

**Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e
Infraestrutura**

Rayara Pinto Costa

**Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes
brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)**

Porto Alegre
2020

RAYARA PINTO COSTA

**HIDRATAÇÃO E REOLOGIA DE CLÍNQUER PORTLAND
COM DIFERENTES FONTES BRASILEIRAS DE SULFATO
DE CÁLCIO (GIPSITA E FOSFOGESSO).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Prof. Ana Paula Kirchheim

Dr^a. pela Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, Brasil
Orientadora

Prof. Erich D. Rodríguez Martínez

Dr. pela Universitat Politècnica de València,
Espanha
Coorientador

Porto Alegre
2020

PINTO COSTA, RAYARA

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (fosfogesso e gipsita) / RAYARA PINTO COSTA. -- 2020. 171 f.

Orientadora: Ana Paula Kirchheim.

Coorientador: Erich D. Rodríguez Martínez.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. fosfogesso. 2. gipsita . 3. cimento. 4. hidratação. 5. reologia. I. Kirchheim, Ana Paula, orient. II. , Erich D. Rodríguez Martínez, coorient. III. Título.

RAYARA PINTO COSTA

**HIDRATAÇÃO E REOLOGIA DE CLÍNQUER PORTLAND
COM DIFERENTES FONTES BRASILEIRAS DE SULFATO
DE CÁLCIO (GIPSITA E FOSFOGESSO)**

Esta dissertação de mestrado foi julgada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL, área de pesquisa Materiais, e em sua forma final pelo Professor Orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 2020.

Prof. Ana Paula Kirchheim

Dr.^a. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil
Orientadora

Prof. Erich D. Rodríguez Martínez

Dr. pela Universitat Politècnica de València, Espanha
Coorientador

Prof.^a. Dr.^a. Angela Borges Masuero

Coordenadora do PPGCI/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Feliciane Andrade Brehm (Unisinos)

Doutora pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Prof. Valdecir Angelo Quarcioni (IPT)

Doutor pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil

Seiti Suzuki (INTERCEMENT)

Mestre pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Brasil

Prof. Carlos Pérez Bergmann (UFRGS)

Doutor pela Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen, Alemanha

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por guiar e iluminar meus caminhos.

Aos meus pais, Maria Madalena e Carlos José pelo apoio incondicional, carinho, compreensão e dedicação. E às minhas irmãs e irmão, Rayanne, Erica e Washington, pelo carinho e incentivo.

Ao meu namorado, Lucas Borges, por toda a ajuda, apoio, carinho e compreensão, você foi essencial para esta conquista.

À minha orientadora e coorientador, professora Ana Paula Kirchheim e professor Erich Rodriguez, pela orientação, disponibilidade e tutela no mundo da pesquisa científica.

Aos membros do grupo de cimentos, em especial ao Márlon, Vinícius, Camila, Daphne, Isadora, Hilton, José, Matheus, Natane, Luciane, Samile, Thiago, Paula e Júlia.

Aos colegas e amigos que adquiri durante essa trajetória principalmente aos integrantes do Norie por dividirem comigo o dia-a-dia.

Agradeço à FAPEMA pela bolsa de estudos que possibilitou a minha dedicação no desenvolvimento desse trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pela estrutura fornecida assim como aos professores e técnicos dos laboratórios do PPGCI e PPG3M. Em especial, aos técnicos do LAMTAC, LACER, LAMAT e CMM.

Ao IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) pela parceria e auxílio nos ensaios de caracterização.

À Intercement pelo fornecimento do material, disponibilidade de sua estrutura e compartilhamento de informações.

RESUMO

Costa, R. P. **Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)**. 2020. Dissertação (Mestrado de Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

O fosfogesso é um resíduo que vem sendo empregado por indústrias cimenteiras como fonte de sulfato de cálcio para controlar o tempo de pega em cimentos Portland. Ele é gerado durante a produção do ácido fosfórico, o qual é utilizado em fertilizantes. Uma vez que possui sulfato de cálcio em sua composição, pode ser utilizado para controlar a hidratação do aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), uma das fases mais importantes e reativas do clínquer Portland, responsável pelas características de início e fim de pega assim como pela trabalhabilidade do cimento no estado fresco. Este resíduo é também uma alternativa sustentável à gipsita natural que é extraída de reservas naturais não renováveis. Entretanto, o fosfogesso possui certas impurezas em sua composição química, como fosfatos e fluoretos solúveis, que se não removidas, podem alterar a cinética de hidratação e propriedades reológicas do cimento Portland, provocando atrasos nos tempos de pega, ou até mesmo redução na resistência mecânica. Assim, objetivou-se neste trabalho avaliar os efeitos da substituição da gipsita natural pelo fosfogesso como regulador do tempo de pega durante a hidratação e na reologia de sistemas com clínquer Portland. Para isso foram produzidos cimentos com gipsita (GIP) e dois fosfogessos (FOS A e FOS B) nacionais com diferentes proporções de $\text{SO}_{3\text{total}}$ (2,5-5,5%). Dividiu-se o programa experimental em cinco fases: caracterização físico-química das matérias-primas; produção e caracterização física dos cimentos; avaliação da hidratação; reologia das pastas de cimento; determinação do efeito do fósforo e fluoreto solúvel na hidratação dos cimentos. As matérias-primas foram caracterizadas fisicamente por meio de ensaios de massa específica, granulometria a laser, superfície específica por BET, morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quimicamente por fluorescência de raios-X (FRX), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), pH, termogravimetria (TG/DTG) e cromatografia iônica, e mineralogicamente por difração de raios X (DRX). Já os cimentos produzidos foram avaliados fisicamente no estado anidro por BET e granulometria a laser. As matrizes cimentícias produzidas com estes cimentos em pasta foram examinadas por calorimetria isotérmica, reometria rotacional, mini-slump, DRX e TG com 01, 03, 07 e 28 dias e determinou-se as resistências à compressão em argamassa nas mesmas idades mencionadas. Finalmente, simulou-se a presença dos fluoretos e fosfatos solúveis quimicamente (0,3-2%) para monitorar a cinética de hidratação por calorimetria isotérmica nas pastas. Em relação aos resultados, FOS B mostrou pH ácido e contaminação por fosfato solúveis. Não foi possível detectar fosfatos solúveis em FOS A e GIP. Além disso, os cimentos com FOS B produziram curvas de fluxo de calor com períodos de indução mais prolongados, enquanto aqueles com FOS A e GIP exibiram comportamentos bastante similares. Os dados de reometria rotacional mostraram que os cimentos GIP têm tensões de escoamento e viscosidade superior aos demais. No entanto, o mini-slump mostra que os cimentos com FOS A tem espalhamentos superiores àqueles com GIP. Também, não se detectou diferenças entre os produtos de hidratação formados e o ensaio de resistência à compressão sugere que FOS A pode ser substituído à gipsita natural. Já a simulação dos fosfatos e fluoretos solúveis mostrou que os períodos de indução se prolongaram com as contaminações de fosfato. Em contrapartida, os fósforos solúveis geraram impactos menos significativos.

Palavras-chaves: Fosfogesso. Gipsita natural. Cimento Portland. Hidratação. Reologia

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

ABSTRACT

Costa, R. P. **Hydration and rheology of Portland clinker with different Brazilian sources of calcium sulfate (gypsum and phosphogypsum)**. 2020. Dissertation (Master of Science in Civil Engineering) - Postgraduate Program in Civil Engineering: Construction and Infrastructure, Engineering School, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

Phosphogypsum is a waste that has been used by cement industries as a source of calcium sulfate to control the setting time in Portland cements. It is generated during the production of phosphoric acid, which is used in fertilizers. Since it has calcium sulfate in its composition, phosphogypsum is used to control the hydration of tricalcium aluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), one of the most important and reactive phases of Portland clinker. This phase is responsible for the setting as well as for the workability of the cement in the fresh state. This residue is also a sustainable alternative to the natural gypsum that is extracted from non-renewable natural reserves. However, phosphogypsum has certain impurities in its chemical composition, such as soluble phosphates and fluorides, which, if not removed, can alter the hydration kinetics and rheological properties of Portland cement, causing delays in setting times, or a reduction in mechanic resistance. Thus, the objective was to evaluate the effects of replacing natural gypsum by phosphogypsum as a regulator of setting time during hydration and in the rheology of Portland clinker systems. For this, cements were produced with gypsum (GIP) and two national phosphogypsum (FOS A and FOS B) with different proportions of SO_3 total (2.5-5.5%). The experimental program was divided into five phases: physical-chemical characterization of raw materials, production and physical characterization of cement, assessment of hydration and rheology of cement pastes and determination of the effect of phosphorus and soluble fluoride on the hydration of cement. The raw materials were physically characterized by tests of specific mass, laser granulometry, specific surface area by BET, morphology by scanning electron microscopy (SEM) and chemically by X-ray fluorescence (XRF), atomic emission spectrometry by inductively coupled plasma (ICP-OES), pH, thermogravimetry (TG) and ion chromatography, and mineralogically by X-ray diffraction (XRD). The cements produced were physically evaluated in anhydrous state by BET and laser granulometry. The cementitious matrices produced with these paste cements were examined by isothermal calorimetry, rotational rheometry, mini-slump, XRD and TG at 01, 03, 07 and 28 days and the resistance to compression in mortar at the same mentioned ages was determined. Finally, the presence of chemically soluble fluorides and phosphates (0.3-2%) was simulated to monitor the hydration kinetics by isothermal calorimetry in the pastes. Regarding the results, FOS B showed acid pH and contamination by soluble phosphate. It was not possible to detect phosphates soluble in FOS A and GIP. In addition, FOS B cements produced heat flow curves with longer induction periods, while those with FOS A and GIP exhibited very similar behaviors. The rotational rheometry data showed that the GIP cements have higher yield stress and viscosity than the others. However, the mini-slump shows that cements with FOS A have greater spread than those with GIP. Also, no differences were detected between the hydration products formed and the compressive strength test suggests that FOS A may be a substitute for gypsum. Simulation of soluble phosphates and fluorides showed that the induction periods were prolonged with phosphate contamination. On the other hand, soluble fluorides generated less significant impacts.

Keywords: Phosphogypsum. Natural gypsum. Portland cement. Hydration. Rheology

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Esquema simplificado da fabricação do clínquer Portland..... | 16 |
| Figura 2: Produção do cimento mundialmente..... | 16 |
| Figura 3: Taxa de liberação de calor em hidratação de cimento Portland..... | 20 |
| Figura 4: Nível de sulfatos em cimentos. | 22 |
| Figura 5: Fluxo de calor de sistemas alita, C3A e GIP..... | 23 |
| Figura 6: Rocha fosfática..... | 26 |
| Figura 7: Processo de geração do fosfogesso - via úmida..... | 26 |
| Figura 8: MEV de fosfogessos. | 28 |
| Figura 9: Difratoograma de raios X (DRX) de fosfogesso na forma de bassanita (a) e di- hidratada (b)..... | 29 |
| Figura 10: Análise termogravimétrica de fosfogesso. | 29 |
| Figura 11: Pilhas de fosfogesso em Uberaba, MG. | 31 |
| Figura 12: Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante (6) dilatante com tensão de escoamento. | 42 |
| Figura 13: (a) FOS A e (b) FOS B..... | 46 |
| Figura 14: GIP. | 47 |
| Figura 15: Moagem: (a) moinho de disco e (b) câmara de moagem. | 48 |
| Figura 16: Matriz experimental. | 49 |
| Figura 17: Etapas da extração do fósforo solúvel: (a) agitação (b) filtração..... | 51 |
| Figura 18: Método utilizado para determinação do período de indução e calor gerado nos períodos. | 60 |
| Figura 19: Método para determinar o tempo para alcançar 50% do pico principal. | 61 |
| Figura 20: Método para determinar os tempos t_1 e t_3 | 61 |
| Figura 21: Programa de ciclos de cisalhamento. | 66 |
| Figura 22: Dimensões internas do tronco-cônico. | 68 |
| Figura 23: Curva granulométrica do clínquer Portland. | 72 |
| Figura 24: MEV de partículas de clínquer..... | 73 |
| Figura 25: Difratoograma do clínquer Portland (10° a $70^\circ 2\theta$)..... | 74 |
| Figura 26: TG e DTG do clínquer. | 76 |
| Figura 27: Teste de moagem sem aditivo de moagem na GIP. | 77 |
| Figura 28: Teste de moagem com aditivo na GIP. | 78 |
| Figura 29: MEV de partículas de GIP. | 80 |
| Figura 30: Difratoograma da GIP natural (10° a $70^\circ 2\theta$). | 81 |
| Figura 31: TG e DTG da GIP. | 82 |
| Figura 32: Curvas granulométricas FOS A. | 83 |
| Figura 33: Micrografia por MEV de uma partícula de FOS A..... | 84 |
| Figura 34: Difratoograma do FOS A (10° a $70^\circ 2\theta$). | 87 |
| Figura 35: TG e DTG do FOS A. | 87 |
| Figura 36: Curvas granulométricas FOS B..... | 89 |
| Figura 37: Micrografia por MEV de uma partícula de FOS B. | 90 |
| Figura 38: Difratoograma do FOS B (10° a $70^\circ 2\theta$)..... | 92 |
| Figura 39: TG e DTG do FOS B. | 92 |
| Figura 40: Curva granulométrica de cimentos com GIP. | 94 |
| Figura 41: Curva granulométrica de cimentos com FOS A. | 96 |
| Figura 42: Curva granulométrica de cimentos com FOS B..... | 97 |

| | |
|---|-----|
| Figura 43: Fluxo de calor dos cimentos com GIP (mW/g)..... | 98 |
| Figura 44: Calor acumulado dos cimentos com GIP (J/g)..... | 99 |
| Figura 45: Comparação da duração (a) e calor acumulado (b) dos períodos nos cimentos com GIP..... | 101 |
| Figura 46: Fluxo de calor dos cimentos com FOS A (mW/g)..... | 102 |
| Figura 47: Calor acumulado dos cimentos com FOS A (J/g)..... | 103 |
| Figura 48: Comparação da duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com FOS A. | 103 |
| Figura 49: Fluxo de calor dos cimentos com FOS B (mW/g)..... | 105 |
| Figura 50: Calor acumulado dos cimentos com FOS B (J/g)..... | 105 |
| Figura 51: Comparação da duração (a) e calor acumulado (b) dos períodos nos cimentos com FOS B. | 106 |
| Figura 52: Calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos de indução, aceleração e desaceleração dos cimentos com GIP, FOS A e B. | 107 |
| Figura 53: Comparação dos parâmetros de tempo, t_0 (a); t_3 (c); t_1 (e); t_2 (f) e t_4 (g), calor acumulado em 70 h (h) e calor máximo do pico principal (b) das curvas de fluxo de calor dos cimentos com GIP, FOS A e B..... | 109 |
| Figura 54: Determinação do teor ótimo aproximado de SO_3 total (%) segundo C563-18a (2018)..... | 111 |
| Figura 55: Tensão <i>versus</i> taxa de cisalhamento para cimentos para cimentos com GIP nas dosagens de SO_3 -total 2,5% (a), 3,5% (b), 4,5% (c) e 5,5% (d)..... | 114 |
| Figura 56: Tensão de cisalhamento <i>versus</i> Taxa de cisalhamento para cimentos com FOS A nas dosagens de SO_3 -total 2,5% (a), 3,5% (c), 4, 5% (d)..... | 114 |
| Figura 57: Tensão de cisalhamento <i>versus</i> Taxa de cisalhamento para cimentos com FOS B nas dosagens de SO_3 -total 2,5% (a), 3,5% (b), 4,5% (c) e 5,5% (d)..... | 115 |
| Figura 58: Tensão de escoamento das pastas de cimentos com GIP, FOS A e B. | 117 |
| Figura 59: Viscosidade das pastas de cimentos com GIP, FOS A e B..... | 117 |
| Figura 60: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento de cimentos com GIP..... | 118 |
| Figura 61: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento dos cimentos com FOS A. | 118 |
| Figura 62: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento dos cimentos com FOS B. | 119 |
| Figura 63: Relação água/cimento em volume e espalhamento relativo das pastas com FOS A. | 120 |
| Figura 64: Relação água/cimento em volume e espalhamento relativo das pastas com GIP. | 120 |
| Figura 65: Demanda mínima de água e coeficiente de deformação para a GIP..... | 121 |
| Figura 66: Demanda mínima de água e coeficiente de deformação para o FOS A..... | 121 |
| Figura 67: Difração de raios X de pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP (SO_3 4,5%) nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias..... | 123 |
| Figura 68: Difração de raios X de pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com FOS A (SO_3 4,5%) nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. | 124 |
| Figura 69: DTG de pastas hidratadas (SO_3 4,5%) com a/c 0,45 de cimentos com GIP nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. | 125 |
| Figura 70: DTG de pastas hidratadas (SO_3 4,5%) com a/c 0,45 de cimentos com FOS A nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. | 126 |
| Figura 71: Teor de água combinada das pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP | 127 |
| Figura 72: Teor de portlandita das pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP e FOS A. | 127 |
| Figura 73: Teor de carbonatação ($CaCO_3$) das pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP e FOS A..... | 127 |

| | |
|--|-----|
| Figura 74: Resistência à compressão das argamassas com cimentos com FOS A e GIP nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. | 128 |
| Figura 75: Fluxo de calor de cimentos com gipsita (SO_3 4,0 %) e contaminações de fosfato dissódico. | 130 |
| Figura 76: Calor acumulado de cimentos com gipsita (SO_3 4,0 %) com contaminações de fosfato dissódico. | 133 |
| Figura 77: Comparação do calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos nos cimentos com fosfato dissódico. | 134 |
| Figura 78: Fluxo de calor de cimentos com gipsita (SO_3 4,0 %) e contaminações de fluoreto de sódio. | 135 |
| Figura 79: Calor acumulado de cimentos com gipsita (SO_3 4,0 %) e contaminações de fluoreto de sódio. | 136 |
| Figura 80: Comparação do calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos nos cimentos com fluoreto de sódio. | 136 |
| Figura 81: Calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos de indução, aceleração e desaceleração dos cimentos com fosfato dissódico e fluoreto de sódio. | 137 |
| Figura 82: Comparação dos parâmetros de tempo, t_0 (a); t_3 (c); t_1 (e); t_2 (f) e t_4 (g), $\text{tg } \alpha$ (d), calor acumulado em 70 h (h) e calor máximo do pico principal (b) das curvas de fluxo de calor dos cimentos com fosfato dissódico e fluoreto de sódio. | 139 |
| Figura 83: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com fluoreto de sódio ... | 165 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Principais compostos presentes no clínquer..... | 17 |
| Tabela 2: Composição química fosfogessos..... | 28 |
| Tabela 3: Radioatividade de fosfogessos..... | 30 |
| Tabela 4: Proporção das matérias-primas nos cimentos..... | 58 |
| Tabela 5: Dosagem de fosfato dissódico e fluoreto de sódio empregadas..... | 69 |
| Tabela 6: Características físicas do clínquer Portland..... | 72 |
| Tabela 7: Composição química de óxidos do clínquer por FRX (% em massa)..... | 74 |
| Tabela 8: Fases do clínquer determinadas por Rietveld..... | 75 |
| Tabela 9: Características físicas da GIP..... | 79 |
| Tabela 10: Composição química de óxidos da GIP por FRX (% em massa)..... | 80 |
| Tabela 11: Teores de fosfato (PO ₄) ³⁻ e fluoreto (F ⁻) solúvel determinados por cromatografia na GIP..... | 80 |
| Tabela 12: Quantidade de fósforo (P) total e solúvel determinados por ICP-OES na GIP..... | 80 |
| Tabela 13: Valores de Ca total e solúvel por EAA na GIP..... | 81 |
| Tabela 14: Características físicas do FOS A..... | 84 |
| Tabela 15: Composição química de óxidos do FOS A por FRX (% em massa)..... | 85 |
| Tabela 16: Teores de fosfato (PO ₄) ³⁻ e fluoreto (F ⁻) solúvel determinados por cromatografia no FOS A..... | 85 |
| Tabela 17: Quantidade de fósforo (P) total e solúvel determinados por ICP-OES no FOS A..... | 85 |
| Tabela 18: Valores de Ca total e solúvel por EAA no FOS A..... | 86 |
| Tabela 19: Características físicas do FOS B..... | 90 |
| Tabela 20: Composição química de óxidos do FOS B por FRX (% em massa)..... | 90 |
| Tabela 21: Teores de fosfato (PO ₄) ³⁻ e fluoreto (F ⁻) solúvel determinados por cromatografia no FOS B..... | 91 |
| Tabela 22: Quantidade de fósforo (P) total e solúvel determinados por ICP-OES no FOS B..... | 91 |
| Tabela 23: Valores de Ca total e solúvel por EAA no FOS B..... | 91 |
| Tabela 24: Superfície específica obtida pelo método de BET de cimentos com GIP (m ² / g)..... | 95 |
| Tabela 25: Superfície específica pelo método de BET de cimentos com FOS A (m ² / g)..... | 96 |
| Tabela 26: Superfície específica pelo método de BET de cimentos com FOS B (m ² / g)..... | 97 |
| Tabela 27: Regressão pelo modelo Herschel-Bulkley dos cimentos com GIP..... | 115 |
| Tabela 28: Regressão pelo modelo Herschel-Bulkley dos cimentos com FOS A..... | 116 |
| Tabela 29: Regressão pelo modelo Herschel-Bulkley dos cimentos com FOS B..... | 116 |
| Tabela 30: Diâmetro médio do espalhamento das relações a/c 0,45; 0,55 e 0,65 dos cimentos com GIP..... | 119 |
| Tabela 31: Diâmetro médio (em cm) do espalhamento das relações a/c 0,45; 0,55 e 0,65 dos cimentos com FOS A..... | 120 |
| Tabela 32: Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão..... | 128 |
| Tabela 33: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com GIP..... | 160 |
| Tabela 34: Parâmetros da curva de fluxo de calor de cimentos com GIP..... | 160 |
| Tabela 35: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com FOS A..... | 161 |
| Tabela 36: Parâmetros da curva de fluxo de calor de cimentos com FOS A..... | 161 |
| Tabela 37: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com FOS B..... | 162 |
| Tabela 38: Parâmetros da curva de fluxo de calor dos cimentos com FOS B..... | 162 |
| Tabela 39: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com fosfato dissódico..... | 164 |
| Tabela 40: Parâmetros das curvas calorimétricas das contaminações com fosfato de dissódico..... | 164 |

Tabela 41: Parâmetros das curvas calorimétricas das contaminações com fluoreto de sódio. 165

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM: American Society for Testing and Materials

CNEN: Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN)

C₃A: Aluminato Tricálcico

EE: Escola de Engenharia

IAEA: International Atomic Energy Agency

IEA: International Energy Agency

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos.

LAMTAC: Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído.

NORIE: Núcleo Orientado para a Inovação da Construção

PCA: Portland Cement Association

PPGCI: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFSM: Universidade Federal de Santa Maria

USEPA: United States Environmental Protection Agency

WBCSD: World Business Council for Sustainable Development

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1. Justificativa | 19 |
| 1.2. Objetivos | 20 |
| 1.3. Delimitações..... | 20 |
| 1.4. Estrutura do trabalho..... | 16 |
| | |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1. Cimento Portland | 17 |
| 2.1.1. Composição das fases | 17 |
| 2.1.1.1. Silicatos de cálcio..... | 17 |
| 2.1.1.2. Aluminato e ferroaluminato de cálcio | 18 |
| 2.1.1.3. Óxido de magnésio e óxido de cálcio..... | 18 |
| 2.1.1.4. Sulfatos alcalinos..... | 19 |
| 2.2. Cinética de hidratação | 19 |
| 2.3. Produtos de hidratação | 20 |
| 2.4. Gipsita | 24 |
| 2.5. Fosfogesso..... | 25 |
| 2.5.1. Processo de geração do fosfogesso | 26 |
| 2.5.2. Composição físico-química..... | 27 |
| 2.5.3. Impactos Ambientais..... | 30 |
| 2.5.4. Fosfogesso no cimento Portland | 32 |
| 2.6. Reologia | 39 |
| 2.6.1. Parâmetros reológicos | 39 |
| 2.6.2. Modelos matemáticos de comportamento reológico..... | 40 |
| 2.6.3. Fatores que afetam as suspensões cimentícias | 42 |
| 2.7. Considerações sobre o capítulo | 44 |
| | |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 46 |
| 3.1. MATERIAIS | 46 |
| 3.1.1. Fosfogessos A e B | 46 |
| 3.1.2. Gipsita | 46 |
| 3.1.3. Clínquer Portland | 47 |
| 3.1.4. Beneficiamento | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. PROGRAMA EXPERIMENTAL | 48 |
| 3.2.1.FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS..... | 50 |
| 3.2.1.1. Fluorescência de raios X (FRX) | 50 |
| 3.2.1.2. Perda ao fogo – PF | 50 |
| 3.2.1.3. Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma - ICP-OES..... | 50 |
| 3.2.1.4. Cromatografia de íons | 51 |
| 3.2.1.5. Espectroscopia de Absorção Atômica por chama | 52 |
| 3.2.1.6. Difração de raios X - DRX..... | 52 |
| 3.2.1.7. Termogravimetria - TGA e DTG | 53 |
| 3.2.1.8. Medições de pH..... | 54 |
| 3.2.1.9. Granulometria a laser | 54 |
| 3.2.1.10.Superfície específica - Método de BET | 55 |
| 3.2.1.11.Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) | 55 |
| 3.2.1.12.Massa Específica | 56 |
| 3.2.2.FASE 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CIMENTOS | 57 |
| 3.2.2.1. Calorimetria Isotérmica | 59 |
| 3.2.2.2. Granulometria a laser | 62 |
| 3.2.2.3. Superfície específica – Método de BET | 62 |
| 3.2.3.FASE 3: AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS | 63 |
| 3.2.3.1. Termogravimetria em pastas hidratadas de cimento – TG e DTG..... | 63 |
| 3.2.3.2. Difração de raios X em pastas hidratadas de cimento – DRX | 65 |
| 3.2.3.1. Resistência à compressão em argamassas | 65 |
| 3.2.4.FASE 4: AVALIAÇÃO DA REOLOGIA DOS CIMENTOS | 66 |
| 3.2.4.1. Reometria rotacional | 66 |
| 3.2.4.2. Mini-slump com cone de Kantro..... | 67 |
| 3.2.5.FASE 5: EFEITO DO FÓSFORO E FLUORETO SOLÚVEL SIMULADOS | 69 |
| 4. RESULTADOS..... | 72 |
| 4.1. FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS..... | 72 |
| 4.1.1. Clínquer..... | 72 |
| 4.1.2. Gipsita | 77 |
| 4.1.3. Fosfogesso A..... | 83 |
| 4.1.4. Fosfogesso B | 88 |
| 4.1.5. Considerações da seção..... | 93 |
| 4.2. FASE 2 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS:..... | 94 |
| 4.2.1. Granulometria a laser e BET..... | 94 |

| | |
|--|------------|
| 4.2.2. Calorimetria Isotérmica..... | 97 |
| 4.2.2.1. Gipsita | 98 |
| 4.2.2.2. Fosfogesso A | 102 |
| 4.2.2.3. Fosfogesso B | 104 |
| 4.2.2.4. Comparação entre as fontes de sulfato de cálcio..... | 106 |
| 4.2.3. Considerações da seção..... | 111 |
| 4.3. FASE 2 - AVALIAÇÃO DA REOLOGIA DOS CIMENTOS | 113 |
| 4.3.1. Reometria | 113 |
| 4.3.2. Mini slump | 119 |
| 4.3.3. Considerações da seção..... | 122 |
| 4.4. FASE 3: AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS | 123 |
| 4.4.1. Difração de Raio X..... | 123 |
| 4.4.2. Análise Termogravimétrica..... | 125 |
| 4.4.3. Resistência à compressão..... | 128 |
| 4.4.4. Considerações da seção..... | 129 |
| 4.5. FASE 4: EFEITO DO FÓSFORO E FLUORETO SOLÚVEL SIMULADOS | 130 |
| 4.5.1. Calorimetria..... | 130 |
| 4.5.1.1. Fostato dissódico | 130 |
| 4.5.1.2. Fluoreto de sódio | 134 |
| 4.5.1.3. Comparação entre os contaminantes | 137 |
| 4.5.2. Considerações da seção..... | 140 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 142 |
| 5.1. CONCLUSÕES DO ESTUDO | 142 |
| 6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS..... | 146 |
| REFERÊNCIAS | 147 |
| ANEXO A – RESULTADOS DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA – CIMENTOS..... | 159 |
| ANEXO B – RESULTADOS DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA – CONTAMINANTES | 163 |

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o concreto é o material de construção mais utilizado no mundo. É empregado em diversas aplicações desde a fabricação de elementos estruturais de edifícios, em pavimentos, pontes, barragens, sistemas de esgoto e até em elementos de decoração. Trata-se de um material compósito que contém um meio de ligação no qual estão embutidas partículas ou fragmentos de agregado. No caso do concreto hidráulico, o meio de ligação é formado a partir de uma mistura de água e cimento hidráulico (ASTM, 2020). Este último constitui cerca de 5 a 20% do concreto sendo atualmente o mais conhecido e difundido na construção civil o cimento Portland (CP) (WBCSD, 2009).

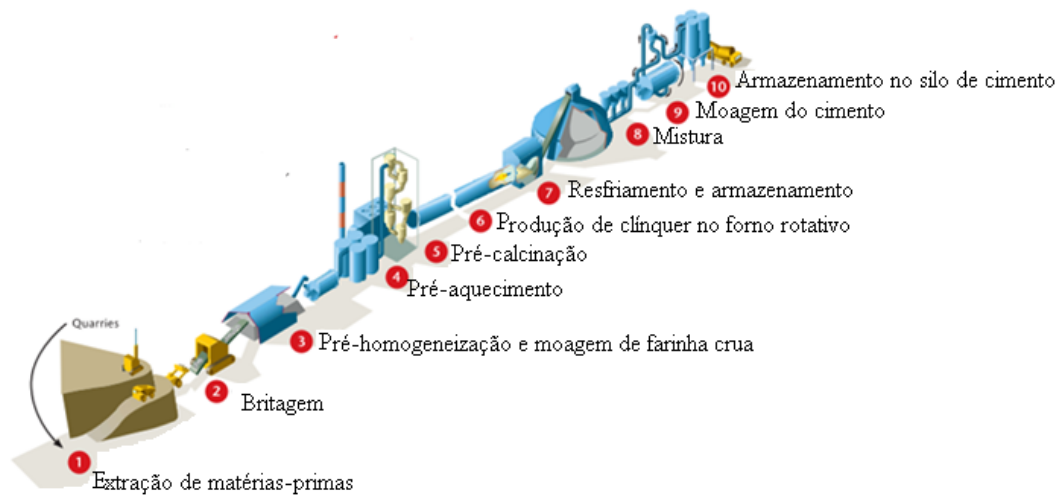
O clínquer Portland é geralmente o ingrediente majoritário no cimento Portland sendo uma mistura heterogênea de compostos obtidos pela queima em altas temperaturas (1450 °C) de matérias-primas que são fontes de óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro. Os materiais comumente queimados para se obter esses óxidos são o calcário (carbonato de cálcio) e a argila (aluminossilicato). Caso necessário, são acrescentadas quantidades corretivas de minério de ferro e areia que são opções de óxidos de ferro e sílica, respectivamente (TAYLOR, 1990).

O clínquer é então resfriado e moído com uma pequena proporção de sulfato de cálcio que pode ser a gipsita, anidrita, hemidrato ou outros materiais que o contenham. Essa incorporação no cimento assegura tempos de pega, trabalhabilidade e resistências mecânicas adequadas (TAYLOR, 1990). Posteriormente, adiciona-se opcionalmente materiais cimentícios suplementares (MCS) como cinzas volantes, escórias ou outras pozolanas. A quantidade desses constituintes junto ao clínquer varia em relação às propriedades almejadas para o concreto viabilizando o emprego do material em diversas condições e propósitos (WBCSD, 2009). A Figura 1 apresenta um modelo simplificado da fabricação do cimento Portland. O detalhamento do processo de fabricação pode ser encontrado em PCA (2004).

Em 2018, a produção global de cimento Portland alcançou valores acima de 4,1 bilhões de toneladas (USGS, 2019). Já no Brasil, produziu-se 54 milhões de toneladas em 2017 segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2018). Entretanto, estima-se ainda um crescimento na produção mundial na faixa de 12-23% até 2050 em comparação aos níveis de 2014. Isto deve-se ao aumento populacional e à urbanização que desencadeiam uma elevação na demanda por cimento e concreto. A China, por exemplo, já possui uma produção desse

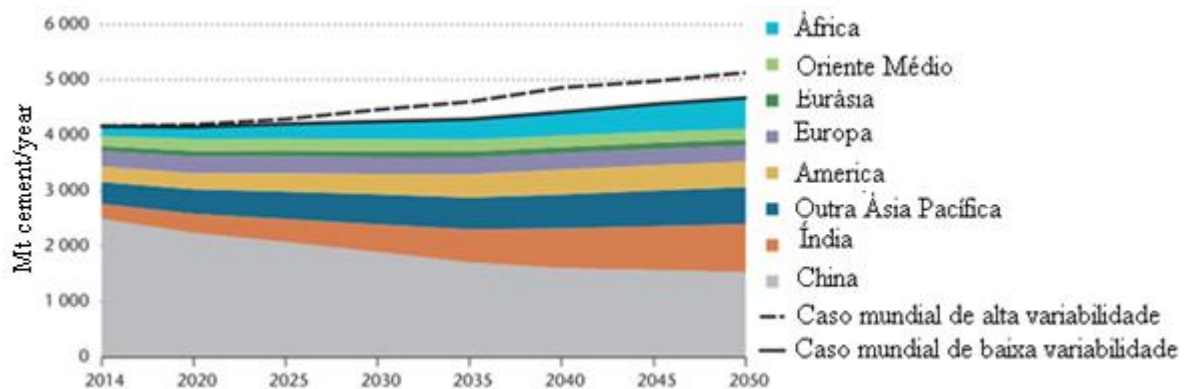
material acima dos níveis mundiais (1818 kg per capita) enquanto países como a Índia, irão aumentar sua produção interna até 2050, conforme Figura 2 (IEA, 2018).

Figura 1: Esquema simplificado da fabricação do clínquer Portland.



Fonte: adaptado de IEA (2010).

Figura 2: Produção do cimento mundialmente.



Fonte: adaptado de IEA (2018).

Todavia, deve-se lembrar que para cada tonelada de cimento produzido, 866 kg de CO₂ são emitidos. Assim, a indústria cimenteira é responsável por 5% das emissões humanas de dióxido de carbono e é considerada o terceiro maior consumidor de energia no setor industrial. Dessas emissões, 50% são resultantes da queima de combustíveis, provenientes do transporte e outras entradas. Neste grupo, a queima de combustíveis pode ser substituída por medidas alternativas. Entretanto, a emissão de dióxido de carbono resultante da queima do calcário para produção do clínquer não pode ser evitada (FARFAN; FASIHI; BREYER, 2019; IEA, 2018).

No que tange ao Brasil, tem-se os menores índices de emissão CO₂ devido a medidas mitigadoras implementadas pela indústria cimenteira e pelo baixo consumo per capita (260/kg/hab/ano) comparado à média mundial (553kg/hab/ano) (VISECO; PECCHIO, 2019). Entretanto, ainda assim, estima-se que a fabricação de cimento é responsável por até 7,7% da geração nacional de CO₂ (BASTOS DA COSTA et al., 2013).

Neste sentido, a produção do cimento tem um considerável passivo ambiental devido ao elevado consumo energético e às emissões de gases do efeito estufa, principalmente dióxido de carbono (CO₂). Para lidar com a problemática das emissões de gases do efeito estufa provenientes das atividades humanas e consequente aquecimento global, o acordo de Paris em 2015 estimulou ações até 2050 que buscassem limitar o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C em comparação com os níveis pré-industriais. Em decorrência do aumento da demanda na produção do cimento com as previsões de crescimento da população mundial e pela considerável emissão de dióxido de carbono em seu processo, a indústria de cimento tem papel essencial para que essa meta seja atingida (MILLER et al., 2018).

Este setor tem a segunda maior participação das emissões totais diretas de dióxido de carbono, 27% (2,2 gigatoneladas de dióxido de carbono por ano) em 2014 (IEA, 2018). Assim, nota-se o desafio que a indústria do cimento tem de reduzir constantemente o impacto ambiental oriundo das suas atividades. Algumas medidas propostas e já implementadas por algumas cimenteiras são a captura e utilização do carbono, coprocessamento e desenvolvimento de cimentos fabricados com menos clínquer, tais como cimentos com altos teores de MCS, o LC₃, entre outros (FARFAN; FASIHI; BREYER, 2019; LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013; SCRIVENER, 2014).

Outra vertente, para a redução do impacto ambiental desse setor é o emprego de resíduos provenientes de outras indústrias como o fosfogesso. O uso desse material como fonte de sulfato de cálcio no cimento reduz a extração de uma matéria-prima não renovável, a gipsita natural, e fornece uma aplicação final para um material que pode causar danos ao meio ambiente. A preocupação com os impactos ambientais gerados por resíduos provenientes de processos industriais tem sido elemento motivador para o desenvolvimento de pesquisas que visem transformá-los em subproduto de outros setores.

O fosfogesso é gerado na indústria de fertilizantes a partir da produção do ácido fosfórico. Ele é obtido durante o ataque químico na rocha fosfática com ácido sulfúrico e vem sendo empregado pela indústria cimenteira como fonte de sulfato de cálcio como regulador de pega

em cimentos Portland. A fonte geralmente utilizada é a gipsita natural, entretanto, na sua ausência ou pela distância em relação às cimenteiras, o fosfogesso vem sendo utilizado como fonte alternativa.

A presença de sulfato de cálcio na composição do fosfogesso (em teores de aproximadamente 40-50%) permite sua utilização como matéria-prima na indústria de cimento. Neste sentido, o fosfogesso é incorporado no cimento como controlador da hidratação do aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou mais conhecido como C_3A na química do cimento), a fase mais reativa do clínquer Portland. Este, por sua vez, é responsável pelas características de início e fim de pega, assim como por um efeito significativo na trabalhabilidade do cimento em estado fresco. A hidratação do C_3A sem o sulfato de cálcio acontece quase instantaneamente o que gera o endurecimento da pasta e, por conseguinte, inviabiliza o uso do cimento para a produção de argamassas e/ou concretos em diversas aplicações na construção civil (GOBBO, 2009; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Além disso, o emprego de fosfogesso é uma opção para países e localidades que não possuem reservas naturais de gipsita. No Brasil, por exemplo, em torno de 93% das fontes de gipsita natural estão localizadas na região nordeste principalmente no polo Gesseiro do Araripe onde a produção de Pernambuco é destaque. Assim, o transporte da gipsita natural para cimenteiras da região sul e sudeste gera elevados custos (CANUT et al., 2008).

Todavia, a principal problemática acerca da utilização do fosfogesso como fonte de sulfato de cálcio envolve a presença de certas impurezas em sua composição química como o pentóxido de fósforo (P_2O_5), fluoreto solúveis em água (Na_2SiF_6 , H_2SiF_6 , etc) e o P_2O_5 substituído na rede cristalina de sulfato de cálcio (MEHTA; BRADY, 1977). Os valores de fluoreto solúvel geralmente variam entre 0,1% e 1,5% enquanto os de pentóxido de fósforo entre 0,1% a 1,8% nos fosfogessos. Além disso, o resíduo pode exibir teores de metais pesados (como por exemplo Cr e Co), matéria orgânica e traços da rocha fosfática não dissolvida (HOLANDA; SCHMIDT; QUARCIONI, 2017). A presença de impurezas no fosfogesso não segue uma composição química fixa, podendo variar de acordo com o processo de concepção do ácido fosfórico na fábrica, da composição físico-química e mineralógica da rocha fosfática ou até mesmo da forma de manejo do fosfogesso, se passou por tratamento para neutralizar ou reduzir as contaminações (CAMPOS et al., 2017; RASHAD, 2017; ZAPATA; ROY, 2004).

Essas impurezas no fosfogesso podem alterar a cinética de hidratação e propriedades reológicas do cimento Portland, gerando atrasos nos tempos de pega, ou até mesmo uma redução na

resistência mecânica, conforme observado em alguns estudos (AKIN ALTUN; SERT, 2004; ÖLMEZ; ERDEM, 1989; SHEN et al., 2012). No entanto, observam-se conclusões divergentes. Tabikh e Miller (1971) afirmaram que os compostos de fluoreto e fósforo solúveis são os principais responsáveis pelo comportamento de retardo dos tempos de pega em cimentos com fosfogesso. Por outro lado, Potgieter et al. (2003) obtêm resultados que indicam que o fosfato responsável pelo retardamento está provavelmente incorporado na estrutura cristalina do fosfogesso. Dessa maneira, nota-se a necessidade de mais pesquisas na temática para fomentar o adequado aproveitamento do resíduo pela indústria cimenteira em regiões e países onde há poucas ou não são encontradas fontes de gipsita natural, como a região sul-sudeste do Brasil (CANUT et al., 2008; MEHTA; BRADY, 1977).

1.1. Justificativa

A produção do fosfogesso mundialmente é de aproximadamente 160 Mt/ano, dos quais 70 Mt são produzidos apenas pela China (DUAN et al., 2017; IAEA, 2013). Já no Brasil em 2010 foram produzidos em torno de 5,6 Mt deste material (SILVA; GIULIETTI, 2010). Contudo, desse valor mundial, apenas 15% é reciclado seja como material de construção, estabilização de solos, como fertilizantes agrícolas ou mesmo como matéria-prima por cimenteiras (TAYIBI et al., 2009). A maior parte desse resíduo é conduzido para outros destinos como a armazenagem em tanques, o empilhamento em solo (muitas vezes sem um tratamento que evitaria o risco de contaminação), ou mesmo descarte no oceano (SILVA; GIULIETTI, 2010).

Quanto ao impacto ambiental, esse resíduo sem tratamento prévio pode causar a contaminação atmosférica por fluoretos (F^-) e do solo e lençol freático pela infiltração de produtos lixiviados (metais pesados, radionuclídeos, ou ácidos residuais) (RASHAD, 2017). Além disso, alguns fosfogessos podem ser classificados como resíduo de material radioativo de ocorrência natural tecnologicamente concentrado (TENORM) gerando preocupação quanto à contaminação por gás radônio, inalação de poeira radioativa ou mesmo pela exposição direta à radiação (CAMPOS et al., 2017; RASHAD, 2017). Todavia, com o uso de certos tratamentos mecânicos, químicos ou térmicos (como por exemplo peneiramento, lavagem com cal e calcinação) essas impurezas podem ser reduzidas (POTGIETER et al., 2003; SINGH et al., 1996; TAHER, 2007).

Nesse sentido, estudos que possibilitem a aplicação do fosfogesso em outros processos ou mesmo que permitam a compreensão da influência do seu emprego nos mesmos garantem a valorização desse resíduo como coproduto. Asseguram-se, dessa maneira, a redução dos impactos ambientais gerados pelo descarte desse material, uma destinação final mais adequada

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

e a garantia da preservação ambiental, pois o resíduo substitui matérias-primas tradicionais que seriam extraídas.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste estudo é avaliar a influência da incorporação de diferentes fontes de sulfato de cálcio (gipsita e dois fosfogessos) como reguladores de pega na hidratação e trabalhabilidade no estado fresco de sistemas com clínquer Portland.

Como objetivos secundários, têm-se:

- a) caracterizar/analisar os produtos dissolvidos das fontes de sulfato de cálcio, assim como seu efeito nas propriedades em estado fresco;
- b) caracterizar físico-quimicamente as fontes de sulfato de cálcio estudadas;
- c) identificar a dosagem ótima aproximada de SO_3 no sistema de clínquer Portland e como é afetada pelo tipo e natureza da fonte de sulfato (gipsita e fosfogesso);
- d) determinar o efeito do fósforo e fluoreto solúvel na hidratação do clínquer Portland.

1.3. Delimitações

Com o objetivo de concluir a pesquisa no tempo disponível adotou-se as seguintes delimitações neste trabalho:

- a) foi utilizado apenas um clínquer, não considerando a influência do C3A cúbico e ortorrômbico na reação com as fontes de sulfato de cálcio;
- b) as fontes de sulfato de cálcio (gipsita, fosfogesso A e fosfogesso B) foram moídas separadamente ao clínquer em moinho de disco;
- c) a relação a/c dos ensaios foi fixada majoritariamente em 0,45, a exceção do ensaio de mini-slump;
- d) ensaiou-se o fosfogesso B apenas por calorimetria isotérmica e reometria rotacional;
- e) foram simulados o fosfato e fluoreto solúvel com apenas dois reagentes químicos, fluoreto de sódio e fosfato dissódico;
- f) não foi considerado nesse estudo a interação dos contaminantes dos fosfogessos com aditivos de concreto.

1.4. Estrutura do trabalho

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos os quais são descritos a seguir:

No primeiro capítulo tem-se uma introdução ao tema com uma contextualização no âmbito global e nacional. Além disso, é mostrado a importância da temática e propõem-se os objetivos para o estudo.

O segundo capítulo contém o estado da arte do tema com referencial bibliográfico que será usado de suporte na discussão dos resultados. Aqui são explicados conceitos básicos de hidratação dos cimentos e reologia de suspensões bem como apresenta-se os principais estudos existentes sobre a utilização de fosfogesso em cimentos.

O terceiro capítulo apresenta as matérias-primas utilizadas e o programa experimental adotado. Nesse item são detalhados os ensaios realizados em cada fase.

Já no quarto capítulo, tem-se os resultados dos ensaios executados e as discussões baseadas em referências bibliográficas. Os dados de cada fase são interpretados e conclusões são estabelecidas.

