

Estudo da gipsita e fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio no cimento supersulfatado (CSS) frente ao ataque por sulfato

Study of gypsum and phosphogypsum as a source of calcium sulfate in supersulfated cement (SSC) against sulfate attack

Mawell Vinicius Favero Varela ¹, Priscila Ongaratto Trentin ², Janaína Sartori Bonini ²,
Caroline Angulski da Luz ², Janaíde Cavalcante da Rocha ³

¹ Departamento de Engenharia Civil, UTFPR CP: 571, CEP: 85503-390, Pato Branco, PR, Brasil

² Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, PPGEC/UTFPR CP: 571, CEP: 85503-390, Pato Branco, PR

³ Departamento de Engenharia Civil, UFSC, CEP: 88040-900, Florianópolis, SC

E-mail: max.varela@me.com, janaide.rocha@ufsc.br, priscila-trentin@hotmail.com, janatoribon@yahoo.com.br, angulski@hotmail.com

RESUMO

O cimento supersulfatado (CSS) se destaca por utilizar uma pequena ou quase nenhuma quantidade de clínquer (responsável pela alta liberação de CO₂ na atmosfera na produção de cimento Portland - CP), e também, por apresentar boa resistência em ambientes com altas concentrações de sulfato. Neste trabalho foi verificada a variação dimensional das amostras de CSS (constituída por escória, gipsita ou fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio), expostas à solução de sulfato de sódio, como proposto na NBR 13583 (ABNT/2014), comparando os resultados obtidos com os do CP. O ensaio de variação dimensional mostrou que a amostra de CP foi a que apresentou a maior expansão. Dentre as amostras de CSS, observou-se que a maior expansão foi observada naquela constituída por fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio. As análises de microestrutura (DRX, DSC e MEV) identificaram etringita e gipsita como fases expansivas nas amostras de CP, que justificam a sua maior expansão dentre todas. No entanto, a maior expansão do CSS à base de fosfogesso foi atribuída ao maior tempo de formação da etringita e não à quantidade formada, mas que necessitaria de mais investigação para confirmar a hipótese.

Palavras-chave: cimento supersulfatado, fosfogesso, gipsita, sulfato de sódio.

ABSTRACT

Supersulfated cement (SSC) is made with a small or almost no amount of clinker (responsible for the high release of CO₂ into the atmosphere in the production of Portland cement - PC), and also for presenting good resistance in environments with high concentrations of sulfate. In this work, the length variation of the SSC samples (made from slag, gypsum or phosphogypsum as a calcium sulfate source), exposed to the sodium sulfate solution, as proposed in NBR 13583 (ABNT / 2014), comparing the results obtained with of the CP. The dimensional variation test showed that the PC sample showed the greatest expansion. Among the CSS samples, it was verified that the greatest expansion was observed in that containing phosphogypsum as a source of calcium sulfate. The microstructure analyzes (XRD, DSC and SEM) identified ettringite and gypsum as expansive phases in the PC samples, which justifies their greatest expansion among all. However, the greater expansion of SSC made with phosphogypsum was attributed to the longer time of formation of ettringite and not to the amount formed, but which would require more research.

Keywords: supersulfated cement, phosphogypsum, gypsum, sodium sulfate.

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland, principal constituinte do concreto, é um aglomerante constituído basicamente de clínquer, ao qual são atribuídas questões ambientais relacionadas à elevada extração de matérias-primas para sua obtenção e emissão de pelo menos 5% de todo CO₂ lançado na atmosfera [1, 2]. Com o propósito de diminu-

ir o gasto de energético e a extração de matérias-primas para produção de cimento Portland, as indústrias cimenteiras vêm buscando materiais alternativos que possam substituir o clínquer, como o caso da escória de alto-forno, cinzas de casca de arroz e sílica ativa, denominados adições minerais ou, mais recentemente, de materiais cimentícios suplementares (MCS) [3].

Mas para que a escória de alto-forno possa ser utilizada para fins cimentícios é necessário passar por um processo de ativação [4], como se observa na obtenção do cimento supersulfatado. O CSS é constituído de 80-85% (em massa) de escória de alto-forno, de 10-15% de sulfato de cálcio e até 5% de um ativador alcalino [5].

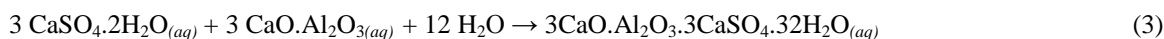
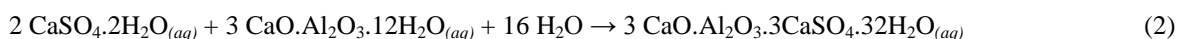
As reações de formação e de hidratação do cimento supersulfatado não são completamente conhecidas na literatura [6], entretanto, uma forma de representação simplificada pode ser vista na equação 1:



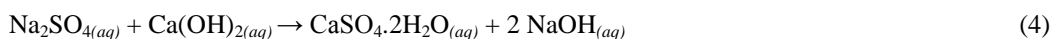
Na equação 1, a escória (C_5S_3A) reage com o ativador alcalino (CH), juntamente com a fonte de sulfato de cálcio (CS) e água (H) para formar etringita ($C_6AS_3H_{32}$) o silicato de cálcio hidratado ($C-S-H$), principais produtos de hidratação e responsáveis pela resistência do cimento em idades iniciais e tardias respectivamente. O ativador alcalino é fundamental, pois ele facilita a dissolução da escória fazendo com que a mesma libere seus íons (alumínio, cálcio e silício) para reagir com a fonte de cálcio e formar os produtos hidratados [6]. Esses cimentos à base de escória de alto-forno vêm se destacando justamente pelo menor consumo de matérias-primas não renováveis (calcário, por exemplo), redução da emissão de CO_2 na atmosfera, menor custo energético e boa durabilidade em ambientes agressivos (altas concentrações de sulfatos) [7].

Segundo ALEKSIC [8], os ataques podem ser de origem interna ou externa, sendo o foco deste trabalho as ações deletérias provocadas pelo sulfato de origem externa como encontrados em áreas marítimas e industriais [9-11]. Os ataques externos ocasionados por sulfatos podem ser classificados de acordo com os produtos formados: a forma clássica com a formação de produtos expansivos como etringita tardia e gipsita; ou com formação de thaumasita e pela cristalização do sulfato por ataque físico [8].

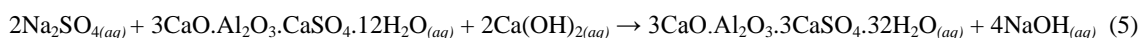
A intensidade do ataque às matrizes cimentícias está relacionada ao cátion ligado ao íon SO_4^{2-} na ordem crescente de agressividade: $CaSO_4 < Na_2SO_4 < MgSO_4$ [8]. O ataque pelo $CaSO_4$ pode ser considerado o mais brando quando comparado aos efeitos causados pelos outros dois sulfatos. Isso se deve pela sua baixa solubilidade em água (K_{ps} 25,5 g/100 mL (20 °C) [12]) liberando uma menor quantidade de íons no meio reacional. As equações a seguir, descrevem a reação entre o sulfato de cálcio com monossulfoaluminato (2) e também com aluminato tricálcico (3) respectivamente, produzindo etringita, conforme a literatura [8]:



Já quando o Na_2SO_4 reage com hidróxido de cálcio, presente no cimento Portland, observa-se a formação de gipsita, equação 4 [8]:



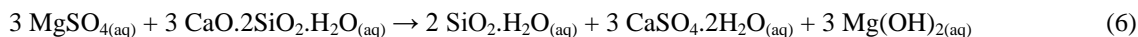
Na hidratação do cimento Portland, observa-se a formação de etringita pela reação entre a gipsita e aluminatos presentes nesse material. Posteriormente, essa etringita se converte de forma gradativa em monossulfoaluminato ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$), sinalizando o final da reação de hidratação. No entanto, quando esse cimento hidratado contendo o monossulfoaluminato, é exposto ao sulfato de sódio, observa-se um deslocamento no equilíbrio da reação, formando etringita tardia causadora da expansão da matriz cimentícia, reação 5 [8].



