores, esse processo parece retardar a dissolução e a hidratação do cimento (TABIKN; MILLER, 1971). Também, não se verifica alteração do balanceamento dos sulfatos e do ponto de consumo de sulfatos decorrente dos tratamentos aplicados a FOS.

A Figura 2 oferece dados sobre as resistências à compressão obtidas aos 1 e 28 dias para as pastas de cimento com diferentes formulações de FOS tratado como fonte de sulfato de cálcio. É evidente que a adição de 3% e 5% de cal hidratada resulta em resistências mais altas em comparação com o FOS não tratado, exceto pela exceção C3R7, que apresenta um comportamento divergente, possivelmente relacionado a problemas de moldagem. Em termos de resistência, os resultados indicam que as pastas C3R3 e C5R7 apresentam o melhor desempenho, com as resistências mais altas tanto aos 1 quanto aos 28 dias de idade. Em geral, o tempo de residência demonstrou melhoria nas resistências, mas a cal hidratada parece ser o fator preponderante.

Figura 2: Resistência à compressão das pastas de cimento, nas idades de 1 dia (a) e 28 dias (b), produzidas com diferentes formulações de FOS tratado.



Fonte: elaborado pelos autores

4 CONCLUSÃO

Em suma, os dados indicam a viabilidade de otimizar o fosfogesso tratado com cal como fonte de sulfato de cálcio em cimentos Portland. A adição de cal hidratada em 3 e 5% ao FOS resultou em aumento significativo do pH. Além disso, observa-se que tempos de residências inferiores a 7 dias podem ser aplicados no processo de tratamento com cal. Quanto aos cimentos com NFOS, notou-se que a cal hidratada desempenha papel crucial promovendo reações de hidratação mais adiantadas e maior resistência. No geral, os resultados indicam que a cal hidratada é fator preponderante na melhoria das propriedades das pastas de cimento produzidas com FOS tratado.

AGRADECIMENTOS

RPC 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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-563**: Approximation of Optimum SO3 in Hydraulic Cement. Philadelphia, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7353**: Soluções aquosas -Determinação do pH com eletrodos de vidro. Rio de Janeiro, 2019.

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: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123935

COSTA, R. P. et al. 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, 1 dez. 2022. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01413

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

LIU, S. WANG; L.; YU, B. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement. **Constr. Build. Mater**., 214, pp. 9-16, 2019. Doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.052

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. 2003. Doi: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00036-X

QI, J., ZHU, H., ZHOU, P. et al. Application of phosphogypsum in soilization: a review. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** 20, 10449–10464 (2023). https://doi-org.ez45.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s13762-023-04783-2

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