O quinto capítulo traz as considerações finais do trabalho com a contribuição da pesquisa para o meio acadêmico. Finalmente, são sugeridos temas a serem desenvolvidos em pesquisas futuras e que consigam agregar conhecimento e complementar este trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inicialmente, são apresentados conhecimentos básicos em cimento Portland como sua composição química, fases presentes e produtos de hidratação. Em adição a isso, descrevem-se os mecanismos da cinética de hidratação. Em seguida, detalham-se fundamentos de reologia e fatores que afetam a viscosidade em suspensões, principalmente, aquelas cimentícias. Por fim, apresentam-se os números de produção, processo de geração e composição físico-química da gipsita e do fosfogesso. Para este último mostra-se ainda os impactos ambientais ocasionados e os principais estudos que abrangem o emprego do fosfogesso em cimentos Portland.

2.1. Cimento Portland

2.1.1. Composição das fases

O clínquer possui três fases, uma composta de silicatos cálcicos (presente em maior quantidade), outra de aluminatos cálcicos, e uma terceira referente a elementos menos frequentes. A primeira fase mencionada é formada na última etapa de clinquerização, sendo composta de silicato tricálcico (C_3S) e silicato bicálcico (C_2S) ou ainda de suas versões impuras denominadas alita e belita, respectivamente. Já o segundo grupo compõe uma fase intersticial constituída majoritariamente de ferrita (C_4AF) e aluminato tricálcico (C_3A). Por fim, a última fase é formada por compostos menos frequentes: periclásio (MgO), cal livre (CaO), arcanita (K_2SO_4), entre outras (GOBBO, 2003). Quanto à composição química, o clínquer normalmente tem 67% CaO , 22% SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 e 3% de outros componentes (TAYLOR, 1990). A Tabela 1 mostra os compostos e suas abreviações.

Tabela 1: Principais compostos presentes no clínquer.

| Composto | Abreviação |
|-----------------------------------|------------|
| $3CaO \cdot SiO_2$ | C_3S |
| $2CaO \cdot SiO_2$ | C_2S |
| $3CaO \cdot Al_2O_3$ | C_3A |
| $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot F_2O_3$ | C_4AF |

Fonte: adaptado de Mehta e Monteiro (2014)

2.1.1.1. Silicatos de cálcio

As formas impuras do silicato tricálcico e silicato bicálcico (alita e belita) podem conter outros íons (magnésio, alumínio, ferro, potássio, sódio e enxofre) incorporados na sua estrutura cristalina. A alita constitui 50-70% do clínquer Portland enquanto a belita corresponde a 15-

30%. Quanto ao comportamento, a alita reage rapidamente em presença de água e é responsável pela resistência à compressão até os 28 dias. Em contrapartida, a belita hidrata mais lentamente sendo responsável pela resistência à compressão após os 28 dias (MEHTA; MONTEIRO, 2014; TAYLOR, 1990).

2.1.1.2. Aluminato e ferroaluminato de cálcio

O aluminato tricálcico (C_3A) corresponde a 5-10% do clínquer enquanto o ferro aluminato de cálcio (C_4AF) equivale a 5-15%. Estes, assim como a alita e belita, podem conter outros íons (magnésio, sódio, potássio e sílica) incorporados na sua estrutura cristalina. O aluminato tricálcico puro tem forma cristalina cúbica, porém tanto ele como o C_4AF caso contenham determinadas quantidades de álcalis tornam-se ortorrômbicos (TAYLOR, 1990). O coprocessamento no processo de fabricação do clínquer pode introduzir álcalis (por exemplo, Na^+ ou K^+) no sistema. O C_3A naturalmente reage rapidamente com água sendo necessário a adição de uma fonte de sulfato de cálcio (normalmente gipsita) para agir como regulador de pega. Entretanto, a forma cristalina do C_3A influencia na sua reatividade (KIRCHHEIM et al., 2009). A taxa de reação do C_4AF com a água também depende da sua composição a qual varia consideravelmente com a relação Al/Fe. Os aluminatos respondem pela perda de consistência (enrijecimento) e pega (solidificação) de uma pasta de cimento Portland (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.1.3. Óxido de magnésio e óxido de cálcio

O óxido de cálcio, também denominada cal livre, origina-se pela calcinação dos carbonatos cálcicos. Sua formação acontece quando há problemas no processo de fabricação do clínquer. É geralmente decorrente da proporção inadequada das matérias-primas, moagem, homogeneização e controle deficiente da farinha e temperatura. A cal livre em concentrações indesejadas provoca reações de expansão na matriz cimentícia durante a hidratação quando se converte em portlandita - $Ca(OH)_2$ - comprometendo a durabilidade e desempenho dos materiais no qual o ligante Portland é empregado.

No caso do periclásio, ele encontra-se em clínqueres ricos em MgO sendo originado de calcários magnesianos (geralmente dolomita). Até 2%, o óxido de magnésio englobado no clínquer entra na solução sólida do C_4AF , alita, belita e C_3A . Acima disso, permanece como periclásio, MgO cristalino. Este, diferentemente do CaO, possui uma reação lenta em presença

de água, porém similarmente provoca uma reação expansiva que pode causar danos à matriz cimentícia (GOBBO, 2003; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.1.4. Sulfatos alcalinos

Sulfatos de sódio e potássio como a langbeinita cálcica ($K_2Ca_2(SO_4)_3$) e arcanita (K_2SO_4) são encontrados em clínqueres enriquecidos com K_2O e SO_3 . O enxofre pode ser derivado dos combustíveis, das matérias-primas e da gipsita usada na produção do clínquer mineralizado. Como consequência, esses sulfatos alcalinos podem aumentar a solubilidade das fases nas reações iniciais de hidratação (GOBBO, 2003).

2.2. Cinética de hidratação

Existem várias teorias sobre os mecanismos de hidratação do cimento Portland. Entretanto, sabe-se que este é uma mistura heterogênea e que as diferentes reações podem acontecer em série ou em combinações complexas tendo os compostos velocidades diferentes de hidratação. Ao longo dos anos de pesquisa, percebe-se uma evolução na compreensão desses mecanismos em função dos avanços significativos em técnicas experimentais, porém há ainda diversas lacunas de conhecimento e controvérsias na temática (BULLARD et al., 2011)

Uma das teorias mais consensuais na literatura até o presente sobre os mecanismos de hidratação, defende um fenômeno de dissolução-precipitação no qual ocorre a dissolução das fases anidras, a formação de hidratos em solução e uma posterior precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada (SCRIVENER et al., 2019).

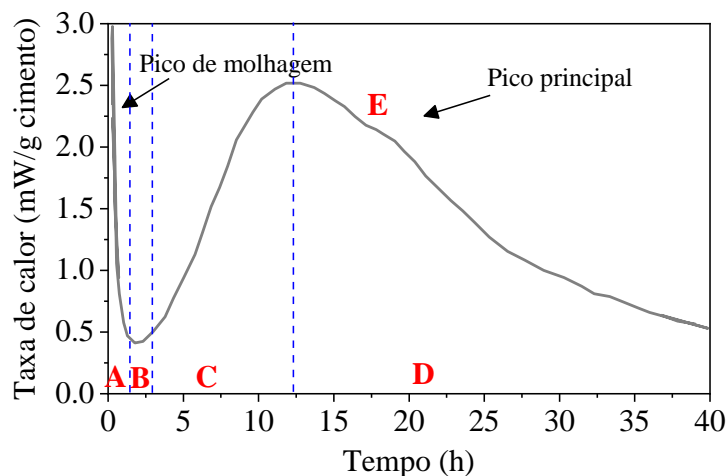
Como essas reações são exotérmicas, pode-se correlacionar os produtos formados com o fluxo de calor liberado durante a hidratação por meio da calorimetria isotérmica. A Figura 3 apresenta uma curva típica do calor liberado durante as reações de hidratação de cimentos ao longo do tempo e descreve-se os períodos (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016):

O período de pré-indução (A) ocorre imediatamente após o contato do cimento com a água originando uma alta liberação de calor o que gera um pico alto de calor nos resultados iniciais de calorimetria isotérmica.

Na reação específica do C_3A em presença de sulfato de cálcio, existe um período inicial de reação (A) acelerada onde o principal produto formado é a etringita. Esse estágio termina poucos minutos depois quando há uma redução na solubilidade dos aluminatos decorrente da presença dos íons sulfato na solução (B). Inicia-se então um momento de baixa produção de

calor em que as taxas de reação diminuem rapidamente chamado de período de indução (B na Figura 3). A duração deste período depende da quantidade de sulfato de cálcio no sistema. Após o consumo do sulfato de cálcio (E), a taxa de reação rapidamente aumenta com a formação do monossulfoaluminato de cálcio.

Figura 3: Taxa de liberação de calor em hidratação de cimento Portland.



Fonte: adaptado de Scrivener; Snellings; Lothenbach (2016).

A reação do C_3S em contato com a água segue padrão similar ao do C_3A em presença de sulfato de cálcio. Tem-se uma rápida reação inicial de dissolução (A) seguida por um período de reação lenta (B), antes que a taxa de calor aumente novamente. O período de permanência da etapa de baixa evolução do calor deve persistir por um determinado tempo após o pico da taxa principal da alita, para garantir tempos de pega e resistências mecânicas adequadas no cimento. A retomada da aceleração das reações, período de aceleração (C), pelo C_3S indica a formação de quantidades significativas dos produtos hidratados C-S-H e CH (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; SCRIVENER; NONAT, 2011). Finalmente, tem-se um período de desaceleração (D) com decréscimo da quantidade de calor liberada e esgotamento do sulfato de cálcio sólido do sistema. Com o ponto de consumo total do sulfato (E), inicia-se a hidratação secundária do aluminato.

2.3. Produtos de hidratação

Os produtos de hidratação principais do C_3S e C_2S do cimento Portland são silicatos de cálcio hidratados (C-S-H ou $C_3S_2H_3$ - composição aproximada em hidratação completa) com estruturas parecidas, mas cujas relações de cálcio/sílica e teor de água quimicamente combinada podem diferenciar bastante. Estes produtos são os principais responsáveis pelas propriedades

físicas e mecânicas de pastas endurecidas, impactando principalmente na resistência à compressão. A composição química destes silicatos varia ainda com a relação água/cimento, a temperatura e a idade da hidratação. Segue nas Eq. 1 e Eq. 2, as reações em pastas hidratadas com C_3S e C_2S (MEHTA; MONTEIRO, 2014).



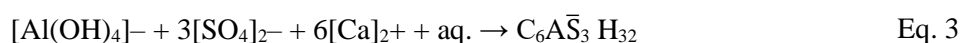
A hidratação do C_3S gera 61% de $C_3S_2H_3$ e 39% de hidróxido de cálcio (CH), enquanto a do C_2S gera 82% de $C_3S_2H_3$ e 18% de hidróxido de cálcio. A produção de maiores teores de CH pelo C_3S indica que cimentos com taxas elevadas de C_3S terão durabilidade inferior em ambientes ácidos e sulfatados que cimentos com mais C_2S (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Em relação ao aluminato tricálcico (C_3A), sua reação com a água é imediata formando produtos hidratados, liberando considerável calor e contribuindo para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial da pasta. Como mencionado anteriormente, é essencial que essa reação seja desacelerada com o uso de uma fonte de sulfato de cálcio. O produto da hidratação do clínquer Portland com sulfato de cálcio em teores entre 5-6%, é a etringita (AFt), o que garante o retardamento da perda de consistência e da solidificação. Depois do consumo total do sulfato de cálcio na reação, a etringita se torna instável, sendo convertida na fase monossulfato AFm ($2C_4A\bar{S}H_{12}$). Também, quando os ferraluminatos de cálcio (C_4AF) reagem com água em presença de sulfato de cálcio, são gerados produtos de hidratação estruturalmente parecidos ao da hidratação do C_3A . Além disso, embora os íons sulfato retardem a reação do C_3A , eles aceleram a hidratação dos silicatos na fase aquosa (JOSEPH; SKIBSTED; CIZER, 2019; MEHTA; MONTEIRO, 2014; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

A influência dos ferroaluminatos na pega inicial e nas reações de endurecimento da pasta de cimento Portland depende da sua composição química e temperatura de formação. A hidratação da fase ferrita é normalmente mais lenta do que a de C_3A . Todavia, sua reação se acelera com o aumento do teor de alumina e com a diminuição da sua temperatura de formação durante o processo de clinquerização (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

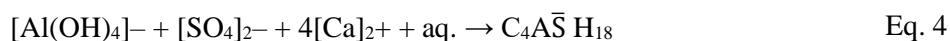
As reações de hidratação em presença de íons sulfatos são descritas nas Eq. 3 e Eq. 4.

Etringita



Monossulfato

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)



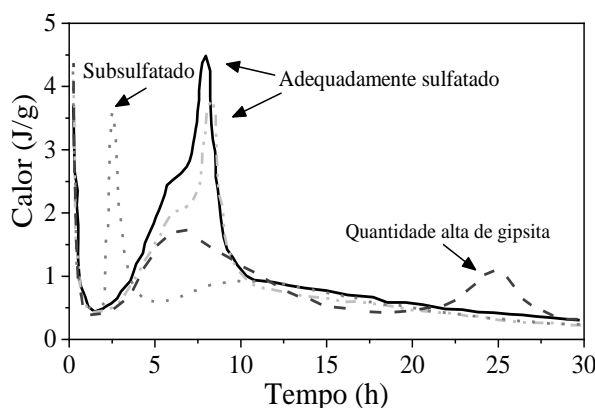
Aquela que acontece após o consumo dos íons sulfatos, consta na Eq. 5.



Os teores ideais de sulfatos de cálcio a serem utilizados no cimento podem ser determinados através de ensaios normatizados de resistência à compressão e calorimetria ou ainda pela análise da retração mínima em determinadas idades de hidratação. (ADU-AMANKWAH et al., 2018; ASTM, 2018; MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018).

Entretanto, embora a adição de sulfato de cálcio possa acelerar o início do pico principal, em cimentos já adequadamente balanceados, adicionar mais sulfato não aumenta o tamanho ou acelera o princípio do pico principal (ASTM, 2014). Esse comportamento é verificado nas curvas de fluxo de calor de Kapeluszna e Malata (2020) na Figura 4 onde têm-se picos principais menores nos cimentos com excesso de gipsita.

Figura 4: Nível de sulfatos em cimentos.



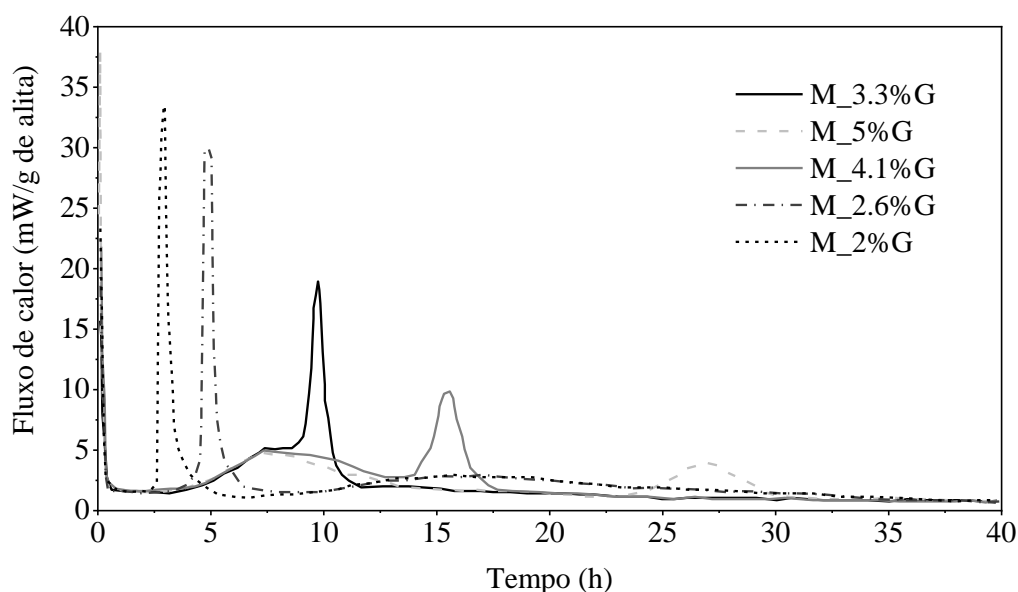
Fonte: adaptado de Kapeluszna e Malata (2020).

Kapeluszna e Malata (2020) afirmam ainda que o ombro que surge após o ponto associado ao consumo dos sulfatos, torna-se visível quando as proporções entre as fases aluminatos e gipsita diminuem daquelas que proporcionam a cobertura da superfície dos cristais de aluminato com etringita. Quennoz e Scrivener (2013) trabalhando com fases puras constataram ainda três picos exotérmicos associados a reação dos aluminatos nos seus modelos de cimentos estudados com C_3A , alita e 2-5% de gipsita. O primeiro seria referente a dissolução do C_3A quando os íons sulfato são consumidos e o produto gerado é a etringita. O segundo seria a formação de monossulfoaluminato de cálcio e o terceiro não foi possível determinar a que reação específica

seria atribuído. Em certos cimentos o ombro é tão suave que é difícil de distinguí-lo do restante do pico principal (ASTM, 2014).

Quennoz e Scrivener (2013) fazem considerações também relacionando o posicionamento dos picos e o nível de sulfatos nos sistemas (alita, C_3A e gipsita em diferentes teores) por eles avaliado, ver Figura 5. Nos subsulfatados (2 e 2,6% de GIP - $M_{2\%G}$ e $M_{2,6\%G}$) o pico de aluminato (Au) – pico agudo característico da reação dos aluminatos após o consumo da gipsita - ocorre antes do pico de silicato (Su) o qual a reação é atrasada e o pico é menor em comparação ao de sistemas adequadamente sulfatados. Para estes sistemas, são considerados aqueles em que o pico do silicato (Sp) acontece antes do de aluminato (Ap) – ($M_{3,3;4,1; 5\%G}$).

Figura 5: Fluxo de calor de sistemas alita, C_3A e GIP.



Fonte: adaptado de Quennoz e Scrivener (2013).

Dessa maneira, a quantidade de gipsita adicionada tem uma elevada influência na hidratação de sistemas com proporções de alita/ C_3A típicas de cimentos Portland (92/8). Quando a quantidade adicionada é baixa, o sistema reage de uma maneira subsulfatada com a reação do C_3A para formar monosulfoaluminato de cálcio ocorrendo antes da reação principal da alita, a qual é reduzida e atrasada. É interessante observar que cimentos comerciais adequadamente sulfatados considerando sua hidratação sem aditivos ou adições minerais, podem se comportar como subsulfatados em presença de aditivos ou adições minerais. Além disso, em temperaturas mais elevadas a cinética da reação da alita e C_3A -gipsita é acelerada. A energia de ativação da alita aumenta com as adições de gipsita sendo que para a reação do C_3A -gipsita ela é ainda mais elevada. Portanto, a reação do C_3A é mais sensível a temperatura. Isso sugere que se um

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

cimento for adequadamente sulfatado apenas em temperatura ambiente, ele pode se comportar como subsulfatado em temperaturas elevadas (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

Estudos indicam também que elevadas quantidades de gipsita em cimentos podem ser consideradas uma das principais causas da formação de etringita tardia (ou ataque de sulfato interno), causando tensões internas e fissuras, e podendo favorecer o processo de corrosão interna (PARIS et al., 2016).

2.4. Gipsita

Os maiores produtores de gipsita são os Estados Unidos e Canadá, mas o Brasil possui as maiores reservas. A produção mundial de gipsita foi de aproximadamente 150 milhões de toneladas em 2018 sendo o Brasil responsável por 3,4 milhões de toneladas (USGS, 2019). No Brasil, o estado do Pernambuco destaca-se na produção com as maiores reservas de gipsita localizadas na região do Sertão do Araripe. Essa região é responsável por 95% da produção brasileira. Entretanto, o consumo per capita de gesso no Brasil é baixo, 9,3 kg/hab, enquanto em outros países da América do Sul como o Chile chega a 41 kg/hab (LUZ; LINS, 2005)

Os minerais de sulfato de cálcio podem se apresentar na forma de gipsita (di-hidratado - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrita (forma desidratada - CaSO_4) e menos comumente na forma de bassanita (semi-hidratada ou hemi-hidratada - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). A gipsita é um mineral instável e tem a capacidade de perder e recuperar a água de cristalização sob diferentes condições de pressão e temperatura, possibilitando várias aplicações seja no estado natural ou calcinado. Na calcinação a aproximadamente 125-180 °C, a gipsita perde parte da água de cristalização assumindo a forma hemi-hidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ou também chamado gesso (LUZ; LINS, 2005).

O sulfato de cálcio adicionado como regulador de pega em cimentos Portland é geralmente usado na forma de gipsita, mas a anidrita também está presente na maioria das fontes naturais de gipsita. Já a forma hemi-hidratada, pode estar presente nos cimentos devido à desidratação parcial da gipsita durante a moagem (BULLARD et al., 2011).

Entretanto, estudos mostram que o tipo de sulfato de cálcio usado modifica os produtos de hidratação do C_3A e a taxa dessa hidratação. Pourchet et al., (2009) avaliaram o aluminato tricálcico com várias quantidades de hemi-hidrato e gipsita e os resultados indicaram que o tipo de sulfato usado modificou os produtos de hidratação iniciais e a taxa dessa hidratação. A substituição do hemi-hidrato pelo di-hidrato (gipsita) gerou um crescimento na taxa de formação da etringita durante pelo menos as cinco primeiras horas em condições experimentais.

Também, a rápida formação da fase AFm observada antes da precipitação da etringita nos sistemas com gipsita e C₃A foi evitada quando o hemi-hidrato esteve na mistura.

As características físicas e a superfície específica da gipsita são igualmente identificadas como fatores que influenciam na hidratação e reologia dos cimentos. Estudo com diferentes finuras (grossa, média e fina) de gipsita revelaram que a superfície específica das partículas afeta a hidratação do cimento nas primeiras horas, mas não altera a curva granulométrica do mesmo. Quanto mais fina a gipsita, maior foi a quantidade de calor liberado e o tempo de formação da etringita secundária. Além disso, a dissolução mais rápida aumentou a viscosidade aparente e tensão de escoamento das pastas de cimentos analisadas (BARBOSA; RAMALHO; PORTELLA, 2018)

2.5. Fosfogesso

As plantas necessitam de fósforo, potássio e nitrogênio como macronutrientes que podem ser adicionados artificialmente com o uso de fertilizantes em solos. O crescimento populacional e a conseqüente necessidade de uma produção intensa de alimentos resultaram no aumento do consumo de fertilizantes. No caso do fósforo, a rocha fosfática passa por um beneficiamento para produzir concentrados fosfatados empregados na produção do ácido fosfórico o qual é posteriormente usado na fabricação de fertilizantes fosfatados (ZAPATA; ROY, 2004). Os principais produtores da rocha e fertilizantes fosfáticos estão nos Estados Unidos, países pertencentes à antiga União Soviética, China, África e Oriente Médio (TAYIBI et al., 2009). Já o Brasil é o sexto maior produtor de fosfato com a produção concentrada nas regiões sudeste e centro-oeste. As principais jazidas localizam-se em Tapira (MG), Patos de Minas (MG), Araxá (MG), Catalão (GO) e Cajati (SP) (MME, 2009).

A rocha fosfática (Figura 6) contém principalmente minerais do tipo apatita que possuem fósforo. Como exemplo, pode-se citar a fluorapatita, clorapatita, bromapatita, hidroxiapatita e carbonatoapatita - Ca₁₀(PO₄).X . (IAEA, 2013; LOTTERMOSER, 2010; LUZ; LINS, 2005). Essa rocha também pode apresentar quantidade menores de carbonatos calcínicos e magnesianos, titânio, sulfatos de baixa solubilidade, minerais de ferro, silicatos, entre outros, além de minerais associados que trazem consigo radionuclídeos (Ra, U, Th, etc) (SILVA; GIULIETTI, 2010; ZAPATA; ROY, 2004).

Para que o fósforo presente na apatita possa ser aproveitado pelas plantas é preciso que ele seja solubilizado, porém a apatita é pouco solúvel em água. Para tanto, utiliza-se o ácido sulfúrico.

Posteriormente, o ácido fosfórico resultante desse processo é empregado na fabricação de produtos com concentrações elevadas de fósforo (até 60% de P_2O_5), principalmente fertilizantes. O resíduo proveniente desse processo é denominado fosfogesso e a geração anual mundial é da ordem de 160 milhões de toneladas (IAEA, 2013; SILVA; GIULIETTI, 2010).

Figura 6: Rocha fosfática.

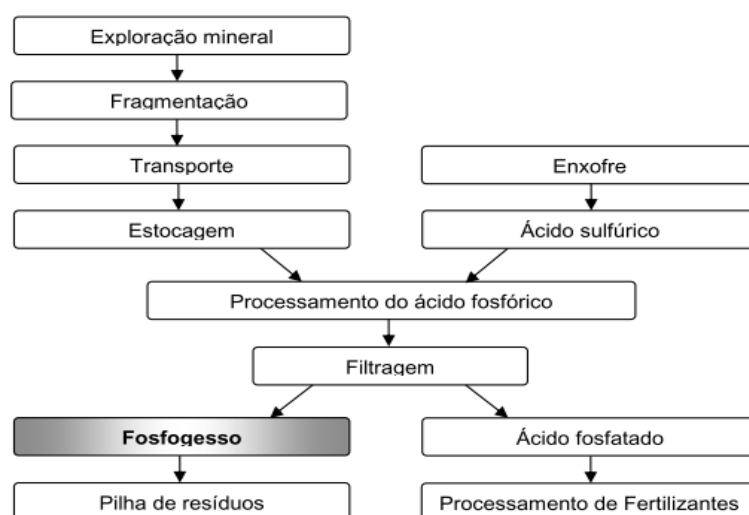


Fonte: IAEA (2013).

2.5.1. Processo de geração do fosfogesso

Na produção do ácido fosfórico podem ser aplicados métodos térmicos (secos) ou ácidos (úmidos). Os últimos são considerados mais econômicos, porém geram quantidades de resíduo. Na sua aplicação, a solubilização da rocha fosfática é realizada pelo emprego de ácido clorídrico, nítrico ou sulfúrico. No caso do emprego de ácido sulfúrico, é obtido, além do ácido fosfórico, o fosfogesso (sulfato de cálcio, principalmente di-hidratado- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (LUZ; LINS, 2005; TAYIBI et al., 2009). Na Figura 7, apresenta-se o fluxograma do processo de geração do fosfogesso por via úmida.

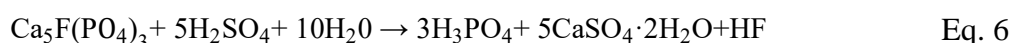
Figura 7: Processo de geração do fosfogesso - via úmida.



Fonte: Oliveira (2014).

Na produção do ácido fosfórico por meio do método de via úmida, a apatita é solubilizada e libera componentes como seus íons Ca^{2+} , que sob ação dos íons SO_4^{2-} provenientes do ácido sulfúrico, precipitam em cristais de sulfato de cálcio $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O sulfato gerado apresenta-se como anidrita (CaSO_4), bassanita $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ou ainda como di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A anidrita é produzida no processo por via seca e os outros dois por via úmida (SILVA; GIULIETTI, 2010)

Segue na Eq. 6 a reação simplificada que acontece no processo por via úmida com uso de ácido sulfúrico para produção do ácido fosfórico:



onde,

$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$: rocha fosfática;

H_2SO_4 : ácido sulfúrico;

H_2O : água

H_3PO_4 : ácido fosfórico

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: fosfogesso

HF: ácido Fluorídrico

2.5.2. Composição físico-química

A composição físico-química do fosfogesso depende da origem da rocha fosfática, do tipo de processo úmido utilizado, da eficiência da planta de operação e dos contaminantes que podem ser introduzidos no fosfogesso durante a fabricação do ácido fosfórico (LOTTERMOSER, 2010; TAYIBI et al., 2009).

A rocha fosfática possui vários elementos químicos. Durante seu processo de solubilização são incorporados ao fosfogesso os componentes insolúveis da rocha fosfática (metais pesados, fluoretos, sulfatos, compostos radioativos, entre outros), além do ácido fosfórico residual e produtos da reação do ácido sulfúrico (fluoreto de cálcio - CaF_2 , fosfato monocálcico - CaHPO_4 , fosfato dicálcico - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, entre outros) (HOLANDA, 2015; SILVA; GIULIETTI, 2010). A Tabela 2 apresenta composições químicas encontradas na literatura para fosfogessos. Percebe-se a presença majoritária de SO_3 e CaO e de outros compostos em quantidades inferiores. A existência desses compostos menores varia de acordo com os tipos de rocha, processo de produção do ácido sulfúrico, tratamento aplicado ao fosfogesso e forma de disposição.

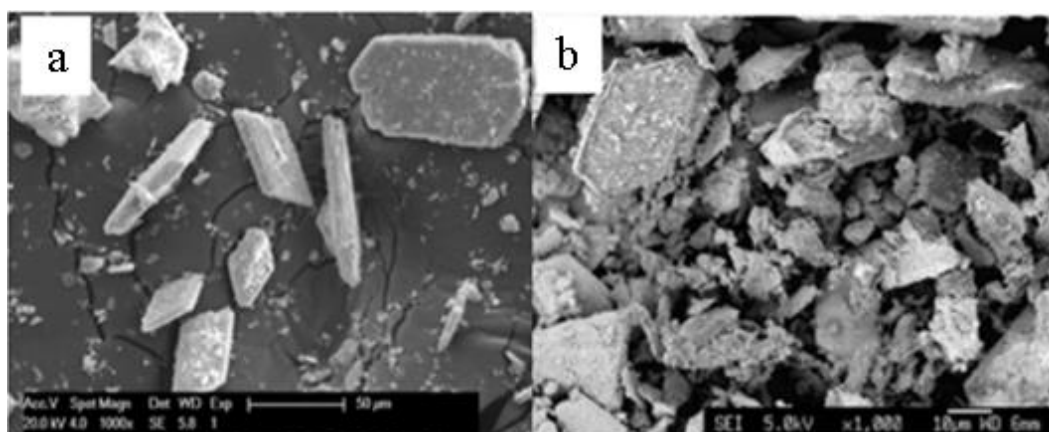
Tabela 2: Composição química fosfogessos.

| Compostos químicos | Quantidade (%) | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------|
| | (CHEN et al., 2018) | (YANG et al., 2009) | (DUAN et al., 2017) | H(HUAN G et al., 2016) | (NIZEVIČI ENĚ et al., 2016) |
| SiO ₂ | 5,48 | 7,51 | 9,43 | 1,77 | 0,33 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,31 | 0,15 | 0,14 | 0,12 | 0,03 |
| Al ₂ O ₃ | 1,84 | 1,5 | 0,24 | 0,53 | 0,06 |
| CaO | 38,1 | 32,1 | 29,82 | 30,07 | 38,49 |
| MgO | 0,46 | 0,43 | 0,05 | - | 0,2 |
| TiO ₂ | 0,17 | - | - | - | - |
| SO ₃ | 50,3 | 42,72 | 40,86 | 38,54 | 52,93 |
| Cl | 0,18 | - | - | - | - |
| SrO | 0,90 | - | - | 0,05 | - |
| F | - | 1,18 | 0,52 | 0,24 | 0,06 |
| P ₂ O ₅ Total | 0,96 | 1,91 | 1,17 | 0,71 | 1,12 |
| P ₂ O ₅ Solúvel | - | - | 0,87 | 0,45 | 0,5 |
| Outros | - | - | - | - | 0,25 |
| PF | - | 18,66 | - | - | 65 |

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 8 contém imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV) do fosfogesso mostrando uma estrutura plana de cristais com aparência prismática e rômbrica irregularmente aglomeradas. Os cristais podem variar de 130 a 300 µm de comprimento e de 26 a 140 µm de diâmetro. Estudos identificaram ainda diâmetros médios de 35,4 µm e pH ácido de 5,85 (NIZEVIČIENĚ et al., 2016; CHEN et al., 2018).

Figura 8: MEV de fosfogessos.



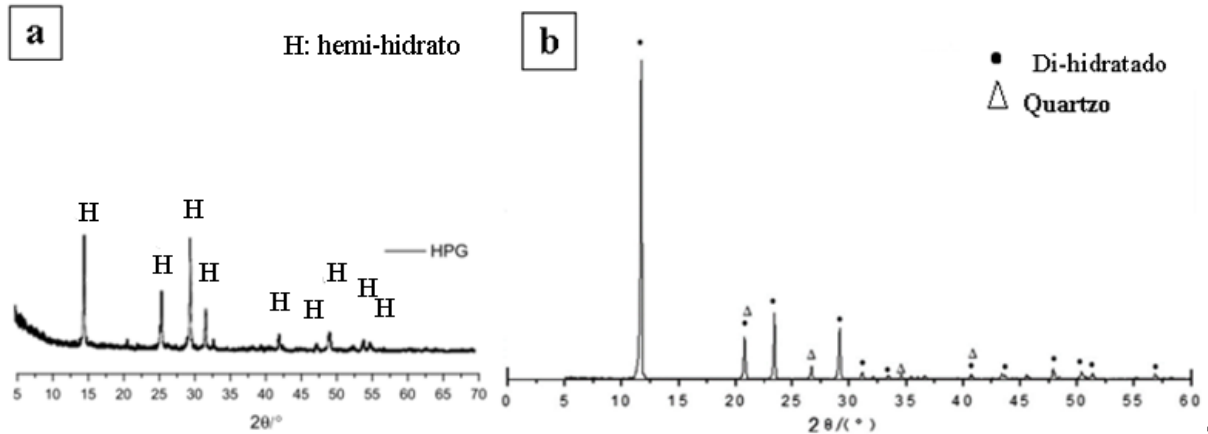
Fonte: adaptado de Nizevičienė et al.(2016), Chen et al. (2018) eYang et al. (2008).

Na Figura 9 apresenta-se a difração de raios X (DRX) de dois fosfogessos. Na imagem da esquerda (a), o fosfogesso está no estado hemi-hidratado (bassanita) (CHEN et al., 2018). Já no DRX à direita (b), constatou-se como componente principal a forma di-hidratada do fosfogesso

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

e alguns picos de quartzo. Segundo os autores, o material estudado também contém ácido fosfórico, fosfato, flúor, magnésio, alumínio, ferro, silício e outras impurezas. Os picos de difração característicos da forma di-hidratada do fosfogesso acontecem a $11,5^\circ$, $20,5^\circ$, $23,0^\circ$ e $29,3^\circ$ (DUAN et al., 2017).

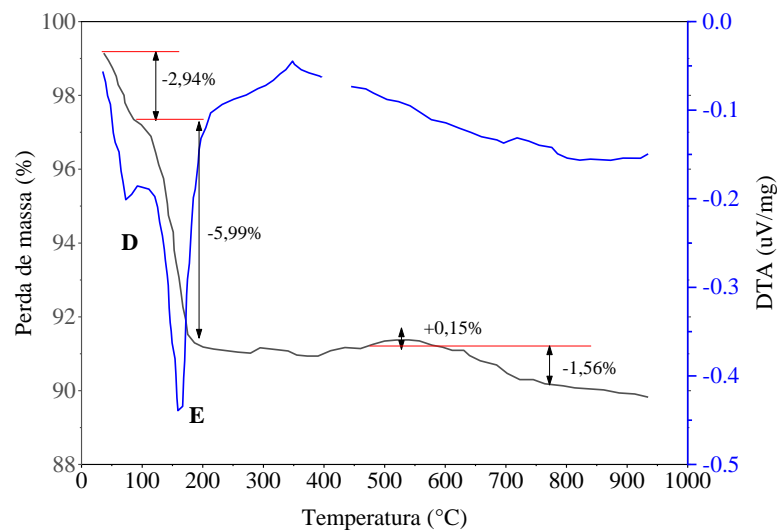
Figura 9: Difratoograma de raios X (DRX) de fosfogesso na forma de bassanita (a) e di-hidratada (b).



Fonte: adaptado de Chen et al. (2018) e Duan et al. (2017).

Na caracterização deste material por termogravimetria (TG), (Figura 10), verifica-se uma perda de massa de aproximadamente 33% decorrente da perda de água livre e estrutural do fosfogesso. Identifica-se no ponto D ($74,8^\circ\text{C}$) da curva de análise térmica diferencial (DTA) a evaporação da água livre. Outro evento é reconhecido pelos autores no ponto E (160°C) onde sugerem que as propriedades do fosfogesso sejam semelhantes às do gesso (CANUT et al., 2008).

Figura 10: Análise termogravimétrica de fosfogesso.



Fonte: adaptado de Canut et al. (2008).

2.5.3. Impactos Ambientais

A preocupação com a presença de compostos radioativos no fosfogesso instigou vários estudos sobre o assunto, principalmente, no que concerne ao estudo de isótopos radioativos com ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{232}Th e ^{40}K , entre outros. A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) estabeleceu em 1000 BqKg-1 os níveis máximos de atividade para isótopos de ^{228}Ra e ^{226}Ra nos fosfogessos a serem utilizados na agricultura e na indústria cimenteira (CNEN, 2014).

Em 2019, D.C. et al. buscaram quantificar os níveis de concentração de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de argamassa de cimento Portland, gipsita e fosfogesso por espectrometria gama. Os resultados obtidos indicaram que os valores da concentração de atividade de rádio e do índice de atividade de rádio equivalente, Raeq, para estas argamassas estavam abaixo do limite de 1000 Bq kg⁻¹ estabelecido pela CNEN. Além disso, as amostras de cimento Portland, gipsita natural e fosfogesso foram individualmente testadas e verificou-se que estas estavam dentro dos níveis de concentração de atividade definidas pelas normas nacionais e internacionais para ^{222}Rn e ^{226}Ra .

Entretanto, os níveis de radioatividade presente no fosfogesso podem variar consideravelmente conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Radioatividade de fosfogessos.

| Isótopos radioativos | Atividade Específica para fosfogesso Bq kg ⁻¹ | | | |
|----------------------|---|---------------------|------------------------------------|----------------|
| | (D.C. et al., 2019) | (CHEN et al., 2018) | (EL AFIFI; KHALIL; EL-ARYAN, 2018) | (ZIELIN, 2015) |
| ^{232}Th | 17,43± 0,21 | 94,91 | - | - |
| ^{226}Ra | 18.34±0.34 | 56,30 | 461±12 | 513,3 |
| ^{40}K | Não detectado | 708,79 | - | 109 |
| Origem Material | Brasil | China | Egito | Marrocos |

Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto ao descarte do fosfogesso, geralmente são empregadas três medidas, retorno à mina de extração de fosfato, empilhamento no solo próximo às unidades de produção de ácido fosfórico (essa é a medida mais comumente adotada), ou ainda descarte em rios e oceanos (no Brasil essa última prática não é adotada e vem sendo cada vez menos empregada no mundo). A prática do empilhamento (Figura 11) necessita de grandes áreas impermeabilizadas e a disposição ocorre por via seca ou úmida. A solução adotada para a disposição deste resíduo depende da legislação

local, disponibilidade de área, custo e relacionamento com a comunidade (LOTTERMOSER, 2010; SILVA; GIULIETTI, 2010).

Figura 11: Pilhas de fosfogesso em Uberaba, MG.



Fonte: Google Maps (2019).

Na disposição por via seca, o fosfogesso é destinado diretamente da filtração para pilhas de acumulação. O material nessas pilhas possui cerca de 30% de umidade e P_2O_5 residual de 0,5-10%. Já na disposição por via úmida, o fosfogesso é colocado em suspensão de água e ácido, e é bombeado para lagoas de sedimentação. Depois de decantado, ele é então levado para pilhas de acumulação e as águas ácidas são drenadas. Essas águas por conterem P_2O_5 residual, podem retornar ao processo de produção de ácido fosfórico. No Brasil utiliza-se os dois métodos (SILVA; GIULIETTI, 2010).

Quanto ao seu descarte em corpos d'água, não há dados sobre os impactos, mas é uma forma de disposição cada vez menos aceita. Quanto à disposição do material no solo, isso pode contaminar o mesmo com metais pesados ou radionuclídeos, além é claro do impacto visual gerado pela disposição em pilhas. Outra preocupação é a lixiviação de compostos solúveis que possam penetrar e contaminar o solo quando as águas ácidas percolam nas pilhas de fosfogesso. Metais pesados que aparecem em baixas porcentagens no fosfogesso podem ser lixiviados. Todavia, alguns desses metais mesmo em baixos teores são extremamente tóxicos. Atenção maior é dada à presença de cádmio, mercúrio, chumbo, cromo e arsênio (LOTTERMOSER, 2010; SILVA; GIULIETTI, 2010).

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

No que tange à radioatividade, a presença de radionuclídeos em rochas fosfáticas, e, portanto, também no fosfogesso, é um fato já conhecido. Todavia, existe uma controvérsia quanto ao uso ou não deste material e cada país adota legislações específicas para o assunto. Existem aqueles em que o aproveitamento do fosfogesso em outros setores é restrito enquanto outros proibem seu uso (IAEA, 2013; SILVA; GIULIETTI, 2010). No Brasil, o fosfogesso é classificado como classe II B não perigoso e inerte segundo NBR 10004 (2004) Nos Estados Unidos, fosfogessos com radioatividades maiores que 370 Bq/kg foram banidos pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) (USEPA, 2002), já no Brasil se aceita até 1000 Bq/kg (CNEN, 2014).

De fato, existe estudo que investigou a lixiviação do ^{226}Ra presente no fosfogesso com o uso de soluções que replicavam a água que poderia entrar em contato com este em condições ambientais. Seu resultado mostrou que quando o fosfogesso é utilizado na agricultura, a água da irrigação pode lixiviar $7,8 \pm 0,6\%$ do ^{226}Ra permitindo a absorção por plantas, por consumo de animais e humanos. Todavia, testes na água potável (poço e torneira) consumida pelas populações próximas de instalações de depósito de fosfogesso mostraram que a concentração de atividade do ^{226}Ra estava abaixo da atividade mínima detectável (EL AFIFI; KHALIL; EL-ARYAN, 2018). Além disso, CAMPOS et al. (2017) em investigação que objetivou determinar a taxa de exalação de radônio em tijolos e placas feitas de fosfogesso, verificou que os materiais de construção por eles avaliados não representavam risco adicional à saúde (CAMPOS et al., 2017).

2.5.4. Fosfogesso no cimento Portland

A influência do fosfogesso no processo de hidratação do clínquer Portland como retardador de pega vem sendo ao longo dos anos. Esses estudos geralmente estão fundamentados na medição dos tempos de pega e ensaios de resistência à compressão de acordo com as normas locais vigentes. Todavia, pesquisas mais recentes empregam técnicas mais sofisticadas, como por exemplo calorimetria, termogravimetria e ressonância magnética nuclear (NMR). A seguir são apresentadas algumas pesquisas voltadas aos fosfogessos em vertentes como a análise da sua composição química, estudos dos mecanismos de atuação das impurezas, procedimentos de purificação e neutralização das impurezas e, finalmente, avaliação dos efeitos gerados pela substituição da gipsita por estes como regulador de pega em cimentos Portland.

Quanto aos tipos de impurezas presentes no fosfogesso, a apatita mineral, um fluoreto-fosfato de cálcio - $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ -, que geralmente contém sílica, durante a acidificação para

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

produção do ácido fosfórico, pode gerar H_2SiF_6 , ácido fluorsilícico. Também, sais de sódio, potássio e cálcio do ácido fluossilícico são pouco solúveis, sendo possível encontrá-los, quando o ácido fosfórico é retirado na forma de $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ (cuspidina) e Na_2SiF_6 (fluorsilicato de sódio). Além disso, a rocha fosfática é capaz de conter compostos de alumínio e ferro que em meio ácido reagem com o HF (ácido fluorídrico) e produzem íons de 2AlF_6^{-3} , hexafluoraluminato, e FeF_6^{-3} , hexafluoroferrato. Esses podem ser encontrados na forma de Na_3AlF_6 (hexafluoraluminato de sódio) ou Na_3FeF_6 (hexafluoroferrato de sódio). Finalmente, sabe-se que se o processo de decomposição da rocha fosfática for incompleto, resulta-se ainda em fosfato ácido, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ não decomposto e polifosfatos ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$). Igualmente, pode ocorrer a formação de solução sólida de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushita) na gipsita e $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fosfato monocálcico monohidratado) na superfície dos cristais (TABIKH; MILLER, 1971).

Além de estarem em formato solúvel em água e na superfície dos cristais de gipsita como H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NaF, os fosfatos e fluoretos podem encontrar-se no fosfogesso em outras duas formas. Uma dessas formas seria substituído na estrutura cristalina como soluções sólidas de $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou Na_2SiF_6 e a outra como compostos insolúveis, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e CaF_2 (SINGH, 2003). No caso do fosfato dicálcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a formação dessa solução sólida com o sulfato de cálcio di-hidratado acontece pois o HPO_4^{2-} existe em estado de troca iônica com o SO_4^{2-} nessa solução pela similaridade entre os parâmetros cristalinos (ÖLMEZ; ERDEM, 1989).

Entretanto, Tabikh e Miller (1971) sugerem que os compostos de flúor e fósforo solúveis ou moderadamente solúveis são os principais responsáveis pelo comportamento de retardo exagerado averiguado nos cimentos com fosfogesso. As impurezas solúveis são geralmente removidas com lavagem enquanto que para liberar o HPO_4^{2-} e HPO_3^{2-} substituídos nos cristais de gipsita com íons SO_4^{2-} , a literatura indica transformar o sulfato de cálcio di-hidratado do fosfogesso em hemi-hidratado por aquecimento. Assim, os íons HPO_4^{2-} seriam liberados e haveria a formação de outros compostos que poderia ser neutralizados (LIU; OUYANG; REN, 2020; TAHER, 2007; VAN DER MERWE; STRYDOM, 2004). Outros tipos de tratamento em solução de ácido cítrico são ainda propostos para converter impurezas fosfáticas e fluoradas em citratos, aluminatos e ferratos removíveis em água (SINGH, 2002).

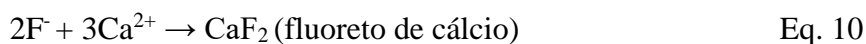
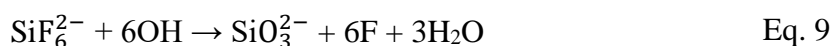
Jiang et al.(2019) determinaram a especiação molecular de P no fosfogesso por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido onde afirmaram que o fosfato incorporado

foi HPO_4^{2-} substituindo o SO_4^{2-} na estrutura cristalina da gipsita. Entretanto, sugerem a necessidade de mais análises para verificar se este é resíduo não reagido das rochas fosfáticas. Além disso, a especiação de P mostrou que calcinação pode converter o fosfato incorporado no fosfogesso em amostras de fosfato que podem ser recuperadas.