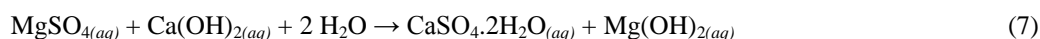
De acordo com ALEKSIC [8], os produtos do ataque do sulfato de sódio ao material cimentício, estão diretamente relacionados à concentração tanto de sulfatos quanto da fonte de cálcio. Quando a concentração de hidróxido de cálcio é baixa no meio reacional, um caminho alternativo de se conseguir os íons cálcio para

reação é pela descalcificação do C-S-H (silicato de cálcio hidratado), formando além da etringita, a gipsita. Quanto à concentração de sulfatos em solução, se essas forem baixas, há uma forte tendência à formação da etringita, e se for alta, há o favorecimento do aparecimento de gipsita.

O sulfato de magnésio pode ser considerado o mais agressivo dos três compostos sulfatados, uma vez que envolve diretamente a degradação do C-S-H como descrito na equação 6. Juntamente com a formação de gipsita, observa-se a formação da brucita, praticamente insolúvel em água ($K_{ps} = 5,61 \times 10^{-12}$), acarretando a redução tanto da alcalinidade do sistema quanto da concentração de íons cálcio no meio reacional provocando a descalcificação do C-S-H [8]:



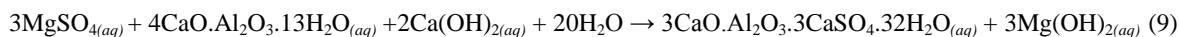
O MgSO_4 pode também reagir com Ca(OH)_2 formado na hidratação do CP, tendo a brucita (Mg(OH)_2) e a gipsita como principais produtos, equação 7 [8, 13]:



Como alternativa de manter o sistema de forma estável, o C-S-H liberará maior quantidade de Ca^{2+} aumentando a formação de gipsita e convertendo o C-S-H ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em MSH (silicato de magnésio hidratado - $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que apresenta baixa resistência, equação 8 [8, 13]:



No último tipo de ataque, ocorre a reação entre o MgSO_4 , o aluminato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio formados na hidratação do CP como descrita pela equação 9 [8]:



O trabalho proposto por GROUNDS *et al.* [14] relata o estudo do ataque por sulfatos (sulfato de sódio, de cálcio e de magnésio) em prismas de CSS armazenados à 95°C e umidade relativa entre 11 e 100%, bem como amostras armazenadas em 25°C e 100% de umidade. As amostras de CSS expostas ao sulfato de sódio ou de cálcio por 6 meses, apresentaram resistência superior àquelas verificadas ao cimento de referência. Entretanto quando foram expostas à solução de MgSO_4 , as amostras sofreram degradação em qualquer uma das condições de ensaio. Nesse trabalho, os autores sugerem que esse efeito deletério do MgSO_4 ocorre porque os íons Ca^{2+} é retirado da estrutura do C-S-H para formar gipsita, produto expansivo e acarretando e perda de resistência pelas amostras.

SINGH e GARG [15], estudaram o comportamento de amostras de argamassa de CSS, produzidas com gesso e escória de alto-forno, frente às soluções de Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e MgSO_4 durante 90 dias, comparando-se os resultados com amostras de CP. Foi observado que a queda das resistências das amostras de CSS foram menores que as verificadas para CP e, segundo os autores, poderia estar relacionada à maior quantidade de C-S-H e de C_4AH_{13} no CSS.

QUANLIN e ZHANG [16], verificaram a resistência das amostras de CSS, de CP e uma composta por mistura de 50% de CP e 50% de escória de alto-forno, frente ao ataque por Na_2SO_4 por 3 meses. As análises de expansão foram realizadas de acordo com a norma ASTM C 1012, onde as amostras de CSS apresentaram boa durabilidade frente à solução de ataque, com expansão inferior a 0,06% que, segundo os autores, está relacionado de maneira direta à ausência de aluminato tricálcico. Em materiais à base de clínquer, é liberado no meio reacional de 20 a 25% de Ca(OH)_2 , que contribui para a formação de produtos expansivos como a etringita tardia. Já no CSS, o baixo teor de Ca(OH)_2 é consumido na formação de etringita e gel de C-S-H, deixando pouca quantidade deste para reagir posteriormente com o Na_2SO_4 .

Já no trabalho de PINTO [17], amostras de CSS frente ao sulfato de sódio apresentaram bons resultados de durabilidade e, segunda a autora, estariam relacionados a uma menor quantidade de hidratos que reagiriam com o sulfato. Nas amostras sujeitas imersas em solução de MgSO_4 , observou-se um comportamento expansivo acompanhado de perda de resistência, associado à descalcificação do C-S-H (devido à baixa disponibilidade de hidróxido de cálcio).

O objetivo desse trabalho visa as ações deletérias provocadas por sulfato de sódio em amostras de cimento supersulfatados (CSS), obtidos com escória brasileira e fontes distintas de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso), comparando os resultados com aqueles obtidos com o cimento Portland.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Escória granulada de alto-forno

Para obtenção das amostras de cimento supersulfatado foi utilizada escória de alto-forno gerada por uma empresa brasileira utilizando o carvão mineral como combustível, normalmente mais reativa [18]. A metodologia aplicada no preparo da escória foi a mesma utilizada por GRACIOLI [19], onde a mesma foi inicialmente secada em estufa (24 horas, temperatura controlada de 105°C) e depois triturada em moinho de bolas marca Servitech, modelo CT 242, por um período de 2 horas, onde foi obtida superfície específica (Blaine) de 4409 cm²/g.

Pela análise de difratometria de raios X, Figura 1(a), não foram identificados picos que caracterizassem a escória como cristalina, apontando uma característica mais amorfa. Já, na distribuição granulométrica da escória, 10% das partículas foram passantes em malha de 1,28 µm de abertura, 50% em malha de 17,64 µm, 90% em malha de 61,94 µm resultando em um diâmetro médio de 25,25 µm, Figura 1 (b). Análise foi realizada em granulômetro a laser marca CILAS, modelo 1064.

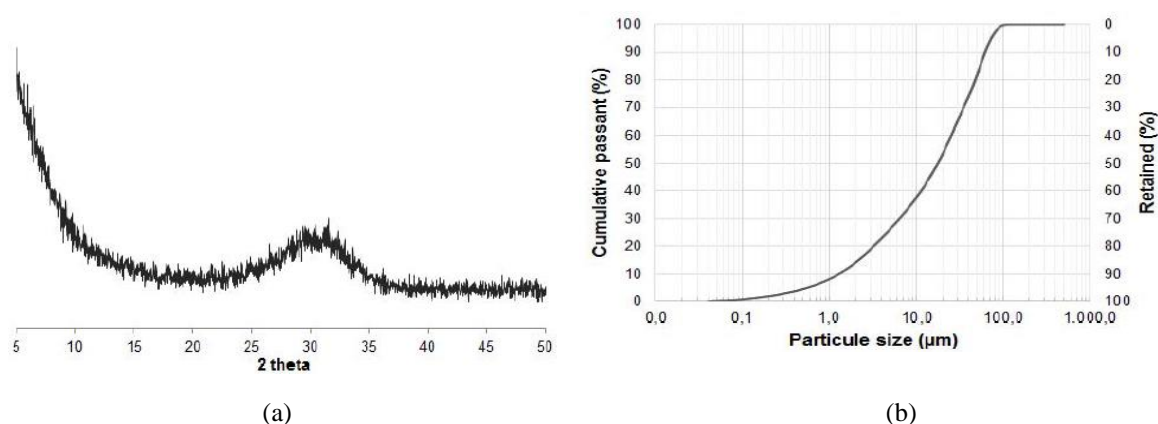


Figura 1: Difratoograma de raio X (a) e distribuição granulométrica da escória de alto forno utilizada. Fonte GRACIOLI *et al.*[7].

Apesar de apresentar um teor relativamente baixo de Al₂O₃, a escória atendeu aos limites da EN 15743 [20] para sua utilização em cimento supersulfatado, conforme Tabela 1. Análise da composição da escória foi realizada em equipamento Malvern PANalytical Axios-mAX, com tubo de ródio.

Tabela 1: Composição da escória de alto-forno utilizada neste estudo (%).

COMPONENTE	ESCÓRIA	LIMITES EN 15743
SiO ₂	32,2	-
CaO	49,5	-
Al ₂ O ₃	8,2	-
MgO	5,0	-
Fe ₂ O ₃	0,8	-
MnO	1,3	-
K ₂ O	0,5	-
TiO ₂	0,6	-
Na ₂ O	0,1	-
SrO	0,2	-
SO ₃	1,4	-
CaO + MgO + SiO ₂	86,7	≥ 66,7
(CaO + MgO)/SiO ₂	1,7	≥ 1,0

Fonte: GRACIOLI *et al.*[7].

2.1.2 Ativador alcalino

Neste estudo, como ativador alcalino, foi utilizado o reagente analítico hidróxido de potássio em escamas da marca Alphatec, com massa molar de $56,11 \text{ g.mol}^{-1}$.

2.1.3 Sulfato de cálcio

Para formulação do cimento supersulfatado foram empregadas duas fontes de sulfato de cálcio: gipsita e fosfogesso. As pedras de gipsita natural foram trituradas em moinho de bolas até que fosse atingida a granulometria de $150 \mu\text{m}$. Enquanto o fosfogesso já moído, passou por peneira até atingir a granulometria de $150 \mu\text{m}$. Ambas as fontes de sulfato de cálcio foram calcinadas em mufla a uma temperatura de 650°C durante uma hora, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$, para que pudessem atingir sua forma anidra, conforme GRACIOLI *et al.* [7].

2.1.4 Sulfato de sódio

Para realização do ensaio de resistência ao ataque por sulfatos, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) é o indicado pela norma brasileira. Para a execução dos ensaios foi preparada uma solução com água destilada a fim de se obter uma concentração final de 100 g de sulfato de sódio por litro. Para a realização dos testes utilizou-se sulfato de sódio anidro da marca Dinâmica, com teor mínimo de pureza de 99% .

2.1.5 Cimento Portland resistente a sulfatos

O cimento Portland resistente a sulfatos foi utilizado como referência no intuito de comparação dos resultados obtidos com o cimento supersulfatado. O cimento escolhido para o estudo foi o cimento Portland tipo V de alta resistência inicial e resistente a sulfatos (CPV-ARI-RS), uma vez que este é o cimento resistente a sulfatos mais utilizado na indústria de concreto usinado. O CPV-ARI-RS, da marca Votorantim, apresentou superfície específica de $4966 \text{ cm}^3/\text{g}$.

2.2 Métodos

A Figura 2 apresenta o diagrama dos materiais e das atividades utilizadas na avaliação da resistência ao ataque de sulfatos do cimento supersulfatado, bem como do cimento Portland de alta resistência inicial e resistente a sulfatos.

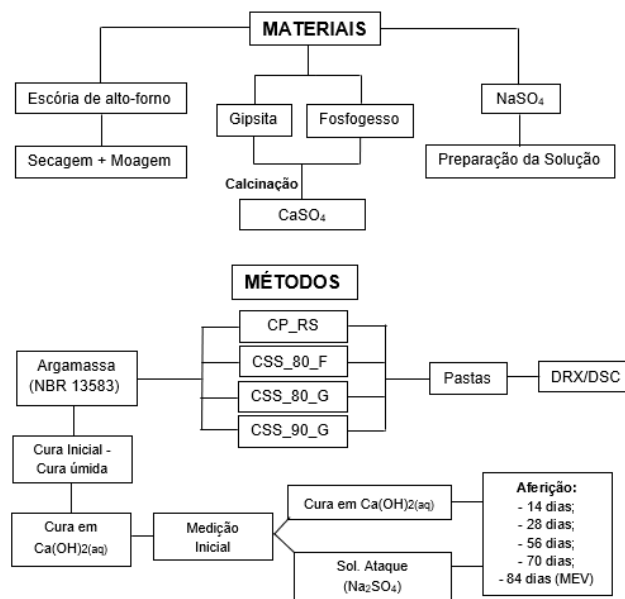


Figura 2: Fluxograma das atividades desenvolvidas.

2.2.1 Composição do CSS

A elaboração das pastas e argamassas deste trabalho foram baseadas no trabalho de GRACIOLI [19] e RUBERT [21], conforme apresentado na Tabela 2. Este estudo optou pela utilização de duas proporções de escória e sulfato de cálcio, gipsita, e somente uma proporção para o fosfogesso. Em todas as proporções utilizadas a quantidade de ativador alcalino (KOH) foi de 0,5% da soma das quantidades de escória e sulfato de cálcio. Esse teor foi adotado por ter apresentado resultados de resistência satisfatórios e semelhantes para ambas as fontes de sulfato de cálcio [19].

Tabela 2: Composições de cimento supersulfatado (%).

FONTE DE CÁLCIO	ESCÓRIA	SULFATO DE CÁLCIO
Gipsita	90	10
	80	20
Fosfogesso	80	20

2.2.2 Ensaio de resistência ao sulfato de sódio

Para produzir as barras de argamassa foi utilizada uma parte de cimento para 3,2 partes de areia composta das quatro frações especificadas pela NBR 7214 (ABNT/2015) [22], conforme sugere a NBR 13583 (ABNT/2014) [23], sendo que, para cada uma das quatro composições testadas foram moldados três corpos-de-prova.