Todavia, sabe-se que a natureza e teor das impurezas do fosfogesso é dependente do processo empregado (seco ou úmido por exemplo), condições operacionais (temperatura, pressão, etc), composição química da rocha fosfática e dos métodos de purificação adotados (lavagem, lixiviação, etc), podendo, portanto, variar consideravelmente.

Murakami (1968 apud TABIKH; MILLER, 1971) afirma que a ação retardante do fosfogesso é decorrente da formação de uma camada protetora de fosfatos de cálcio insolúveis e básicos na superfície dos grãos de cimento resultante da reação do ácido fosfórico residual com o Ca do clínquer que dificultaria a reação com água.

Segundo Tabikh e Miller (1971) o mesmo comportamento poderia ser considerado para fluoretos solúveis como o fluoreto de sódio onde íons fluoretos em solução poderiam precipitar como fluoreto de cálcio (CaF_2 insolúvel) envolta dos grãos de clínquer, ver Eq. 7, Eq. 8, Eq. 9 e Eq. 10.



Fonte: (SINGH; GARG; REHSI, 1993)

Em contrapartida, para compostos mais complexos, como Na_2SiF_6 ou $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, existiriam dois mecanismos de retardo na hidratação de cimentos Portland. A barreira deposicional, mencionada acima, com compostos mais simples [CaF_2 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] e a habilidade desses compostos em funcionar como agentes de ponte entre grãos hidratados envolvendo ligação química (através de ligações -Si-O-Si ou -Si-O-P-O-Si). Este último mecanismo geraria zonas de proteção mais rígidas e ordenadas que o simples mecanismo de deposição citado anteriormente. Já no caso dessas impurezas substituídas ou incorporadas na estrutura cristalina da gipsita, verificou-se retardos no processo de hidratação mais elevados, provavelmente

decorrente da liberação controlada dos contaminantes durante a dissolução da gipsita que resultaria em uma dispersão mais efetiva do material de proteção em todo o sistema (SINGH; GARG; REHSI, 1993; TABIKH; MILLER, 1971). Shen et al.(2012) afirmam ainda que se o teor de fosfato é baixo, a barreira é quebrada com a hidratação do cimento e o desenvolvimento de resistência não é afetado.

Por outro lado, Yamazaki et al. (1982) ao analisarem a hidratação de sistemas CaOAl_2O_3 (CAn) em soluções de ácido fosfórico a 35 °C, verificaram que a adição de ácido fosfórico retardara a hidratação do CAn, a conversão de C_2AH_8 para C_3AH_6 e formou uma camada insolúvel de fosfatos de alumínio amorfos na superfície dos grão de CAn. Assim sendo, estes autores sugerem que os fosfatos de cálcio cristalizam separadamente enquanto os fosfatos de alumínio formam uma barreira na superfície dos grãos de CAn que retarda ou inibe sua hidratação.

Bénard et al. (2005) também resolveram investigar os mecanismos que ocorrem durante a hidratação do cimento na presença de fosfato. Eles partiram do pressuposto que a presença de fosfato nas condições de alto pH das fases aquosas do cimento seria suscetível à formação de apatita. O estudo confirmou o efeito retardante dos fosfatos em cimentos com soluções de fosfato ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em água) com concentrações de 0-20 g L⁻¹. No entanto, em modelo simplificado do estudo, quando uma quantidade crescente de íons fosfato foi adicionada à solução com CaO e SiO₂, verificou-se conjuntamente com a diminuição nos picos de C-S-H, um aumento progressivo dos picos de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Ela é ainda mais evidente logo após a mistura em concentrações acima de 25 g L⁻¹ de ortofosfato (PO_4^{3-}). Os resultados indicaram, portanto, a possibilidade de precipitação preferencial da hidroxi-apatita em relação ao C-S-H.

Além disso, apesar do crescimento dos atrasos no período de aceleração das curvas do calor dos cimentos com concentrações de ortofosfato de 0-20 g L⁻¹, verificou-se o decréscimo desses atrasos com dosagens superiores. Essa descontinuidade no comportamento indica uma disputa entre a adsorção de fosfato nas fases do cimento que atrasam a hidratação das pastas de cimento e o processo de precipitação da hidroxi-apatita que não causa retardos. De fato, do ponto de vista reológico há na verdade uma rigidificação precoce da pasta de cimento em dosagens acima de 25 g L⁻¹, mesmo com um baixo grau de hidratação, provavelmente relacionado à precipitação da hidroxi-apatita. Todavia, abaixo desse teor é provável a adsorção predominante do fosfato nas fases que constituem o cimento (BÉNARD et al., 2005).

Estes mesmos autores em 2008, ao avaliarem a dissolução do C_3S em presença de íons ortofosfato, sugeriram que a adsorção destes íons diminui a dissolução do C_3S e que um precipitado de fosfato de cálcio poderia se formar em determinadas concentrações de ortofosfato. Entretanto, diferentemente do estudo anterior, afirmam que o comportamento de descontinuidade provocado pelos íons ortofosfatos não é dependente da concentração, mas sim de efeito de superfície com precipitação após a saturação de locais de dissolução do C_3S pela adsorção desses íons (BÉNARD et al., 2008).

Quanto ao uso do fosfogesso nos cimentos, Shen et al. (2012) afirmam que a sua utilização como adição no cimento Portland representa uma alternativa interessante no ponto de vista ecológico e econômico. Por outro lado, destacam que existem dois entraves que limitam a ampla utilização desse material: o efeito retardante na pega do concreto e a dificuldade em alimentar os moinhos com esse material durante a produção do cimento. O primeiro seria resultante da atuação dos fosfatos dissolvidos que atuam como super retardantes e o segundo seria decorrente da grande quantidade de água presente nesse material. Como forma de solucionar essa problemática, os autores propõem a utilização de agentes estabilizantes de solidificação no fosfogesso. Assim, ele seria transformado em blocos solidificados. Com este procedimento os fosfatos se tornariam insolúveis e não apresentariam efeito retardante sob o cimento. Os agentes de solidificação conteriam hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ e cinza volante.

Observou-se no estudo que o cimento com fosfogesso solidificado apresentou tempos de pega similares ao cimento com gipsita usual e a adição do material proposto provocou ganhos na resistência à compressão. O autor indica ainda que 0,05% de fosfato solúvel retarda consideravelmente o tempo de pega, mas que isto varia com o tipo de cimento. Segundo os autores, se o teor de fosfato solúvel é elevado, ele reage com o Ca^{2+} formando um filme que cobre as partículas de clínquer impedindo a reação deste com a água inicialmente. Todavia, se o teor de fosfato é baixo, essa barreira é quebrada com a hidratação do cimento. O fosfogesso geralmente retarda o tempo de pega do cimento por 1 a 2 horas e a resistência à compressão nas idades iniciais é reduzida (SHEN et al., 2012).

Nas investigações realizadas por Tabikh e Miller (1971), os fosfogessos testados com clínquer apresentaram resultados diferentes de resistência à compressão nas idades iniciais. Aqueles que passaram por tratamento (para redução das impurezas) revelaram ganhos de resistência similares aos cimentos com gipsita natural, enquanto os sem tratamento exibiram um retardo no desenvolvimento da resistência à compressão nas idades iniciais. Para a melhor compreensão

desse comportamento, foram realizados ensaios de difração de raios X (DRX) e de espectroscopia de absorção por infravermelho (FTIR). Nos difratogramas, sugeriu-se que as impurezas estavam bastante diluídas no fosfogesso, o que tornou difícil a sua identificação. Da mesma forma, no ensaio de absorção por infravermelho, os espectros gerados foram bastante similares não permitindo a identificação das mesmas.

Já Holanda, Schmidt e Quarcioni (2017) estudaram o efeito de impurezas na hidratação do cimento verificando a influência do fósforo solúvel em presença de superplastificantes. Para isso, foram empregados no estudo aditivos com bases mais usuais no mercado, como, formaldeído naftaleno sulfonado (FNS) e policarboxilato éster (PCE). Ensaio de calorimetria isotérmica mostraram que a adição de fósforo solúvel atuou significativamente na hidratação, reduzindo a taxa das reações químicas nas primeiras horas e aumentando o período de indução. Além disso, a atuação dos dois superplastificantes também foi afetada com a presença de impurezas no fosfogesso. Os autores destacam ainda, que as concentrações de P_2O_5 entre 0,83% e 1,64 % proporcionam os maiores impactos na fase inicial de hidratação.

Em contrapartida, Potgieter et al. (2003), ao analisarem diversos tratamentos físicos e químicos para eliminar os efeitos deletérios das impurezas no fosfogesso nos tempos de pega e ganhos de resistência, encontraram resultados que indicaram que o fosfato responsável pelos atrasos nos tempos de pega está incorporado na estrutura cristalina do fosfogesso, e não na forma solúvel em água.

Quanto ao uso de fosfogessos sem tratamentos específicos para remoção das impurezas, Sert e Altun (2004), ao avaliar a adição ao clínquer de um fosfogesso exposto à ação do tempo, constataram a possibilidade de utilização do mesmo como regulador de pega no cimento Portland. Eles compararam a substituição da gipsita natural por fosfogesso com 0,45 % e 0,59 % de P_2O_5 e F total, respectivamente, em teores de 1, 3, 5, 7, 10 e 12,5% no cimento. Aos 2 dias, constataram-se que os corpos de prova com fosfogesso em teores de 1, 3, 5 e 7 % apresentaram um aumento na resistência à compressão. Tal comportamento foi semelhante nos exemplares que utilizaram gipsita natural. Já nas idades de 7 dias, o acréscimo de resistência foi observado apenas nos teores de 1, 3 e 5 %. Por fim, na idade de 28 dias os teores que resultaram em crescimento na resistência foram 1 e 3 %. Viu-se que houve tendência de ganhos de resistência com duas fontes de sulfato de cálcio, porém o traço com maior resistência à compressão foi o que utilizou fosfogesso a um teor de 3 %. Assim, os autores sugerem que

fosfogessos proveniente de reservas expostas a ações do clima podem ser utilizados como reguladores de pega no cimento Portland.

Todavia, Erdogan, Demirbas e Genc (1994) verificaram que a adição de fosfogesso não tratado ao cimento em uma proporção de 4% retardou o tempo de pega e diminuiu a resistência à compressão. O artigo mostra ainda que se as impurezas desse material são removidas com solução de água com cal, os resultados de resistência à compressão e de tempo de pega são melhorados. Igualmente, Potgieter e Howell-Potgieter (2001) constataram resultados satisfatórios para a aplicação do fosfogesso tratado com cal como regulador de pega, especialmente se moído a úmido. O estudo aponta ainda dois fatores considerados críticos para o tempo de pega e ganho de resistência à compressão, os quais são a superfície específica e o teor de sulfato. Os autores afirmam que para comparações adequadas é preciso garantir que a superfície específica e o teor de sulfato do cimento contendo fosfogesso sejam iguais aos do cimento com gipsita natural.

Singh (2000) avaliou a influência do fosfogesso sem tratamento nas propriedades do cimento Portland com e sem escória granulada de alto forno quando adicionados independentemente ou combinado com gipsita natural. Ele constatou que o efeito provocado pela presença de impurezas do fosfogesso (P_2O_5 e F^-) foi compensada pela adição combinada com gipsita natural nas misturas. Posteriormente, Singh (2002) realizou outro estudo analisando o tratamento do fosfogesso com solução aquosa de ácido cítrico (3–4%) e subsequente lavagem com água. Nele identificou que o fosfogesso tratado apresentou quantidades menores de fosfatos, fluoretos e matéria orgânica. Além disso, a resistência à compressão e tempos de pega do cimento Portland comum e com escória incorporados com fosfogesso tratado foram semelhantes às amostras produzidas com gipsita natural.

São apresentados ainda na literatura outros tratamentos de purificação do fosfogesso para aplicação na indústria cimenteira. Singh, Garg e Rehsi (1993), por exemplo, propõem o uso de soluções de hidróxido de amônia (10-20%) seguido de subsequente lavagem com água para retirar as impurezas. O fosfogesso tratado apresentou quantidades inferiores de impurezas comparativamente ao não tratado. Além disso, o cimento produzido com o fosfogesso tratado apresentou resistência à compressão semelhante ao produzido com gipsita natural. Confirmou-se ainda a remoção de impurezas por análises de termogravimetria diferencial.

2.6. Reologia

O concreto no seu estado fresco é uma suspensão composta de partículas sólidas em pasta de cimento (FERRARIS, 1999). Entretanto, para ser utilizado, ele deve preencher determinadas propriedades no estado fresco uma vez que cada aplicação demanda características específicas (BETIOLI et al., 2009). Assim, concretos bombeados ou injetados, por exemplo, solicitarão comportamentos reológicos diferentes inerentes a cada finalidade.

No entanto, as propriedades reológicas do concreto são extremamente influenciadas pelas características da matriz da pasta a qual é bastante heterogênea (HAN; FERRON, 2016). Esta tem comportamento complexo que depende de fatores físicos como a razão água/cimento, forma e o tamanho das partículas do cimento, fatores químicos como a composição do cimento e processo de hidratação, condições de mistura e uso de aditivos (BANFILL, 2003). Dessa maneira, o estudo da reologia e comportamento reológico de pastas é essencial para garantir características de aplicação desejáveis para cada tipo de concreto.

A reologia estuda a deformação e fluxo da matéria quando submetidos a tensões durante intervalos de tempos. Essas tensões aplicadas, a deformação e a sua variação em relação ao tempo podem ser representadas por modelos matemáticos (BANFILL, 2003). Entretanto, para a compreensão de tais modelos, alguns conceitos são fundamentais. São eles: viscosidade, taxa de deformação e tensão de escoamento.

2.6.1. Parâmetros reológicos

A viscosidade é a resistência interna do fluido ao fluxo quando submetido a tensão. É também uma constante de proporcionalidade que relaciona a taxa com a tensão de cisalhamento aplicada. Por meio desse parâmetro, pode-se indicar a coesão do fluido (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011). Já a taxa de deformação, é a deformação representada em função do tempo. Isso acontece porque não é interessante correlacionar a tensão aplicada a um valor absoluto de deformação, pois os fluidos ao serem submetidos a uma tensão externa se deformam continuamente até encontrarem uma barreira física (OLIVEIRA et al., 2000). Por fim, a tensão de escoamento é a tensão mínima de cisalhamento para que ocorra o escoamento inicial do fluido (ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011).

2.6.2. Modelos matemáticos de comportamento reológico

Newton descreveu um modelo de comportamento de líquidos considerado perfeito, onde a deformação é proporcional à tensão e também ao tempo em que esta é aplicada. Entretanto, vários fluidos não seguem essa proporção de tensão e taxa de cisalhamento. Observa-se em vários deles um comportamento reológico mais complexo que exige a utilização de outros modelos matemáticos (BARNES; HUTTON; S., 1993). Tem-se como exemplo líquidos com a adição de partículas, denominadas suspensões, como no caso de pastas de cimentos. Tais adições oferecem resistência ao fluxo do líquido resultando no aumento da viscosidade e são chamados de modelos não newtonianos.

Nos fluidos não newtonianos a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido. Assim, a relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento deixa de ser constante e é determinada pela viscosidade aparente (η_{ap}) (OLIVEIRA et al., 2000). Para explicar esse comportamento novos modelos matemáticos são propostos. Entre eles estão modelos que independem do tempo como o de Herschel-Bulkley, e seus casos particulares: pseudoplásticos, dilatante e Bingham (OLIVEIRA, 2013).

Os fluidos não newtonianos independentes do tempo são divididos ainda entre aqueles que precisam ou não de uma tensão de cisalhamento inicial para escoar. No primeiro caso estão incluídos os pseudoplásticos e dilatantes, enquanto no segundo grupo está Bingham (OLIVEIRA et al., 2000).

No modelo de Herschel-Bulkley, é necessária uma tensão inicial para o escoamento (início do fluxo). A partir deste valor, a tensão e taxa de cisalhamento não seguem uma relação linear. Assim, tem um expoente característico p de cada fluido, Eq. 11

$$\tau = \tau_y + k.(\dot{\gamma})^p \quad \text{Eq. 11}$$

Onde: τ é a tensão de cisalhamento aplicada; τ_y é a tensão de escoamento de Herschel-Bulkley; k é uma constante; $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação do material com o tempo; p é um índice de consistência do fluido obtido com o ajuste dos dados experimentais de τ_y e $\dot{\gamma}$.

Os pseudoplásticos são fluidos que quanto maior a tensão de cisalhamento aplicada menor é a viscosidade aparente. Isso acontece porque as partículas desordenadas com a aplicação da tensão de cisalhamento se orientam em relação a esta. Esse comportamento pode ser devido a fatores como a característica física das partículas (superfície específica, formato e dimensão),

tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão), concentração, peso molecular e a presença de moléculas dispersantes na suspensão (OLIVEIRA et al., 2000).

A existência de aglomerados fracos na suspensão também podem ser responsáveis por este comportamento. Uma vez que os aglomerados são estruturas porosas resultantes da junção de partículas primárias e que acabam por absorver a água disponível para separar as partículas, aumentam o número de colisões entre as partículas e conseqüentemente elevam a viscosidade da suspensão. Entretanto, com o crescimento da taxa de cisalhamento, os aglomerados são desfeitos e a água aprisionada é liberada causando o decaimento da viscosidade aparente da suspensão. Os aglomerados são comumente gerados por forças de Van der Waals entre as partículas (OLIVEIRA et al., 2000).

Já nos fluidos dilatantes, o aumento da tensão de cisalhamento eleva a viscosidade aparente. Esse fenômeno ocorre porque com o aumento da tensão de cisalhamento, o líquido intersticial entre as partículas não consegue espaço entre as mesmas. Assim, crescem o número de colisões e, portanto, a viscosidade. É um comportamento comum em suspensões bem concentradas e empacotadas. Alguns dos fatores que contribuem para este comportamento são a presença de partículas com elevada rugosidade superficial na suspensão, formato assimétrico, forças de repulsão entre as partículas, distribuições granulométricas estreitas e aumento da concentração de sólidos na suspensão (OLIVEIRA et al., 2000; SCHRAMM, 1998).

No modelo de Bingham é necessária uma tensão de cisalhamento inicial para o início do fluxo. Essa tensão equivale a tensões próximas a taxas de cisalhamento nulas. Além disso, apesar da viscosidade plástica ser constante, a viscosidade aparente se reduz com a taxa de cisalhamento, Eq. 12 (OLIVEIRA et al., 2000).

A tensão de escoamento é originada pela aglomeração das partículas do fluido. Forma-se uma estrutura espacial rígida decorrente da atração entre as partículas da suspensão por seu formato assimétrico e com alta rugosidade. Pode-se ainda dizer que os fluidos de Bingham são pseudoplásticos ou dilatantes com tensão de escoamento (OLIVEIRA et al., 2000).

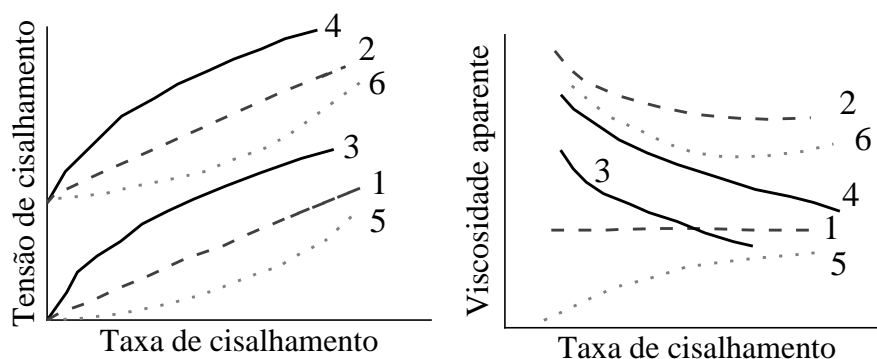
$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot (\dot{\gamma}) \quad \text{Eq. 12}$$

Onde: τ_0 é a tensão de escoamento de um fluido de Bingham; η_{pl} é a viscosidade plástica da suspensão.

Além dos modelos aqui mencionados, existem ainda outros como o modelo de Casson, Prandtl-Eyring, Ellis, entre outros (OLIVEIRA et al., 2000; SCHRAMM, 1998). Na Figura 12 mostra-

se os comportamentos reológicos de alguns fluidos e a relação entre a tensão e taxa de cisalhamento assim como entre a viscosidade e taxa de cisalhamento.

Figura 12: Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) binghamiano; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante (6) dilatante com tensão de escoamento.



Fonte: adaptado de Watanabe, Ishikawa, Wakamatsu (1989 apud ROMANO; CARDOSO; PILEGGI, 2011).

2.6.3. Fatores que afetam as suspensões cimentícias

Geralmente, em suspensões com concentrações de sólidos abaixo de 5% em volume, com poucas colisões entre partículas, e que ainda se comportam como fluidos newtonianos, a concentração volumétrica dos sólidos, a característica do meio líquido (viscosidade, densidade, etc) e a temperatura são os elementos fundamentais que afetam a viscosidade. Entretanto, com o aumento da concentração de partículas (mais colisões no meio) e o distanciamento do modelo newtoniano, fatores como as características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, superfície específica, rugosidade, etc) e o tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão) passam a exercer papel importante na viscosidade da suspensão (OLIVEIRA et al., 2000).

No que tange às pastas de cimento, diversos modelos matemáticos têm sido usados para definir seu comportamento reológico sendo o modelo mais comumente utilizado o de Bingham. Entretanto, o modelo de Herschel-Buckley se mostra mais completo por possuir três parâmetros. Além disso, o modelo de Bingham pode ser avaliado como uma condição particular de Herschel-Buckley (CAVALCANTI, 2013).

Os parâmetros, modelos matemáticos e tipos de equipamento (reômetro rotacional ou de placas, viscosímetro, entre outros) usados para avaliar o comportamento reológico das pastas de cimento frescas exercem substancial influência nos resultados obtidos. Um estímulo específico,

por exemplo, pode gerar valores de resistência ao cisalhamento distintos, assim como comportamento tixotrópico ou não (PEDRAJAS; RAHHAL; TALERO, 2014).

Na ausência de aditivos químicos as partículas de cimento têm tendência a floculação. Assim, para quebrar essa estrutura floculada em partículas individuais e gerar o fluxo é preciso a aplicação de uma tensão finita (BENTZ et al., 2012). Geralmente quanto maior a energia de mistura, melhor são as propriedades no estado fresco pois há uma dispersão mais elevada das partículas e, portanto, menos aglomeração (BARBOSA; RAMALHO; PORTELA, 2018). Entretanto, as forças de ligação entre partículas crescem progressivamente com a geração dos produtos de hidratação do cimento. Assim, as tensões de escoamento com o tempo se elevam até a formação de um sólido viscoelástico rígido (BENTZ et al., 2012).

A tensão de escoamento das pastas de cimento fresco cresce rapidamente com a formação de etringita (formato hexagonal) e posteriormente com a formação de C-S-H até atingir a pega final (UCHIKAWA; OGAWA; UCHIDA, 1985). Também, nas horas iniciais, as pastas de cimentos no estado fresco mostram tensões inferiores nas curvas de desaceleração do que nas de aceleração. Esse comportamento é explicado pela ruptura das estruturas das pastas de cimentos com o aumento da taxa de cisalhamento que gera menor tensão na curva de desaceleração. Entretanto, com o passar do tempo esse comportamento se altera devido às reações contínuas de hidratação do cimento (processo de endurecimento da pasta de cimento) (BARBOSA; RAMALHO; PORTELA, 2018).

Além disso, tanto a tensão de escoamento como a viscosidade são dependentes das características das partículas do cimento (BENTZ et al., 2012). As partículas com áreas superficiais mais elevadas podem gerar maiores tensões de cisalhamento nas pastas. Assim sendo, a finura do cimento influencia afeta a viscosidade e tensão de escoamento (BARBOSA; RAMALHO; PORTELA, 2018).

Barbosa, Ramalho e Portela (2018) analisaram os efeitos na hidratação e comportamento reológico das pastas nas primeiras horas de três tamanhos de partículas de gipsita natural (fina, média e grossa) adicionadas em cimentos. Nele verificou-se que as amostras de cimento com gipsita natural mais grossa com 20 min e 1h mostraram tensões inferiores nas curvas de desaceleração em relação às de aceleração. Já os cimentos produzidos com gipsita mais fina e média exibiram tensões de cisalhamento inferiores nas curvas de aceleração sendo isso ainda mais evidente para os cimentos com gipsita fina. As duas pastas tinham as áreas superficiais mais elevadas. Assim, eles sugerem que a diferença nas tensões de cisalhamento com 20 min

de hidratação nos cimentos foi resultante principalmente das diferenças na superfície específica das gipsitas, enquanto o crescimento da resistência ao fluxo está atrelado à evolução da hidratação.

Além disso, Pedrajas, Rahhal e Talero (2014) verificaram que os resultados nas pastas de cimento tem significativa dependência do grau e tipo de hidroxila (OH) que induz a alcalinidade na fase líquida das pastas. Essa é decorrente da composição química e mineralógica do cimento, principalmente N_2O e K_2O . Durante a hidratação dos cimentos analisados, obviamente os valores de pH na fase líquida cresceram. E quanto maiores os teores de Na_2O (%) e K_2O (%) nos cimentos estudados, mais elevados foram estes valores. Entretanto, a tensão de cisalhamento nas pastas deveria ter reduzido com a elevação da concentração de álcalis.

Dessa maneira, alguns fatores que influenciam a reologia das pastas de cimento são: relação água/sólido; composição química do cimento, reatividade química de material fíler; os tamanhos, densidade, textura e forma geométrica das partículas do cimento; propriedades de aditivos químicos; tempo de hidratação; temperatura e umidade do local onde a pasta é preparada; procedimentos de mistura (velocidade, duração e capacidade do misturador); procedimentos do teste (duração, elementos de medição, geometria dos acessórios de teste, etc) (NEHDI; RAHMAN, 2004).

2.7. Considerações sobre o capítulo

Nota-se que o fosfogesso embora seja uma fonte de sulfato de cálcio interessante a ser utilizado em substituição a gipsita pelas suas propriedades e pelo ganho ambiental (reciclagem de um resíduo), deve ser empregado com cautela. A principal problemática associada à sua utilização como regulador de pega em cimentos Portland, está na presença de impurezas na composição química que alteram a cinética de hidratação, principalmente fosfatos e fluoretos solúveis. Além disso, sua constituição e os teores das impurezas não seguem padrão fixo, variando consideravelmente com fatores como tipo de rocha-mãe, método de produção (seco ou úmido), parâmetros de fabricação do ácido fosfórico (temperatura, pressão e tipo de ácido empregado), entre outros. Assim, o desenvolvimento de medidas de controle da sua constituição físico-química é essencial. Isso explica porque as pesquisas focam majoritariamente em estudar os tipos de impurezas, mecanismos de atuação, sua interação com aditivos químicos, impactos nos produtos de hidratação, teores de adição de fosfogesso seguros aos tempos de pega e resistência, assim como em metodologias que consigam neutralizar essas impurezas.

Entretanto, apesar de ser uma problemática que já vem sendo estudada, ainda assim é um obstáculo atual enfrentado por cimenteiras, mostrando a necessidade de mais pesquisas nessa temática. Além disso, o crescimento da população, aumento da demanda por alimentos, e consequentemente por fertilizantes fosfáticos, resultam no acúmulo do fosfogesso como resíduo globalmente. Isso, portanto, torna-se mais um fator agravante para que ele seja estudado, buscando alternativas que possibilitem seu amplo emprego, seja na indústria de construção civil, seja na indústria cimenteira.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

De maneira a contribuir para os estudos com fontes de sulfato de cálcio usadas como reguladores de pega, e difundir o emprego do resíduo fosfogesso na construção civil e na indústria cimenteira, adotou-se um programa experimental para avaliar os efeitos gerados pela substituição da gipsita por fosfogessos brasileiros em sistemas com clínquer Portland. Para isso, focou-se principalmente nas alterações na hidratação e trabalhabilidade em pastas. Avaliou-se também os sulfatos de cálcio quanto à microestrutura e composição físico-química.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Fosfogessos A e B

Os fosfogessos utilizados foram da região de Cajati, estado de São Paulo (SP), aqui intitulado fosfogesso A (Figura 13a), e do município de Uberaba, estado do Mato Grosso do Sul (MS), denominado fosfogesso B (Figura 13b). Eles são referenciados neste trabalho como FOS A e B.

Figura 13: (a) FOS A e (b) FOS B.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.1.2. Gipsita

A gipsita (Figura 14) utilizada no estudo é originada da região de Oricuri, estado de Pernambuco (PE). A mesma apresentava-se no formato de pedriscos com tamanhos de aproximadamente 10 mm. Ela é nomeada neste trabalho como GIP.

Figura 14: GIP.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.1.3. Clínquer Portland

Utilizou-se um clínquer disponibilizado por indústria parceira que foi fornecido já cominuído por britador de mandíbulas.

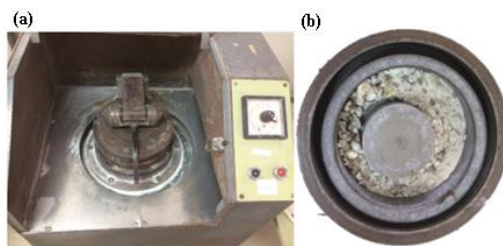
3.1.4. Beneficiamento

As matérias-primas utilizadas neste estudo foram submetidas a diferentes processos de beneficiamento escolhidos de acordo com a condição física inicial (umidade, tamanho de partícula, entre outros).

No caso dos fosfogessos, os mesmos se encontravam úmidos, por isso foi necessária secagem em estufa à temperatura de 50 ± 5 °C até massa constante. O mesmo procedimento foi adotado para a GIP. Após esta etapa, realizou-se a homogeneização dos materiais com auxílio de uma espátula seguido de subsequente quarteamento, conforme método da colher descrito em Scrivener; Snellings; Lothenbach (2016). O clínquer Portland também foi homogeneizado e quarteado.

Em seguida, FOS A, FOS B e a GIP foram moídos em moinho de discos modelo Herzog (Figura 15). Para determinar o tempo de moagem ideal, testou-se 180g de fosfogesso em moagens com duração de 3, 5 e 10 minutos. Amostras de cada teste foram coletadas e determinou-se a finura por granulometria a laser. O critério de seleção foram tempos de moagem que proporcionassem $D(0,9)$ (90% de todo material encontra-se abaixo desse diâmetro de partícula) próximos ou inferiores ao valor de $D(0,9)$ do clínquer.

Figura 15: Moagem: (a) moinho de disco e (b) câmara de moagem.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Dividiu-se a execução do programa experimental em fases que são apresentadas e descritas abaixo:

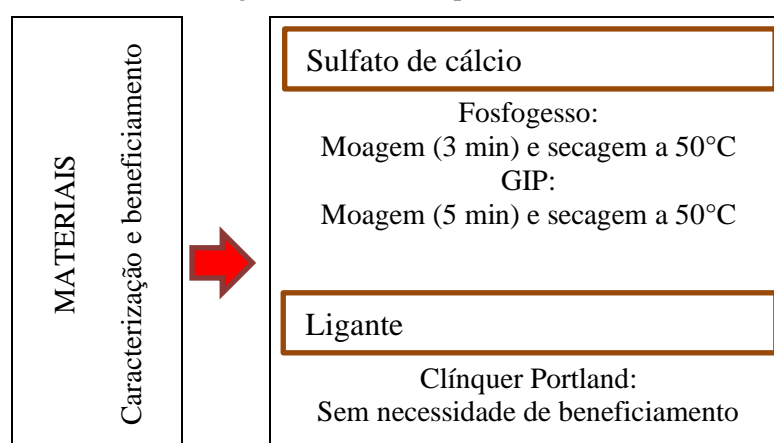
- **Fase 1 – Caracterização das matérias-primas:** Nesta fase realizou-se a caracterização físico-química das matérias-primas utilizadas no trabalho. Foram empregadas várias técnicas experimentais, incluindo: difração de raios X (qualitativa), superfície específica através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), granulometria a laser, termogravimetria (TGA), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, pH, cromatografia de íons e Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICP-OES) e espectrometria por absorção atômica (EAA).
- **Fase 2 - Produção e Caracterização física dos cimentos:** Aqui definiu-se os teores ideais de SO_3 total para se obter o máximo desempenho de cimentos com substituição de partes do clínquer por GIP e outros por fosfogessos a partir de resultados obtidos por calorimetria isotérmica conforme C563 – 18a (2018) . Em seguida, definiu-se os cimentos a serem estudados. Também, nesta etapa determinou-se a superfície específica (BET) e composição granulométrica (granulometria a laser) dos cimentos.
- **Fase 3 – Avaliação da hidratação dos cimentos:** Nesse estágio examinou-se as diferenças de comportamento de cimentos com GIP e fosfogesso quanto aos produtos de hidratação formados pelas técnicas de DRX, TGA e DTG. Além disso, avaliou-se a evolução da resistência à compressão dos cimentos em argamassas.
- **Fase 4 – Avaliação da reologia dos cimentos:** Já na presente fase comparou-se algumas propriedades reológicas (tensão de escoamento, viscosidade e área de histerese) de pastas de cimentos com GIP e fosfogesso por reometria rotacional, assim

como determinou-se a demanda de água das misturas pelo ensaio de mini-slump utilizando um cone de Kantro.

- **Fase 5 – Efeito das impurezas:** Foram utilizados três reagentes químicos para simular condições com diferentes proporções de fluoreto e fosfato solúveis (atuando como impurezas) em uma GIP natural (que não apresenta estes contaminantes). O objetivo desta fase foi avaliar como incrementos desses contaminantes alteram a cinética de hidratação de sistemas com clínquer Portland através do ensaio de calorimetria isotérmica.

A Figura 16 contém a matriz experimental com os materiais, beneficiamentos, e ensaios.

Figura 16: Matriz experimental.



| Fase 1: Caracterização das matérias-primas | Fase 2: Produção e caracterização física dos cimentos. | Fase 3: Avaliação da hidratação dos cimentos. | Fase 4: Avaliação da reologia dos cimentos. | Fase 5: Efeito do fósforo e fluoreto solúvel simulados |
|---|---|---|--|---|
| FRX e PF Gran a laser BET Massa específica ICP-OES DRX MEV TGA e DTG Cromatografia pH EAA | Calorimetria BET Gran. a laser | TGA e DTG Resistência à compressão em argamassa DRX | Mini-slump Reometria rotacional | Calorimetria |

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.1. FASE 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Aqui são descritas as técnicas empregadas para a caracterização físico-química dos materiais.

3.2.1.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica que permite a determinação da composição química de amostras. Trata-se de uma técnica não destrutiva, rápida, com alta precisão e reprodutibilidade. Os elementos da tabela periódica podem ser medidos qualitativamente, semiquantitativamente e quantitativamente em pós, sólidos e líquidos (SCHLOTZ; UHLIG, 2006).

Essa técnica foi utilizada para determinar a composição química dos FOS A e B, GIP e clínquer. Efetuou-se este ensaio no Laboratório da empresa Intercement em um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios X Axios Panalytical com comprimentos de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Os dados foram fornecidos na forma de óxidos e para o ensaio separou-se amostras de 4g passantes na peneira #325. As análises foram realizadas em amostras sólidas prensadas, com curva de calibração específica para análise de GIP.

3.2.1.2. Perda ao fogo – PF

Determinou-se a perda ao fogo das matérias-primas do estudo em acordo com a NM18: cimento Portland – análise química – determinação da perda ao fogo. Para todos os materiais (GIP, fosfogesso e clínquer) adotou-se método nº 1 (determinação direta), em que 1g de amostra é pesada e colocada em cadinho de porcelana de massa conhecida. Em seguida, estes materiais foram calcinados em mufla a 950 °C por 50 min. Finalmente, esfriou-se os materiais em dessecador e estes foram pesados. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

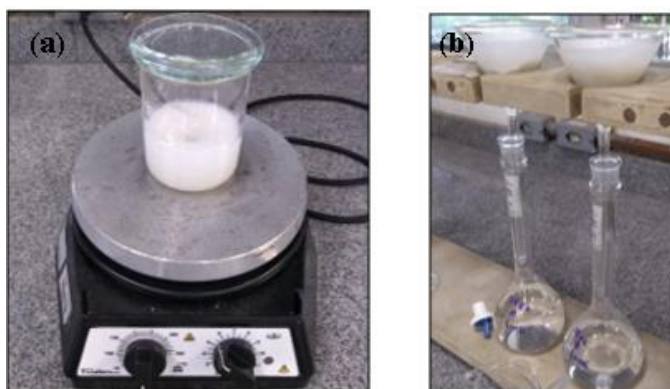
3.2.1.3. Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma - ICP-OES

Nessa técnica a amostra é transportada para o instrumento em forma líquida onde no seu interior é transformada em aerossol por um processo chamado de nebulização. O aerossol da amostra é então transportado para o plasma, onde é dessolvatado, vaporizado, atomizado, ionizado e excitado pelo meio onde está inserido. Neste local, os átomos e íons excitados emitem sua radiação característica que é coletada por um dispositivo que classifica a radiação por

comprimento de onda. A radiação é detectada e transformada em sinais eletrônicos que são convertidos em informações (BOSS; FREDEEN, 2004).

Utilizou-se esse ensaio para determinar o fósforo total e solúvel das amostras de fosfogessos e GIP. Para o fósforo total, digeriu-se 0,5 g de amostras com 100 mL de ácido nítrico em um microondas na temperatura de 175 °C por 270 s com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Já a concentração de fósforo solúvel foi determinada após ser diluído 5 g da amostra em 250 mL de água. A amostra foi dispersa em água, com um agitador magnético durante 15 min, para solubilização do fósforo. Depois, tem-se a etapa de filtração com o recolhimento do filtrado em balão volumétrico de 250 mL. Pode-se observar o procedimento na Figura 17. As amostras foram avaliadas em duplicata.

Figura 17: Etapas da extração do fósforo solúvel: (a) agitação (b) filtração.



Fonte: elaborado pelo autor.

O ensaio foi realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em espectrômetro de plasma ICP-OES iCAP 6000 Thermo com comprimento de onda de 213,618 nm, 1300W e com vazão de gás auxiliar e de nebulização (argônio) de 0,5 L/min.

3.2.1.4. Cromatografia de íons

Na cromatografia de íons utiliza-se os princípios da troca iônica e condutância elétrica a fim de detectar a quantidade de íons em solução.

Aplicou-se esta técnica para determinar teores de fósforo e fluoreto solúvel nos fosfogessos e GIP. Para este ensaio, pesou-se 7,00 g de amostra e misturou-se a mesma com água mantendo uma proporção de 1:10. A solução foi homogeneizada utilizando-se um agitador magnético durante 5 minutos para em seguida repousar durante 30 minutos. Por fim, filtrou-se a solução e se reservou o material passante para medições.

Realizou-se este ensaio no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS (IPH) em equipamento de cromatografia da marca Eco IC - Metrohm AG.

3.2.1.5. Espectroscopia de Absorção Atômica por chama

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica (AAS - do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Esta técnica pode ser utilizada em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos (tecidos e fluídos), ambientais (águas, solos, sedimentos e plantas), alimentos, geológicos, tecnológicos, entre outras e utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, semi- metais e alguns não metais). A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) é utilizada para análises elementares em níveis de mg/L (KRUG, NOBRE E OLIVEIRA, 2004).

Este ensaio foi utilizado para medir a quantidade de Ca_{total} na amostra sólida e $Ca_{solubilizado}$ em água pela GIP e fosfogessos. Para definir o Ca_{total} as amostras sólidas foram digeridas com ácido nítrico. Já o $Ca_{solubilizado}$ foi obtido com o seguinte procedimento: pesou-se 7,00 g de amostra e misturou-se a mesma com água mantendo uma proporção de 1:10 e homogeneizou-se durante 5 minutos para em seguida repousar durante 30 minutos. Por fim, filtrou-se a solução e se reservou o material passante para medições.

Realizou-se o ensaio no equipamento Perkin-Elmer - AAnalyst 200, utilizando lâmpada de cátodo oco (LUMINATMHollowCathodeLamp – Perkin-Elmer) pertencente ao Instituto de química (IQ) da UFRGS.

3.2.1.6. Difração de raios X - DRX

A difração de raios X é uma técnica que permite tanto uma análise quantitativa (método de Rietveld) como qualitativa das fases cristalinas dos materiais. Essa técnica se baseia no fenômeno que ocorre quando feixes de raios monocromáticos incidem sobre materiais que são cristalinos ou amorfos. Quando o feixe de raios X atinge os materiais, os elétrons oscilam devido ao campo elétrico e cada átomo atua como uma fonte secundária de emissão de radiação. Por sua vez, esta é emitida com a mesma intensidade e comprimento de onda, mas em direções diferentes. Este fenômeno é descrito pela lei de Bragg (NAPOLITANO et al., 2007).

Este ensaio foi utilizado para definir qualitativamente as fases presentes nos fosfogessos, GIP e clínquer. As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em difratômetro modelo XRD Bruker D8 Advance com radiação Cu K, filtro de Ni. Empregou-se um passo de $0,020^\circ$ em intervalo 2θ entre 5° e 65° , com uma velocidade de $1,7^\circ/\text{min}$ com a amostra girando a 30rpm. Foi utilizado um slit divergente de 0,2 depois do tubo e uma fenda de Soller antes do detector. Para a identificação das fases empregou-se o software X'Pert High Score e comparou-se os picos com os das fichas PDF (Powder Diffraction Files). No caso do clínquer, realizou-se adicionalmente análise por Rietveld para determinar a porcentagem de fases presentes.

3.2.1.7. Termogravimetria - TGA e DTG

Com a análise termogravimétrica (TGA) identifica-se as faixas de temperatura em que um determinado material sofre alguma transformação. Isso é possível determinando a variação de sua massa durante aquecimento. Além disso, a curva diferencial (DTG) facilita identificar os pontos onde tem-se maiores variações.

Alguns fatores podem influenciar as curvas de TGA como instrumentais e aqueles ligados às características das amostras. Nesses itens incluem-se a razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno assim como tamanho de partículas, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação além da quantidade, compactação, natureza e condutividade térmica da amostra (IONASHIRO, 2004). A termogravimetria pode ser usada nos cimentos para identificação das fases de hidratação, assim como técnica complementar à difração de raios X no intuito de confirmar a presença de fases cristalinas e amorfas (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Os fosfogessos, GIP e clínquer foram submetidos a esta técnica de modo a identificar transformações no material com os incrementos de temperatura. Os materiais para este ensaio foram preparados passando pela peneira #125 mesh. As amostras foram ensaiadas em cadinho de platina de 110 μL sob fluxo de nitrogênio a uma taxa de 100 mL/min com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e aquecidas até 1000°C .

Além disso, com o auxílio dos resultados de água combinada por termogravimetria e ensaio de FRX, calculou-se os teores de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4) por meio de cálculos estequiométricos adaptados da NBR 12130 (2017) e C471M-20 (2020):

$$A (\%CaSO_4 \cdot 2H_2O) = \%H_2O (\text{água combinada}) * 4,778 \quad \text{Eq. 13}$$

$$B (SO_3 \text{ combinado com } CaSO_4 \cdot 2H_2O) = A * 2,22 \quad \text{Eq. 14}$$

$$C (\%SO_3 \text{ combinado com } CaSO_4) = \%SO_{3-TOTAL} - B \quad \text{Eq. 15}$$

$$D (\%CaSO_4) = C * 1,70 \quad \text{Eq. 16}$$

Os ensaios foram realizados pelo Laboratório Multiusuário de Análise térmica (LAMAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em equipamento SDT Q600 TA Instruments.

3.2.1.8. Medições de pH

Determinou-se o pH das fontes de sulfato de cálcio (GIP e fosfogessos) em acordo com a NBR 7353 (2019). Para isso pesou-se 7,00 g de amostra e misturou-se a mesma com água deionizada mantendo uma proporção de 1:10. A solução foi homogeneizada empregando-se um agitador magnético durante 5 minutos para em seguida repousar durante 30 minutos. Por fim, filtrou-se a solução e se reservou o material passante para medições de pH.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Utilizou-se medidor de pH mPA210 da marca MS TECHNOPON Instrumentação com limites de pH entre 2-12 e uso de água deionizada a temperatura de 25 ± 2 °C.

3.2.1.9. Granulometria a laser

A difração a laser para a determinação da composição granulométrica dos materiais baseia-se no fenômeno que as partículas dispersam a luz em todas as direções com um padrão de intensidade que depende do tamanho das partículas, da forma e das propriedades ópticas do material (ISO, 2009). Assim, a análise da distribuição granulométrica que utiliza difração a laser (espalhamento da luz), mede ângulos de difração de raio laser que são correlacionados com o diâmetro da partícula. Nele as partículas grossas espalham os raios a menores ângulos (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2007).

Os materiais ensaiados foram a GIP, fosfogessos e clínquer. No caso dos dois primeiros empregou-se essa técnica também para definir os tempos de moagem (3, 5 e 10 min) adequados para se obter um D(0,9) próximo ou inferior ao do clínquer. Assim, foram preparadas amostras de 2,00 g com menos de 1mm para o ensaio. Nos resultados, as curvas granulométricas plotadas,

forneem o diâmetro médio (D_m), $D(0,1)$, $D(0,5)$, $D(0,9)$, que indicam o diâmetro ao qual 10%, 50% e 90% das partículas são inferiores.

Realizou-se o ensaio de granulometria a laser por via úmida à base de álcool isopropílico no Laboratório de Cerâmica (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento utilizado foi um granulômetro a laser da marca CILAS 1180 e as amostras foram dispersas com auxílio de tratamento ultrassônico por 60s.

3.2.1.10. Superfície específica - Método de BET

A técnica de adsorção gasosa é o método mais aceito para determinar a superfície específica pela comunidade científica e se baseia na teoria da adsorção multimolecular. O BET quantifica o gás adsorvido ou adsorvente necessário para cobrir a superfície externa e a superfície interna acessível de poros de um sólido (ISO, 2010). As moléculas de gás são adsorvidas fisicamente na superfície de um sólido. A adsorção física é devida às forças de van der Waals entre as moléculas do gás e a superfície sólida (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Para este ensaio é necessário o pré-condicionamento da amostra e o uso de uma determinada temperatura em fluxo de gás hélio ou nitrogênio minimizando interferências nas medições, pois os gases e vapores podem ser fisicamente adsorvidos na superfície das partículas (ARVANITI et al., 2015). Faz-se usualmente a desgaseificação tratando a amostra a alta temperatura sob vácuo ou fluxo de gás inerte. Entretanto, Mantellato, Palacios e Flatt (2015) destacam que a definição da temperatura, pressão e tempo adequada para amostras de cimento anidro é essencial, pois a GIP pode desidratar levando a resultado não confiáveis. Assim, estes autores recomendam a desgaseificação de amostras de cimento anidro a 40 ° C sob fluxo de nitrogênio ou vácuo por 16 h.

Dessa maneira, seguindo tais recomendações realizou-se o ensaio nas fontes de sulfato de cálcio estudadas em atmosfera de nitrogênio com 99% de pureza, após período de vácuo, no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em aparelho Nova Station A.

3.2.1.11. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica foi utilizada para identificar a morfologia dos materiais. As imagens obtidas podem justificar fenômenos decorrentes das características superficiais dos materiais. O conhecimento da morfologia dos materiais também pode fornecer informações importantes

para a avaliação dos resultados de ensaios de granulometria a laser. As amostras foram analisadas com a granulometria em que foram empregados nos cimentos.

As amostras utilizadas estavam em estado em pó e as mesmas foram dispersas em fita de carbono aderida ao stub com subseqüente processo de cobrimento da amostra conforme sugerido por Scrivener; Snellings; Lothenbach (2016). As amostras foram metalizadas com ouro.

No caso dos fosfogessos executou-se a técnica de MEV utilizando um FEI Quanta 650 FEG, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Brasil, LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia). O equipamento era equipado com um Everhart Thomley SED (detector de elétrons secundário) e um detector em coluna (ICD) para elétrons secundários no modo BD. Trabalhando com uma emissão de campo Schottky de alta resolução (FEG), acelerando a tensão entre 200V e 30kV em uma corrente de sonda ≤ 200 nA.

Já a GIP teve suas micrografias obtidas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio grande do Sul em JMS 6060 com voltagem de 6 kV. As imagens geradas foram por elétrons secundários.

3.2.1.12. Massa Específica

Determinou-se a massa específica dos materiais (clínquer, fosfogesso e gipsista) utilizados nesse estudo de acordo com a.NBR 16605 (2017) Para isso, empregou-se um frasco Le Chatelier de borossilicato com capacidade de aproximadamente 250 cm³ e querosene como reagente.

3.2.2. FASE 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS CIMENTOS

Esta fase descreve o método adotado para a produção dos cimentos, a determinação do teor ótimo aproximado de SO₃, granulometria e superfície específica dos cimentos, assim como a avaliação do calor de hidratação dos sistemas produzidos.

Para a produção dos cimentos seguiu-se as recomendações da C563-18a (2018). Esta norma define que pelo menos cinco níveis de sulfato de cálcio sejam avaliados e que os valores de SO_{3 total} adotados diferenciem-se em no mínimo 0,20%. Além disso, os teores máximo e mínimo de SO_{3 total} dos cimentos analisados devem distinguir em pelo menos 2%. Estes valores foram calculados em acordo com a seguinte fórmula constante na norma:

$$SO_3 \text{ total} = \left(\frac{M_{\text{sulfato de cálcio}}}{M_{\text{sulfato de cálcio}} + M_{\text{cimento}}} \right) * SO_3 \text{ sulfato de cálcio} + \left(\frac{M_{\text{cimento}}}{M_{\text{sulfato de cálcio}} + M_{\text{cimento}}} \right) * SO_3 \text{ cimento}$$

Eq. 17

onde:

M_{sulfato de cálcio}: massa de sulfato de cálcio;

M_{cimento}: massa de cimento;

SO_{3-sulfato de cálcio}: porcentagem por massa de SO₃ no sulfato de cálcio (valores obtidos por ensaio de FRX);

SO_{3-cimento}: porcentagem por massa de SO₃ no cimento (valores obtidos por ensaio de FRX).

Os teores adotados de SO_{3 total} para os cimentos calculados são mostrados na Tabela 4. Nela se apresentam as quantidades de materiais (clínquer, GIP ou fosfogesso) utilizadas para produzir 50g de cada tipo de cimento. A nomenclatura do cimento é dividida em duas partes: a primeira é a identificação da fonte de sulfato de cálcio empregada (GIP, FOS A ou FOS_B) e a segunda é o teor de SO_{3 total} (2,5 – 5,5%) do cimento. Os componentes dos cimentos (fonte de sulfato de cálcio e clínquer) foram homogeneizados manualmente em sacos plásticos por 5 min, tempo considerado razoável. Os procedimentos adotados para execução do ensaio de calorimetria isotérmica e método da montagem dos gráficos estão detalhados em 3.2.2.1.

Tabela 4: Proporção das matérias-primas nos cimentos.

| Cimento | GIP (g) | Fos_A (g) | FOS B (g) | Clínquer (g) | GIP (%) | FOS A (%) | FOS B (%) | Clínquer (%) |
|-----------|---------|-----------|-----------|--------------|---------|-----------|-----------|--------------|
| GIP_2,5 | 1,25 | - | - | 48,75 | 2,50 | - | - | 97,50 |
| GIP_3,0 | 1,83 | - | - | 48,17 | 3,66 | - | - | 96,34 |
| GIP_3,5 | 2,41 | - | - | 47,59 | 4,82 | - | - | 95,18 |
| GIP_4,0 | 2,99 | - | - | 47,01 | 5,98 | - | - | 94,02 |
| GIP_4,5 | 3,57 | - | - | 46,43 | 7,14 | - | - | 92,86 |
| GIP_5,0 | 4,15 | - | - | 45,85 | 8,30 | - | - | 91,70 |
| GIP_5,5 | 4,73 | - | - | 45,27 | 9,46 | - | - | 90,54 |
| FOS_A_2,5 | - | 1,23 | - | 48,77 | - | 2,46 | - | 97,54 |
| FOS_A_3,0 | - | 1,80 | - | 48,20 | - | 3,60 | - | 96,40 |
| FOS_A_3,5 | - | 2,37 | - | 47,63 | - | 4,74 | - | 95,26 |
| FOS_A_4,0 | - | 2,94 | - | 47,06 | - | 5,88 | - | 94,12 |
| FOS_A_4,5 | - | 3,51 | - | 46,49 | - | 7,02 | - | 92,98 |
| FOS_A_5,0 | - | 4,08 | - | 45,92 | - | 8,16 | - | 91,84 |
| FOS_A_5,5 | - | 4,65 | - | 45,35 | - | 9,30 | - | 90,70 |
| FOS_B_2,5 | - | - | 1,21 | 48,79 | - | - | 2,42 | 97,58 |
| FOS_B_3,0 | - | - | 1,78 | 48,23 | - | - | 3,55 | 96,45 |
| FOS_B_3,5 | - | - | 2,34 | 47,66 | - | - | 4,68 | 95,32 |
| FOS_B_4,0 | - | - | 2,90 | 47,10 | - | - | 5,80 | 94,20 |
| FOS_B_4,5 | - | - | 3,47 | 46,54 | - | - | 6,93 | 93,07 |
| FOS_B_5,0 | - | - | 4,03 | 45,98 | - | - | 8,05 | 91,95 |
| FOS_B_5,5 | - | - | 4,60 | 45,41 | - | - | 9,19 | 90,81 |

Fonte: elaborado autor.

Após os ensaios de calorimetria isotérmica, definiu-se o teor ótimo aproximado de SO_3 total nos cimentos. Para tanto plotou-se os valores de calor acumulado às 70 horas (eixo y) em função de cada nível de SO_3 ensaiado (eixo x), conforme Método descrita na C563-18a (2018). Após isso, gerou-se uma linha de tendência que melhor representasse os dados plotados, estabelecendo o critério de R^2 superior a 0,95. Por fim, localizou-se o pico da curva calculada e, conseqüentemente, o nível de sulfato almejado. Observa-se que para determinar o calor acumulado às 70 horas, foram retiradas 2 h e 30 min do fluxo de calor, uma vez que a mistura das pastas foi externa ao calorímetro. A C563-18a (2018) aconselha que qualquer medida anterior ao ponto mínimo do período de indução verificado antes do pico principal de hidratação seja excluído do cálculo pela variabilidade gerada nessa condição. Este ponto deve ser determinado para cada uma das amostras sendo que é importante utilizar o mesmo tempo mínimo para todas as amostras a serem comparadas.

Além disso, os cimentos anidros foram caracterizados quanto a composição granulométrica [$D(0,1)$; $D(0,5)$; $D(0,9)$ e $D_{\text{médio}}$] e superfície específica (BET) de maneira a verificar influências dos incrementos de GIP e fosfogessos nos mesmos.

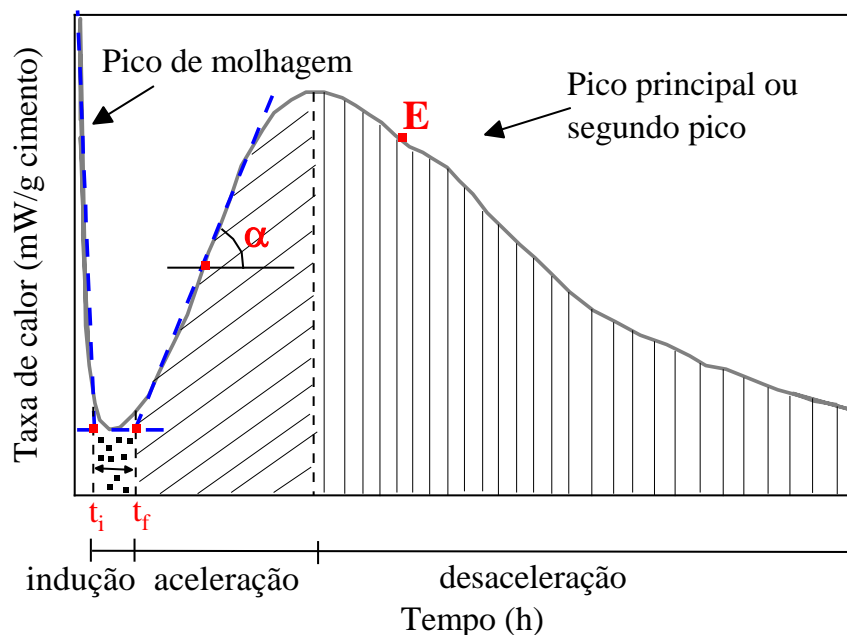
3.2.2.1. Calorimetria Isotérmica

O ensaio de calorimetria isotérmica em cimentos permite medir o fluxo de calor liberado fornecendo informações sobre a hidratação dos mesmos (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Realizaram-se os ensaios em um calorímetro isotérmico de condução TA Instruments, modelo TAMAir, a uma temperatura constante de $25 \pm 0,01$ °C com base na C1702-17 (2017). Os cimentos e a água foram acondicionados em ambiente com temperatura constante de $25 \pm 0,5$ °C por 24 h antes da realização dos ensaios. Homogeneizou-se os cimentos (clínqueres com a GIP ou fosfogesso) conjuntamente com a água por meio de um misturador automático, na frequência de 10.000 rpm durante 2 minutos. Em seguida, as pastas foram produzidas com 50 g de cimento e água deionizada, em uma relação água/cimento de 0,45. Logo, preencheu-se as ampolas com pasta (aproximadamente 5g) e inseriu-se as mesmas nos canais do calorímetro 4 min após o contato com a água. O calor liberado na hidratação foi registrado por 72 horas. Nas ampolas de referência utilizou-se mistura de pó de quartzo e água em ampolas de vidro de 20 mL proporcionadas para ter poder calorífico compatível às amostras analisadas. Por fim, normalizou-se os resultados de taxa de calor (mW/g) e calor liberado (J/g) pela massa de pasta adicionada à ampola. A norma C563-18a (2018) aconselha que o fluxo de calor seja normalizado por grama de cimento e que qualquer adição de sulfato de cálcio seja considerado como parte do cimento. Como a mesma quantidade de cimento (clínquer + sulfato de cálcio) e água foi utilizada nas misturas, os resultados podem ser considerados normalizados pela massa de cimento uma vez que a relação entre a amplitude dos fluxos de calor é a mesma.

Com a plotagem das curvas de fluxo de calor e de calor acumulado dos cimentos, foram selecionados determinados parâmetros das curvas para serem comparados de modo a facilitar a análise do comportamento dos cimentos. Assim, montou-se tabelas com os dados das curvas de cada cimento. Os parâmetros selecionados foram: inclinação do período de aceleração ($\text{tg}\alpha$); tempo (t_0) de início do período de aceleração (h); tempo (t_1) para alcançar o ponto de inclinação máxima do pico principal (h); tempo (t_2) para alcançar 50% do pico principal (h); tempo (t_3) e valor máximo do pico principal (h e mW/g); tempo (t_4) do esgotamento dos sulfatos (E); e calor acumulado em 70 h (J/g).

Para quantificar a duração e calor gerado em cada período, dividiu-se a curva de fluxo de calor em zonas, Figura 18. Em relação ao período de indução, com auxílio da derivada da curva, determinou-se os pontos de máxima inclinação do pico do calor de molhagem e da aceleração do pico principal (equivalentes a valores de máximo e mínimo na derivada). Constatou-se assim as inclinações a serem adotadas nas retas tangentes aos picos, e com a assessoria de outra reta paralela ao período de indução, verificou-se por meio do cruzamento destas, o tempo de início e fim do período de indução. Já o fim do intervalo de aceleração equivale ao ponto máximo do pico principal também extraído pela análise da derivada. Com a determinação dos intervalos, definiu-se o tempo de duração dos períodos e o respectivo calor gerado (área delimitada pela curva em cada intervalo).

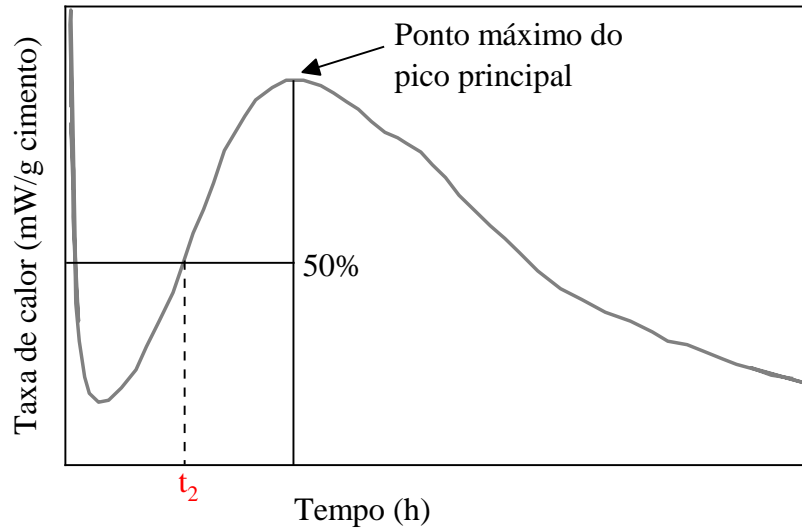
Figura 18: Método utilizado para determinação do período de indução e calor gerado nos períodos.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação ao t_2 - tempo em que se atingiu 50% do pico principal - (Figura 19), determinou-se primeiramente a sua altura. Em seguida, com uma reta perpendicular em 50% desta altura, identificou-se onde ela cruzava a curva de fluxo de calor. Finalmente, com uma reta de projeção indicou-se o t_2 . A norma C1679-14 (2014) refere-se a esse tempo como um indicador térmico do tempo de pega.

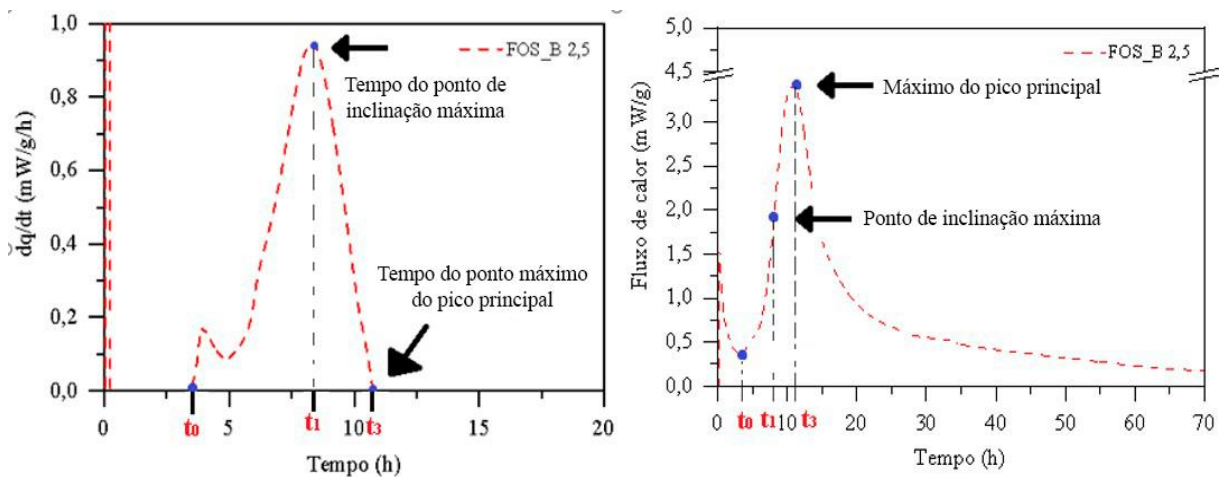
Figura 19: Método para determinar o tempo para alcançar 50% do pico principal.



Fonte: elaborado pelo autor.

Dando continuidade, a Figura 20 descreve como identificou-se t_1 e t_3 . O procedimento adotado está em acordo com o proposto por Hu, Ge e Wang (2014) que consiste em derivar a curva de fluxo de calor ($d(q)/d(t)$). t_3 é definido como o tempo em que a derivada é igual a zero, ou seja, ponto com inclinação nula. Trata-se, portanto, de extremos de mínimo. Por outro lado, t_1 é o ponto ao qual a derivada alcança seu valor máximo, representando onde a inclinação do pico principal de fluxo de calor é máxima ($t_{g\alpha}$). Para estes autores ainda, t_1 e t_3 poderiam corresponder aos tempos de início e fim da pega respectivamente.

Figura 20: Método para determinar os tempos t_1 e t_3 .



Fonte: elaborado pelo autor.

3.2.2.2. Granulometria a laser

Os 21 cimentos produzidos tiveram sua composição granulométrica e superfície específica definidas por meio das técnicas de granulometria a laser e BET, respectivamente.

No caso do primeiro ensaio, ensaiou-se por via úmida à base de álcool isopropílico 2,00 g de amostra. Realizou-se tal procedimento no Laboratório de Cerâmica (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) seguindo os mesmos procedimentos e equipamentos descritos no item 3.2.1.9.

3.2.2.3. Superfície específica – Método de BET

Para o ensaio de BET as amostras de 1,00 g dos cimentos permaneceram à vácuo a 40 °C durante 16h. Executou-se essa técnica no Laboratório de Cerâmica (LACER) seguindo as recomendações e equipamento mencionados no item 3.2.1.10.

3.2.3. FASE 3: AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS

Esta seção contém as informações sobre o método adotado nos ensaios de termogravimetria e difração de raios X em pastas de cimento e resistência à compressão em argamassas.

3.2.3.1. Termogravimetria em pastas hidratadas de cimento – TG e DTG

Quanto aos cimentos hidratados, eles foram ensaiados por termogravimetria (TG) em idades específicas de 1, 3, 7 e 28 dias. Os teores ensaiados foram cimentos com GIP e FOS A¹ com SO_{3 total} de 4,5%. A análise por termogravimetria permite identificar a água combinada e a quantidade de portlandita. Esta última é o produto de hidratação mais importante para monitorar a hidratação por TG.

O método de mistura das pastas para a TG seguiu o mesmo adotado para o ensaio de calorimetria isotérmica no item 3.2.2.1 com uma relação a/c igual a 0,45. Em seguida, moldou-se as pastas de cimento em recipiente cilíndrico de plástico selado, preenchido complementarmente de forma a se evitar espaços visualmente vazios, sendo este totalmente envolvido com fita adesiva transparente. Durante as primeiras 24 horas as pastas foram armazenadas em ambiente com umidade relativa maior que 90%. A seguir as pastas foram desmoldadas e armazenadas em recipiente ligeiramente maior com a pasta imersa em água deionizada em um ambiente com umidade inferior a 55%.

Com o intuito de cessar a hidratação das pastas utilizou-se uma adaptação do método indicado por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016) por meio do uso de solventes:

- a) os cilindros de pasta (corpos de prova - cp) foram quebrados manualmente com auxílio de um martelo de modo a se obter os fragmentos mais internos do cp, potencialmente menos susceptíveis à carbonatação durante o período de cura, para as análises (aproximadamente 5g);
- b) moeu-se os fragmentos dos corpos de prova em almofariz com 10 mL de álcool isopropílico PA;

¹ Por limitação de tempo, além do contingenciamento devido ao COVID-19, os ensaios foram realizados apenas neste fosfogesso.

- c) na sequência as amostras foram transferidas para béquer de vidro e adicionou-se álcool isopropílico até completar 50 mL;
- d) as amostras permaneceram em repouso por 15 minutos;
- e) a seguir filtrou-se a suspensão. Em seguida, as amostras foram filtradas com uma alíquota de 10 mL de éter etílico para remover o álcool isopropílico e promover uma secagem mais rápida;
- f) finalmente, as amostras foram secas em placa Petri por 10 minutos em estufa a 40 °C.
- g) o material seco foi passado pela peneira #125 mesh.

Para o cálculo do teor de água quimicamente combinada, portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - e carbonato de cálcio - CaCO_3 - utilizou-se as equações adotadas por Schöler et al. (2015) sendo estas apresentadas como porcentagem da massa seca e descarbonatada à temperatura de 990 °C conforme realizado por Zajac et al. (2020). As mesmas são descritas a seguir:

$$\text{BW} = \frac{m_{25} - m_{500}}{m_{1000}} \cdot 100 [\%] \quad \text{Eq. 18}$$

onde:

BW é a água quimicamente ligada; m_x é a massa a determinada temperatura x °C.

$$\text{CH} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O.CH}}}{m_{1000}} \cdot \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100 [\%] = \frac{m_{\text{H}_2\text{O.CH}}}{m_{\text{sólidos secos}}} \cdot \frac{74}{18} \cdot 100 [\%] \quad \text{Eq. 19}$$

onde:

CH indica o conteúdo de portlandita; $m_{\text{H}_2\text{O.CH}}$ é a perda de massa devido a desidroxilação da portlandita em CaO e H₂O; $M[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ refere-se a massa molar da portlandita; $M(\text{H}_2\text{O})$ é a massa molar da água.

$$\text{Cc} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{1000}} \cdot \frac{100}{44} \cdot 100 [\%] \quad \text{Eq. 20}$$

onde:

Cc indica o conteúdo de carbonato de cálcio;

m_{CO_2} é a perda de massa devido a decomposição do CaCO_3 em CaO e CO₂.

As faixas de temperatura em que ocorrem os fenômenos de perda de massa foram determinadas com auxílio da derivada das curvas (DTG). Para identificar a perda de massa decorrente da desidroxilação da portlandita na sua respectiva faixa de temperatura utilizou-se o método Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

tangencial enquanto reconhecer a perda devido a decomposição dos carbonatos empregou-se o método step (WEERDT et al., 2019).

As amostras foram ensaiadas no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMAT) pertencente à Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos). O equipamento utilizado uma termobalança PerkinElmer, modelo STA 8000 com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.3.2. Difração de raios X em pastas hidratadas de cimento – DRX

O DRX possibilita acompanhar a evolução das características mineralógicas dos produtos de hidratação. Foram ensaiadas pastas hidratadas com 4,0 % de SO_3 total dos cimentos com GIP e FOS A. Para estas amostras, seguiu-se os mesmos procedimentos descritos em 3.2.3.1, exceção ao emprego do álcool etílico para a retirada do álcool isopropílico. As amostras foram ainda passadas na peneira #325 mesh.

As análises foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) as especificações do equipamento e parâmetros de ensaio seguiram o que se apresentou no item 3.2.1.6.

3.2.3.1. Resistência à compressão em argamassas

A resistência à compressão dos cimentos foi determinada conforme a NBR 7215 (2019) de copos de provas cilíndricos de 50x100 mm com 1, 3, 7 e 28 dias. Utilizou-se areia normalizada do IPT. Os corpos de provas (CP) foram curados inicialmente em câmara úmida durante 24 h e depois foram imersos em água saturada com cal.

Escolheu-se quatro cimentos para serem ensaiados por resistência à compressão. As dosagens selecionadas foram cimentos com GIP e FOS A apresentando teores de SO_3 total em 4,0 e 4,5%. Definiu-se esses valores por se aproximarem daqueles ideais encontrados para cimentos com GIP e FOS A na Fase 1 do estudo, mas que obedecem ao limite de 4,5% de SO_3 total estipulado pela NBR 16697 (2018)

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O equipamento utilizado para rompimento dos corpos de prova foi a Prensa EMIC DL20000 com célula de carga de 200k N, precisão de 1N e passo de 0,5 mm/min.

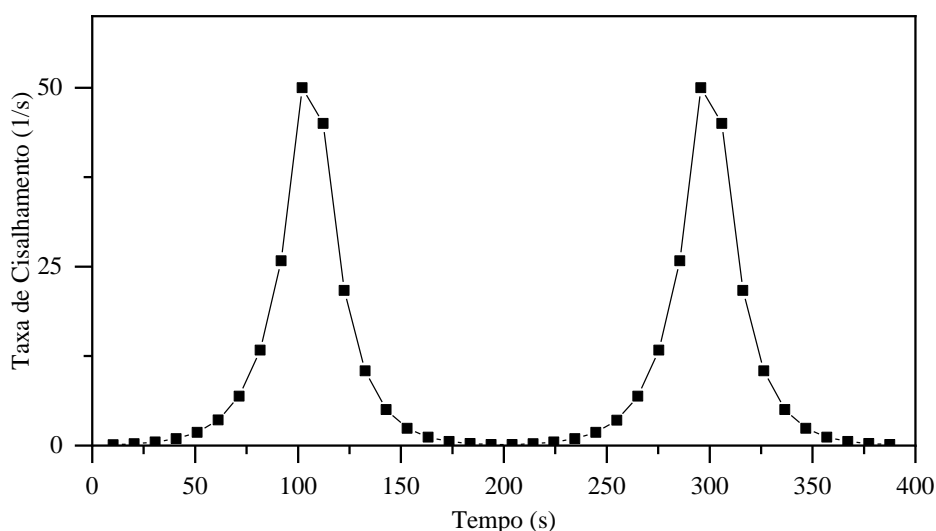
3.2.4. FASE 4: AVALIAÇÃO DA REOLOGIA DOS CIMENTOS

Nesta etapa tem-se a avaliação de parâmetros reológicos das pastas de cimento, determinação da trabalhabilidade e da demanda mínima de água pelos ensaios de reometria rotacional e mini-slump.

3.2.4.1. Reometria rotacional

A reometria rotacional é um método que permite a avaliação do comportamento reológico da suspensão em diferentes taxas de cisalhamento. Os reômetros medem a taxa de cisalhamento ou o torque necessário para iniciar o escoamento. No trabalho, executou-se tal ensaio por meio do equipamento 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. Figura 21 contém os ciclos de cisalhamento aplicados nas pastas de cimento.

Figura 21: Programa de ciclos de cisalhamento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Com esta técnica foram ensaiados os cimentos com GIP, FOS A e B. O procedimento de mistura das pastas de cimento seguiu o mesmo empregado para a calorimetria isotérmica no item 3.2.2.1. A relação a/c adotada foi de 0,45 e todas as pastas foram ensaiadas com 4 min após contato do cimento com a água. Além disso, escolheu-se o modelo de Herschel-Bulkley para definir o comportamento reológico das pastas. Este modelo demonstrou uma melhor representatividade dos dados com valores de R^2 mais próximos de 1.

Realizou-se o ensaio no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído LAMTAC pertencente a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para plotar os gráficos com área de histerese utilizou-se a tensão e taxa de cisalhamento do último ciclo de aceleração e desaceleração das pastas com auxílio do software Rheo3000 que já fornece os valores calculados. Não se empregou o primeiro ciclo de aceleração e desaceleração para garantir a adequada dispersão das partículas. Para definir os coeficientes da equação de regressão pelo modelo de Herschel-Bulkley usou-se os dados referentes ao último ciclo de desaceleração. A informação de tensão de escoamento (Figura 58) é equivalente ao coeficiente linear das equações de regressão. Por fim, a viscosidade na Figura 59 foi definida com o emprego da equação de regressão conforme descrito abaixo (Eq. 21, Eq. 22 e Eq. 23) considerando a taxa máxima cisalhante.

$$\tau = \tau_y + k \cdot (\dot{\gamma})^p \quad \text{Eq. 21}$$

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \frac{k \cdot (\dot{\gamma})^p}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq. 22}$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + k(\dot{\gamma})^{p-1} \quad \text{Eq. 23}$$

onde τ_y é a tensão de escoamento de Herschel-Bulkley, k é uma constante e p é um índice de consistência do fluido obtido com o ajuste dos dados experimentais de τ_y e $\dot{\gamma}$.

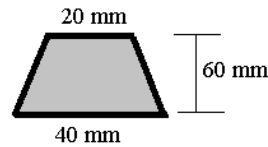
3.2.4.2. Mini-slump com cone de Kantro

O mini-slump é um método monoponto utilizado para verificar a demanda de água de materiais. Executou-se o ensaio conforme Hunger e Brouwers (2009) misturando o material com diferentes teores de água. A pasta resultante foi colocada em um molde de tronco cônico (Figura 22) de acrílico o qual apoiava-se em uma superfície plana e lisa (placa de vidro). Levantou-se o molde e o espalhamento da pasta foi medido em duas direções. As relações a/c adotadas foram 0,45, 0,55 e 0,65 com duplicatas dos cimentos com GIP e FOS A². Além disso, as pastas foram preparadas conforme o procedimento de mistura do ensaio de calorimetria no item 3.2.2.1 e

² Devido ao contingenciamento ocasionado pela pandemia o ensaio com o fosfogesso B não pode ser realizado.
Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

mantidos em ambiente com temperatura controlada de 25 ± 1 °C no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS.

Figura 22: Dimensões internas do tronco-cônico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Para determinar o espalhamento das relações a/c de 0,45; 0,55 e 0,65, calculou-se a média dos diâmetros dos espalhamentos obtidos com o ensaio de mini-slump. Definiu-se o espalhamento relativo (Γ_p), representativo da deformabilidade da mistura, utilizando-se a Eq. 24 empregada por Hunger e Brouwes (2009).

$$\Gamma_p = \left(\frac{d}{d_0}\right)^2 - 1 \text{ com } d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad \text{Eq. 24}$$

onde Γ_p é o espalhamento relativo, d é a média do espalhamento e d_0 é o diâmetro interno do cone (4 cm).

Os espalhamentos relativos (Γ_p) foram plotados com relação à razão entre volume de água (V_a) e pós (V_p). Por regressão linear determinou-se uma reta para representar os dados seguindo o formato da Eq. 25.

$$\frac{V_a}{V_p} = E_p \Gamma_p + \beta_p \quad \text{Eq. 25}$$

onde V_a é o volume da água, V_p o volume de pós, E_p o coeficiente de deformação, Γ_p o espalhamento relativo e β_p a demanda mínima de água.

A demanda mínima de água (β_p) dos cimentos é determinada quando a reta intercepta o eixo y. Ela indica a quantidade máxima de água retida pelas partículas de cimento quando não há espalhamento. Por outro lado, o coeficiente de deformação E_p ou coeficiente angular da reta indica a sensibilidade à necessidade de água para se obter uma determinada fluidez. Dosagens com E_p inferiores possuem inclinações menores e, portanto, tem maior deformação com uma certa mudança na dosagem da água do que materiais com retas mais inclinadas. Assim, é possível reconhecer materiais que tendem a exsudar ou segregar uma vez que a probabilidade disso acontecer se eleva com quantidades decrescentes de cimento e com grandes quantidades de materiais em pó (HUNGER; BROUWERS, 2009).

3.2.5. FASE 5: EFEITO DO FÓSFORO E FLUORETO SOLÚVEL SIMULADOS

Para simular o fosfato e fluoreto solúvel presentes regularmente nos fosfogessos foram utilizados um fosfato de dissódio (Na_2HPO_4 - P.A., marca NEON e pureza de 99%) e um fluoreto de sódio (NaF - P.A., marca Anidrol e pureza de 99%). Os dois são sais solúveis em água. No caso do Na_2HPO_4 , em presença de água tem-se o processo de dissociação gerando $\text{Na}_2\text{HPO}_{4(\text{aq})} \rightarrow 2\text{Na}^{1+} + \text{HPO}_4^{2-}$ e subsequente $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$. Já em relação ao NaF , tem-se $\text{NaF}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$ e subsequentemente $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$.

Estes contaminantes foram adicionados em cimentos confeccionados com clínquer e gipsita natural na proporção de 4,0 % SO_3 total. Utilizou-se a gipsita uma vez que esta não apresenta fosfato ou fluoreto em sua composição química. Os cimentos foram separados em quantidades de 50g e armazenados em sacos plásticos. Visto que os reagentes químicos estavam em estado sólido, estes foram adicionados ao material em pó e misturados manualmente durante 5 minutos. No total, testou-se seis incrementos em massa de cada contaminante nos cimentos com gipsita. O intervalo adotado varia de 0,02 – 0,12 g e consta na Tabela 5. O objetivo com o uso dessa faixa de incrementos é abranger desde níveis baixos de contaminação até dosagens próximas às encontradas usualmente em fosfogessos na literatura – cerca de 0,1% - 1,8% de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e 0,1 - 1,5% de fluoreto (F^-) (HOLANDA; SCHMIDT; QUARCIONI, 2017; CÁNOVAS et al., 2018). Tem-se na Tabela 5 os teores de fluoreto (F^-) e pentóxido de fósforo (P_2O_5) introduzidos na gipsita dos cimentos com os contaminantes.

Tabela 5: Dosagem de fosfato dissódico e fluoreto de sódio empregadas.

| Na_2HPO_4 (g) | NaF (g) | F (%) | P_2O_5 (%) |
|----------------------------------|---------------------|----------|-------------------------------|
| 0,02 | 0,02 | 0,30 | 0,33 |
| 0,04 | 0,04 | 0,60 | 0,66 |
| 0,06 | 0,06 | 0,90 | 0,99 |
| 0,08 | 0,08 | 1,20 | 1,32 |
| 0,10 | 0,10 | 1,50 | 1,66 |
| 0,12 | 0,12 | 1,80 | 1,99 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Para o cálculo dos teores de F e P_2O_5 mostrados na Tabela 5 foram utilizadas as Eq. 26, Eq. 27, Eq. 28 e Eq. 29:

$$Y_1 = mR \cdot 0,99 \quad \text{Eq. 26}$$

$$Y_2 = Y_1 \cdot \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{M(P) \text{ ou } M(F)}{M(R)} \quad \text{Eq. 27}$$

$$Y_3 = \frac{Y_2 \cdot M(P_2O_5)}{2 \cdot M(P)} \quad \text{Eq. 28}$$

$$Y_4 = \frac{Y_3 \cdot 100}{mA} \quad \text{Eq. 29}$$

Y_1 = massa real de fosfato dissódico em gramas considerando 99% de pureza do reagente (R);

mR = Reagente (fosfato dissódico ou fluoreto dissódico);

Y_2 = massa em gramas de fósforo;

n_1 e n_2 = números de mol

$M(P)$ = massa molar do fósforo

$M(F)$ = massa molar do flúor

$M(R)$ = massa molar do reagente (Na_2HPO_4 ou NaF)

Y_3 = massa em gramas de P_2O_5 ;

$M(P_2O_5)$ = Massa molar do P_2O_5

Y_4 = teor em % de P_2O_5 no sulfato de cálcio.

mA = massa em gramas de gipsita

Em seguida à mistura dos pós, os cimentos com contaminantes foram ensaiados obedecendo aos mesmos procedimentos de mistura do ensaio de calorimetria isotérmica adotados em 3.2.2.1. Todas as amostras foram ensaiadas por calorimetria isotérmica 4 min após contato com a água seguindo uma relação a/c de 0,45.

Em relação à identificação das amostras, ela é dividida em duas partes. A primeira indica o tipo de contaminação (fosfato dissódico – FOS_SOD ou fluoreto dissódico – FLU_SOD) e a segunda aponta a quantidade em gramas de contaminante adicionada no cimento (0,02-0,12g). Assim, tem-se por exemplo amostras na seguinte configuração: FOS_SOD_0,02 e FLU_SOD_0,04.

Com os dados obtidos das calorimetrias plotou-se as curvas de fluxo de calor e calor acumulado das dosagens ensaiadas. Também, alguns parâmetros das curvas foram identificados assim

como o tempo de duração dos períodos de indução, aceleração e desaceleração. O método usado para identificá-los segue o descrito em 3.2.2.1. Além disso, calculou-se o calor acumulado das amostras sem os primeiros 45 minutos de reação afim de retirar a influência do calor de molhagem já que as pastas foram misturadas externamente ao calorímetro.

4. RESULTADOS

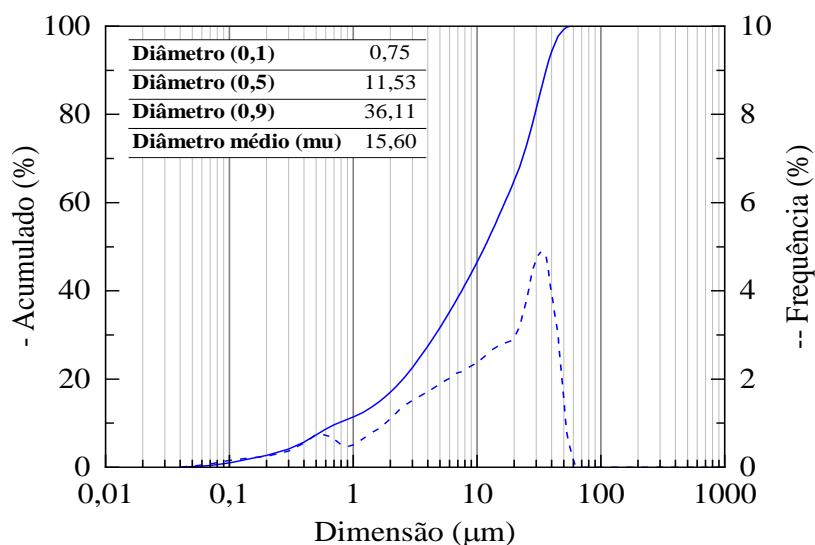
4.1. FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A seguir descreve-se os resultados da caracterização físico-química das matérias-primas empregadas no estudo (clínquer, FOS A e B e GIP).

4.1.1. Clínquer

Na Figura 23, mostra-se a curva granulométrica acumulada e a frequência das faixas granulométrias do clínquer. Em adição a isso, apresentam-se os dados de caracterização física na Tabela 6.

Figura 23: Curva granulométrica do clínquer Portland.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6: Características físicas do clínquer Portland.

| | | | |
|---|----------------|-------|-----------------------|
| Granulometria (µm) | Diâmetro a 10% | 0,75 | Granulometria a laser |
| | Diâmetro a 50% | 11,53 | |
| | Diâmetro a 90% | 36,11 | |
| | Diâmetro Médio | 15,60 | |
| Massa específica (g/cm ³) | | 3,1 | NBR 16605 |
| Superfície específica (m ² /g) | | 4,13 | BET |
| Superfície específica (m ² /g) | | 3,85 | Blaine |

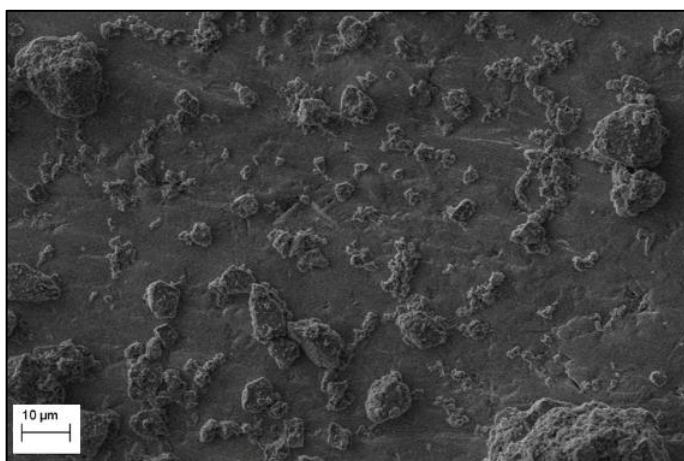
Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se que seu $D(0,9)$ é de $36,11 \mu\text{m}$ o qual está ligeiramente acima do estipulado para cimentos comerciais. No estudo de Mantellato; Palacios; Flatt, (2015) adota-se $D(0,9)$ igual a $29,19 \mu\text{m}$. Além disso, nota-se uma distribuição multimodal na frequência representada no gráfico na porção de finos com início em $1 \mu\text{m}$ e pico em $0,5 \mu\text{m}$ aproximadamente. Entretanto, sabe-se que a granulometria a laser pode não representar adequadamente partículas inferiores a cerca de $1 \mu\text{m}$ sendo necessário complementarmente ensaio de MEV para confirmar sua existência (JIN; PERRY; BULLARD, 2020).

Quanto a superfície específica, o valor encontrado por BET é 7% superior ao valor de Blaine. Esta diferença condiz com a literatura uma vez que o gás de nitrogênio usado no ensaio de BET consegue acessar irregularidades e poros não contabilizados pelo método Blaine (ARVANITI et al., 2015; WANG; ISHIDA; GU, 2018). Além disso, o método de Blaine considera que as partículas tem formato esférico e mono-dimensional (teoria de Kozeny-Carman), no entanto, as partículas de cimento não seguem este padrão (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Diferentemente, o método BET não supõem o formato das partículas ou se baseia em equações semi-empíricas, embora os resultados são significativamente influenciados pelo pré-tratamento das amostras, condições de degaseificação (WANG; ISHIDA; GU, 2018).

Para complementar a análise morfológica e granulométrica, na Figura 24 tem-se imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários das partículas de cimento. Nela notam-se grãos de morfologia irregular que estão vinculada à natureza do material e ao processo de britagem empregado que proporciona a presença de partículas finas no material.

Figura 24: MEV de partículas de clínquer.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 7, onde apresenta-se a composição química do clínquer, observa-se que a composição desse material é de 1,51% de MgO e 1,42% de SO₃. Estes valores estão em acordo com os requisitos químicos para cimentos Portland (MgO<6,5% e SO₃<4,5%) segundo a NBR 16697 (2018) Nesta norma não há restrição para os teores de SO₃ no clínquer nem de adição das fontes de sulfato de cálcio no cimento, apenas deve-se obedecer a limites para SO₃ no sistema (SO₃<4,5%). Já C 150-07 (2007) estipula SO₃ máximos para os cimentos dependendo da quantidade de C₃A presente no clínquer e calculado segundo a norma. Já a perda ao fogo está dentro do estipulado para cimentos CP I, com valor inferior a 4,5%.

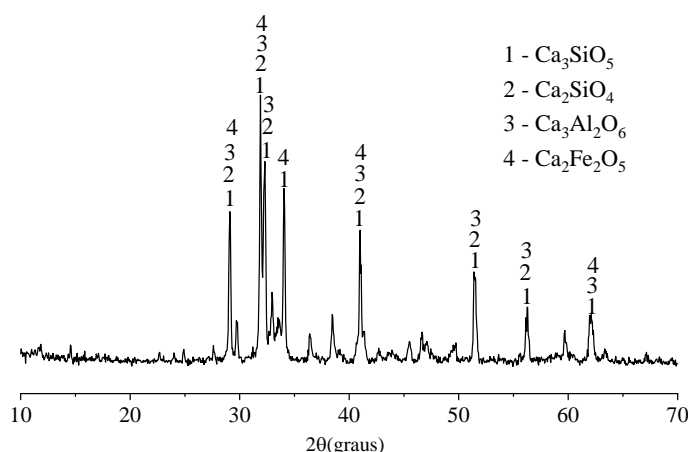
Tabela 7: Composição química de óxidos do clínquer por FRX (% em massa).

| Material | PF | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | F |
|----------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----|
| Clínquer | 0,8 | 20,6 | 5,4 | 3,8 | 64,9 | 1,5 | 1,4 | 0,4 | 1,2 | 0,00 | 0,0 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 25 tem-se a análise qualitativa das fases cristalinas do clínquer. As principais fases identificadas com auxílio do programa X'Pert HighScore Plus foram o C₃S (PDF 00-049-0442), C₂S (PDF 00-033-0302), C₃A cúbico (PDF 00-038-1429) e C₂F (PDF 00-047-1744).

Figura 25: Difratograma do clínquer Portland (10° a 70° 2θ).



Fonte: elaborado pelo autor.

Agora, quando se calculou as fases cristalinas por Rietveld (rwp 7,66), obteve-se os dados da Tabela 8. Observa-se a presença majoritária de aluminato tricálcico cúbico em relação ao ortorrômbico. A estrutura cristalina do C₃A se apresenta na forma ortorrômbica ou cúbica de acordo com a incorporação de óxidos alcalinos e da taxa de resfriamento adotada na produção do clínquer (GOBBO; SANT'AGOSTINO; GARCEZ, 2004). O coprocessamento usado na fabricação do clínquer pode introduzir álcalis (por exemplo, Na⁺ ou K⁺), alterando a estrutura

crystalina do C_3A de cúbico para ortorrômbico, influenciando na sua reatividade. Estudos com fases puras mostraram que o C_3A ortorrômbico na ausência de hidróxido de cálcio reage de maneira mais acelerada com a GIP que o C_3A cúbico. Todavia, na presença de hidróxido de cálcio, a reação é desacelerada para o C_3A ortorrômbico (KIRCHHEIM et al., 2009; MYERS et al., 2017).