Os moldes utilizados foram de 250 mm x 25 mm x 25 mm, sendo que cada compartimento permitia, nas chapas das extremidades, a fixação dos pinos de medição. A moldagem dos corpos de prova foi realizada imediatamente após a mistura da argamassa, sendo feita em duas camadas aproximadamente iguais e adensadas com auxílio de soquete metálico. Em seguida, os moldes foram armazenados em recipientes fechados com uma fina camada de água, onde permaneceram até a idade de 7 dias. Na sequência, os corpos-de-prova foram submersos em solução de água saturadas com cal na proporção de 3 g/L por um período de 7 dias, totalizando 14 dias desde a moldagem.

Após a leitura do comprimento inicial dos corpos-de-prova em extensômetro, aos 14 dias de cura, esses foram submersos na solução de ataque e permaneceram em estufa com temperatura controlada de 40°C. A partir da data de início de contato da solução de sulfato com as amostras, realizou-se a leitura de comprimentos das barras nas idades de 14, 28, 42, 56, 70 e 84 dias, sendo que, em cada data de leitura, a solução de sulfato de sódio era substituída. Em complemento ao ensaio com as argamassas expostas a solução de sulfato, foi repetido o mesmo procedimento para argamassas curadas somente com solução de água saturada com cal (concentração de 3g/L) e armazenadas em temperatura ambiente para obter-se a leitura de expansão sem a presença de sulfato das amostras, a fim de avaliar a retração ou expansão natural. A NBR 13583 (ABNT/2014) [23] estipula que a verificação da resistência a sulfatos seja feita pela da leitura de variação dimensional das barras de argamassa devido ao ataque da solução de sulfato de sódio em relação à expansão da argamassa curada em água com cal, devendo assim representar cada variação pela diferença entre as leituras as barras expostas ao sulfato e aquelas curadas em água. Entretanto, as argamassas curadas em água só tiveram leituras realizadas na idade de 14 dias, que posteriormente foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo TM 3000, marca Hitachi.

Após 14 dias de exposição em sulfato de sódio, as amostras de pasta foram retiradas da solução e imersas em solução de acetona por 2 horas afim de interromper o processo de hidratação. Em seguida, o material foi filtrado com auxílio de bomba de vácuo, triturado e peneirado na malha 0,150 mm. Para as análises de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada radiação CuK α , intervalo de leitura 2 θ de 5°- 70°, passo de 0,02 ° e voltagem de corrente de 40KV, equipamento modelo Miniflex 600, marca Rigaku. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em atmosfera inerte de gás N $_2$ com fluxo de 100 mL min $^{-1}$, taxa de aquecimento de 10°C min $^{-1}$ em uma faixa de leitura de 30 a 300 °C, equipamento modelo SDT Q600, marca TA Instruments.

3. RESULTADOS

3.1 Análise Visual

Os registros fotográficos foram realizados com o objetivo de identificar possíveis falhas, fissuras e outros aspectos negativos que poderiam surgir nos corpos-de-prova devido à exposição a solução de sulfato de sódio por até 84 dias, das amostras de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP_RS), duas amostras de CSS com gipsita (CSS_80_G e CSS_90_G) e uma de CSS com fosfogesso (CSS_80_F). A Figura 3 apresentam os aspectos das barras para os traços CP_RS, CSS_80_F, CSS_80_G e CSS_90_G, respectivamente.

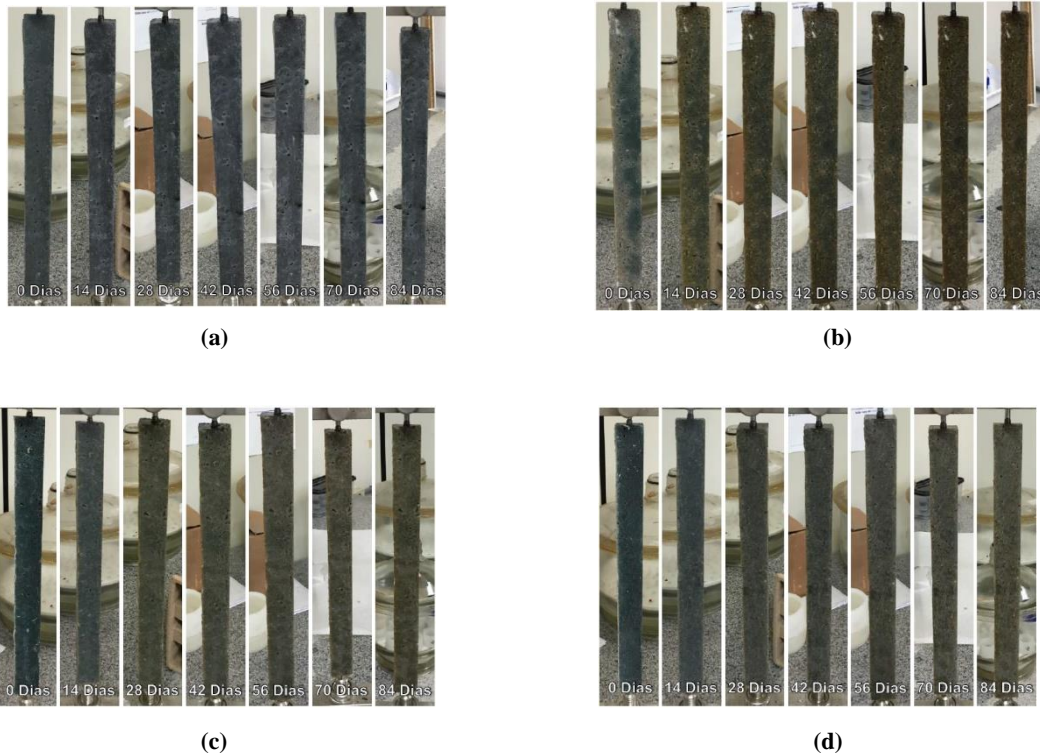


Figura 3: Corpos-de-prova das argamassas com (a) CP_RS; (b) CSS_80_F; (c) CSS_80_G e (d) CSS_90_G expostos à solução de sulfato de sódio por 0, 14, 28, 42, 56, 70 e 84 dias.

Como pode ser observado, nenhuma das amostras apresentou fissuras ou defeitos significativos que pudessem representar falhas na estrutura das barras de argamassas. Dentre as amostras, apenas a CSS_80_F apresentou uma alteração na coloração mais acentuada. Além disso, um dos corpos-de-prova desta composição apresentou perda de massa nos cantos e bordas da amostra, como pode ser observado na Figura 4. Essa troca de coloração e desgaste nas bordas/cantos da amostra pode estar relacionada a maior penetração da solução de sulfato na mesma, uma vez que a hidratação do CSS com fosfogesso é mais lenta [19].



Figura 4: Corpo-de-prova do CSS_80_F exposto à solução de sulfato de sódio por 84 dias.

3.2 Variação Dimensional

Segundo a NBR 13583 (ABNT/2014) [23], a verificação da resistência a sulfatos é realizada pela leitura de variação dimensional das barras de argamassa provocada pelo ataque da solução de sulfato de sódio em relação a expansão da argamassa curada em água com cal. Entretanto, devido à falta de disponibilidade de material, as argamassas curadas em água só tiveram leituras realizadas na idade de 14 dias, sendo a média das variações apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Variação dimensional de barras curadas em solução de Ca(OH)_2 .