Tabela 8: Fases do clínquer determinadas por Rietveld.

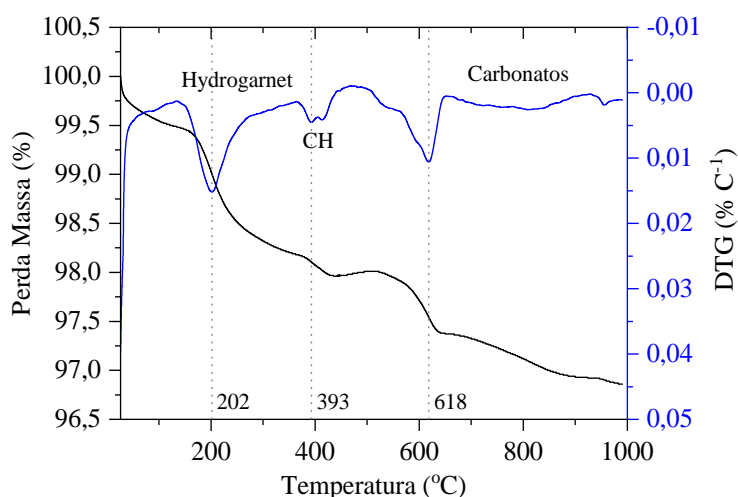
| Fase Cristalina | Teor (%) |
|--|----------|
| Alita-M1 (C_3S) | 21,05 |
| Alita-M3 (C_3S) | 47,68 |
| Alita-M1+M2 | 68,73 |
| Belita Beta (β - C_2S) | 9,39 |
| Aluminato tricálcico cúbico (C_3A) | 3,14 |
| Aluminato tricálcico ortorrômbico (C_3A) | 5,39 |
| Aluminato tricálcico – soma | 8,53 |
| Ferrita (C_4AF) | 10,10 |
| Portlandita (CH) | 0,79 |
| Periclásio (MgO) | 0,62 |
| Arcanita [K_2SO_4] | 0,88 |
| Aphthita [$KNa(SO_4)$] | 0,52 |
| Langbeinita [$K_2(SO_4)_3$] | 0,3 |

Fonte: elaborado pelo autor.

De acordo com C 150-07 (2007), para teores de C_3A inferiores a 8%, estipula-se quantidades de SO_3 máximos de 3% para cimentos tipo I enquanto teores acima de 8% o valor máximo é 3,5%. Entretanto, a norma adverte que há casos em que o SO_3 ótimo determinado conforme C563-18a (2018) pode estar próximo ou exceder esses limites. Nessa situação em que é possível melhorar as propriedades do cimento com um SO_3 que ultrapassa os valores da norma, é permitido fazê-lo desde que seja demonstrado pelo método de ensaio prescrito em C1038 / C1038M-19 (2019) que não haverá expansão superior a 0,020% com submersão em água por até 14 dias.

A Figura 26 apresenta a TG e DTG do clínquer Portland.

Figura 26: TG e DTG do clínquer.



Fonte: elaborado autor.

Percebe-se uma perda de massa de aproximadamente 3,1%, este resultado deve-se ao fenômeno de hidratação seguido de carbonatação da amostra durante o período de armazenamento antes da execução do ensaio, uma vez que os produtos identificados na TG não foram identificados no DRX do clínquer. A permanência das amostras em recipientes fechados com leve vácuo diminui a velocidade de carbonatação, mas não é capaz de impedir esse fenômeno por completo (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Além disso, o C_3S , C_2S e C_3A possuem sensibilidades diferentes à umidade. Este último, por exemplo, hidrata em umidades inferiores (inclusive 40%) ao C_3S e C_2S , e gerando na ausência de sulfato de cálcio, o aluminato de cálcio hidratado - hidrogranada (C_3AH_6) - como produto característico (JENSEN et al., 1999; QUENNOZ; SCRIVENER, 2012).

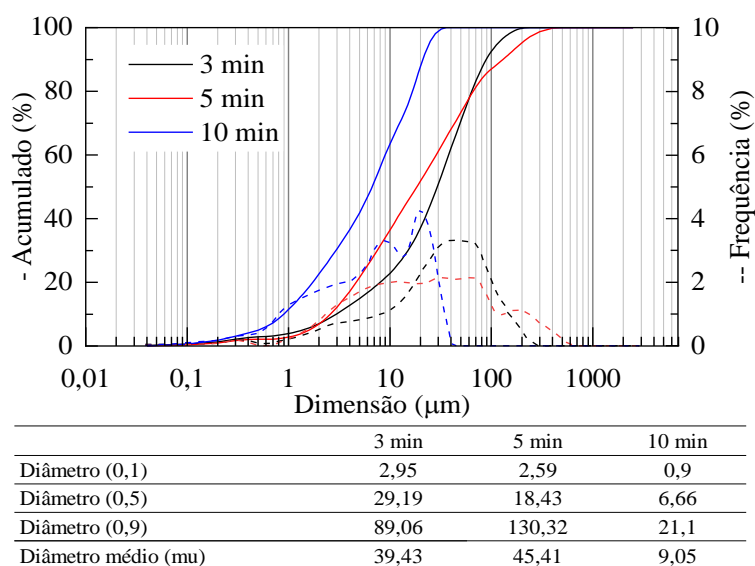
Observam-se fenômenos de perda de massa em aproximadamente três faixas de temperaturas: 132 a 364 °C possivelmente referente a decomposição de aluminatos de cálcio hidratados como C_4AH_{13} , C_4AH_{19} e C_3AH_6 (SONG et al., 2018; TAYLOR, 1990; ZHOU; GLASSER, 2001). Os dois primeiros são convertidos em hidrogranada (C_3AH_6) durante a hidratação do C_3A na ausência da GIP por serem metaestáveis (QUENNOZ; SCRIVENER, 2012). A hidrogranada é também mais estável a temperaturas elevadas que a etringita que se decompõem geralmente em torno de 81-91 °C (SONG et al., 2018; ZHOU; GLASSER, 2001); 364 – 471 °C pode-se associar a decomposição da portlandita - $Ca(OH)_2$ – em CaO e H_2O (SONG et al., 2018; WANG; SHAH; MISHULOVICH, 2004) ; 471 – 990 °C atribui-se à decomposição do

carbonato de cálcio (CaCO_3) em CaO e CO_2 que é indicativo do nível de carbonatação do clínquer (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; WANG; SHAH; MISHULOVICH, 2004). Entretanto, a descarbonatação do carbonato de cálcio pode acontecer em diferentes temperaturas dependendo do polimorfismo do carbonato. Dois tipos de carbonatos podem ser produzidos, um menos cristalizado que descarbonata em temperaturas abaixo de $600\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto fases cristalinas como calcita, aragonita e vaterita são descarbonatadas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (GOTO; KENZO; TAKESHI, 1995; HUANG; YANG, 2020).

4.1.2. Gipsita

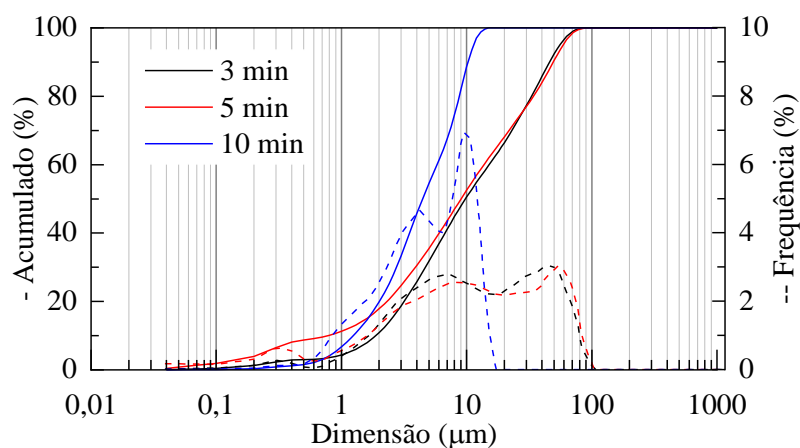
A GIP foi submetida a processo de moagem em moinho de disco com duração de 3, 5 e 10 min para definir o tempo de moagem a ser adotado. Todavia, a mesma apresentou intensa aglomeração, sendo necessário utilizar 1,2 propilenoglicol (marca Dinâmica, pureza 99%) como aditivo de moagem com teor de 0,5% em relação à massa de material (180g). A dosagem adotada foi baseada em faixas de dosagens presentes na literatura (SVERAK; BAKER; KOZDAS, 2013). O dispersante de moagem atua reduzindo o efeito das forças eletrostáticas ao adsorver na superfície do material graças a sua natureza orgânica altamente polar (ASSAAD; ISSA, 2014). Assim, a aglomeração do material durante a moagem foi minimizada. Os resultados de granulometria a laser para os diferentes tempos de moagem com e sem a incorporação do dispersante são apresentados na Figura 27 e Figura 28.

Figura 27: Teste de moagem sem aditivo de moagem na GIP.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 28: Teste de moagem com aditivo na GIP.



| | 3 min | 5 min | 10 min |
|--------------------------|-------|-------|--------|
| Diâmetro (0,1) | 1,88 | 0,78 | 1,24 |
| Diâmetro (0,5) | 9,79 | 9,04 | 4,45 |
| Diâmetro (0,9) | 45,98 | 49,22 | 10,27 |
| Diâmetro médio (μ) | 17,17 | 17,62 | 5,28 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Com base nos resultados, identifica-se um efeito expressivo nos valores de D(0,9) e D(0,5). Nota-se que o uso do aditivo de moagem, reduz o D(0,9) e D(0,5) em tempos de moagem iguais. Assaad (2015) verificou que a adição de aditivo de moagem composto de dietilenoglicol e propilenoglicol em testes resultaram em curvas de distribuição mais estreitas e com diâmetros menores comparativamente ao processo de moagem em escala industrial reproduzido laboratorialmente no estudo.

Todavia, ao comparar-se tempos diferentes, verificam-se resultados aparentemente incoerentes das amostras com 3 e 5 minutos que indicam possível formação de aglomerados. Estes últimos podem resultar de ligações físicas entre as partículas por forças de van der Waals, não sendo diferenciados de partículas primárias pelo ensaio de granulometria a laser (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). No caso de partículas inferiores a 1 μm , superar as forças de Van der Waals para separar as amostras é ainda mais difícil sendo necessária a dispersão das partículas antes das medições (ARVANITI et al., 2015). Embora o tratamento ultrassônico com duração de 60s tenha sido padronizado nas amostras analisadas, ele se mostrou aparentemente insuficiente para dispersá-las. Além disso, sabe-se que para partículas de formato irregular o ensaio de granulometria a laser tende a estender a distribuição, e no caso de partículas com forma anisotrópica, pode superestimar ou até mesmo gerar distribuições

multimodais para sistemas monodispersos (GABAS; HIQUILY; LAGUÉRIE, 1994; XU, 2000).

Assim sendo, adotou-se como tempo de moagem para a GIP 5 minutos com o emprego do propilenoglicol. Este tempo foi escolhido também para evitar perda de água decorrente do aquecimento da amostra durante moagem no moinho de discos por 10 minutos.

Na Tabela 9 tem-se o resumo das características físicas da GIP. Nela nota-se que o D(0,9) da GIP é superior em 36,3 % ao do clínquer (Tabela 6). Entretanto, no que tange à superfície específica por BET, o valor da GIP mostrou-se 5,78% mais elevado que o valor do clínquer.

Tabela 9: Características físicas da GIP.

| | | | |
|---|----------------|-------|--------------------------|
| Granulometria (μm) | Diâmetro a 10% | 0,78 | Granulometria a laser |
| | Diâmetro a 50% | 9,04 | |
| | Diâmetro a 90% | 49,22 | |
| | Diâmetro Médio | 17,62 | |
| Massa específica (g/cm^3) | | 2,33 | NBR 16605 |
| Superfície específica (m^2/g) | | 4,381 | BET |
| pH | | 8,66 | NBR7353 |

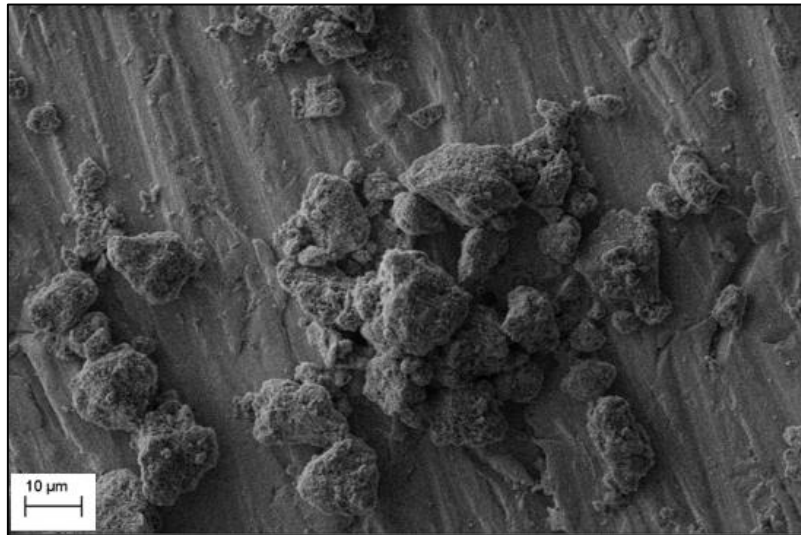
Fonte: elaborado autor.

Na indústria de cimento, a finura do material é geralmente medida em termos de superfície específica ao invés da distribuição dos tamanhos das partículas. Além disso, existe correlação entre a superfície específica e a reatividade dos materiais. No caso de cimentos, a resistência à compressão aumenta com o crescimento da superfície específica principalmente nas idades iniciais (ZHANG; NAPIER-MUNN, 1995). Já para a GIP existe estudo que buscou medir a sua superfície específica por meio de diferentes técnicas de maneira a determinar a taxa de reação (reatividade) do material em meio aquoso (DANIELIK et al., 2019). No entanto, foi constatado por Barbosa, Ramalho e Portella (2018) que mesmo com a adição de GIPs (na proporção de 4% em massa) com distribuições de tamanho de partícula diferentes junto ao clínquer, não houve alteração na distribuição dos cimentos produzidos mesmo estes exibindo superfícies específicas diferentes.

Quanto ao pH, a GIP possui ainda pH básico de 8,66.

Na análise de MEV, observou-se que suas partículas têm formato irregular, mas com aparência granular, Figura 29.

Figura 29: MEV de partículas de GIP.



Fonte: elaborado autor.

Quanto à composição química, a GIP consiste majoritariamente de CaO e SO₃ com leve teor de impurezas. Não se identificou a presença de fluoreto e as proporções de P₂O₅ são substancialmente baixas, Tabela 10. Igualmente, o P₂O₅ apresentou uma reduzida solubilidade (valores de P₂O_{5solúvel} no ensaio de cromatografia e ICP-OES apresentados na Tabela 11 e Tabela 12, respectivamente).

Tabela 10: Composição química de óxidos da GIP por FRX (% em massa).

| Material | PF | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | F |
|----------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|
| GIP | 22,2 | 0,8 | 0,2 | 0,3 | 31,0 | 0,8 | 44,5 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,00 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 11: Teores de fosfato (PO₄³⁻) e fluoreto (F⁻) solúvel determinados por cromatografia na GIP.

| Amostra | mg/L | | % | |
|---------|---------|----------|---------------------------------------|-----------|
| | Fosfato | Fluoreto | P ₂ O ₅ solúvel | F solúvel |
| GIP | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 12: Quantidade de fósforo (P) total e solúvel determinados por ICP-OES na GIP.

| Amostra | mg/L | | % | | % | |
|---------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | P _{total} | P _{solúvel} | P _{total} | P _{solúvel} | P ₂ O ₅ total | P ₂ O ₅ solúvel |
| GIP | 0,2 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Já o ensaio de espectrometria por absorção atômica (EAA) indica as porcentagens de Ca_{total} e $\text{Ca}_{\text{solúvel}}$ presentes na GIP (Tabela 13).

Tabela 13: Valores de Ca total e solúvel por EAA na GIP.

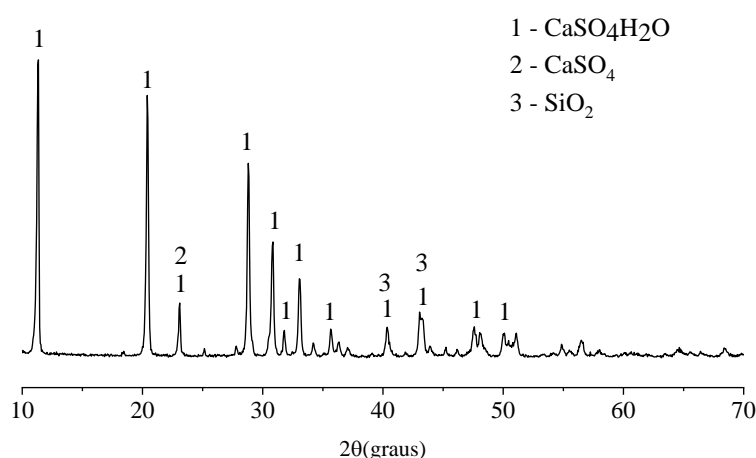
| Amostra | Ca total | | Ca solúvel | |
|---------|----------|------|------------|--|
| | g/g% | mg/L | % | |
| GIP | 18,4 | 476 | 0,48 | |

Fonte: elaborado pelo autor.

Deve-se atentar que as formas de sulfato de cálcio existentes nessa matéria-prima também exercem influência sobre a solubilidade da mesma em água. O sulfato de cálcio ocorre naturalmente na forma di-hidratada (GIP - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de anidrita (CaSO_4), mas também pode ser encontrado na forma de hemidrato (bassanita- $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) quando resultante de processos industriais similares ao de obtenção do fosfogesso. Abaixo de 40°C a GIP di-hidratada tem a menor solubilidade seguida da anidrita e do hemidrato (AZIMI; PAPANGELAKIS; DUTRIZAC, 2007).

A análise de DRX da GIP natural pode ser visualizada na Figura 30. As fases cristalinas identificadas são: sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - PDF 00-021-0816), anidrita (Ca_2SO_4 - PDF 00-026-0328) e quartzo (SiO_2 - PDF 01-080-2147).

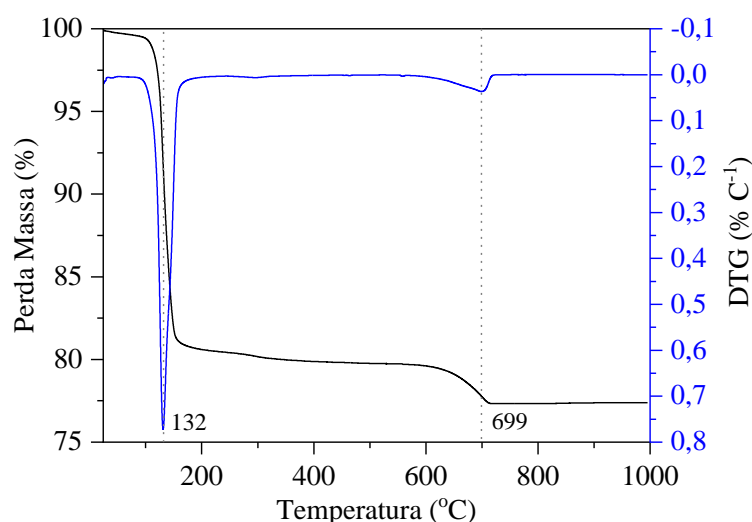
Figura 30: Difratoograma da GIP natural (10° a $70^\circ 2\theta$).



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 31 apresenta-se os resultados referentes à análise de TG da GIP

Figura 31: TG e DTG da GIP.



Fonte: elaborado pelo autor.

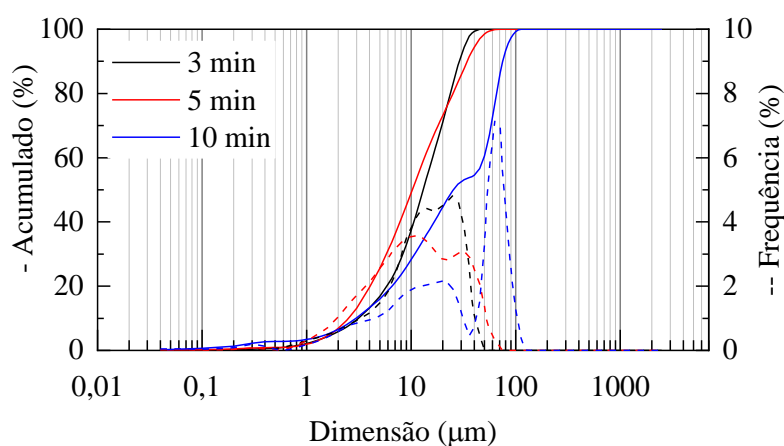
Observa-se uma variação significativa de massa entre 84 e 208 °C com pico em 132 °C. A mesma é referente à decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado que ocorre em duas etapas: di-hidratado para hemi-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$; hemi-hidratado para anidrita, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Normalmente, quando o ensaio é executado sob determinadas condições em recipiente fechado com pequeno orifício na tampa, é possível diferenciar a desidratação do di-hidratado e hemi-hidratado por meio de dois picos de perda de água bem definidos em temperaturas diferentes. Isso deve-se à elevação da pressão do vapor sobre a amostra uma vez que a água só pode escapar pelo orifício (RAMACHANDRAN; PAROLI, 2002; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Entretanto, devido às condições de ensaio aqui adotadas não foi possível essa distinção. No final da curva, percebe-se ainda uma variação de massa 600 e 700 °C, talvez relativo à oxidação de algum carbono presente na amostra conforme sugerido por Vander Merve, Strydom e Potgieter (1999). Mesmo em atmosfera inerte, se o equipamento não vedar bem, uma pequena quantidade de oxigênio pode estar presente.

Assim, encontrou-se percentuais de 19,01% para a água quimicamente (100-250), 90,84% e 3,96% para gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), respectivamente, calculados conforme Eq. 15, 16, 17 18.

4.1.3. Fosfogesso A

O FOS A também foi submetido a testes de moagem e ensaio de granulometria a laser. Nota-se nos resultados um aparente processo de aglomeração das partículas com o aumento do tempo de moagem para 5 e 10 min. Entretanto, ainda assim adotou-se a duração de 3 minutos por apresentar um D (0,9) de 28,84 μm . A seguir, na Figura 32, tem-se a distribuição granulométrica e frequência para os tempos de moagem ensaiados.

Figura 32: Curvas granulométricas FOS A.



| | 3 min | 5 min | 10 min |
|--------------------------|-------|-------|--------|
| Diâmetro (0,1) | 3,12 | 2,51 | 2,95 |
| Diâmetro (0,5) | 13,03 | 10,24 | 25,29 |
| Diâmetro (0,9) | 28,84 | 34,30 | 75,03 |
| Diâmetro médio (μ) | 14,81 | 14,64 | 35,87 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme mencionado anteriormente no item 4.1.2, a amostra pode ter aglomerados (partículas unidas por ligações físicas como forças de Van der Waals) de partículas que o ensaio de granulometria a laser não consegue diferenciar de partículas dispersas. Assim sendo, caso um tratamento ultrassônico não seja suficiente para quebrar essas ligações e evitar a reaglomerações das partículas, pode-se utilizar dispersante para alterar a carga da superfície das partículas e gerando uma repulsão eletrostática (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Na Tabela 14, por sua vez, tem-se a caracterização física do FOS A. É interessante observar que o FOS A apresenta pH de 9,13 indicando que as impurezas nele presente não estão na forma ácida. Geralmente, os fosfogessos indicados na literatura são ácidos embora haja indicação de estudos com fosfogessos na forma básica (CHEN et al., 2018; JIANXI; SU; LIPING, 2011; SINGH, 2003). Ademais, a superfície específica do FOS A é 5,71% inferior à da GIP embora a dimensão do D (0,9) desta seja 7% superior à daquele. Em contrapartida, a superfície específica

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

do fosfogesso e do clínquer são similares. Isso mostra a influência de parâmetros como a morfologia do material na determinação da superfície específica. Grãos planos em forma de placa possuem superfície específica superior em comparação a grãos esféricos do mesmo tamanho correspondente (KAPELUSZNA; MALATA, 2020).

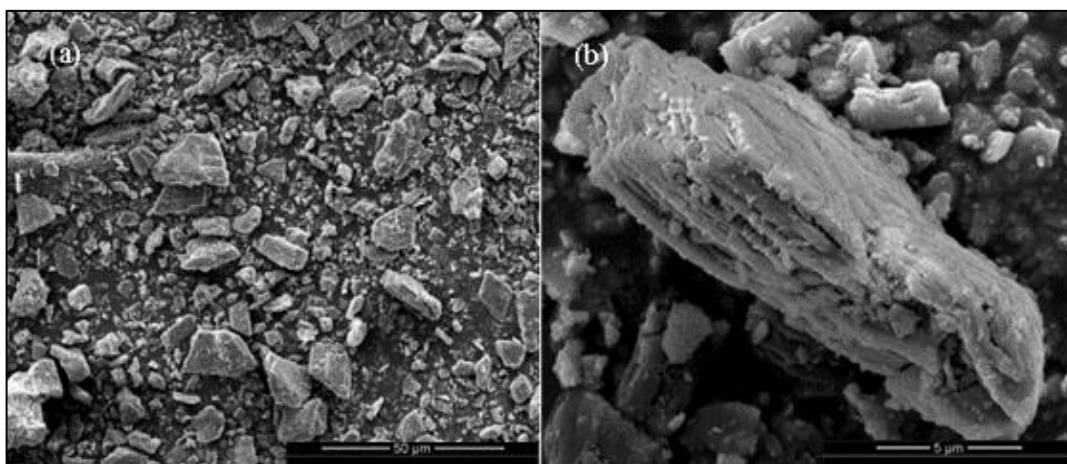
Tabela 14: Características físicas do FOS A.

| | | | |
|---|----------------|-------|--------------------------|
| Granulometria (μm) | Diâmetro a 10% | 3,12 | Granulometria a laser |
| | Diâmetro a 50% | 13,03 | |
| | Diâmetro a 90% | 28,84 | |
| | Diâmetro Médio | 14,81 | |
| Massa específica (g/cm^3) | | 2,26 | NBR 16605 |
| Superfície específica (m^2/g) | | 4,133 | BET |
| pH | | 9,13 | NBR7353 |

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas por MEV. Em relação às características morfológicas, observa-se a predominância de grãos com formatos irregulares planos e aparência prismática.

Figura 33: Micrografia por MEV de uma partícula de FOS A.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação à composição química obtida através de FRX, o fosfogesso constitui-se majoritariamente de CaO e SO_3 e de quantidades menores de impurezas como o P_2O_5 e F , conforme Tabela 15. O teor de P_2O_5 encontrado no fosfogesso está coerente com a literatura, que indica valor próximo de 1%, por outro lado a quantidade F^- está inferior à faixa reportada na literatura, onde os valores podem estar entre 0,1% a 1,5% (SHEN et al., 2012). Essa diferenciação nos teores deve-se à influência do tipo de rocha fosfática e da particularidade de cada processo de fabricação do ácido fosfórico (escolha do tipo processo, eficiência da planta

de operação e contaminantes que podem ser introduzidos) (LOTTERMOSER, 2010; TAYIBI et al., 2009).

Tabela 15: Composição química de óxidos do FOS A por FRX (% em massa).

| Material | PF | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | F |
|----------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----|
| FOS A | 20,7 | 0,5 | 0,10 | 0,3 | 31,7 | 1,0 | 44,9 | 0,1 | 0,00 | 0,9 | 0,1 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Em seguida quantificou-se a parcela solúvel do P₂O₅ e F acima mencionados nas amostras por duas técnicas distintas, cromatografia iônica (Tabela 16) e espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo (ICP-OES) (Tabela Tabela 17).

Tabela 16: Teores de fosfato (PO₄)³⁻ e fluoreto (F⁻) solúvel determinados por cromatografia no FOS A.

| Amostra | mg/L | | % | |
|---------|---------|----------|---------------------------------------|-----------|
| | Fosfato | Fluoreto | P ₂ O ₅ solúvel | F solúvel |
| FOS A | 0,82 | 6,61 | 0,002 | 0,01 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 17: Quantidade de fósforo (P) total e solúvel determinados por ICP-OES no FOS A.

| Amostra | mg/L | | % | | % | |
|---------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | P _{total} | P _{solúvel} | P _{total} | P _{solúvel} | P ₂ O ₅ total | P ₂ O ₅ solúvel |
| FOS A | 23,8 | 0,13 | 0,48 | 0,001 | 1,09 | 0,001 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se que em ambas as técnicas os teores detectados de P₂O₅ solúvel e F solúvel em água foram inferiores aos encontrados por Jianxi, Su e Liping (2011), os quais identificaram valores de 0,87% e 0,12% respectivamente em seu estudo. Além disso, os autores obtiveram teores de P₂O₅ total de 1,17% e F total de 0,52% os quais foram superiores aos encontrados no FOS A. Por outro lado, este apresentou pH básico de 9,13 assim como no estudo mencionado (pH de 8,42).

Com base nesses resultados, pode-se sugerir que os contaminantes se encontram majoritariamente em uma forma insolúvel em água. Segundo Metha e Brady (1977), os fosfogessos podem conter P₂O₅ substituído na rede cristalina do sulfato de cálcio di-hidratado como impureza. Ölmez e Erdem (1989) indicam o fosfato dicálcico (CaHPO₄.2H₂O), fosfato monossódico (NaH₂PO₄) e fluorofosfatos (PO₃F²⁻) como compostos que podem substituir na estrutura cristalina. Explicando ainda que no caso do fosfato dicálcico isso acontece pela formação de uma solução sólida com o sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO₄.2H₂O), pois o HPO₄²⁻ existe em estado de troca iônica com o SO₄²⁻ nessa solução. Outros compostos

insolúveis também mencionados são o fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), fluoreto de cálcio (CaF_2), cuspidina ($\text{CaF}_2 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$), traços da rocha fosfática ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) não decompostos ou mesmo sais de sódio, potássio e cálcio do ácido fluossilícico (H_2SiF_6) (TABIKH; MILLER, 1971). Ölmez e Erdem (1989) encontraram teores de 0,26, 0,55 e 0,51% de P_2O_5 insolúvel, $F_{\text{insolúvel}}$ e P_2O_5 co-cristalino, respectivamente, no fosfogesso por eles analisado. Por outro lado, este mesmo fosfogesso possuía 1,02% e 0,79% de P_2O_5 e F_{total} , nessa ordem.

Quanto à solubilidade do FOS A, tem-se na Tabela 18 os valores de Ca_{total} e $\text{Ca}_{\text{solúvel}}$ obtidos para amostras preparadas e ensaiadas por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA). O filtrado da solução do FOS A com água apresentou concentração de 480 mg/L de $\text{Ca}_{\text{solúvel}}$ a qual aproxima-se do teor estimado de solubilidade da GIP em água a 25 °C, que varia entre 0,0147 M (521,85 mg/L) e 0,0182 M (646,1 mg/L) (LEBEDEV; KOSORUKOV, 2017). Além disso, o ensaio indica que não há uma diferença significativa nas porcentagens de Ca_{total} (<7%) presentes na GIP e no fosfogesso.

Tabela 18: Valores de Ca total e solúvel por EAA no FOS A.

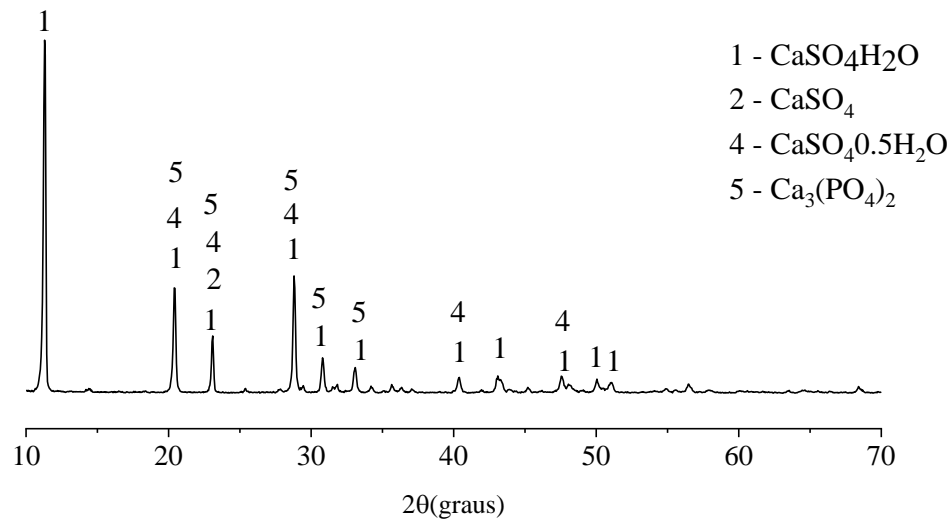
| Amostra | Ca_{total} | | $\text{Ca}_{\text{solúvel}}$ | |
|---------|----------------------------|-------|------------------------------|------|
| | g/g% | mg/L | mg/L | % |
| FOS A | 17,2 | 480,5 | 480,5 | 0,48 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Ao comparar os resultados de $\text{Ca}_{\text{solúvel}}$ das duas fontes de sulfato de cálcio analisadas nota-se que as concentrações estão bem próximas. Entretanto, ao confrontar os dados de Ca_{total} e $\text{Ca}_{\text{solúvel}}$ dos mesmos, percebe-se que embora a GIP tenha teor mais elevado de Cálcio (18,44%), ela tem menos cálcio solubilizado quando comparado ao fosfogesso. Tal fato é corroborado pelo trabalho de Yang (2011), o qual identificou que o fosfogesso dissolve em água mais rapidamente que a GIP natural em tempos iniciais até aproximadamente 2 horas. A solução de fosfogesso e GIP com água foi filtrada com 30 minutos se enquadrando, portanto, nos tempos iniciais mencionados pelo autor.

Na análise qualitativa do FOS A por difração de raio X (Figura 34) reconheceu-se sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - PDF 00-033-0311), anidrita (Ca_2SO_4 - PDF 00-026-0328), bassanita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - PDF -00-033-0310), e fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -PDF-00-009-0348).

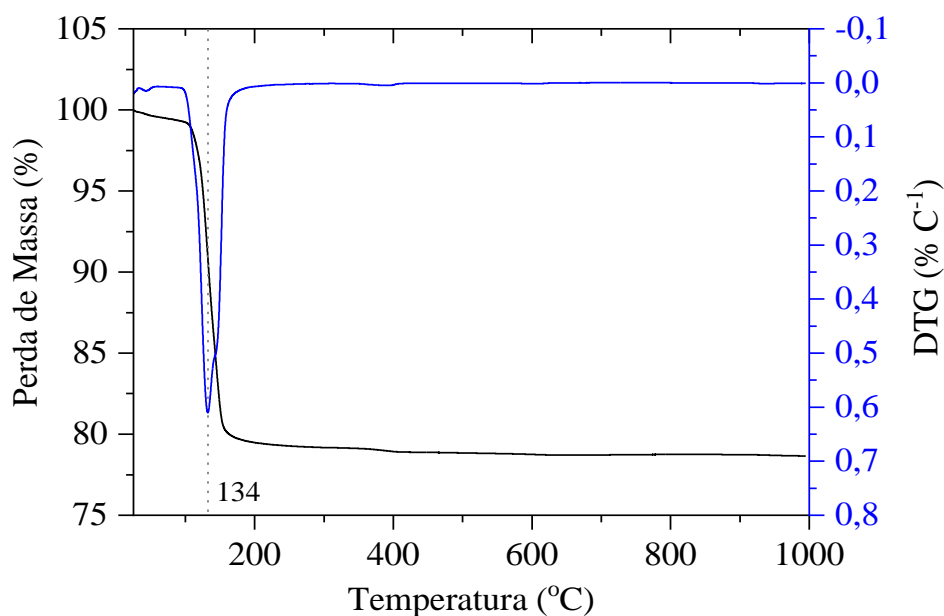
Figura 34: Difratoograma do FOS A (10° a 70° 2θ).



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 35 apresenta a análise termogravimétrica (TG) do FOS A e sua respectiva derivada (DTG). Verifica-se que ao longo do aquecimento até 1000 °C houve uma variação representativa de massa entre 100 e 200 °C com pico em aproximadamente 134 °C. A temperatura em que ocorre esse pico de desidratação do fosfogesso está próximo do local onde ocorreu a da GIP (132 °C).

Figura 35: TG e DTG do FOS A.



Fonte: elaborado pelo autor.

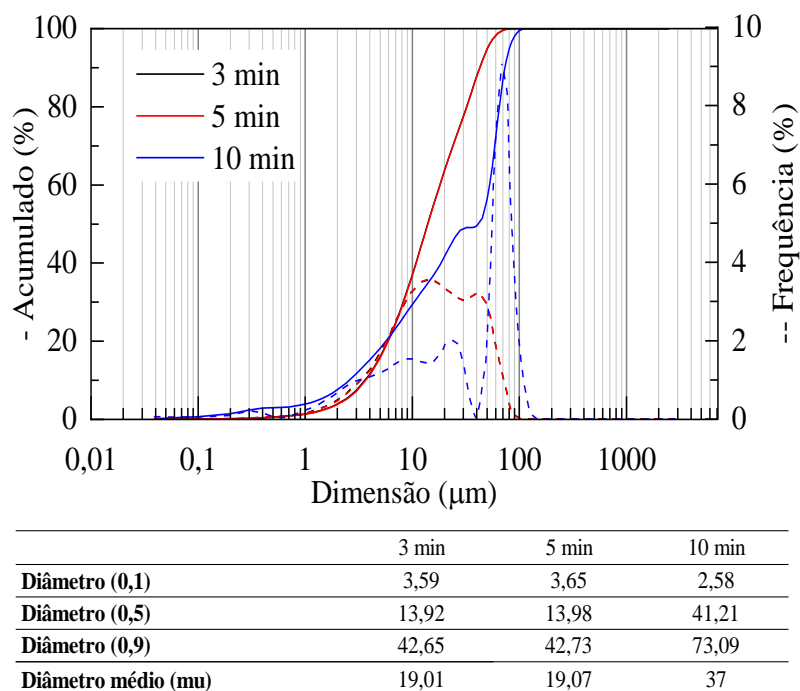
Além disso, não se verificou variação de massa entre 600 e 700 °C como na GIP. No fosfogesso analisado por Strydom et al. (1995) a desidratação da gipsita sintética (fosfogesso) aconteceu em várias etapas de reações. Primeiro, a desidratação do di-hidratado e das impurezas inicia-se lentamente em temperaturas abaixo de 95 °C. Em seguida, a desidratação principal do sulfato de cálcio di-hidratado dá-se de 95 a 170 °C. Finalmente, a terceira etapa sucede em temperaturas até 180 °C. Todavia, mesmo em temperaturas acima de 250 °C, eles constataram a presença de $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Assim, encontrou-se percentuais de 19,97% para a água quimicamente (100-250), 95,43% e 0,88% para gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), respectivamente, calculados conforme Eq. 15, 16, 17 18.

4.1.4. Fosfogesso B

Para o FOS B nos testes de moagem de 3, 5 e 10 min tem-se as distribuições granulométricas e as frequências contidas na Figura 36. O tempo de moagem adotado para o FOS B foi de 3 min com $D(0,9)$ de 42,65 μm . Nos resultados deste ensaio nota-se também o processo de aglomeração das partículas com a prolongação da duração da moagem. Analisando os dados de $D(0,9)$ das matérias-primas, constata-se que este valor para o FOS B é 13,35% inferior à GIP ao passo que é 52,32% e 18,11% superior ao FOS A e clínquer, respectivamente. Em ordem crescente tem-se $\text{FOS_A} < \text{clínquer} < \text{FOS B} < \text{GIP}$.

Figura 36: Curvas granulométricas FOS B.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 19 apresentam-se as características físicas do FOS B o qual mostra uma superfície específica de $4,46 \text{ m}^2/\text{g}$. Ordenando de forma crescente a superfície específica das matérias-primas aqui analisadas, tem-se que o clínquer com valor similar ao FOS A ($4,13 \text{ m}^2/\text{g}$), enquanto estes dois são inferiores à GIP ($4,38 \text{ m}^2/\text{g}$) e subsequentemente ao FOS B ($4,46 \text{ m}^2/\text{g}$), clínquer = FOS A < GIP < FOS_B. Pode-se dizer ainda que o FOS B é 8% superior ao clínquer e ao FOS A, ao passo que sua superfície específica é 1,83% mais elevada que a da GIP. Por outro lado, comparando-se os D(0,90) e superfície específica dos fosfogessos entre si, constata-se que, embora o FOS A ($28 \mu\text{m}$) tenha dimensão de D(0,90) 34% inferior ao FOS B ($42,65 \mu\text{m}$), isso não parece se refletir na superfície específica, uma vez que este último tem a superfície específica mais elevada. Chagas et al. (2011) sugerem em seu estudo com cinza da casca de arroz que não necessariamente quando há a redução do tamanho das partículas decorrente da moagem, as superfícies específicas por BET aumentam monotonicamente. Isso contradiz a relação inversa entre superfície específica e tamanho da partícula. Ademais, identifica-se pH ácido de 2,88 para o FOS B, o que condiz com o encontrado por Chen, Gao e Zhao (2019).

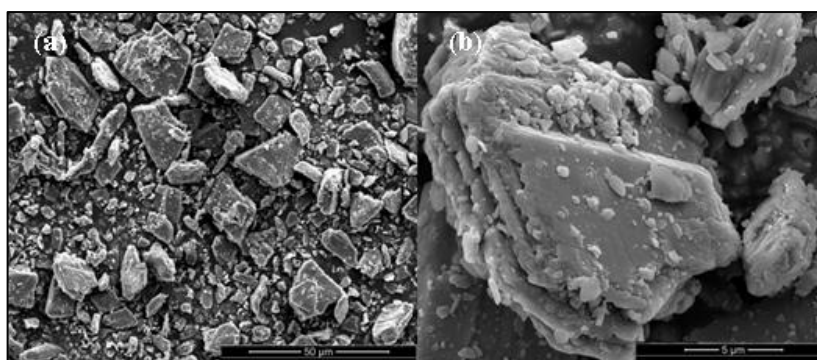
Tabela 19: Características físicas do FOS B.

| | | | |
|---|----------------|-------|--------------------------|
| Granulometria (μm) | Diâmetro a 10% | 3,59 | Granulometria a laser |
| | Diâmetro a 50% | 13,92 | |
| | Diâmetro a 90% | 42,65 | |
| | Diâmetro Médio | 19,01 | |
| Massa específica (g/cm^3) | | 2,30 | NBR 16605 |
| Superfície específica (m^2/g) | | 4,465 | BET |
| pH | | 2,88 | NBR7353 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto à morfologia do material (Figura 37), identifica-se formas similares ao FOS A com aparência prismática. Verifica-se ainda a presença de partículas menores aderidas à superfície de grão maiores que contém rachaduras e ranhuras.

Figura 37: Micrografia por MEV de uma partícula de FOS B.



Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto à composição química que consta na Tabela 20, tem-se que o FOS B possui 0,94% de P_2O_5 e 0,05% de F. O valor de P_2O_5 é 8% superior ao FOS A enquanto o F é 54% inferior. Embora a quantidade detectada de F neste estudo, no geral, seja baixa, ainda assim pode-se correlacioná-la ao estudo de Nizevičienė et al. (2016) que constaram valor de 0,06% de F em fosfogesso.

Tabela 20: Composição química de óxidos do FOS B por FRX (% em massa).

| Material | PF | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | SO_3 | Na_2O | K_2O | P_2O_5 | F |
|----------|------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|-----|---------------|-----------------------|----------------------|------------------------|------|
| FOS B | 21,4 | 1,2 | 0,04 | 0,3 | 30,3 | 0,2 | 45,4 | 0,1 | 0,00 | 0,9 | 0,05 |

Fonte: elaborado pelo autor.

As Tabela 21 e Tabela 22 contêm os teores de P_2O_5 solúvel, P_2O_5 total e $\text{F}_{\text{solúvel}}$ obtidos por cromatografia e ICP-OES do FOS B. Os valores de P_2O_5 solúvel das duas técnicas são bem similares. Em contrapartida, os resultados do FOS A em relação ao FOS B são insignificantes.

Nota-se também que embora em uma percentagem também pequena, o FOS B conseguiu solubilizar mais P_2O_5 que o FOS A.

Tabela 21: Teores de fosfato $(PO_4)^{3-}$ e fluoreto (F^-) solúvel determinados por cromatografia no FOS B.

| Amostra | mg/L | | % | |
|---------|---------|----------|------------------|-----------|
| | Fosfato | Fluoreto | P_2O_5 solúvel | F solúvel |
| FOS B | 96,98 | 17,05 | 0,22 | 0,02 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 22: Quantidade de fósforo (P) total e solúvel determinados por ICP-OES no FOS B.

| Amostra | mg/L | | % | | % | |
|---------|-------------|---------------|-------------|---------------|----------------|------------------|
| | P_{total} | $P_{solúvel}$ | P_{total} | $P_{solúvel}$ | P_2O_5 total | P_2O_5 solúvel |
| FOS B | 22,8 | 20,97 | 0,46 | 0,10 | 1,04 | 0,24 |

Fonte: elaborado pelo autor.

No caso da Tabela 23, tem-se os teores de Ca_{total} e $Ca_{solúvel}$ por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA) do FOS B. Esses valores são levemente superiores aos encontrados para a GIP e FOS A. O Ca_{total} do FOS B é 12% e 4,35% mais elevado que o FOS A e a GIP respectivamente, ao passo que o $Ca_{solúvel}$ é 2% e 3% superior aos mesmos. Em ordem crescente de Ca_{total} tem-se $FOS_A < GIP < FOS_B$ ao passo que em termos de $Ca_{solúvel}$ tem-se $GIP < FOS_A < FOS_B$.