COMPOSIÇÃO	VARIAÇÃO COMPRIMENTO AOS 14 DIAS
CSS_90_G	-0,0039%
CSS_80_G	-0,0033%
CSS_80_F	-0,0078%
CP_RS	-0,0046%

A Figura 5 apresenta o gráfico da variação dimensional em porcentagem das barras de cada proporção expostas ao sulfato de sódio em função do tempo de exposição das mesmas.

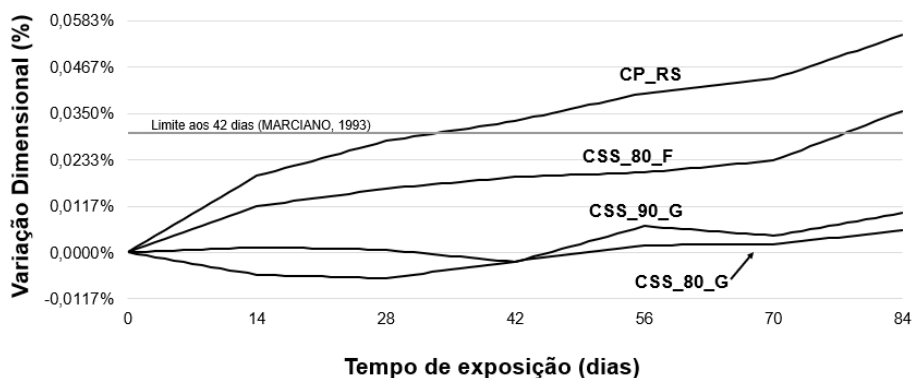


Figura 5: Gráfico de variação dimensional de barras de argamassas das amostras CP_RS, CSS_80_G, CSS_90_G e CSS_80_F em função do tempo de exposição em solução de sulfato de sódio.

A amostra de CP_RS foi a que apresentou maior expansão durante a realização do ensaio. Embora tenha sido utilizado CPV-ARI-RS, designado por ser resistente a sulfatos, o mesmo apresentou uma variação dimensional maior que 0,030% aos 42 dias, em relação ao trabalho realizado por MARCIANO [24], tomado como referência. Como já comentado anteriormente, a suscetibilidade do cimento Portland a ataques por sulfatos está diretamente envolvida com os produtos de hidratação deste aglomerante, mais especificamente quando o sulfato de sódio reage com o hidróxido de cálcio formando gipsita e etringita como produtos expansivos [8, 25].

A variação da fonte de sulfato de cálcio na composição do cimento supersulfatado apresentou-se importante quanto à resistência a ambientes agressivos com sulfatos. As amostras de CSS com fosfogesso, apesar de não apresentarem variações superiores aos 0,030% aos 42 dias (limite segundo MARCIANO [24]), tiveram uma maior expansão quando comparada com as amostras de mesmo traço de CSS utilizando como fonte de sulfato de cálcio a gipsita, chegando a ultrapassar a expansão máxima na leitura dos 84 dias. No estudo realizado por GRACIOLI *et al.* [7] amostras de CSS com fosfogesso apresentaram uma taxa de fluxo de calor menor nas primeiras idades quando comparadas a gipsita indicando uma reação de hidratação mais lenta para essa fonte alternativa de sulfato de cálcio e, conseqüentemente, uma maior disponibilidade de anidrita nas primeiras idades que poderia dar origem a etringita expansiva. A leitura aos 84 dias das amostras CP_RS e CSS_80_F mostraram uma abrupta elevação na variação dimensional. Tal comportamento pode estar associado ao início da segunda etapa do ataque de sulfato de sódio apontado por SANTHANAM *et al.* [26]. Segundo os autores, nessa etapa os poros das áreas externas já foram completamente preenchidos pelos produtos de reação do sulfato dando início a fissuração das amostras, permitindo uma maior penetração da solução e, conseqüentemente, uma maior expansão.

Quanto à influência dos teores de sulfato de cálcio, pela análise das composições CSS_80_G e CSS_90_G, verificou-se variação dimensional semelhantes. Considerando que todas as amostras apresentaram retração aos 14 dias quando curadas em solução saturada de água com cal e somente o traço CSS_80_G apresentou retração quando em contato com a solução agressiva, este pode ser descrito como o mais resistente a sulfatos. O maior teor de sulfato de cálcio nas amostras com 20% de gipsita indica uma menor suscetibilidade às fontes externas de sulfato, como a solução agressiva empregada, uma vez que a quantidade do mineral é suficiente para sustentar o processo de hidratação. Já para a composição com 10% de sulfato de cálcio, o consumo da gipsita em idades iniciais é praticamente completo, fazendo com que os íons de sulfato providos pela solução agressiva sejam utilizados na formação de etringita em idades tardias, causando expansão. Dessa forma, destaca-se que o teor de sulfato de cálcio na formulação do CSS, apesar de afetar a disponibilidade dos produtos de hidratação, não exerce tamanha influência na resistência aos sulfatos.

3.3 Difratometria de raios X (DRX)

De acordo com o trabalho de ALEKSIC [8], na forma clássica do ataque por sulfatos em cimentos, observa-se a formação de etringita, monossulfato e/ou gipsita, como resultado das reações químicas entre íons sulfato e produtos hidratados do cimento como hidróxido de cálcio, aluminato de cálcio hidratado e silicato de cálcio hidratado. No trabalho realizado por HOPPE *et al.* [25], a exposição de argamassas com CPV-ARI à solução de sulfato de sódio resulta na conversão do monossulfato de cálcio hidratado (AFm) em etringita (AFt), e no consumo de íons cálcio (em solução) para a formação da gipsita. Sendo a formação de etringita associada ao teor de C₃A presente na composição do CP, que ao se hidratar, e estando em presença de gipsita, forma a etringita (AFt) seguido de conversão para monossulfato de cálcio hidratado (AFm). Pelo difratograma da pasta de CP_ARI, Figura 6, é possível verificar a presença de picos referentes à formação de hidróxido de cálcio (CH), que atua como fonte de cálcio na formação da gipsita, que pôde ser identificada por esta mesma análise.

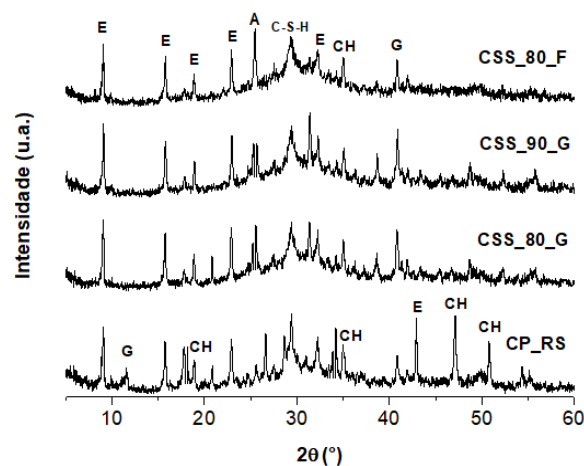


Figura 6: Difratomogramas de raios X das pastas de CSS expostas à solução de sulfato de sódio por 14 dias. Onde E= Etringita, G = Gipsita, A = Anidrita, CSH = Silicato de cálcio hidratado, CH = hidróxido de cálcio. Nota: Intensidade (u.a.) foi suprimida para sobreposição dos difratogramas.