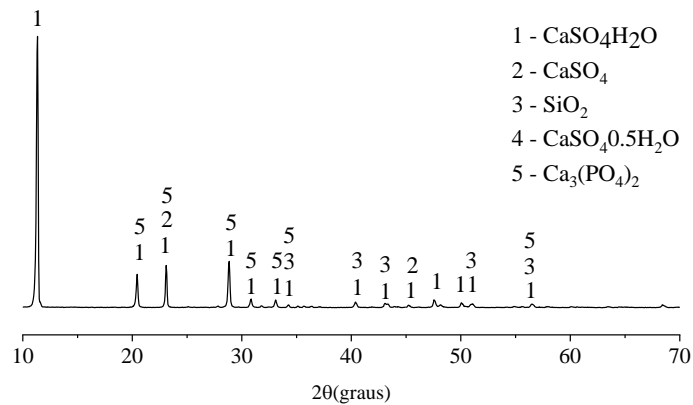
Tabela 23: Valores de Ca total e solúvel por EAA no FOS B.

| Amostra | Ca_{total} | | $Ca_{solúvel}$ | |
|---------|--------------|-------|----------------|-----|
| | g/g% | mg/L | mg/L | % |
| FOS B | 19,2 | 485,3 | 485,3 | 0,5 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Na análise de DRX do FOS B, as principais fases identificadas foram o sulfato de cálcio di-hidratado ($C_2SO_4 \cdot 2H_2O$ - PDF 00-021-0816), anidrita (C_2SO_4 - PDF 00-026-0328) e o quartzo (SiO_2 - PDF 01-080-2147). Entretanto, esse fosfogesso se apresentou contaminado também por fosfato de cálcio proveniente da rocha fosfática ($Ca_3(PO_4)_2$ -PDF-00-009-0348). Observar Figura 38.

Figura 38: Difratoograma do FOS B (10° a 70° 2θ).

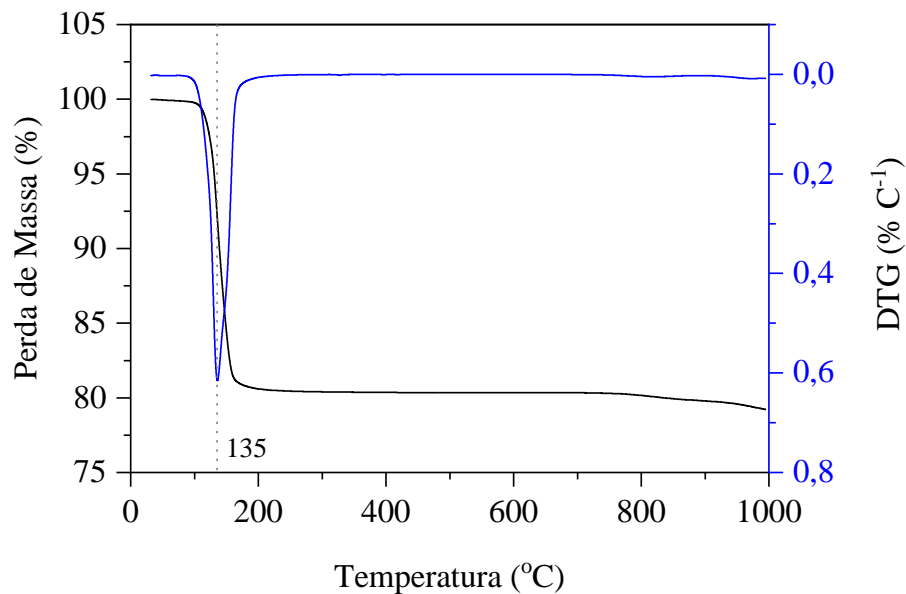


Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação à análise termogravimétrica da Figura 39, tem-se comportamento similar ao FOS A. É possível identificar nitidamente a perda de massa entre 100 e 200 °C referente à desidratação do fosfogesso. Todavia, não se consegue diferenciar o processo de perda de água pelo sulfato de cálcio di-hidratado e hemidratado.

Assim, encontrou-se percentuais de 19,31% para a água quimicamente (100-250), 92,27% e 4,24% para gipsita ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), respectivamente, calculados conforme Eq. 15, 16, 17 18.

Figura 39: TG e DTG do FOS B.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.5. Considerações da seção

A GIP possui pH básico de 8,66 e compõe-se majoritariamente de CaO e SO₃ com leve teor de impurezas. Não se identificou a presença de fluoreto e as proporções de P₂O₅ são baixas da ordem de 0,07%. É interessante observar que o FOS A apresenta pH de 9,13 indicando que as impurezas nele presente não estão na forma ácida. Geralmente, os fosfogessos indicados na literatura são ácidos. Entretanto, lembra-se que essas impurezas não seguem um padrão fixo e podem variar de acordo com o processo de geração de ácido fosfórico, a composição química e mineralógica da rocha fosfática e / ou a forma como é tratada (por exemplo, tratamento antes do empilhamento) (CAMPOS et al., 2017; RASHAD, 2017; ZAPATA; ROY, 2004).

Além disso, a superfície específica do FOS A é 5,71% inferior à da GIP embora a dimensão do D (0,9) desta seja 7% superior a este. Ademais, o teor de P₂O₅ encontrado no FOS A está coerente com a literatura, que indica valor próximo de 1%, entretanto, a quantidade F⁻ está inferior à faixa. Assim, pode-se sugerir que os contaminantes se encontram majoritariamente em uma forma insolúvel em água. No caso do FOS B, constata-se uma superfície específica de 4,46 m²/g, pH ácido de 2,88, 0,94% de P₂O₅ e 0,05% de F. O valor de P₂O₅ é 8% superior ao FOS A enquanto o F é 54% inferior.

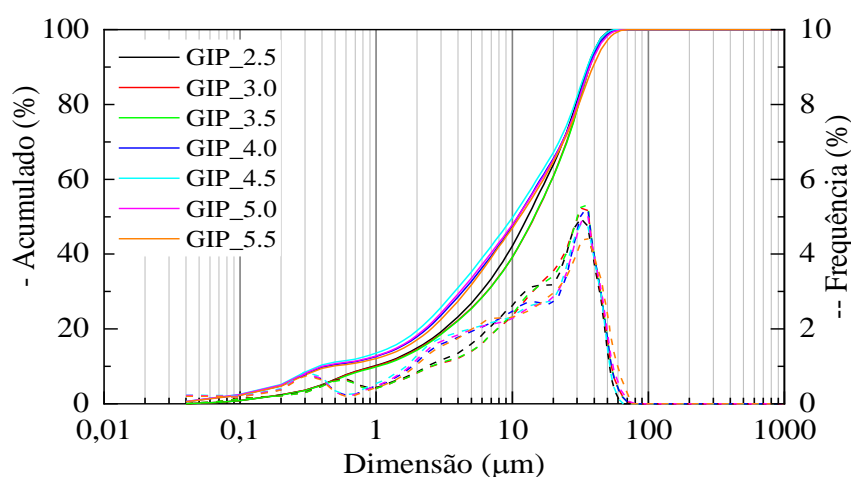
Embora alguns dados da caracterização física estão diferentes quando comparadas às três formas de sulfatos estudadas nesta pesquisa, é mais relevante na análise final (hidratação e reologia) a caracterização dos cimentos produzidos com estas fontes de sulfato.

4.2. FASE 2 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS:

4.2.1. Granulometria a laser e BET

A Figura 40 contém dados granulométricos dos cimentos compostos com diferentes teores de GIP representando quantidades de SO_3 entre 2,5 e 5,5%. Os valores de $D(0,90)$ para estes cimentos esteve compreendido entre 35,64 - 39,10 μm , onde é possível identificar um desvio padrão de 1,05 μm e coeficiente de variação de 2,85%, enquanto para o diâmetro médio, estes parâmetros foram de 0,86 μm e 5,30 % em uma faixa de valores de 14,76 a 17,32 μm . Trata-se de uma variabilidade baixa indicando que os dados são homogêneos. Barbosa, Ramalho e Portella (2018) ao analisar o incremento da GIP com diferentes distribuições granulométricas (finas, média e grosseira) junto ao clínquer, verificaram que a quantidade (5%) adicionada ao clínquer não alterava significativamente a distribuição granulométrica dos cimentos avaliados. É interessante notar ainda que o $D(0,90)$ do clínquer e da GIP individualmente tenham sido de 36,11 e 49,22 μm respectivamente. Como resultado, tem-se dois cimentos com $D(0,90)$ inferiores ao clínquer (SO_3 de 2,5 e 4,5) e cinco com valores superiores ao mesmo em 1,19% a 8%. Não foi possível, portanto, estabelecer uma relação bem definida entre os itens avaliados.

Figura 40: Curva granulométrica de cimentos com GIP.



| Dosagem | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,50 | 5,00 | 5,50 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Diâmetro (0,1) | 0,95 | 0,98 | 1,04 | 0,43 | 0,38 | 0,40 | 0,48 |
| Diâmetro (0,5) | 13,00 | 14,59 | 14,51 | 11,03 | 10,10 | 10,97 | 11,39 |
| Diâmetro (0,9) | 35,87 | 37,04 | 37,09 | 36,54 | 35,64 | 37,12 | 39,10 |
| Diâmetro médio (μ) | 16,23 | 17,28 | 17,32 | 15,59 | 14,76 | 15,71 | 16,41 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Enquanto isso, os resultados de superfície específica por BET (Tabela 24) para esses cimentos encontram-se entre 2,15-3,61 m²/g com desvio padrão de 0,52 m²/g e coeficiente de variação igual a 18,04%. Todavia, esperava-se que com o crescimento dos incrementos de GIP, os valores de BET dos cimentos se elevassem ou apresentassem uma distinção mais clara, uma vez que o BET da GIP (4,38 m²/g) é 6% superior ao do clínquer (4,13 m²/g). Para Barbosa, Ramalho e Portella (2018), embora não se tenha verificado diferenças nas distribuições granulométricas dos cimentos com as GIPs adicionadas, os cimentos anidros apresentaram superfícies específicas distintas e com tendência definida. Além disso, todos os cimentos indicam valores inferiores aos do clínquer e da GIP. Estes resultados podem ter alguma influência do método de preparação das amostras que é extremamente sensível, principalmente para amostras como os sulfatos de cálcio.

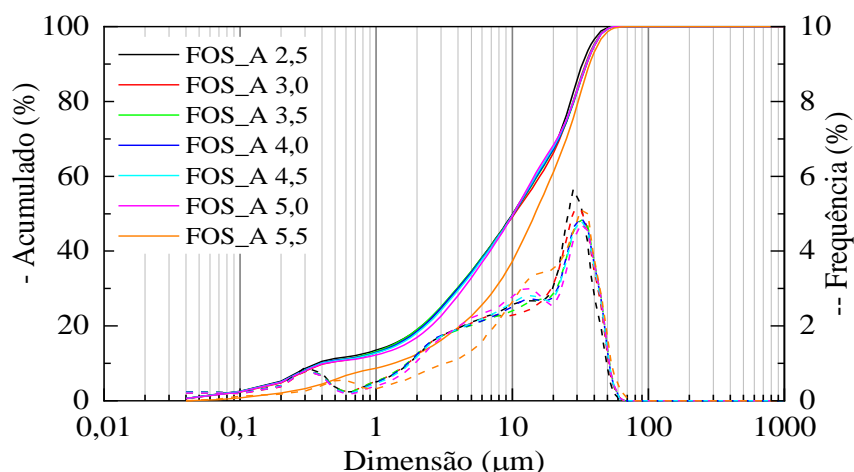
Tabela 24: Superfície específica obtida pelo método de BET de cimentos com GIP (m²/g).

| GIP_2,5 | GIP_3,0 | GIP_3,5 | GIP_4,0 | GIP_4,5 | GIP_5,0 | GIP_5,5 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 2,150 | 3,615 | 3,342 | 2,494 | 2,927 | 3,370 | 2,389 |

Fonte: elaborado pelo autor.

No caso dos cimentos com FOS A (Figura 41), as medidas de D(0,90) estão compreendidas entre 32,85 e 37,02 µm com um desvio padrão de 1,13 µm e coeficiente de variação igual a 3,23 %, um pouco inferior aos cimentos com GIP. Já em relação ao diâmetro médio, os valores estão entre 14,14 e 17,54 µm com desvio padrão de 1,04 µm e coeficiente de variação de 6,93%. Nota-se no geral que os valores estão próximos e que não há correlação bem definida entre os resultados obtidos e os incrementos de fosfogesso. Cabe ressaltar, entretanto, que comparando os cimentos com as fontes de sulfato de cálcio previamente mencionadas, aqueles com FOS A têm o intervalo de D(0,90) 7,83 – 5,32% inferiores aos extremos dos cimentos com GIP. Além disso, o D_{médio} dos cimentos com FOS A estão majoritariamente na ordem dos 14 µm, diferentemente daqueles com GIP. Sugere-se que isto tenha relação ao D(0,90) da GIP ser 75,78% (49,22 µm) superior ao do clínquer (28 µm). Também, as curvas granulométricas e as frequências (multimodal) têm forma bem parecidas, exceção à amostra FOS_A_5,5. Desconsiderando este cimento, os D_{médios} avaliados permanecem na ordem de 14 µm. Observar que os incrementos de GIP e FOS A para produzir cimentos com o mesmo teor de SO₃ não foram necessariamente iguais, embora sejam valores próximos. Adicionou-se teores levemente mais elevados de GIP nos cimentos para um determinado SO₃ uma vez que seu SO₃ é 0,75% menor que o do FOS A.

Figura 41: Curva granulométrica de cimentos com FOS A.



| Dosagem | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,50 | 5,00 | 5,50 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Diâmetro (0,1) | 0,37 | 0,43 | 0,39 | 0,39 | 0,40 | 0,42 | 1,34 |
| Diâmetro (0,5) | 10,07 | 10,40 | 10,23 | 10,22 | 10,18 | 10,20 | 14,72 |
| Diâmetro (0,9) | 32,85 | 34,65 | 35,31 | 35,11 | 35,01 | 35,24 | 37,02 |
| Diâmetro médio (μ) | 14,14 | 14,76 | 14,76 | 14,70 | 14,64 | 14,70 | 17,54 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação a superfície específica, os valores dos cimentos com o FOS A permaneceram entre 2,73 e 3,53 m²/g com desvio padrão de 0,27 m²/g e coeficiente de variabilidade de 8,58%. No geral eles têm superfícies específicas inferiores ao clínquer e ao FOS A (4,13 m²/g) e também não há uma correlação clara entre os incrementos de FOS A e os resultados obtidos assim como no caso dos cimentos com GIP.

Tabela 25: Superfície específica pelo método de BET de cimentos com FOS A (m²/g).

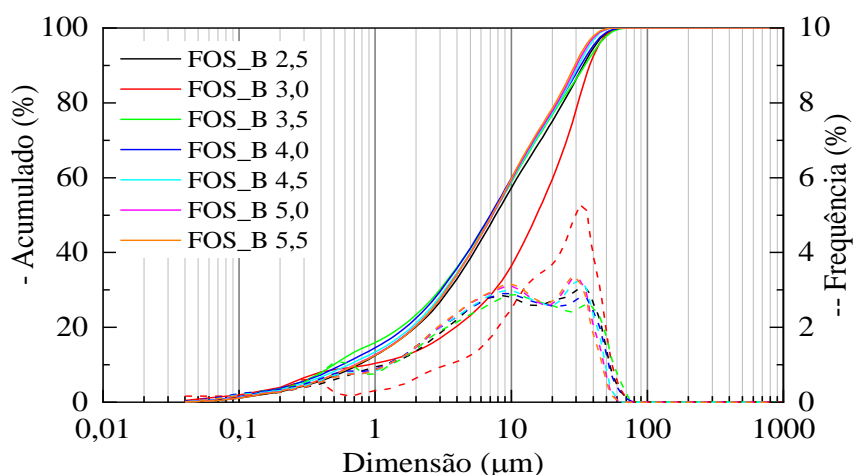
| FOSA_2,5 | FOSA_3,0 | FOSA_3,5 | FOSA_4,0 | FOSA_4,5 | FOSA_5,0 | FOSA_5,5 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 3,031 | 2,881 | 2,734 | 3,527 | 3,260 | 3,334 | 3,389 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Os cimentos com FOS B, tem D(0,90) que variam de 29,30 a 37,67 µm com desvio padrão de 2,68 µm e coeficiente de variação igual a 8,18%. Já os D_{médio} destes cimentos estão entre 11,41 e 17,91 µm com desvio padrão de 2,11 µm e coeficiente de variabilidade igual a 16,37%. Aqui também não há uma tendência bem estabelecida entre os incrementos nos valores de FOS B ao clínquer e o D(0,90) e D_{médio}. Todavia, observa-se que as distribuições e frequências das curvas estão bem similares, exceção ao cimento com SO₃ de 3%. Esta amostra provavelmente apresentou aglomerações não tendo sido, portanto, suficiente o tratamento ultrassônico de 60 s utilizado. Com exceção deste cimento, os D_{médio} dos outros cimentos permaneceram na ordem

faixa de 11,41 a 12,93 μm o qual é inferior aos $D_{\text{médios}}$ mostrados nos cimentos com GIP e FOS A.

Figura 42: Curva granulométrica de cimentos com FOS B.



| Dosagem | 2,50 | 3,00 | 3,50 | 4,00 | 4,50 | 5,00 | 5,50 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Diâmetro (0,1) | 0,76 | 0,89 | 0,50 | 0,57 | 0,64 | 0,71 | 0,72 |
| Diâmetro (0,5) | 7,69 | 15,37 | 7,22 | 7,01 | 7,28 | 7,27 | 7,22 |
| Diâmetro (0,9) | 33,90 | 37,67 | 34,72 | 32,48 | 31,19 | 30,19 | 29,30 |
| Diâmetro médio (μ) | 12,93 | 17,91 | 12,65 | 12,05 | 11,89 | 11,66 | 11,41 |

Fonte: elaborado pelo autor.

No que tange a superfície específica do FOS B (Tabela 26), esta encontra-se em um intervalo entre 3,10 e 4,27 m^2/g com desvio padrão de 0,35 m^2/g e coeficiente de variação igual a 9,28 %. Para estes cimentos alcançou-se superfícies específicas mais próximas do clínquer (4,13 m^2/g), porém esperava-se valores mais elevados uma vez que o FOS B apresentou a maior superfície específica (4,46 m^2/g) entre as fontes de sulfato de cálcio utilizadas.

Tabela 26: Superfície específica pelo método de BET de cimentos com FOS B (m^2/g).

| FOSB_2,5 | FOSB_3,0 | FOSB_3,5 | FOSB_4,0 | FOSB_4,5 | FOSB_5,0 | FOSB_5,5 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 3,106 | 3,862 | 4,031 | 3,713 | 3,530 | 4,270 | 3,651 |

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.2. Calorimetria Isotérmica

Após a caracterização dos cimentos em relação ao tamanho dos grãos e superfície específica, têm-se os resultados de calorimetria isotérmica em termos de fluxo de calor - mW/g - e calor acumulado - J/g - gerados por eles. Quanto a ordem de discussão dos resultados, primeiramente, os cimentos são avaliados em grupos de sulfato de cálcio com a seguinte ordem: GIP, FOS A e FOS B. O objetivo é identificar tendências ou fenômenos associados aos incrementos de SO_3

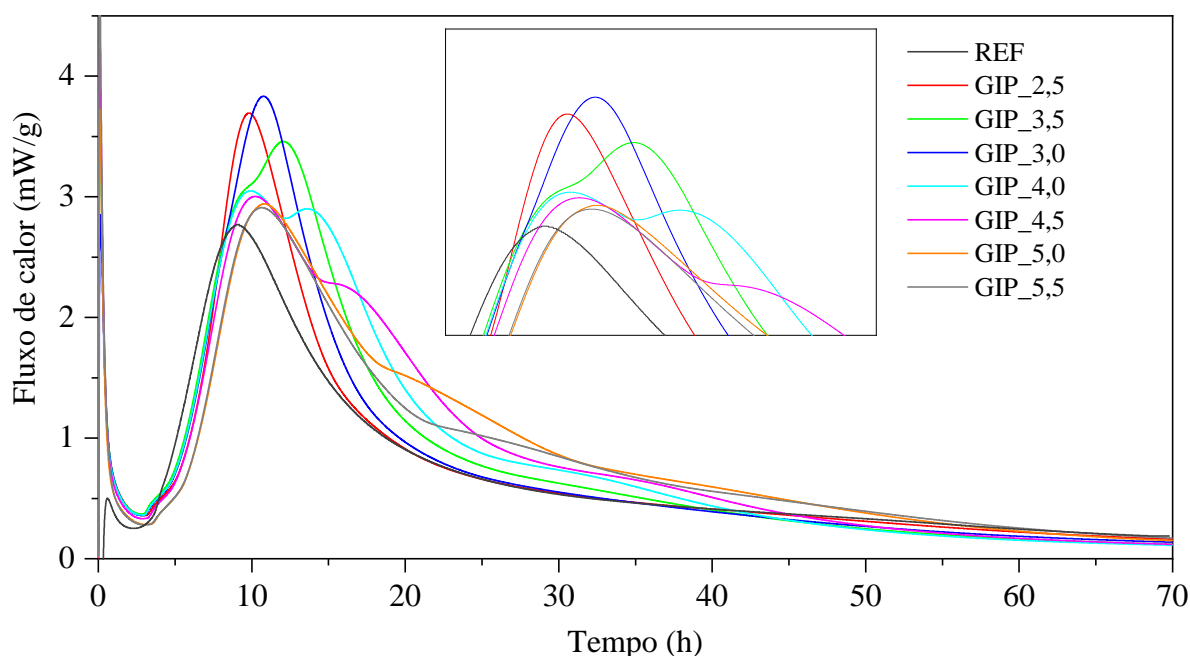
em cada grupo. Aqui há uma descrição visual simplificada das curvas dos cimentos em relação a amostra de referência REF (sem sulfato de cálcio), uma comparação da duração e calor gerado em cada período (indução, aceleração e desaceleração), e é feita uma correlação entre os parâmetros das curvas. Em seguida, as três fontes de sulfato de cálcio são comparadas quanto aos períodos e parâmetros das curvas. Almeja-se assim, reconhecer mudanças decorrentes da substituição da GIP pelos fosfogessos.

Os dados utilizados na presente seção podem ser conferidos no Anexo A.

4.2.2.1. Gipsita

As Figura 43 e Figura 44 mostram o fluxo de calor e calor acumulado dos cimentos com GIP em teores de SO_3 de 2,5-5,5%.

Figura 43: Fluxo de calor dos cimentos com GIP (mW/g).

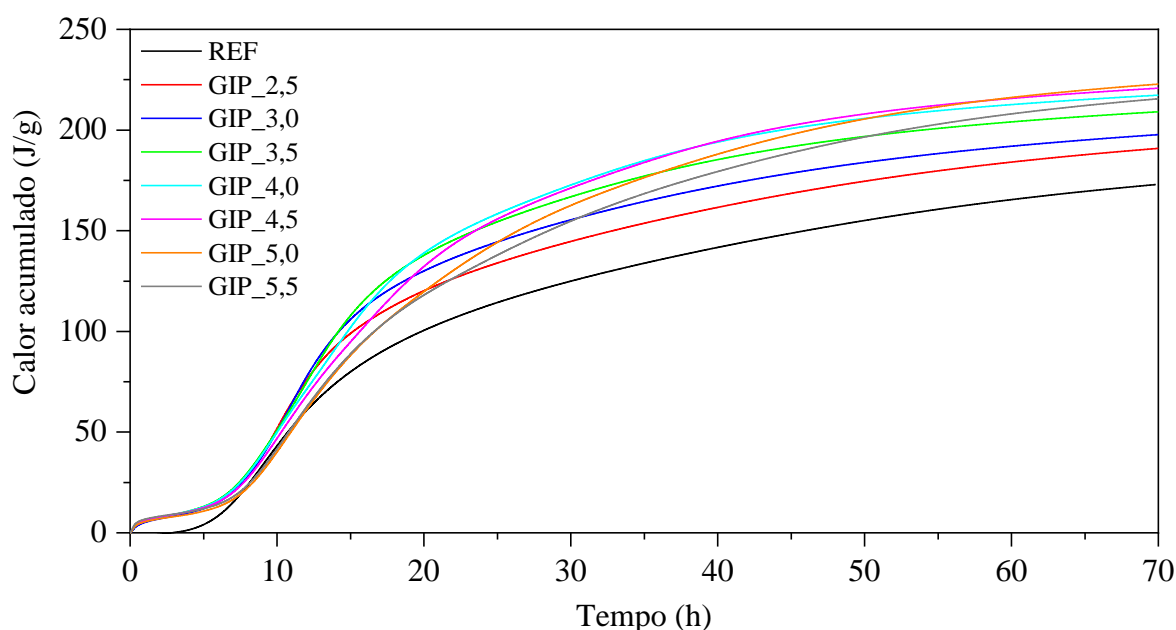


Fonte: elaborado pelo autor.

Analisando visualmente as curvas de fluxo de calor em relação a amostra REF, nota-se que todas as amostras apresentaram calor de molhagem superior, períodos de indução mais prolongados, início da curva de aceleração após o REF e calor de hidratação máximo do pico principal mais elevado.

No caso da alita, a reação é acelerada na presença de íons sulfatos e desacelerada em soluções contendo íons de alumínio. Essa aceleração da alita em presença de GIP é atribuída à interação entre a GIP e os íons de alumínio presentes na alita. Em sistemas com C_3A e GIP ainda, os íons de alumínio são precipitados na forma de etringita. Assim, em sistemas subsulfatados a reação da alita é atrasada e um pouco mais lenta (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Além disso, o nível de reação dos silicatos é comumente associado a inclinação da curva de aceleração do pico principal. Quanto maior a reatividade, mais elevado é o coeficiente de inclinação dessa curva (α) (HOLANDA, 2015).

Figura 44: Calor acumulado dos cimentos com GIP (J/g).



Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se também que com os incrementos de SO_3 total, a intensidade do pico principal das curvas reduz ligeiramente dando origem também a formação de um ombro acentuado ou suave (por exemplo, GIP 3,5 e 5,0). Segundo a C1679-08 (2014), em cimentos sem materiais cimentícios suplementares, este ombro acontece após o pico principal e seu ponto de início corresponde ao esgotamento dos sulfatos (E). Este ponto se moverá no tempo em relação ao máximo do pico principal com a adição consecutiva de sulfatos aos sistemas. Em certos cimentos o ombro é tão suave que é difícil de distinguí-lo do restante do pico principal (por exemplo, GIP 5,5).

Além disso, embora a adição de sulfato de cálcio possa acelerar o início do pico principal, em cimentos já adequadamente balanceados, adicionar mais sulfato não aumenta a intensidade ou acelera o princípio do pico principal segundo a C1679-08 (2014). Verifica-se esse

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

comportamento nas curvas de fluxo de calor dos cimentos com o crescimento dos teores de GIP e também é identificado por Kapeluszna e Malata (2020) que detectou picos principais menores nos cimentos com excesso de gipsita.

Além disso, o tempo de ocorrência do pico de aluminato depende consideravelmente do teor de GIP. Em teores mais elevados, o pico mostra-se em idades mais tardias. Assim, pode-se supor que: GIP 2,5 e 3,0 estão na condição de subsulfatados; GIP_3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 estão adequadamente sulfatado (GIP_3,5 e 5,0 parecem estar no limite para sub e hipersulfatados respectivamente); GIP_5,5 está com excesso.

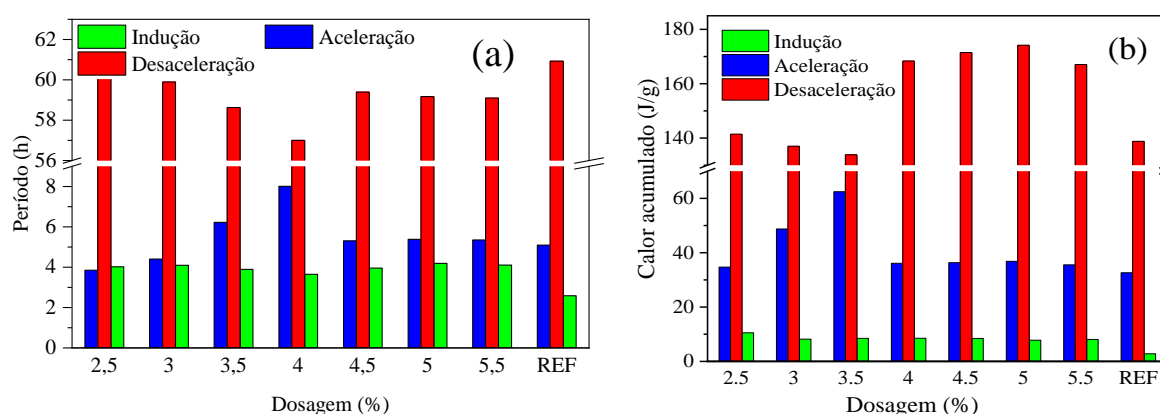
Também, observa-se nas curvas de fluxo de calor dos cimentos avaliados que com os incrementos de sulfato, o ombro torna-se cada vez mais perceptível. O mesmo é observado por Adu-Amankwah et al. (2018) que utilizou adições de sulfato em 2, 3 e 4% em cimentos CEM I 52.5R com escória e calcário. Destaca-se, porém, que segundo a C1679-14 (2014) há uma correlação entre esse pico acontecer antes da conclusão do pico principal e problemas severos de atrasos de pega e perda de trabalhabilidade. A adição, inclusive excessiva, de sulfatos pode afetar sua resistência à compressão, estabilidade dimensional e até a durabilidade (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018).

Avaliando ainda a Figura 44 referente à curva de calor acumulado, nota-se que até aproximadamente 10,6 horas, o calor acumulado liberado pelo REF é mais elevado que o das outras amostras. Entretanto, após esse tempo, os cimentos com GIP apresentam valores superiores. Além disso, os cimentos com os teores mais baixos de GIP mostraram os menores calores acumulados com 70 h. O mesmo é verificado por Kapeluszna e Malata (2020), onde as amostras subsulfatadas apresentaram calor acumulado inferior às devidamente sulfatadas. É esperado que a resistência desses cimentos seja mais baixa já que o calor liberado é um indicador do grau de hidratação. Lembra-se que o calor de molhagem não está contabilizado no calor acumulado do grupo GIP.

Quanto aos períodos de indução, aceleração e desaceleração das curvas de fluxo de calor, a Figura 45 trazem o comparativo entre a duração e calor gerado em cada um desses períodos nos cimentos com adição de GIP e teores de 2,5 – 5% de SO_3 . Os cimentos que têm os menores teores de SO_3 mostraram a menor duração do período de indução (GIP_3,5; 3,0; 4,0; REF), exceção ao GIP_2,5 que exibiu a maior extensão entre todos os cimentos. O comportamento desta última amostra foi inesperado uma vez que nessa dosagem há uma quantidade bem baixa de GIP. Nessa condição de cimentos subsulfatados, era esperado que o período de indução se

reduzisse devido a menor disponibilidade de sulfatos para reagir com o C_3A . Por outro lado, as amostras GIP_5,0 e 5,5 apontaram períodos de indução mais prolongados sugerindo que excessivas adições de GIP possam gerar atrasos na formação do pico principal, ou seja, retardo nas reações. Inclusive essas duas amostras juntamente com o REF geraram os menores valores de calor acumulado nesse período, indicando graus de hidratação inferiores nesse intervalo. Por fim, observa-se que o calor da amostra GIP 5,0% é 8,22% inferior ao da amostra GIP_4,0 (com maior calor acumulado após GIP_2,5) ao passo que a duração do período de indução é 12,8% mais elevado (34,8 min de diferença).

Figura 45: Comparação da duração (a) e calor acumulado (b) dos períodos nos cimentos com GIP.



Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto ao período de aceleração, observa-se que este é mais prolongado em GIP_2,5; 3,0 e 3,5, alcançando 7h. Nas dosagens subsequentes, notam-se durações menores, mantendo-se em aproximadamente 5h. Períodos de aceleração mais elevados são consequência da ação da GIP na contenção da reação do C_3A . Viabiliza-se, então, o aumento da velocidade de reação dos silicatos, principalmente do C_3S , com a precipitação inicial do C-S-H e CH (IRASSAR et al., 2011). Entretanto, ao elevar as adições de GIP em cimentos já adequadamente sulfatados, nota-se uma aparente estagnação nesse parâmetro. Ou seja, a continuidade dos incrementos não produziria alterações significativas nos períodos de aceleração. Percebe-se a mesma tendência para o calor acumulado gerado na aceleração. O calor acumulado da amostra GIP_2,5, o maior entre todas, é 75,67% mais elevado que a amostra GIP_5,5.

Contabilizou-se ainda o período de desaceleração desde o pico principal até 70h de hidratação. Para os casos de GIP_2,5, 3,0 e 3,5, observou-se um comportamento de queda na duração desse período em função do aumento de SO_3 total. Na dosagem de GIP_4,0 constatou-se uma maior duração de tal período em comparação com a amostra anterior. Tal comportamento se manteve

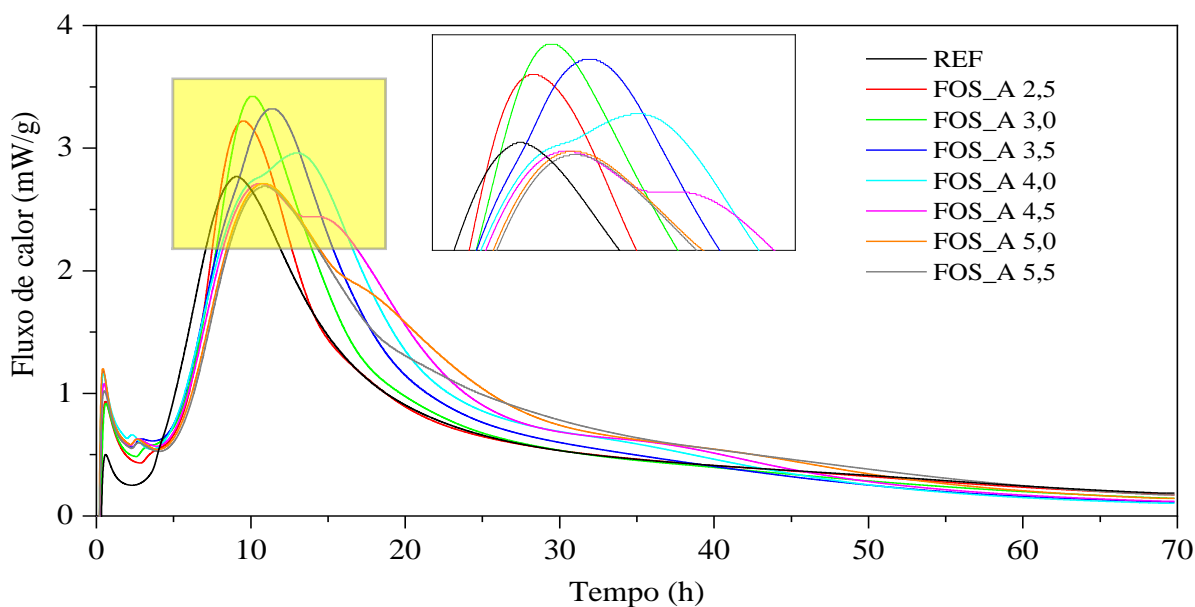
estável nos exemplos seguintes. A mesma tendência é observada para os valores de calor acumulado. Além disso, em GIP_4,0; 4,5; 5,0 e 5,5 nota-se um ombro na curva do fluxo de calor, provavelmente relacionado a transformação da etringita em monossulfoaluminato (IRASSAR et al., 2011).

4.2.2.2. Fosfogesso A

A Figura 46 e Figura 47 mostram o fluxo de calor e calor acumulado dos cimentos com FOS A em teores de SO_3 total de 2,5-5,5%. Assim como os cimentos com GIP, as amostras com este fosfogesso mostraram em relação ao REF, calor de molhagem superior, períodos de indução mais prolongados e início mais tardio do período de aceleração. Por outro lado, a partir da amostra FOS A 4,5 o ponto máximo do pico principal torna-se inferior ao da amostra REF, o que não se identificou nos cimentos com GIP.

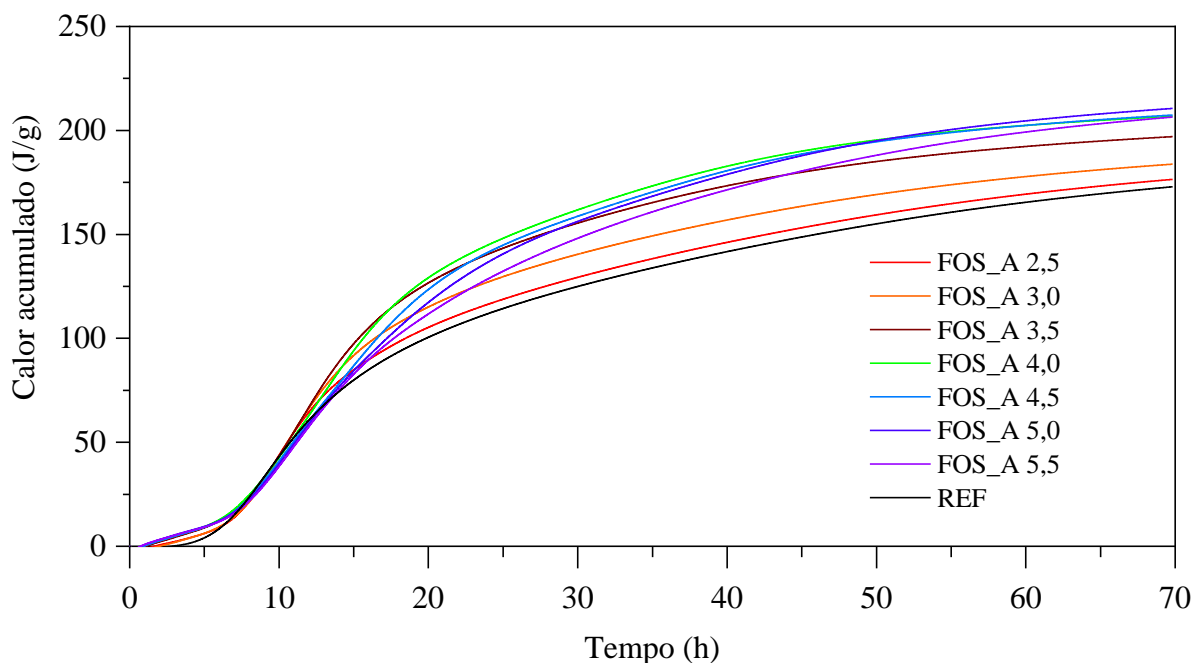
Quanto à curva de calor acumulado, constata-se que o calor da amostra REF até cerca de 11,6h é superior aos das amostras com FOS A. Todavia, após este período o calor acumulado dessas amostras torna-se mais elevado (até 70h), embora a amostra FOS A 2,5 esteja sempre próxima da curva de REF. É interessante observar que os cimentos com este fosfogesso ultrapassam mais tardiamente o calor acumulado de REF em relação aos com GIP (diferença de 1h).

Figura 46: Fluxo de calor dos cimentos com FOS A (mW/g).



Fonte: elaborado pelo autor.

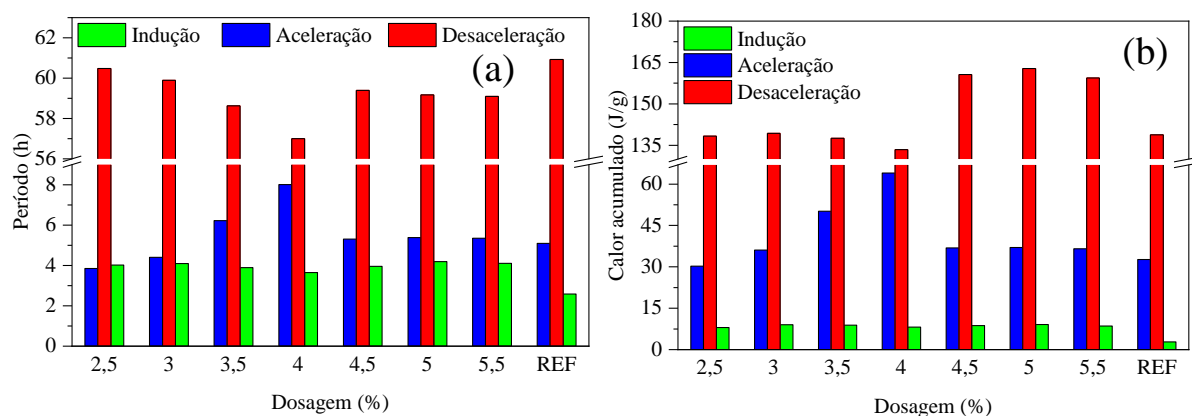
Figura 47: Calor acumulado dos cimentos com FOS A (J/g).



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação aos períodos de indução, aceleração e desaceleração das curvas de fluxo de calor, na Figura 48 apresentam-se a comparação entre a duração e calor gerado por período nos cimentos com adição de FOS A e teores de 2,5 – 5% de SO_3 .

Figura 48: Comparação da duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com FOS A.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os cimentos têm duração dos períodos de indução com valores muito próximos e sem uma tendência muito clara, todos com tempos de aproximadamente 4h. FOS A 3,5; 4,0; 4,5 apresentam as menores durações, enquanto FOS A 5,0 e 5,5 têm os tempos mais elevados. A maior duração obtida em FOS A 5,0 é 14,81% superior ao menor tempo pertencente a FOS A

4,0, indicando 1,15 h de diferença. O calor acumulado total gerado nesse intervalo segue comportamento similar com valores entre 8 e 9 J/g.

No que tange ao período de aceleração, os incrementos de FOS A provocam o prolongamento do seu intervalo de duração até FOS A 4,0, onde reduz-se em 2,69 h (queda de 51%) e logo mantém-se em aproximadamente 5h nas dosagens seguintes. O calor acumulado segue também esse comportamento.

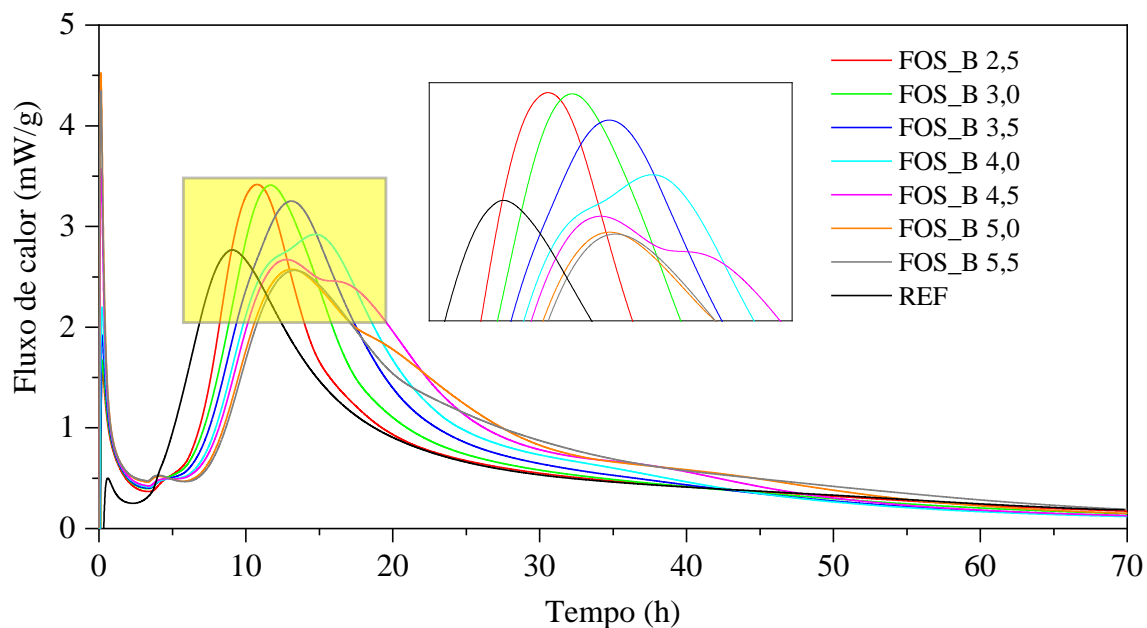
Já na desaceleração, de FOS A 2,5 a 4,0 há o decrescimento dos tempos de duração desse período em 3,48 h à medida que os incrementos de SO_3 total aumentam. Ao chegar em GIP_4,5, esse tempo se eleva em 2,39 h mantendo-se em um patamar de aproximadamente 59 h. A mesma tendência é observada no seu calor acumulado e no período de desaceleração da GIP.

4.2.2.3. Fosfogesso B

Na Figura 49 e 50, tem-se o fluxo de calor e calor acumulado dos cimentos com FOS B em proporções de SO_3 total 2,5-5,5%. Em relação ao REF o comportamento é como o esperado e similar as outras fontes de SO_3 total. Além disso, assim como no caso do FOS A, o ponto máximo do pico principal não é sempre superior ao do REF. Observa-se isso nas amostras FOS B 4,5; 5,0 e 5,5. Avaliando visualmente a curva do fluxo de calor nota-se ainda um distanciamento mais proeminente entre a curva do período de aceleração do REF e as demais amostras do que verificado nos cimentos com GIP e FOS A. Tal comportamento indica maiores atrasos para o início da curva de aceleração.

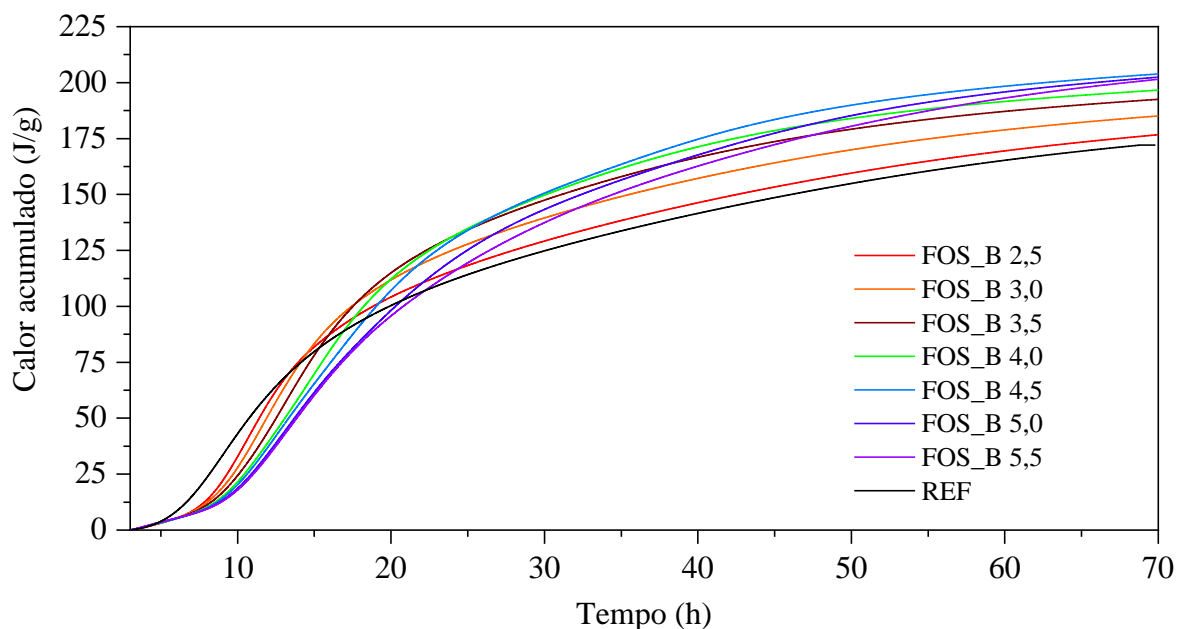
Na curva de calor acumulado, Figura 50, percebe-se que o calor da amostra REF até cerca de 13,7 h superior aos das amostras com FOS B. No entanto, após este período o calor acumulado dessas amostras é mais elevado, embora a de FOS B 2,5 esteja sempre próxima da curva de REF como observado também no FOS A. Os cimentos com FOS B ultrapassam mais tardiamente o calor acumulado de REF em relação aos com FOS A e GIP, atrasos de 2,1 e 3 h respectivamente.

Figura 49: Fluxo de calor dos cimentos com FOS B (mW/g).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 50: Calor acumulado dos cimentos com FOS B (J/g).

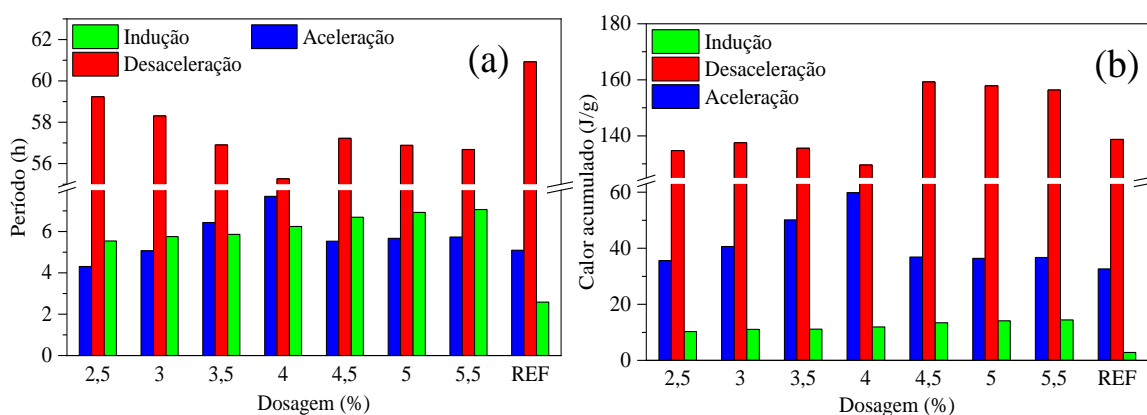


Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 51 mostra a duração e calor acumulado dos períodos de indução, aceleração e desaceleração dos cimentos com FOS B. Nota-se claramente que o intervalo de indução cresce com os incrementos de sulfato. A mesma relação é verificada para o calor acumulado dessa

etapa que aumentam de 10 para 14 J/g. O tempo máximo encontrado para FOS B 5,5 é 28% superior ao de FOS B 2,5 com diferença de 1,53 h. A duração dos períodos de indução vai de aproximadamente 5 h para 7h com os incrementos. Esse comportamento sugere que com a elevação dos teores de FOS B adicionados ao sistema, também cresce a proporção das impurezas nele contidas e disponíveis para atrasar as reações e, conseqüentemente, prolongar o período de indução

Figura 51: Comparação da duração (a) e calor acumulado (b) dos períodos nos cimentos com FOS B.



Fonte: elaborado pelo autor.

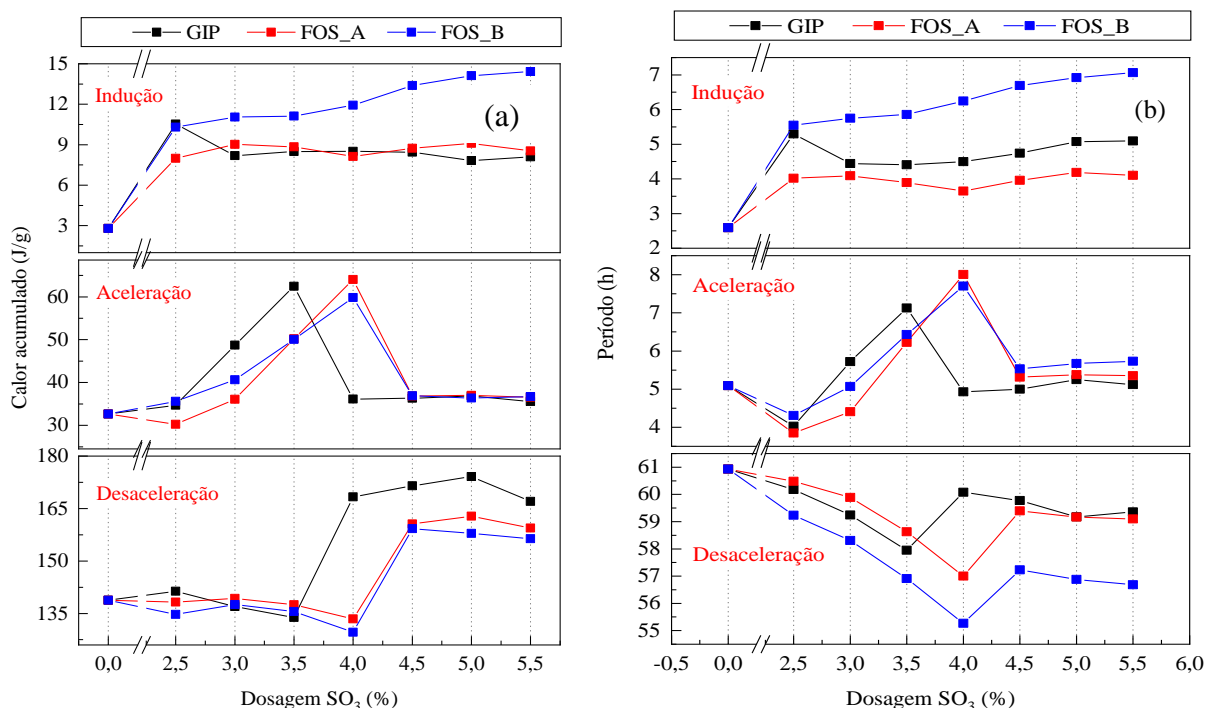
Já no intervalo de aceleração, os tempos prolongam-se com os incrementos de FOS B até 4,0% de SO_3 total, quando há uma redução em aproximadamente 2h com subsequente crescimento gradativo até FOS B 5,5, mas mantendo-se próximos a 5 h de duração. Neste caso também, o calor acumulado segue o mesmo padrão.

No período de desaceleração tem-se o oposto. Com a elevação das adições de FOS B, o tempo de duração da desaceleração decresce de 59,24 h para 55,26 h em FOS_B4,0, eleva-se em FOS_B4,5 para 57,23 h e decresce novamente gradualmente.

4.2.2.4. Comparação entre as fontes de sulfato de cálcio

A Figura 52 exibe uma comparação entre a duração e calor acumulado gerado em cada período da curva de fluxo de calor dos cimentos com as três fontes de sulfato de cálcio aqui analisadas, GIP e fosfogessos A e B.

Figura 52: Calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos de indução, aceleração e desaceleração dos cimentos com GIP, FOS A e B.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na indução, o FOS B mostra intervalos de tempo superiores seguido da GIP e FOS A que estão próximos. O comportamento do FOS A é inesperado uma vez que geralmente é sugerido que o fosfogesso provoque atrasos nos tempos de pega e no período de indução pela presença de impurezas como fosfatos e fluoretos em sua composição (SHEN et al., 2012). Holanda, Schmidt e Quarcioni (2017), por exemplo, verificaram que incrementos de fósforo provocam retardos no período de indução e uma redução na taxa de reação. Indicando ainda 1,13% de P₂O₅ como teor crítico a partir do qual não se constata atrasos adicionais significativos. Isso acontece porque os íons fosfato adsorvem na superfície dos grãos de cimento dificultando a o crescimento e nucleação do C-S-H. Além disso, o FOS A apresentou um teor 7% inferior de P₂O₅ total, ausência de P₂O₅ solúvel e pH básico. Assim sendo, possivelmente a presença superior de P₂O₅ solúvel e pH ácido desempenhem papel principal nos retardos (TABIKH; MILLER, 1971).

No período de aceleração, nota-se que as fontes de sulfato de cálcio têm comportamentos similares. Com os incrementos no teor de sulfatos observa-se o crescimento dos intervalos de duração da aceleração até determinada dosagem, a partir da qual são gerados tempos inferiores que se mantém com as adições. Ou seja, acréscimos de sulfato contínuos não produzem

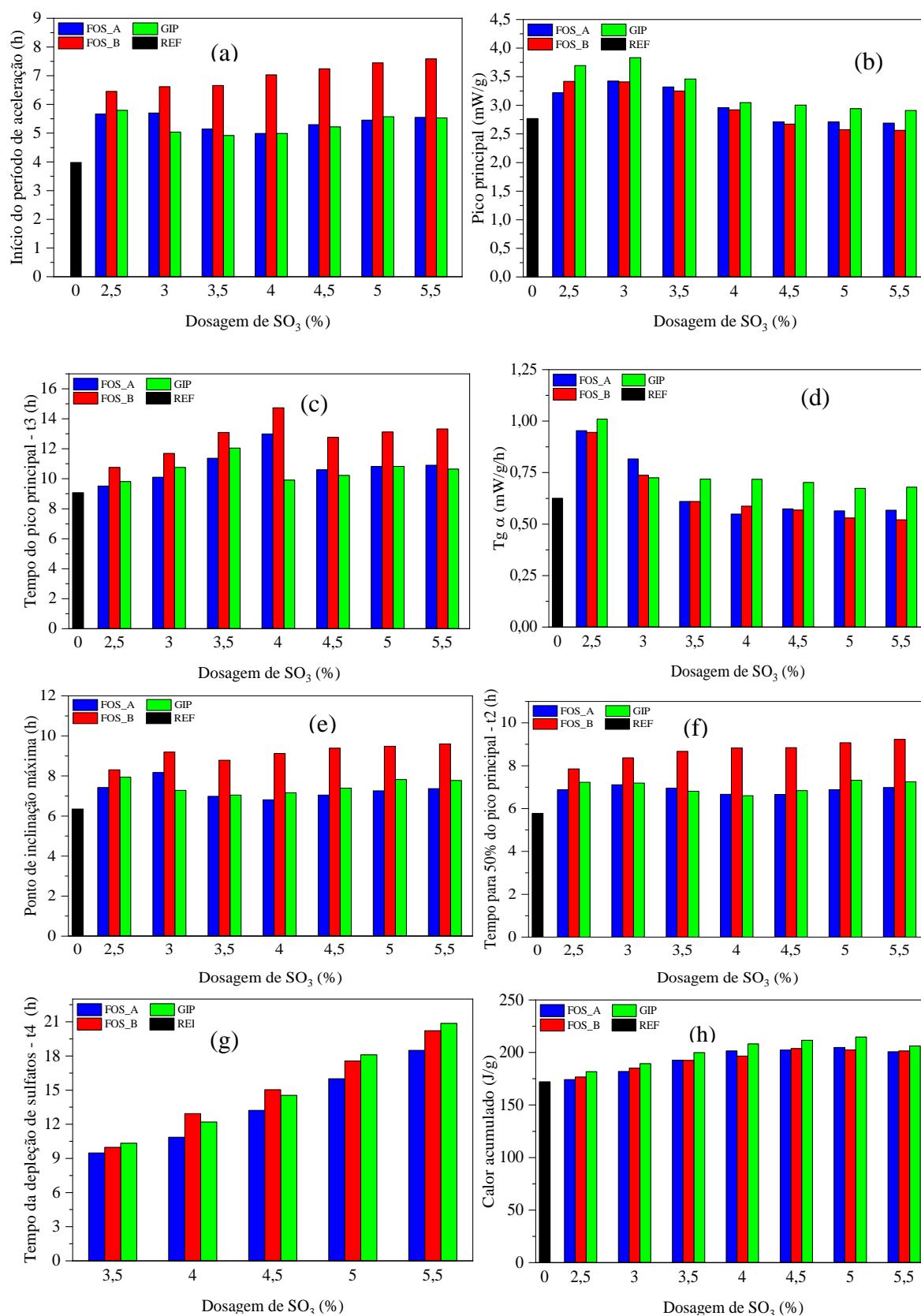
períodos de aceleração cada vez mais prolongados. Entretanto, a duração máxima da fase de aceleração ocorre em teores de SO_3 total distintos para as diferentes fontes de sulfato. No caso dos fosfogessos, esta acontece com o teor de 4,0%, ao passo que no caso da GIP se dá no teor de 3,5%. Inclusive, apenas nos teores de 3,0 e 3,5% a duração desse intervalo com GIP supera os fosfogessos. O valor máximo da média dos fosfogessos é ainda 10% mais elevado que o máximo da GIP. Isso indica taxas de reações mais aceleradas com a GIP.

Na desaceleração, o FOS B exhibe os menores intervalos de tempo comparados à GIP e FOS A. Por outro lado, este material tem os tempos mais elevados de indução e aceleração. Nota-se então taxas de reações mais lentas nas horas iniciais.

Em relação ao calor acumulado em cada etapa, no período de indução segue-se a ordem crescente: Fos A < Fos B < GIP. Assim, o calor produzido pelos cimentos com fosfogesso nesse período indicam graus de hidratação inferiores aos de GIP na indução. Na aceleração, o calor acumulado cresce em função do aumento dos incrementos de sulfato nos teores de 3,5 e 4,0% até atingir um valor limite. A partir disso, não se proporciona calor mais elevado com incrementos nos teores de 4,5-5,5%. Já na desaceleração, o calor gerado até o teor de SO_3 total 3,5% entre as fontes de sulfatos mostram-se bastante similares até que a GIP nas dosagens subsequentes supera o FOS A e B.

Finalmente, a Figura 53 exhibe a comparação entre os parâmetros das curvas de fluxo de calor de todos os grupos de cimento analisados. Analisou-se os seguintes parâmetros das curvas de fluxo de calor dos cimentos: a inclinação da curva de aceleração ($\text{tg}\alpha$) que é associada a reação dos silicatos; tempo (t_3) de ocorrência e calor máximo do pico principal o qual é sugerido em algumas referências como fim de pega (HU; GE; WANG, 2014); tempo (t_2) para alcançar 50% do pico principal que é apontado como indicador do término de pega segundo a C1679-08 (2014); tempo (t_0) de início da curva de aceleração indicado como início de pega por alguns autores; tempo (t_4) em que se atinge o ponto (E) comumente indicado como onde acontece o esgotamento dos sulfatos; calor acumulado e tempo (t_1) em que ocorre o ponto de inclinação máxima na aceleração sugerido como início de pega (HU; GE; WANG, 2014).

Figura 53: Comparação dos parâmetros de tempo, t_0 (a); t_3 (c); t_1 (e); t_2 (f) e t_4 (g), calor acumulado em 70 h (h) e calor máximo do pico principal (b) das curvas de fluxo de calor dos cimentos com GIP, FOS A e B.



Fonte: elaborado pelo autor.

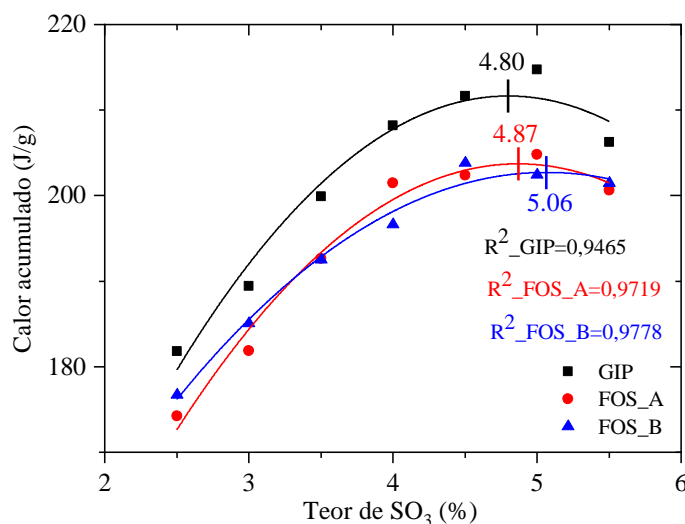
Segundo Ramachandran e Paroli, (2002), o início da pega acontece quando a taxa de reação começa a crescer no pico principal e a hidratação do C_3S tem-se iniciado. Sabe-se que a pega dos cimentos é ligada a formação significativa de C-S-H (aumento da viscosidade no sistema), a relação a/c e finura do cimento, além do teor de SO_3 (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018).

Em relação ao fim da pega Ramachandran e Paroli (2002) afirmam que acontece antes do final do período de aceleração. Para Mindess, Young e Darwin (2003) o fim de pega na curva de fluxo de calor corresponde aproximadamente ao ponto localizado a meia altura do pico principal de hidratação. Hu, Ge e Wang (2014) por sua vez propõem identificar o início e fim de pega com base na primeira derivada da curva do fluxo de calor. Para estes, o início da pega acontece quando a curva da primeira derivada atinge seu maior valor, ao passo que o fim da pega é identificado quando essa curva atinge valor de ordenada 0. Esse procedimento é descrito na seção 3.2.2.1

Quanto aos parâmetros, os cimentos FOS B têm os tempos (t_0) mais tardios de início da aceleração em relação a FOS A e GIP. Esta última também apresenta os máximos picos de calor, enquanto cimentos com FOS B expõem os tempos (t_3) de ocorrência destes mais tardios. Quanto à inclinação da curva de aceleração ($tg\alpha$), cimentos GIP têm os coeficientes mais elevados indicando maiores taxas de reação. O tempo (t_1) da máxima inclinação no período de aceleração, assim como o tempo (t_2) para se atingir 50% do pico principal acontece mais tardiamente em FOS B. Ademais, o tempo (t_4) em que surge o ponto (E) dá-se mais tardiamente com os incrementos de sulfato. Finalmente, as amostras GIP revelaram calor acumulado superior aos fosfogessos.

Na Figura 54 apresenta-se o teor ótimo aproximado de $SO_{3\text{ total}}$ (%) calculado para os cimentos com GIP, FOS A e B segundo a C563-18a (2018) considerando o calor total acumulado em 70 h. Assim, obteve-se um teor de 4,80; 4,87 e 5,06% de $SO_{3\text{ total}}$ para cimentos com GIP, FOS A e B respectivamente. O valor da GIP possui um R^2 de 0,95 podendo ainda ser ajustado chegando ao valor de 4,76% de SO_3 . Esses valores são superiores ao teor de $SO_{3\text{ total}}$ permitido nos cimentos pela NBR 16697 (2018) que é $SO_{3\text{ total}} < 4,5\%$. Em contrapartida, a C 150-07 (2007) permite a utilização de teores superiores aos prescritos, desde que o teor de sulfato não gere expansibilidade na matriz de cimento.

Figura 54: Determinação do teor ótimo aproximado de SO₃ total (%) segundo C563-18a (2018).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.3. Considerações da seção

Sobre a granulometria e superfície específica dos materiais analisados como indicativo de finura, os valores de D(0,9) seguiram a seguinte ordem crescente: FOS A < clínquer < FOS B < GIP. Entretanto, os resultados de superfície específica apresentaram uma ordem diferente: clínquer e FOS A; GIP e FOS B. Provavelmente, tem-se essa diferenciação decorrente das limitações de cada técnica e da influência da morfologia dos materiais. Em relação aos cimentos, também não se detectou uma correspondência clara. No entanto, lembra-se que, embora os teores de SO₃ total entre os cimentos sejam iguais, os valores de adição dos fosfogessos e da GIP nos cimentos foram ligeiramente diferentes em decorrência da composição química dos mesmos. Logo, adicionou-se teores mais elevados de GIP seguido de FOS A e B.

Além disso, os cimentos FOS B têm os tempos mais tardios de início da aceleração, enquanto aqueles com GIP apresentam os mais elevados picos de calor. O grupo FOS B também expõem os tempos de ocorrência destes mais tardios. Os cimentos GIP geram curvas de aceleração com coeficientes de inclinação mais elevados indicando maiores taxas de reação. Enquanto isso, o tempo (t₁) da máxima inclinação da aceleração, assim como o tempo (t₂) para se atingir 50% do pico principal acontece mais tardio em FOS B. Ademais, as amostras GIP revelaram calor acumulado superior aos fosfogessos indicando graus de hidratação mais elevados.

Na indução, o FOS B mostra intervalos de tempo superiores seguido da GIP e FOS A que estão próximos. No período de aceleração, nota-se que as fontes de sulfato de cálcio têm comportamentos similares. Com os incrementos de sulfatos têm-se o crescimento dos intervalos de duração da aceleração até determinada dosagem a partir da qual são gerados tempos inferiores que se mantém com as adições, ou seja, acréscimos de sulfato contínuos não produzem períodos de aceleração cada vez mais prolongados.

Quanto ao teor ótimo aproximado de SO_3 total segundo a C563-18a (2018), verificou-se que, utilizando um mesmo clínquer, este é diferente para cimentos com GIP e fosfogesso. Além disso, esse valor pode mudar com o critério de desempenho avaliado para determinar o teor ótimo.

4.3. FASE 2 - AVALIAÇÃO DA REOLOGIA DOS CIMENTOS

4.3.1. Reometria

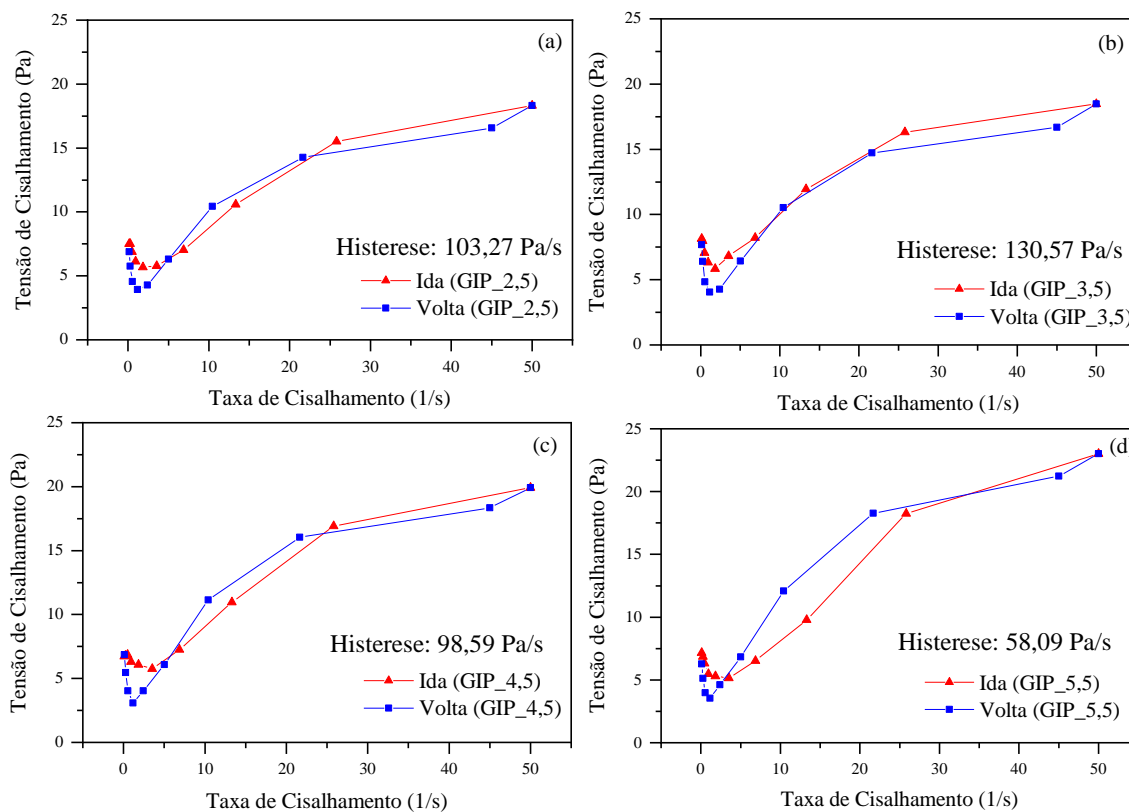
Na Figura 55, 56 e 57 apresentam-se a tensão e taxa de cisalhamento dos cimentos com SO_{3total} de 2,5-5,5%. A partir das figuras geradas pelos ciclos de aceleração e desaceleração, calculou-se as áreas de histerese (Pa/s) das formulações. A área de histerese é a área delimitada entre as curvas de aceleração e desaceleração indicando a capacidade de desaglomeração e reaglomeração das partículas em suspensão com as taxa de cisalhamento impostas (ROMANO et al., 2014). Ela acontece quando a curva de aceleração tem valores de tensão de cisalhamento mais elevados que os valores da curva de desaceleração (COUTO, 2016). Quando a área entre as curvas de aceleração e desaceleração é pequena indica a destruição dos aglomerados. É um parâmetro do grau de tixotropia do material, redução da viscosidade aparente das suspensões em função do tempo quando sob taxas de cisalhamento constante (OLIVEIRA et al., 2000).

Nota-se que a área de histerese dos cimentos com GIP não seguem tendência clara com os incrementos de $SO_3 total$. Além disso, não se verifica relação com os $D(0,9)$ e superfície específica por BET dos cimentos. Entretanto, lembra-se que essas características também não se correlacionam entre si, embora sejam definidas na literatura como um fator determinante do comportamento reológico de pastas (NEHDI; RAHMAN, 2004). As áreas de histerese dos cimentos com GIP permanecem entre 130-58 Pa/s.

A mesma ausência de tendência entre a área de histerese e os incrementos de SO_{3total} é verificado para os cimentos com FOS_A. Também, não há correlação com os dados de granulometria e superfície específica indicando a interferência provável de algum outro fator. Talvez o controle de temperatura realizado durante a preparação das amostras tenha sido insuficiente. Este também é indicado como item determinante no comportamento reológico de pastas de cimento (NEHDI; RAHMAN, 2004). As áreas de histerese dos cimentos com GIP permanecem entre 141-82 Pa/s.

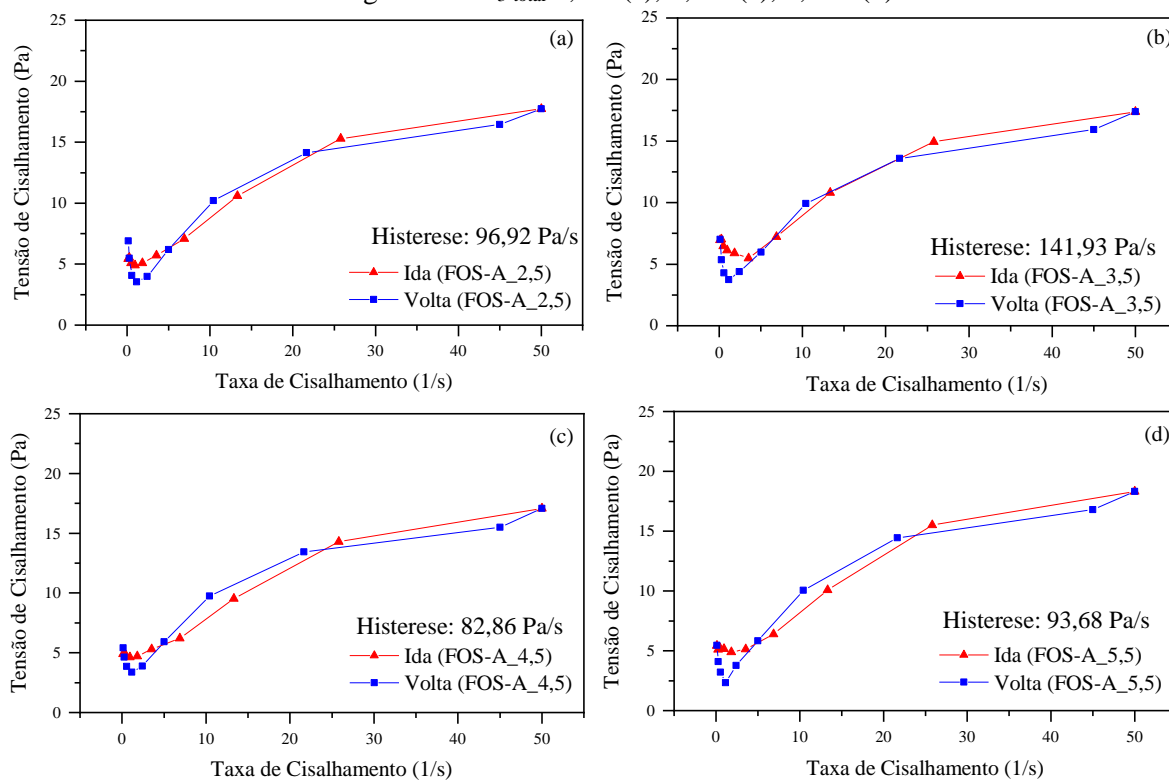
Em contrapartida, nos cimentos com FOS B nota-se um comportamento bem definido. Com os incrementos de $SO_3 total$, observa-se o crescimento das áreas de histerese. Também, as mesmas permanecem entre 115-96 Pa/s.

Figura 55: Tensão *versus* taxa de cisalhamento para cimentos para cimentos com GIP nas dosagens de SO₃-total 2,5% (a), 3,5% (b), 4,5% (c) e 5,5% (d).



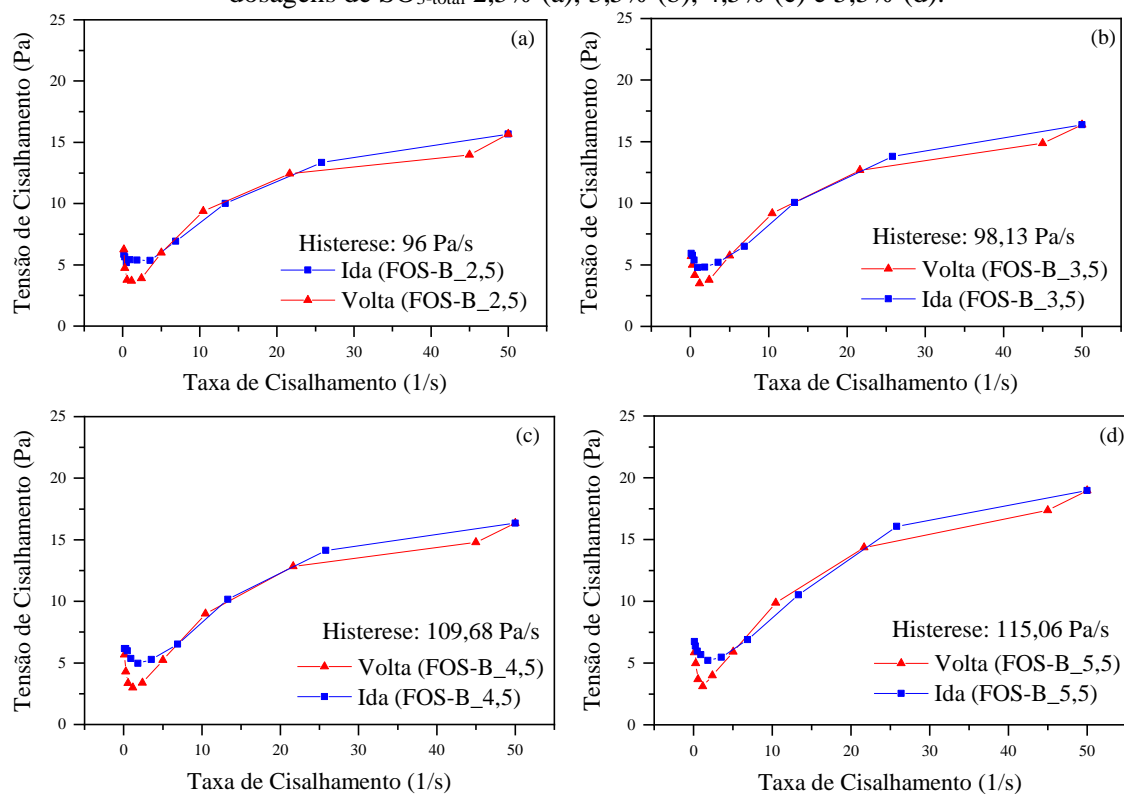
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 56: Tensão de cisalhamento *versus* Taxa de cisalhamento para cimentos com FOS A nas dosagens de SO₃-total 2,5% (a), 3,5% (c), 4, 5% (d).



5% (e) e 5,5% (g). Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 57: Tensão de cisalhamento *versus* Taxa de cisalhamento para cimentos com FOS B nas dosagens de SO₃-total 2,5% (a), 3,5% (b), 4,5% (c) e 5,5% (d).



Avaliando as amostras com mesmo teor de SO₃total entre si, percebe-se que há um decréscimo da área de histerese com a substituição de GIP por FOS A ou FOS B na dosagem de 2,5%. Em contraste, há o crescimento da mesma ao realizar essa substituição em 5,5%.

A Tabela 27, Tabela 28 e Tabela 29 contêm as equações de regressão obtidas com o modelo de Herschel-Bulkley para os dados dos cimentos com GIP, FOS A e B. Verificando que todos os r² estão próximos de 1, confirma-se a adequação desse modelo matemático para os resultados.

Tabela 27: Regressão pelo modelo Herschel-Bulkley dos cimentos com GIP.

| Dosagem (%) | Fórmula de Regressão | R ² |
|-------------|--|----------------|
| GIP_2,5 | $\tau = 4,7033 + 0,7498 \cdot \gamma^{0,7031}$ | 0,886 |
| GIP_3,5 | $\tau = 4,987 + 0,7935 \cdot \gamma^{0,7302}$ | 0,853 |
| GIP_4,5 | $\tau = 3,9146 + 1,1925 \cdot \gamma^{0,6775}$ | 0,881 |
| GIP_5,5 | $\tau = 3,4782 + 1,6865 \cdot \gamma^{0,6381}$ | 0,925 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 28: Regressão pelo modelo Herschel-Bulkley dos cimentos com FOS A.

| Dosagem (%) | Fórmula de Regressão | R ² |
|-------------|--|----------------|
| FOS_A 2,5 | $\tau = 4,2306 + 0,933 \cdot \gamma^{0,6968}$ | 0,879 |
| FOS_A 3,5 | $\tau = 4,6584 + 0,6328 \cdot \gamma^{0,7188}$ | 0,881 |
| FOS_A 4,5 | $\tau = 3,4042 + 1,2134 \cdot \gamma^{0,6241}$ | 0,916 |
| FOS_A 5,5 | $\tau = 2,813 + 1,409 \cdot \gamma^{0,6232}$ | 0,910 |

Fonte: elaborado pelo autor.

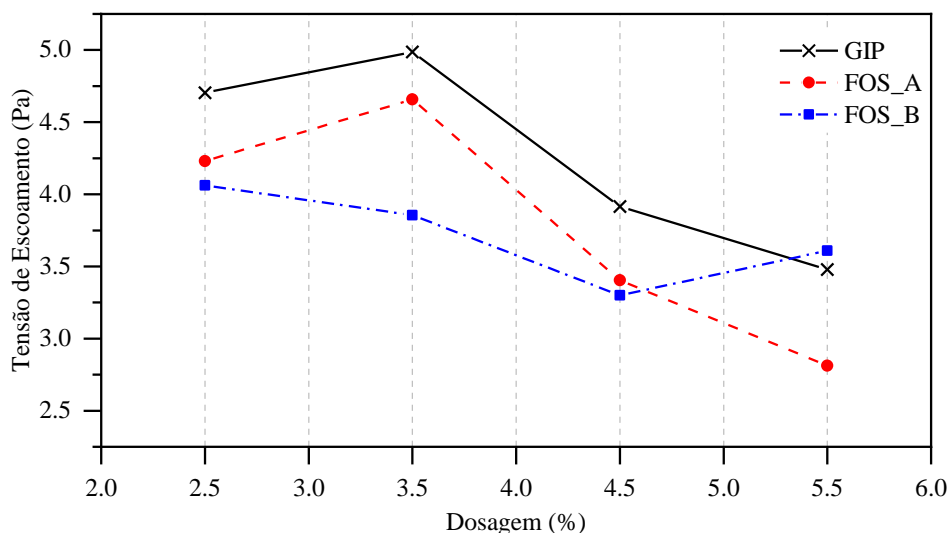
Tabela 29: Regressão pelo modelo Herschel-Bulkley dos cimentos com FOS B.

| Dosagem (%) | Fórmula de Regressão | R ² |
|-------------|--|----------------|
| FOS_B 2,5 | $\tau = 4,0612 + 0,8036 \cdot \gamma^{0,6406}$ | 0,876 |
| FOS_B 3,5 | $\tau = 3,8548 + 0,8836 \cdot \gamma^{0,6821}$ | 0,906 |
| FOS_B 4,5 | $\tau = 3,2996 + 0,9721 \cdot \gamma^{0,67}$ | 0,892 |
| FOS_B 5,5 | $\tau = 3,6102 + 1,0495 \cdot \gamma^{0,6932}$ | 0,920 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Outros modelos matemáticos foram testados, porém o modelo de Herschel-Bulkley ofereceu os menores valores de r^2 . Com base nas equações de regressão são encontrados os dados de tensão de escoamento (tensão inicial para que se inicie o escoamento) e viscosidade aparente dos cimentos sob taxa de cisalhamento máxima (50 1/s). Assim, a Figura 58 mostra a tensão de escoamento dos cimentos com GIP, FOS A e B. Quanto à tensão de escoamento, cimentos com GIP e FOS A têm comportamentos bastante semelhantes embora as tensões de escoamento de GIP tenham valores superiores a FOS A e FOS_B. As tensões de escoamento permanecem entre 3-5 Pa, se assemelhando aos resultados encontrados em pastas de cimento com gipsitas consideradas finas (12.260 cm²/g) e médias (9.690 cm²/g) com viscosidade aparente de 0,2 a 0,4 Pa.s (BARBOSA; RAMALHO; PORTELLA, 2018).

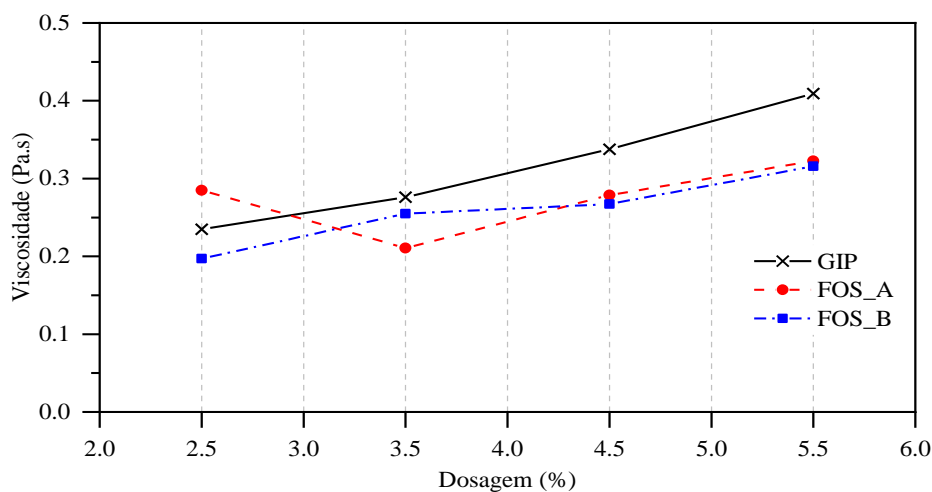
Figura 58: Tensão de escoamento das pastas de cimentos com GIP, FOS A e B.



Fonte: elaborado pelo autor.

Já na Figura 59, é exibido a viscosidade das pastas de cimento onde os resultados estão entre 0,2 e 0,4 Pa.s. Ao comparar as pastas, os cimentos com GIP têm tendência clara, crescendo a viscosidade com os incrementos de SO_{3total} . Em contrapartida, as pastas com FOS A e FOS B não seguem esse comportamento, embora mostrem valores de viscosidade inferiores a GIP, exceção a FOS A 2,5. Além disso, a faixa de viscosidade encontrada é mais elevada que os 0,23; 0,13 Pa.s de viscosidade aparente encontrados por Barbosa, Ramalho e Portella (2018) em pastas de cimentos com gipsitas de superfície específica de 12.260 (fina) e 9.690 (média) cm^2/g , com 15 minutos de hidratação. Entretanto, esses dados são inferiores à viscosidade de 0,65 Pa.s verificada para a gipsita grossa ($3.250cm^2/g$ de superfície específica por Blaine).

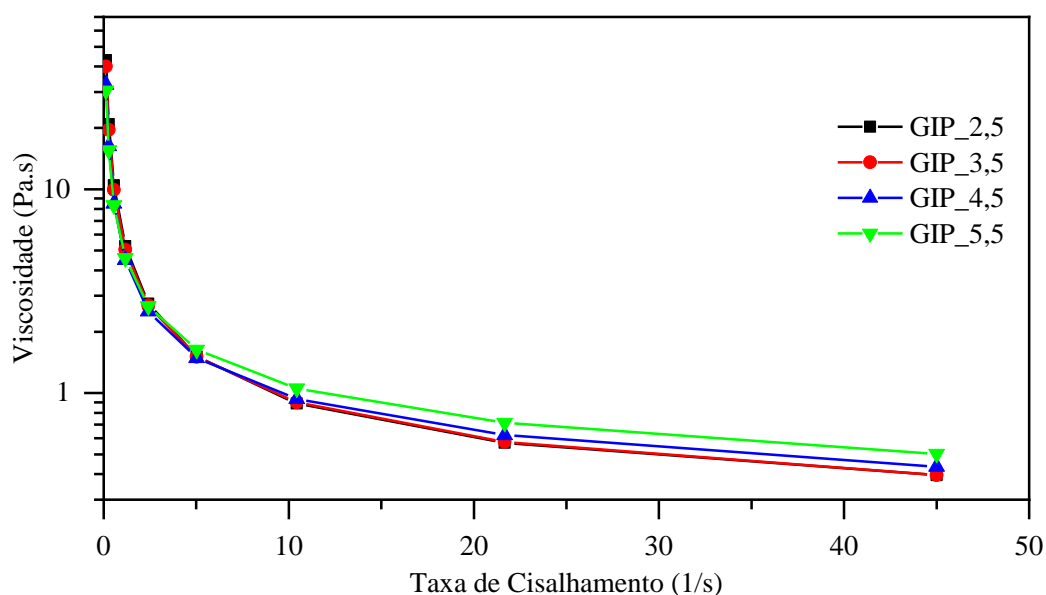
Figura 59: Viscosidade das pastas de cimentos com GIP, FOS A e B.



Fonte: elaborado pelo autor.

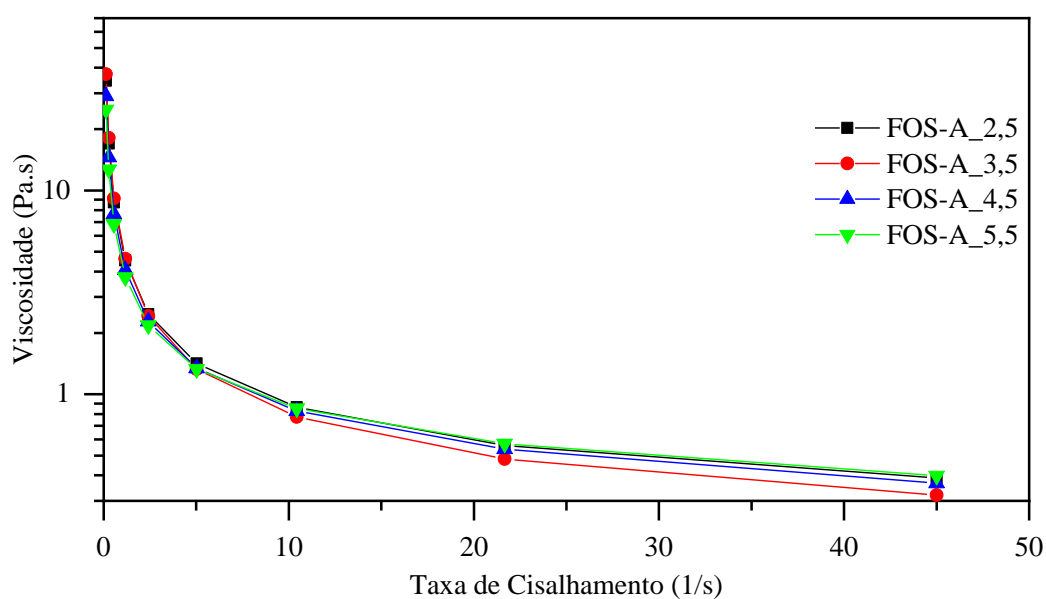
A Figura 58, Figura 59 e Figura 62 mostram a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as pastas dos cimentos com GIP, FOS A e B. Elas mostram comportamento pseudoplástico, uma vez que com o crescimento das taxas de cisalhamento, a viscosidade diminui.