Para as amostras de CSS (CSS_80_G, CSS_90_G e CSS_80F) e CP_RS, expostas à solução de ataque por 14 dias, pode ser identificado nos difratogramas, picos associados à etringita localizados em 2θ igual a $9,06^\circ$; $15,84^\circ$; $18,9^\circ$; $22,9^\circ$ e $32,25^\circ$. O C-S-H, pouco cristalino, pode ser observado em torno de 29° em todas as amostras. Já os picos associados à gipsita foram observados apenas para as amostras de CP_RS, identificada em 2θ igual a $11,53^\circ$ e para amostra CSS_80_F, em 2θ igual $40,87^\circ$.

Para a amostra CSS_80_F pode se verificar um menor consumo de anidrita, que segundo o estudo de GRACIOLI [19] verificou um processo de hidratação mais lento para o CSS com fosfogesso em comparação com o CSS com gipsita, e como consequência, menor formação de etringita em idades iniciais. No trabalho de SCHAEFER, CHERIAF e ROCHA [27], foi observado que a calcinação do fosfogesso empregado em cimentos, deve ser feita a temperatura de 450°C , pois em temperaturas mais elevadas, o mesmo reduz sua solubilidade. Neste trabalho a temperatura de calcinação do fosfogesso foi 650°C , o que pode ter reduzido a solubilidade do mesmo, prejudicando seu processo de hidratação, formando menos produtos hidratados.

De forma geral, chama a atenção o pico intenso de etringita nas amostras de cimento Portland (CP) porque, em condições não agressivas, esta fase se apresenta com picos menores. Já, no caso do CSS, a etringita é, junto com C-S-H, fase majoritária formada em condições normais de hidratação, e, portanto, esperada. Assim, pode-se relacionar a expansão observada no CP à formação de etringita e também da gipsita.

3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Pela a análise de DSC, Figura 7, foi possível identificar picos referentes à etringita, CSH (silicato de cálcio hidratado) e gipsita para as amostras de CSS, corroborando com os resultados de DRX. Segundo o estudo realizado por GARG *et al.* [28], a faixa de temperatura onde é possível identificar o C-S-H situa-se entre 70 - 90° C, a etringita entre 90° - 110°C, e gipsita entre 120 - 130 °C, sendo a último observada apenas na amostra de CP_RS, possivelmente pela reação do sulfato de sódio com o hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento Portland [8, 25]. Para amostra CSS_80_F pôde-se observar uma diminuição nas curvas relativas à etringita e ao C-S-H em relação às amostras de CSS com gipsita, o que poderia sugerir uma formação menor desses hidratos devido à reação de hidratação ser mais lenta com o fosfogesso [19]. Comparando-se as curvas de DSC das amostras de CSS com gipsita, pode-se sugerir uma maior formação de C-S-H para amostra com maior teor de gipsita, CSS_90_G. GASTALDINI e VEIGA [29] em seu estudo, informa que em algumas misturas minerais, quando utilizadas em grande quantidade, como as escória de alto-forno no CSS, ocorre aumento da razão Si/Ca do C-S-H, fazendo com que a alumina preferencialmente dê origem a esse hidrato, ficando pouco disponível para formar a etringita, o que induziria a conclusão desse traço ser mais resistente ao ataque pelo sulfato de sódio.

De forma geral, a formação intensa da etringita e presença de gipsita no cimento Portland, observada nos difratogramas, é confirmada através da DSC. Nas amostras de CSS, chama a atenção a amostra CSS_80_F, que apresentou mais etringita que C-S-H, diferente das outras duas amostras de CSS. Esta constatação poderia justificar a maior expansão observada por esta amostra (CSS_80_F).

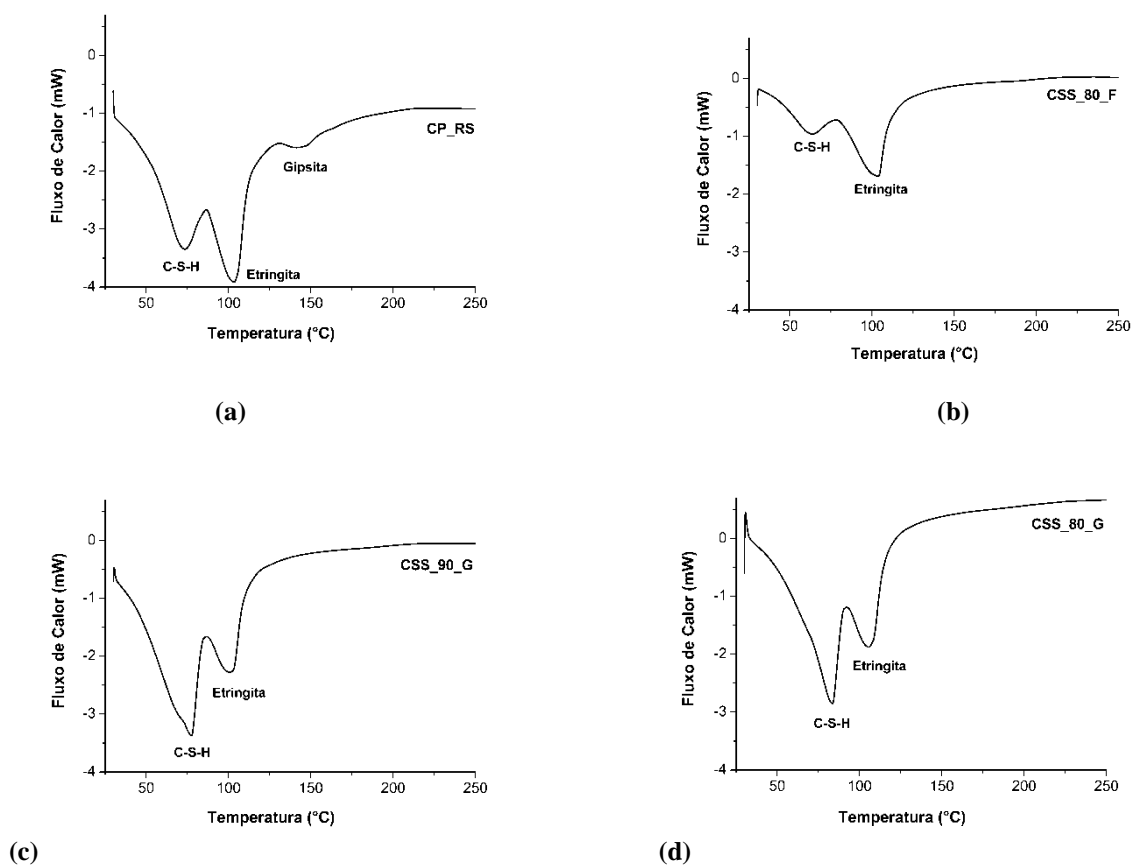


Figura 7: Análise de DSC para pastas expostas à solução de sulfato de sódio por 14 dias, para as amostras (a) CP_RS, (b) (c) CSS_80_F, CSS_90G e (d) CSS_80_G.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nas amostras de argamassas utilizadas na análise visual e nas medições da variação de comprimento a fim de identificar os compostos formados após os 84 dias de cura na solução de ataque.

A Figura 8 apresenta as micrografias para o CP_RS com as ampliações de 300x e 4000x. Pela ampliação de 300x, é possível observar uma fissuração o que estaria associado a formação de produtos expansivos como a gipsita secundária, uma vez que esse cimento seria mais suscetível ao ataque pelo sulfato como mencionado na discussão do tópico 3.2 [8, 25]. Esse tipo de fissuração permite uma penetração ainda maior da solução atingindo camadas antes não atingidas. De certa forma, justifica-se o elevado tempo de duração de ataques por sulfato, uma vez que o ciclo de fissuração, penetração da solução e reação com os compostos pode demorar longos períodos antes de apresentar danos aparentes a estrutura. A ampliação de 4000x apresenta formação de diversos compostos cristalinos que podem representar tanto os produtos de hidratação natural do cimento quanto aos produtos da reação com a solução de sulfato de sódio [30, 31]. Por esse maior aumento, foi possível verificar a presença de etringita e C-S-H, corroborando com as análises de DRX e DSC.

As Figuras 9 a 11, apresentam imagens de MEV para as proporções CSS_80_G, CSS_80_F e CSS_90_G respectivamente. Dentre as micrografias, as amostras CSS_80_G e CSS_80_F foram as que tiveram maior formação de produtos hidratados, Figuras 9 e 10 respectivamente, se comparadas a amostra CSS_90_G, Figura 11. Dessa forma, pode-se sugerir uma menor suscetibilidade de ataque pelos sulfatos nas amostras de CSS com menor quantidade de sulfato de cálcio, uma vez que a quantidade do mineral é suficiente para sustentar a hidratação.

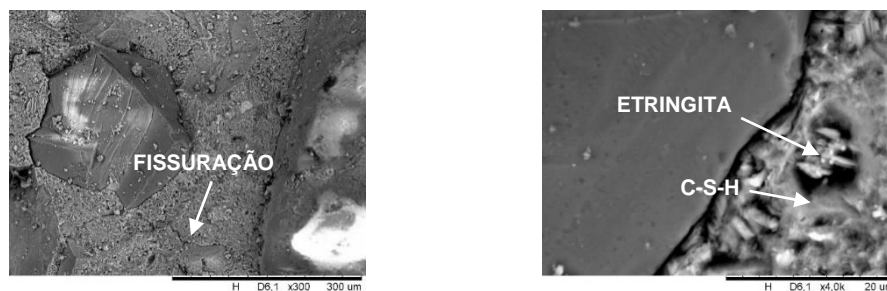


Figura 8: Micrografias das amostras de CP_RS com ampliações de 300x e 4000x, respectivamente.

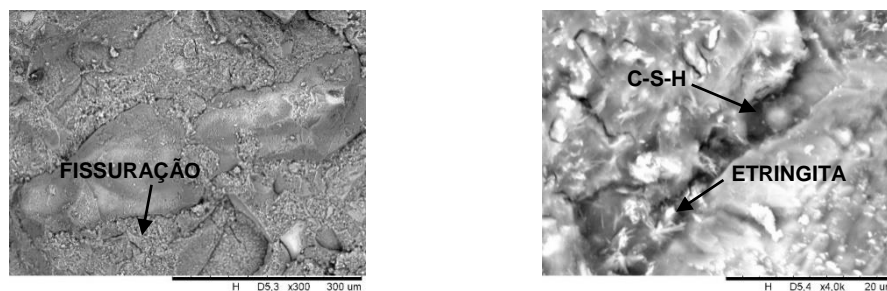


Figura 9: Micrografias das amostras de CSS_80_G com ampliações de 300x e 4000x, respectivamente.

Para a amostra de CSS com fosfogesso, mesmo apresentando uma hidratação mais lenta, após 84 dias de cura na água saturada com cal e na solução de ataque, foi possível verificar de forma clara a formação de C-S-H e etringita pelas micrografias do CSS_80_F, Figura 10.

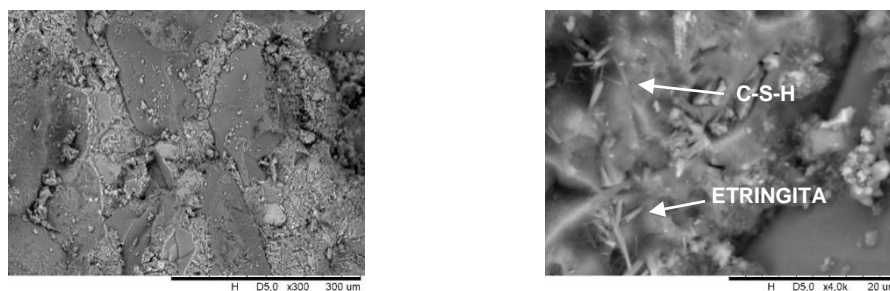


Figura 10: Micrografias das amostras de CSS_80_F com ampliações de 300x e 4000x, respectivamente.

Nas amostras de CSS com gipsita, onde a anidrita foi mais consumida, segundo os resultados de DRX, pode-se observar uma matriz mais compacta e sem a presença de fissuras, como pode ser observado nas micrografias das Figuras 10 e 11, respectivamente.

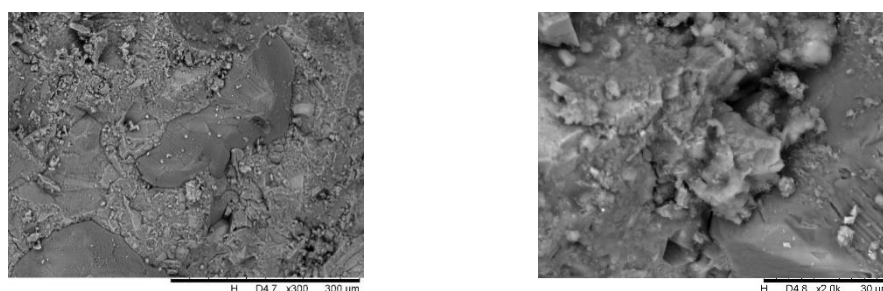


Figura 11: Micrografias das amostras de CSS_90_G com ampliações de 300x e 2000x, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

A resistência a sulfatos avaliada pela variação dimensional, de acordo com a NBR 13583 (ABNT/2014), apontou uma menor suscetibilidade de todas as amostras de CSS ao ataque do Na_2SO_4 em relação ao cimento Portland (CP-ARI-RS). As amostras de CP-ARI-RS apresentaram variação dimensional acima do limite apontado pela literatura. Entre as amostras de CSS, a que mais apresentou maior expansão foi a composta por fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio, enquanto aquelas constituídas por gipsita apresentaram expansões quase nulas;

Pela difratometria de raios X foi possível identificar a presença de etringita, C-S-H, portlandita, gipsita e anidrita, entretanto os resultados mostrados pela microscopia eletrônica de varredura e pela calorimetria exploratória diferencial, foram mais restritas, não podendo identificar todos os compostos observados pelo DRX. Nos cimentos supersulfatados foi observado menor consumo de anidrita para as amostras com fosfogesso, confirmando as informações já existentes na literatura, que indica uma hidratação mais lenta para essa fonte alternativa de sulfato de cálcio;

A amostra de CP_RS foi a que apresentou a maior expansão em relação às amostras com CSS, o que pode ser justificado pela formação de gipsita e etringita. Já, as amostras de CSS compostas por gipsita se mostraram menos suscetíveis ao ataque por sulfatos, uma vez apresentaram menores expansões. A maior expansão apresentada pela amostra com fosfogesso pode ser associada à lenta dissolução da anidrita, somada ao ataque por sulfatos, formando etringita de forma mais lenta e gradativa, quando a matriz já estava endurecida. O maior consumo de anidrita nas amostras com gipsita confirma um processo de hidratação mais rápido, se comparado à amostra com fosfogesso. Mais estudos, no entanto, são necessários para confirmação da hipótese.

5. AGRADECIMENTOS

À Capes, pelo bolsa de mestrado e de PNPd, e à Central de Análises da UTFPR, pela realização das análises de microestrutura.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] RAHLA, K.M., MATEUS, R., BRAGANÇA, L., "Comparative sustainability assessment of binary blended concretes using Supplementary Cementitious Materials (SCMs) and Ordinary Portland Cement (OPC)", *Journal of Cleaner Production*, v.220, pp. 445 - 459, 2019.
- [2] MILLER, S.A., HORVATH, A., MONTEIRO, P.J.M., "Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%", *Environmental Research Letters*, v. 11, n. 7, pp. 1-7, 2016.
- [3] LIEW, K.M., SOJOBI, A.O., ZHANG, L.W., "Green concrete: Prospects and challenges", *Construction and Building Materials*, v. 156, pp. 1063-1095, 2017.
- [4] DING, S., ZHONGHE, S., WEI, C., *et al.*, "Properties of Supersulphated Phosphogypsum-slag Cement (SSC)", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, v.29, n. 1, pp. 109 - 113, 2014.
- [5] ANGULSKI DA LUZ, C., HOOTON, R.D., "Influence of Supersulfated Cement Composition on Hydration Process", *Journal of Materials in Civil Engineering*, v.31, n. 6, pp. 040190901- 040190906, 2019
- [6] GRUSKOVNJAK, A., LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., *et al.*, "Hidratação mechanisms of super sulphated slag cement", *Cement and Concrete Research*, v.38, pp. 983-992, 2008.
- [7] GRACIOLI, B., VARELA, M.F.V., BEUTLER, C.S., *et al.*, "The phosphogypsum as a raw material in supersulfated cements (CSS) made with low calcium sulfate content", In: *Proceedings of the 6th Amazon & Pacific Green Materials Congress and Sustainable Construction Materials Lat-Rilem Conference*, Cali, Colômbia, 2016.
- [8] ALEKSIC, M., *Development and Standardization of the NIST Rapid Sulphate Resistance Test*, Tese de D.Sc, University of Toronto, Toronto, Canadá, 2010.
- [9] NEVILLE, A., "The confused world of sulfate attack on concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 34, pp. 1275-1296, 2004.
- [10] PEREIRA, E., PORTELLA, K.F., BRAGANÇA, M.O.G., *et al.*, "Oxidação da pirita e seus efeitos em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna", *Revista Matéria*, v. 21, n. 2, pp. 342-354, 2016.
- [11] OLIVEIRA, I., CAVALARO, S.H.P., AGUADO, A., "New kinetic model to quantify the internal sulfate attack in concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 43, pp. 95 -104, 2013.
- [12] SKOOG, D.A., *Fundamentos de Química Analítica*, 8 ed., São Paulo, 2006.
- [13] DING, Q., YANG, J., HOU, D., *et al.*, "Insight on the mechanism of sulfate attacking on the cement paste with granulated blast furnace slag: An experimental and molecular dynamics study", *Construction and Building Materials*, v. 169, pp. 601-611, 2018.
- [14] GROUNDS, T., NOWELL, D.V., WILBURN, F.W., "Resistance of supersulfated cement to strong sulfate solutions", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 72, pp. 181- 190, 2003.
- [15] SINGH, M., GARG, M., "Behaviour of low heat sulphate resistant cement in aggressive media", *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, v. 10, pp. 219 - 222, 2003.
- [16] QUANLIN, N., ZHANG, R., "Effect of supersulphated cement on sulfate attack of cement mortar", In: *International Conference on Advances in Energy and Environmental Science*, Zhuhai, China 2015.
- [17] PINTO, S.Q., *Durabilidade de compósitos com cimento supersulfatado e de cimentos portland: ataque por sulfatos, carbonatação e penetração de cloretos*, Dissertação de Mestrado - UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2019.
- [18] VARELA, M.V.F. "Caracterização de escórias de alto forno para produção de cimentos supersulfatados", In: *Anais do XIX Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR*, Medianeira, Paraná, Brasil, 2014.
- [19] GRACIOLI, B., *Influência da temperatura de calcinação dos fosfogesso no desempenho de cimentos supersulfatados*. Dissertação de MSc., PPGEC/UTFPR, Pato Branco, PR, Brasil, 2016.
- [20] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 15743, E. *Supersulfated cement - Composition, specifications and conformity criteria*. 2010.
- [21] RUBERT, S., *Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação*. Dissertação de MSc., PPGEC/UTFPR, Pato Branco, PR, Brasil, 2015.
- [22] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Areia normal para ensaio de cimento - Especificação - NBR 7214*. Rio de Janeiro, 2015.

- [23] _____. *Cimento Portland - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio* - NBR 13583. Rio de Janeiro, 2014.
- [24] MARCIANO, Z.A.N., *Desenvolvimento de um método acelerado para avaliação da resistência de argamassas de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio*, Tese de D.Sc., PCC/USP, São Paulo, SP, Brasil, 1993.
- [25] HOPPE FILHO, J., SOUZA, D.J., MEDEIROS, M.H.F., *et al.*, "Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores", *Cerâmica*, v.61, pp. 168-77, 2015.
- [26] SANTHANAM, M., COHEN, M.D., OLEK, J., "Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanism", *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 341-346, 2003.
- [27] SCHAEFER, C.O., CHERIAF, M., ROCHA, J., "Production of Synthetic phosphoanhydrite and its use as a binder in self-leveling underlayments (SLU)", *Materials*, v.10, 2017.
- [28] GARG, M., JAIN, N., SINGH, M., "Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders", *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 3138 - 3143, 2009.
- [29] VEIGA, K., GASTALDINI, A. L., "Sulfate attack on a white Portland cement with activated slag", *Construction and Building Materials*, v. 34, pp. 494–503, 2012.
- [30] SOUZA, R.B., *Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - Método de ensaio acelerado*, Dissertação de MSc., USP, São Paulo, SP, Brasil, 2006.
- [31] METHA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. "Concreto: microestrutura, propriedades e materiais", In: Ibracon, 3 ed., São Paulo, SP, Ibracon , 2014.

ORCID

Mawell Vinicius Favero Varela	https://orcid.org/0000-0002-0945-0230
Priscila Ongaratto Trentin	https://orcid.org/0000-0002-4993-300X
Janaína Sartori Bonini	https://orcid.org/0000-0003-1252-1893
Caroline Angulski da Luz:	https://orcid.org/0000-0002-8007-1620
Janaíde Cavalcante da Rocha	https://orcid.org/0000-0003-1074-3230