Figura 60: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento de cimentos com GIP.

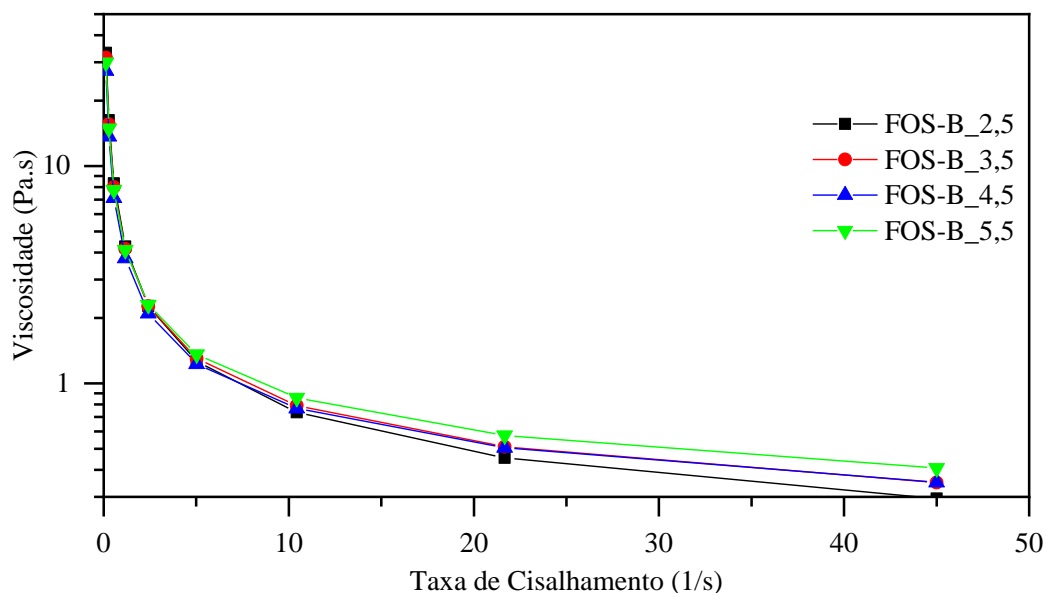


Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 61: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento dos cimentos com FOS A.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 62: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento dos cimentos com FOS B.

Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.2. Mini slump

Em relação ao ensaio de mini-slump, um dos dados obtidos refere-se ao espalhamento de pastas de cimento com diferentes teores de GIP e FOS A e com relações água/cimento de 0,45, 0,55 e 0,65. Os resultados são apresentados nas Tabela 31 e Tabela 30. Observa-se pelos diâmetros médios, que o espalhamento das pastas com fosfogesso A são majoritariamente superiores às pastas com GIP para uma mesma relação a/c. Esse comportamento condiz com a superfície específica superior encontrada para GIP (4,38 m²/g) em relação a FOS A (4,13 m²/g). Materiais com maior superfície específica demandam mais água. Entretanto, o $D_{\text{médio}}$ dos cimentos com FOS A (aproximadamente 14 μ m) se mostraram inferiores aos com GIP. Assim, a superfície específica das partículas parece exercer influência mais elevada sob os espalhamentos que a dimensão das partículas.

Tabela 30: Diâmetro médio do espalhamento das relações a/c 0,45; 0,55 e 0,65 dos cimentos com GIP.

| A/C | Traço | | | | | | |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | GIP_2,5 | GIP_3,0 | GIP_3,5 | GIP_4,0 | GIP_4,5 | GIP_5,0 | GIP_5,5 |
| 0,45 | 4,03 | 4,08 | 4,20 | 4,00 | 4,08 | 4,10 | 4,05 |
| 0,55 | 7,65 | 6,50 | 6,23 | 5,45 | 5,95 | 5,60 | 5,50 |
| 0,65 | 12,10 | 10,78 | 11,43 | 10,85 | 11,40 | 11,35 | 10,9 |

Fonte: elaborado pelo autor.

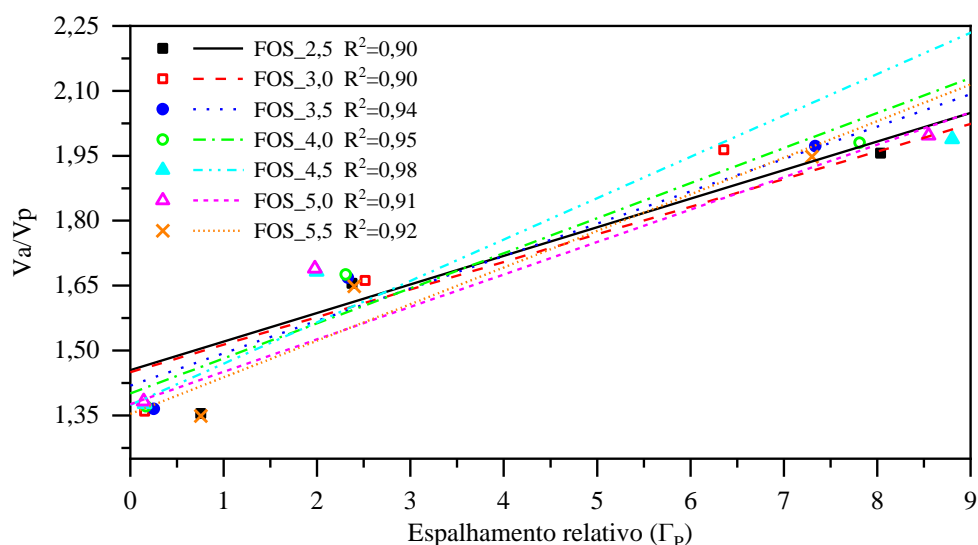
Tabela 31: Diâmetro médio (em cm) do espalhamento das relações a/c 0,45; 0,55 e 0,65 dos cimentos com FOS A.

| A/C | Traço | | | | | | |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | FOS A_2,5 | FOS A_3,0 | FOS A_3,5 | FOS A_4,0 | FOS A_4,5 | FOS A_5,0 | FOS A_5,5 |
| 0,45 | 4,28 | 4,30 | 4,33 | 4,48 | 4,30 | 5,30 | 5,30 |
| 0,55 | 6,90 | 6,93 | 7,28 | 7,30 | 7,50 | 7,35 | 7,38 |
| 0,65 | 12,36 | 12,53 | 11,88 | 11,55 | 10,85 | 12,03 | 11,53 |

Fonte: elaborado pelo autor.

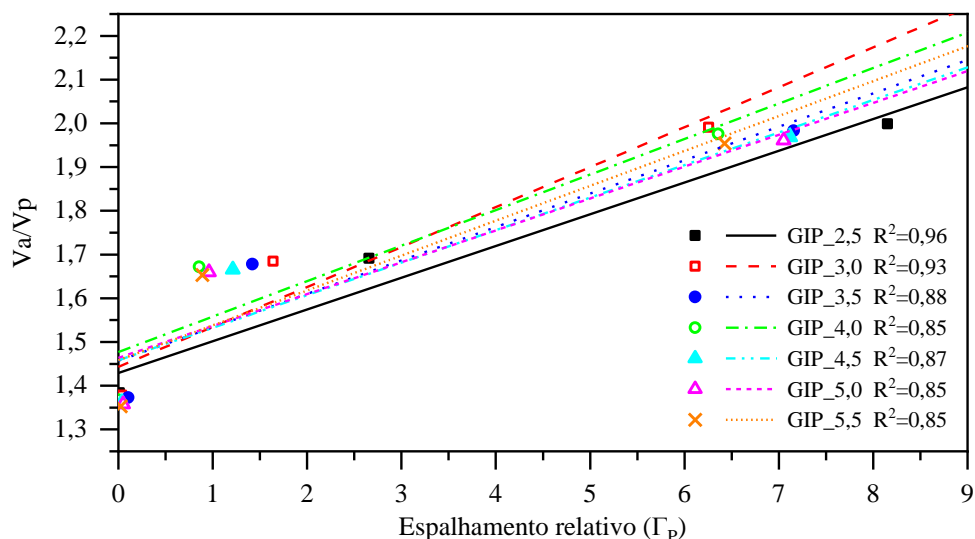
Na Figura 63 e Figura 64 exibe-se o espalhamento relativo das pastas com FOS A e GIP. Conforme mencionado anteriormente, o espalhamento relativo das pastas com FOS A também foi majoritariamente superior àquelas com GIP.

Figura 63: Relação água/cimento em volume e espalhamento relativo das pastas com FOS A.



Fonte: elaborado pelo autor.

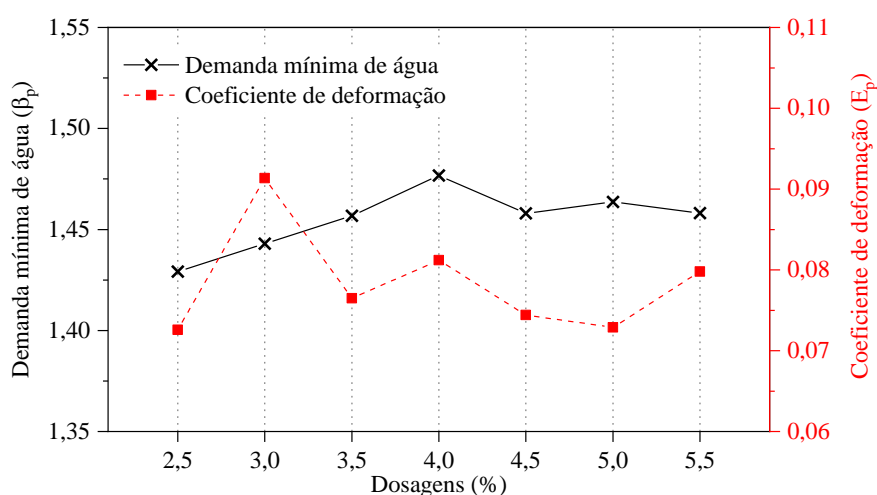
Figura 64: Relação água/cimento em volume e espalhamento relativo das pastas com GIP.



Fonte: elaborado pelo autor.

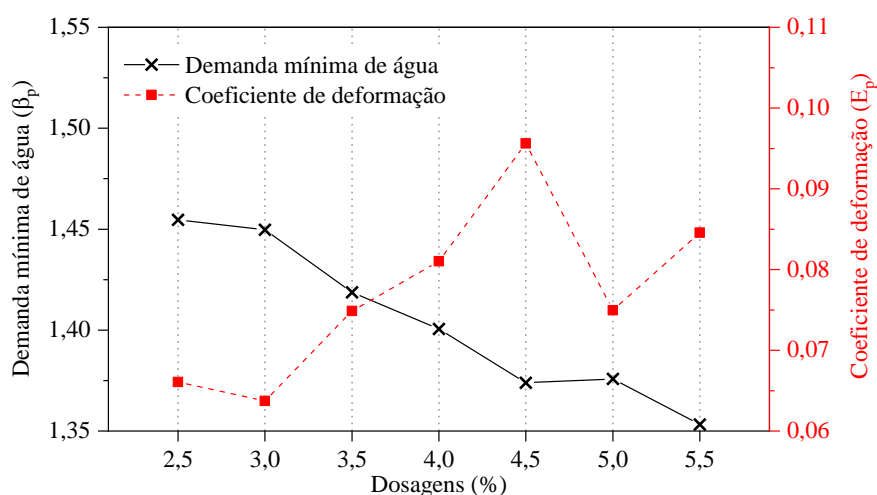
Quanto à demanda mínima de água (β_p) e ao coeficiente de deformação (E_p), os dois são representados por meio da Figura 65 e Figura 66. Nota-se que há uma redução nos valores de demanda mínima de água do FOS A com o crescimento dos teores de SO_3 total. Isso explica também porque FOS A mostra espalhamentos relativos superiores. Já para GIP há um claro crescimento da demanda mínima de água até 4,0% de SO_3 total. Entretanto, não há um comportamento claro frente aos coeficientes de deformação dos cimentos com GIP e FOS A.

Figura 65: Demanda mínima de água e coeficiente de deformação para a GIP.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 66: Demanda mínima de água e coeficiente de deformação para o FOS A.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.3. Considerações da seção

Os resultados de reometria rotacional mostraram que no geral os cimentos com GIP apresentaram tensões de escoamento e viscosidades aparentes mais elevadas que aqueles cimentos com FOS A e FOS B para a relação água/cimento de 0,45. Em relação à viscosidade de cimentos com GIP, há uma tendência de crescimento com os incrementos de SO_3 total., enquanto, as tensões de escoamento crescem de 2,5-3,5% mas se tornam inferiores nas próximas dosagem de SO_3 total.

No que concerne ao espalhamento das pastas por ensaio monoponto (mini-slump), notou-se que as dosagens com FOS A apresentaram espalhamentos majoritariamente superiores aos teores com GIP e uma demanda mínima de água que decresce com os incrementos de SO_3 total.

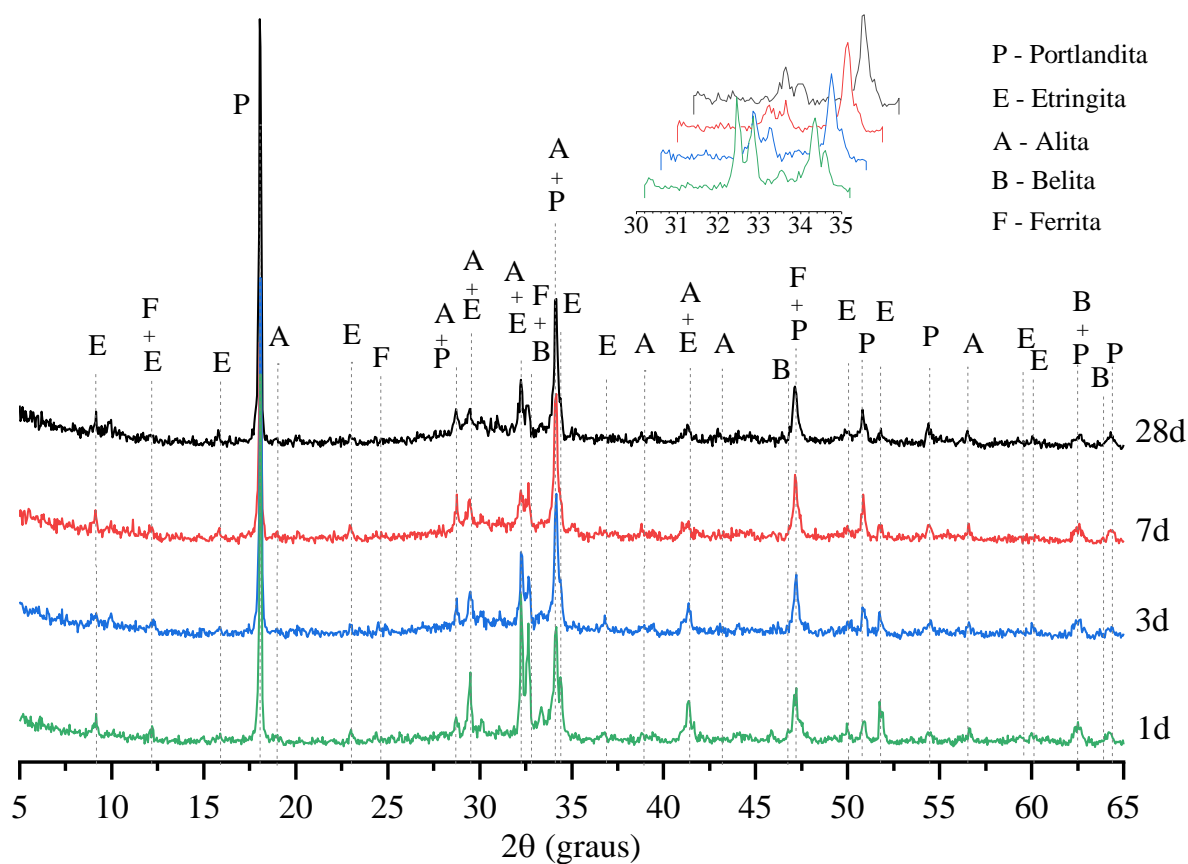
4.4. FASE 3: AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS

Nesta fase apresenta-se os resultados de difração de raios X, termogravimetria e resistência à compressão de pastas ou argamassas de cimentos hidratadas com GIP e FOS A até as idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Esses dados fornecem informações sobre os produtos de hidratação formados com substituição da GIP por FOS A e os efeitos nas propriedades mecânicas.

4.4.1. Difração de Raio X

Na Figura 67 e Figura 68, exibe-se os difratogramas das pastas de cimento hidratadas dos cimentos com gipsita e fosfogesso A nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Utilizou-se como nomenclatura a letra E para identificar a etringita (C_6ASH_{32} - PDF 00-042-0062), P para portlandita (CH - PDF 01-072-0156), A para alita (C_3A - PDF 01-086-0402), B para belita (C_2A - PDF - 01-083-0461) e F para a ferrita (C_4AF - PDF 01-074-0803).

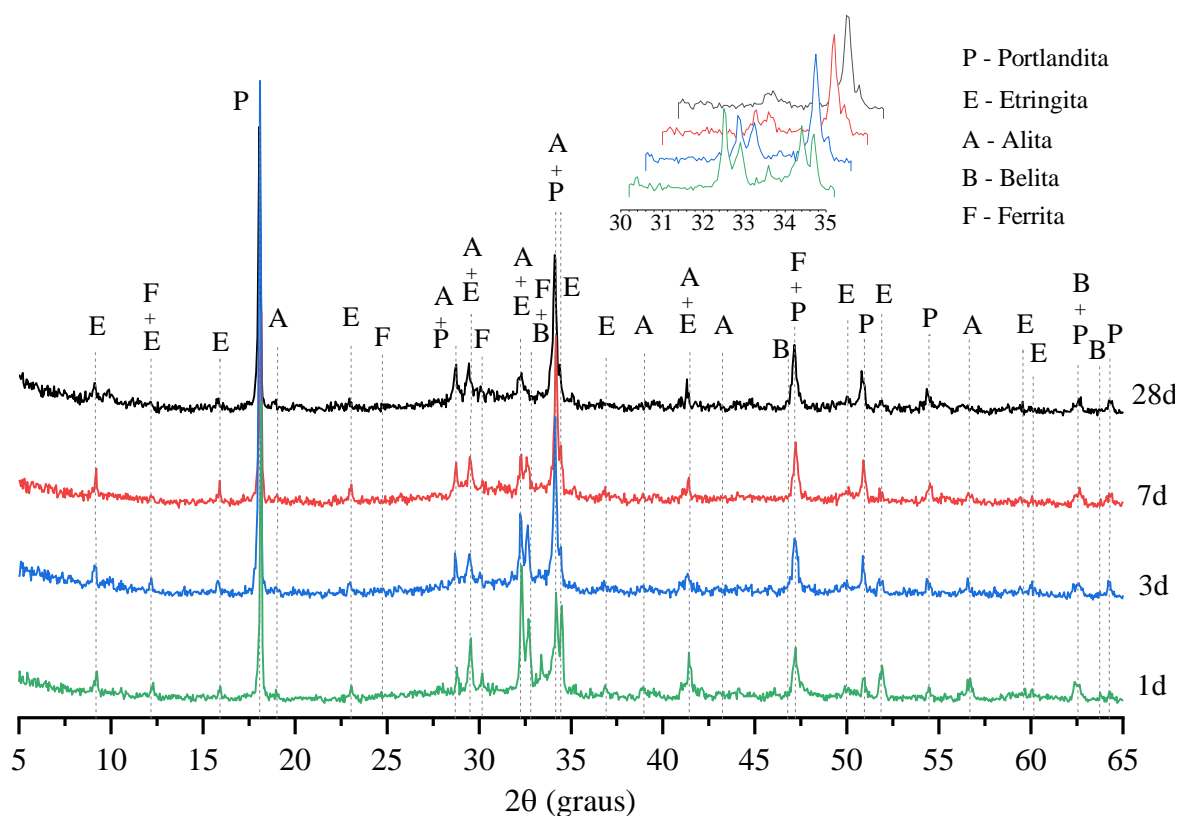
Figura 67: Difração de raios X de pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP (SO_3 4,5%) nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



Fonte: elaborado pelo autor.

Nos difratogramas referentes ao uso da gipsita (Figura 67), para diferentes idades de análise, observa-se a presença das cinco fases mencionadas anteriormente. Traços de carbonato de cálcio são observados em intensidades muito baixas quando comparadas às demais fases, por isso não identificados. Observa-se no gráfico em destaque para o espaço entre 30 e 35° a presença de alita e belita (entre 32 e 33°) nas primeiras idades, com posterior redução de intensidade, devido ao seu consumo, e aumento do teor formado de portlandita (34°). Ao longo do tempo, a redução de intensidade dos anidros proporciona a formação da portlandita, facilmente identificada, e dos silicatos hidratados, C-S-H, que pode se apresentar em uma estrutura nanocristalina, que não é facilmente identificada.

Figura 68: Difração de raios X de pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com FOS A (SO₃ 4,5%) nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



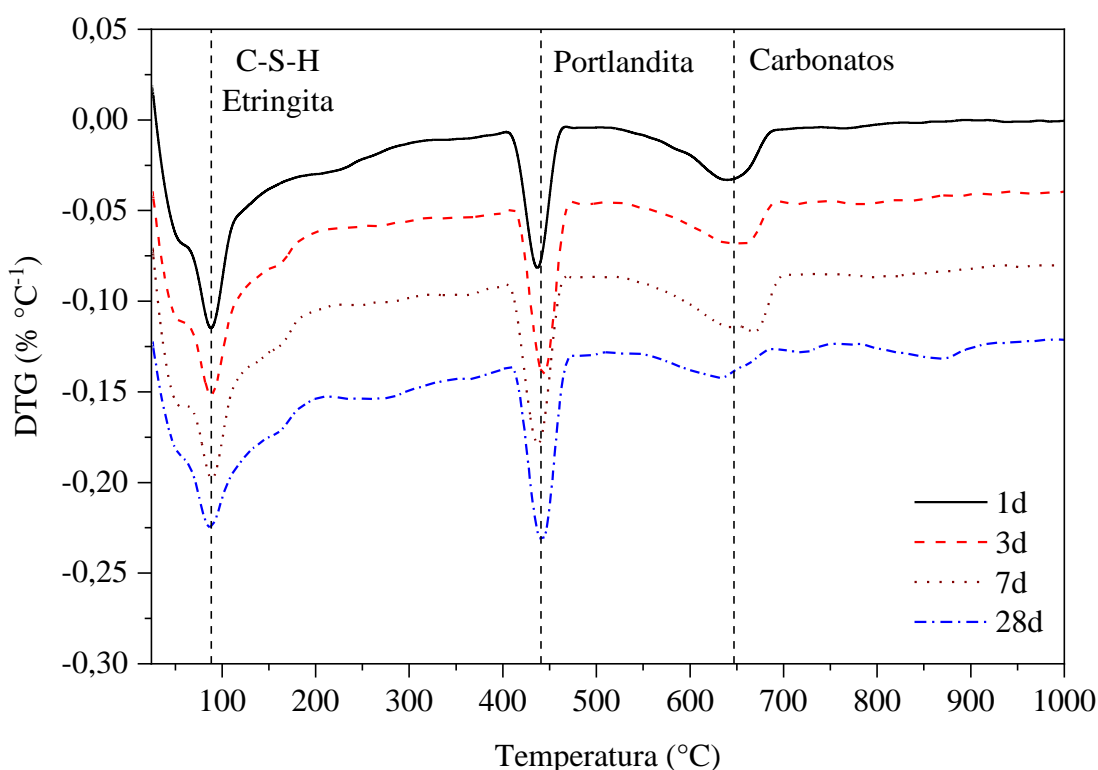
Fonte: elaborado pelo autor.

Nos difratogramas referentes ao uso do fosfogesso (Figura 68), as mesmas fases cristalinas são observadas. Do mesmo modo, o consumo dos silicatos foi observado ao longo do tempo. Decorrente da presença da gipsita e fosfogesso, para ambos os materiais utilizados, o principal produto decorrente do uso das mesmas, é a etringita, sendo que para ambas, não se observa grandes alterações pela substituição da gipsita por fosfogesso.

4.4.2. Análise Termogravimétrica

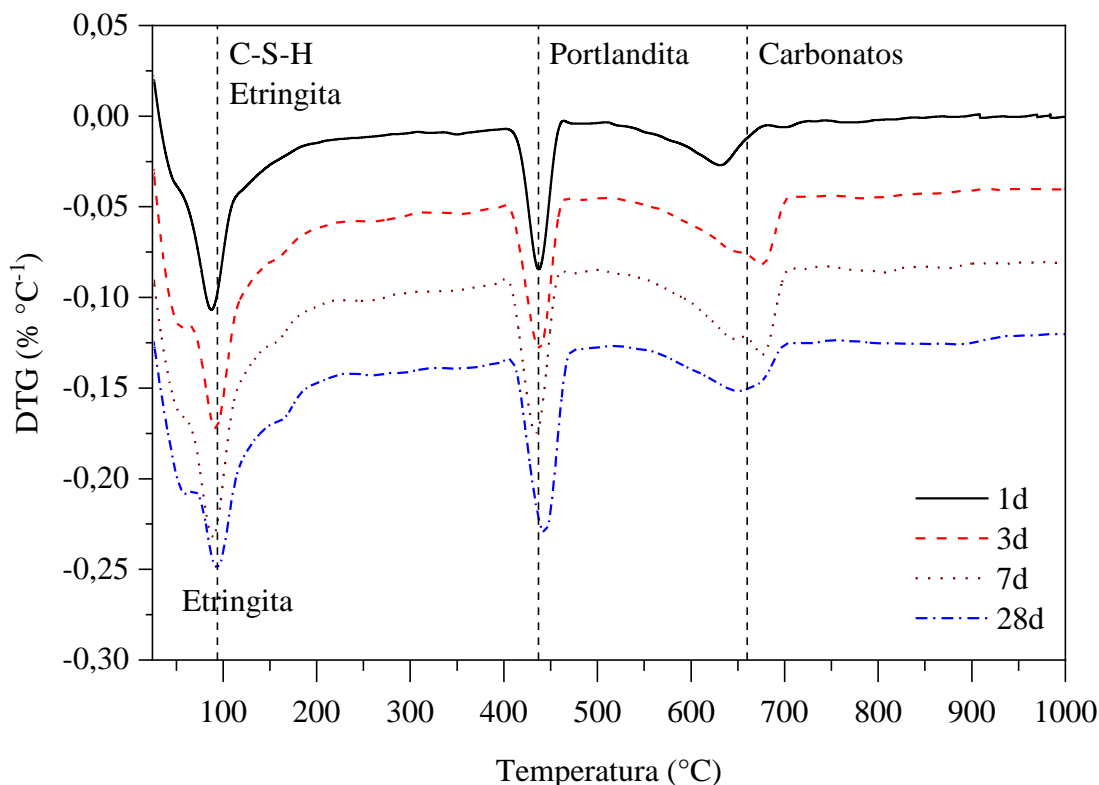
Já na Figura 69 e 70, apresenta-se as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com gipsita e fosfogesso A nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Identificou-se três picos principais de perda de massa para cada amostra, nas temperaturas de aproximadamente, 100, 450 e 700°C. O produtos de hidratação de compostos nessas temperaturas são a etringita e C-S-H, portlandita e carbonatos de cálcio respectivamente, conforme já mencionado em outros trabalhos (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; SONG et al., 2018; WANG; SHAH; MISHULOVICH, 2004). Esses resultados são consistentes com o que foi previamente observado na difração de raio-X. O teor de carbonato observado pode também estar associados ao processo de preparação da amostra.

Figura 69: DTG de pastas hidratadas (SO₃ 4,5%) com a/c 0,45 de cimentos com GIP nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 70: DTG de pastas hidratadas (SO_3 4,5%) com a/c 0,45 de cimentos com FOS A nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

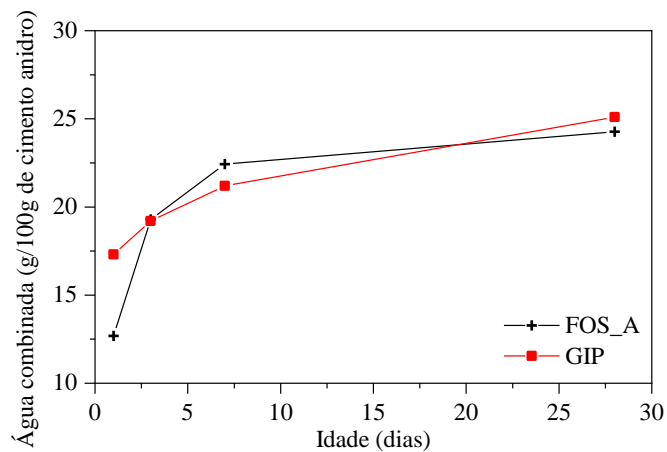


Fonte: elaborado pelo autor.

Nas temperaturas específicas, é possível observar a influência do tempo na formação dos produtos, com isso, são apresentadas na Figura 71, Figura 72 e Figura 73 a quantificação do percentual de água combinada, portlandita e conteúdo de carbonato de cálcio das pastas de cimentos hidratadas. Para determinar esses produtos, foram identificadas as respectivas temperaturas de ocorrência dos fenômenos mencionados para cada amostra analisada. Calculou-se o teor de portlandita pelo método tangencial, enquanto o carbonato de cálcio e água combinada foram calculados pelo método STEP.

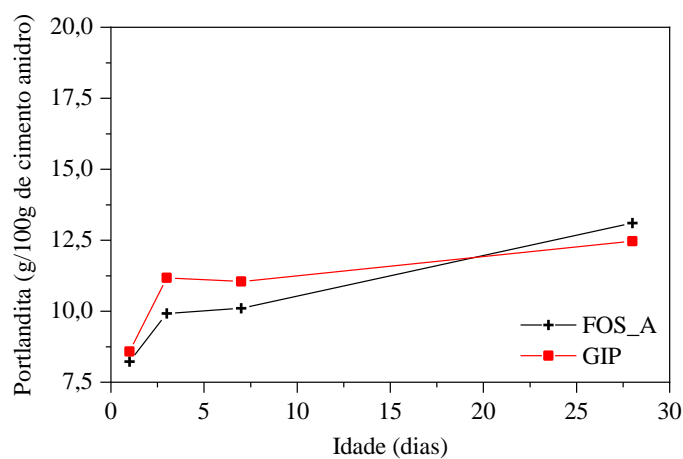
Quanto a água combinada, o cimento com GIP a 1 dia mostrou teor 43% mais elevado que o cimento com FOS A, indicando maior reatividade e formação de produtos de hidratação nessa idade. Isso pode ser explicado possivelmente pelos atrasos gerados na cinética de hidratação decorrentes das impurezas presentes no FOS A. Entretanto, aos 7 dias, o FOS A exibe valor 11% superior, embora aos 28 dias novamente o cimento com GIP exiba maior teor de água combinada. Já em relação à portlandita, o cimento com GIP apresentou quantias mais elevadas em quase todas as idades, exceção 28 dias, assim como exibiu níveis de carbonatação inferiores.

Figura 71: Teor de água combinada das pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP e FOS A nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



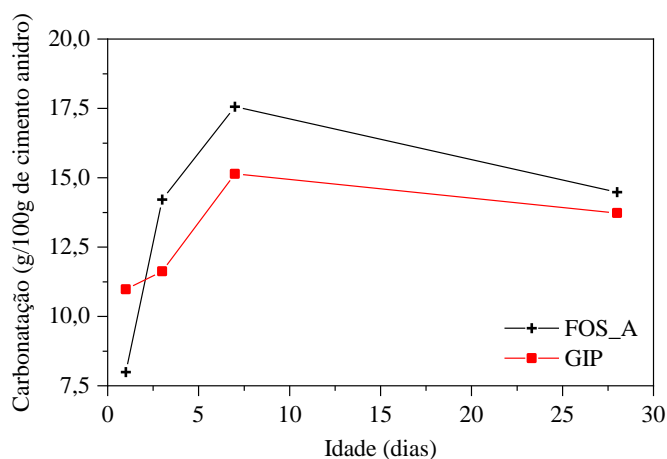
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 72: Teor de portlandita das pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP e FOS A.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 73: Teor de carbonatação (CaCO_3) das pastas hidratadas com a/c 0,45 de cimentos com GIP e FOS A.

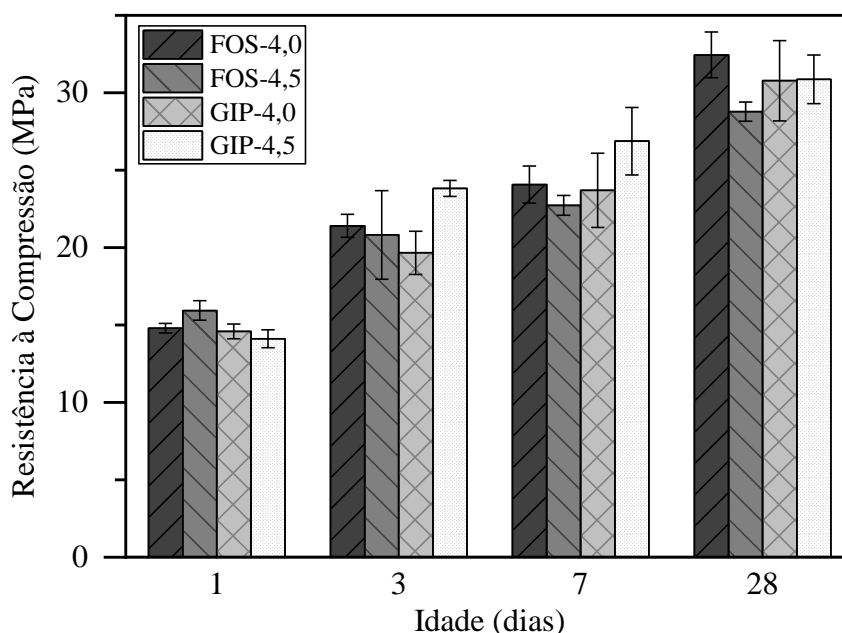


Fonte: elaborado pelo autor.

4.4.3. Resistência à compressão

A Figura 74 mostra os resultados de resistência à compressão de cimentos com GIP e FOS A (dosagens de SO_3 de 4,0 e 4,5%) nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Já na Tabela 32 tem-se análise da significância das variáveis controláveis (tipo de cimento e idade das amostras) por Análise de Variância (ANOVA).

Figura 74: Resistência à compressão das argamassas com cimentos com FOS A e GIP nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 32: Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão.

| Efeitos | SQ | GL | SQF | Teste F | P | SIG |
|--------------------------------|---------|----|--------|---------|-------|-----|
| Tempo de cura | 1557,55 | 3 | 519,18 | 223,5 | 0 | S |
| Tipo de cimento | 26,86 | 3 | 8,95 | 3,85 | 0,019 | S |
| Tipo de cimento* Tempo de cura | 53,34 | 9 | 5,93 | 2,55 | 0,025 | S |
| Erro | 72,01 | 31 | 2,32 | -- | -- | -- |
| Total | 1714,51 | 46 | -- | -- | -- | -- |

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

Fonte: elaborado pelo autor

Após análise estatística por ANOVA, o fator tipo de cimento foi classificado como significativo, assim como a interação tipo de cimento e idade. Potgieter et al. (2003), por exemplo, constataram que as resistências à compressão de cimentos com fosfogesso foram

inferiores ao referência (cimento com GIP) nas idades de 2, 7 e 28 dias. Também, Hwaiti (2015) verificou resistências mais baixas em cimentos formulados com fosfogesso. Para a idade de 2 dias, o autor obteve resistências de 10 e 8,2 MPa para cimentos com gipsita e fosfogesso respectivamente, enquanto aos 28 dias encontrou valores de resistências de 42,5 e 30,1 MPa. Em contrapartida, Ölmez e Erdem (1989) observaram valores inferiores apenas nos 3 primeiros dias responsabilizando este comportamento à ação retardante das impurezas presentes no fosfogesso analisado. Ressalta-se, entretanto, que os autores acima mencionados realizaram a substituição da GIP pelo FOS A em igual % de massa, não levando em consideração a quantidade real de SO_3 presente nessas matérias-primas. Além disso, teores diferentes de impurezas nos FOS A podem resultar em níveis de interferência irregular no processo de hidratação do clínquer.

Pela comparação de médias, conclui-se que nas dosagens de cimentos com 4,0 e 4,5% de SO_3 total, o FOS A desta pesquisa (observar nível de contaminação do mesmo em seção 4.1.3) pode ser uma fonte de sulfato de cálcio alternativa à GIP natural sem gerar efeitos negativos à resistência a compressão.

4.4.4. Considerações da seção

Não se observou alterações substanciais nos difratogramas dos cimentos com a substituição de GIP por FOS A. Também, com as termogravimetrias, os cimentos com GIP mostraram teores de água combinada superiores ao FOS A com 1 dia, indicando maior formação de produtos de hidratação nessa idade. Já em relação à portlandita, o cimento com GIP também apresentou quantias mais elevadas desta fase em quase todas as idades, exceção 28 dias, assim como exibiu níveis de carbonatação inferiores.

No que tange a resistência à compressão, o FOS A pode ser um substituto a GIP natural em cimentos Portland com teores de SO_3 total iguais a 4,0 e 4,5%. Entretanto, isto dependerá do nível de contaminação e do teor de SO_3 deste material, os quais deverão ser avaliados sempre que recebido novo lote.

4.5. FASE 4: EFEITO DO FÓSFORO E FLUORETO SOLÚVEL SIMULADOS

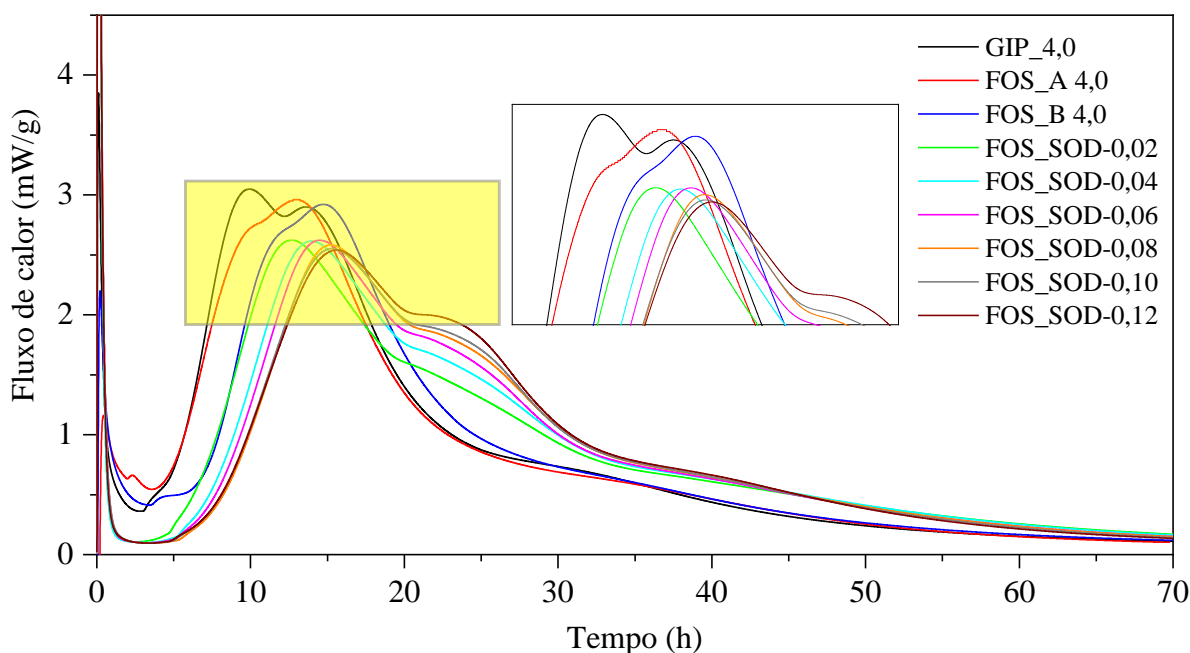
Neste item são apresentados os resultados de calorimetria isotérmica com a simulação do fosfato e fluoreto solúvel através de dois reagentes, o fosfato dissódico e fluoreto de sódio P.A. em cimentos. Inicialmente, são discutidos os efeitos de cada contaminante individualmente nas curvas de fluxo de calor, mas em seguida seus efeitos são comparados. Os dados utilizados na presente seção podem ser conferidos no Anexo B.

4.5.1. Calorimetria

4.5.1.1. Fosfato dissódico

Na Figura 75 tem-se as curvas de fluxo de calor até 70 h dos cimentos com o contaminante fosfato dissódico (FOS_SOD_0,02 a 0,12). Lembra-se que os cimentos foram produzidos com 4,0% de SO_3 total e constituídos de clínquer e gipsita. As contaminações foram de 0,02 a 0,12 g de fosfato dissódico o que equivale a uma contaminação de 0,3% a 2% de P_2O_5 na gipsita. Além disso, nessa figura tem-se a curva de fluxo de calor dos cimentos FOS_A_4,0; FOS_B_4,0 e GIP_4,0 que são cimentos com 4,0% de SO_3 total compostos de clínquer e fosfogesso A, B e gipsita respectivamente sem adição de contaminante.

Figura 75: Fluxo de calor de cimentos com gipsita (SO_3 4,0 %) e contaminações de fosfato dissódico.



Fonte: elaborado pelo autor.

As curvas de fluxo de calor dos cimentos com contaminantes apresentaram atrasos nas curvas de aceleração em aproximadamente 2 h em relação aos cimentos GIP_4,0 e FOS_A_4,0. É interessante observar que o nível de P_2O_5 solúvel identificado no fosfogesso A foi insignificante (0,001%) embora tenha sido constatado 0,87% de P_2O_5 total. Também, este material apontou 0,11 de F total e 0,01% de F solúvel. Esses valores de P_2O_5 e F solúvel são inferiores ao 0,25% e 0,24% detectado por Ölmez e Erdem (1989). Ainda, Beretka e Brown (1986) encontraram que a presença de 0,09% P_2O_5 solúvel teve pouco efeito na cinética de hidratação enquanto 0,38% retardou a taxa de hidratação. Tabikh e Miller (1971) sugerem que os compostos de flúor e fósforo solúveis ou moderadamente solúveis são os principais responsáveis pelo comportamento de retardo na hidratação averiguado nos cimentos com fosfogesso.

Além disso, observa-se que o sulfato de cálcio FOS A tem pH básico (9,13) comparativamente ao GIP (8,66). Geralmente, os fosfogessos possuem pH ácido decorrente de impurezas como o ácido fosfórico residual aderido à superfície ou substituído na rede do sulfato de cálcio sendo assim comum adicionar cal para elevar seu pH ao da gipsita (BERETKA; BROWN, 1982). Todavia, sabe-se que o teor de impurezas do fosfogesso é dependente das condições operacionais (temperatura, pressão, etc), composição química da rocha fosfática e processos de purificação adotados (lavagem, lixiviação, etc), podendo, portanto, variar consideravelmente entre ou até mesmo na mesma fábrica. Recorda-se ainda que GIP possui SO_3 1,65% inferior a FOS A sendo necessário adicionar mais GIP para compensar essa diferença ao produzir cimentos com mesmo SO_3 total.

Já o cimento FOS_B_4,0 mostra retardo nas curvas de fluxo de calor comparável a FOS_SOD-0,02 que equivale a 0,33% de P_2O_5 na gipsita. FOS B tem teor de P_2O_5 total igual a 0,94% o qual é 8 % superior ao FOS_A. Além disso, FOS B possui 0,22% de P_2O_5 solúvel diferentemente de FOS_A. Shen et al., (2012) verificaram que 0,05% de fosfato solúvel atrasou significativamente os tempos de pega dos cimentos por eles analisados, porém, sugerem que o nível de atraso varia com os diferentes tipos de cimentos. Estes afirmam ainda que o fosfogesso retarda o tempo de pega do cimento em aproximadamente 1- 2 h e que até aos 3 dias a resistência é abaixo do normal, mas que em idades mais avançadas, o desenvolvimento da resistência foi normal. Também, recorda-se que o FOS B possui pH ácido de 2,88 diferentemente de FOS A e GIP e tem teor de F total e solúvel baixos da ordem de 0,05 e 0,02%, respectivamente.

Além disso, os incrementos do contaminante geraram deslocamentos nas curvas de fluxo de calor indicando atrasos nas reações de hidratação. O mesmo é constatado por Tkaczewska e

Klosek-Wawrzyn (2014). Este comportamento é atribuído na literatura pela formação de uma camada protetora de fosfatos de cálcio na superfície dos grãos de cimento resultante da reação do ácido fosfórico residual com o Ca do clínquer que dificultaria a reação com água (TABIKH; MILLER, 1971).

Entretanto, nota-se que a partir da dosagem de 0,08g (equivalente a 1,34% de contaminação por P_2O_5 na gipsita) há uma redução nos deslocamentos das curvas de calor com os incrementos indicando um possível ponto de saturação em que o emprego de teores mais elevados de fosfato não causaria retardos significativos.

Essa descontinuidade nas reações foi observada por Holanda, Schmidt e Quarcioni (2017) que identificaram teor crítico de fósforo no sulfato de cálcio, que geram retardos mais evidentes na hidratação, em termos de P_2O_5 em 1,13%. Eles sugerem ainda uma faixa de concentração crítica entre 0,8-1,65% onde o retardo na hidratação torna-se mais pronunciado. O valor de 1,34% de P_2O_5 verificado nas curvas de fluxo de calor do presente estudo está dentro da faixa crítica sugerida por Holanda, Schmidt e Quarcioni (2017).

BÉNARD et al., (2005) também reconhecem essa descontinuidade no comportamento das pastas com incrementos de fósforo, o qual sugerem ser resultado de uma disputa entre a adsorção de fosfato nas fases do cimento que atrasam a hidratação das pastas de cimento e o processo de precipitação da hidroxiapatita [$(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$] que não causa retardos, mas provoca o endurecimento precoce das pastas.

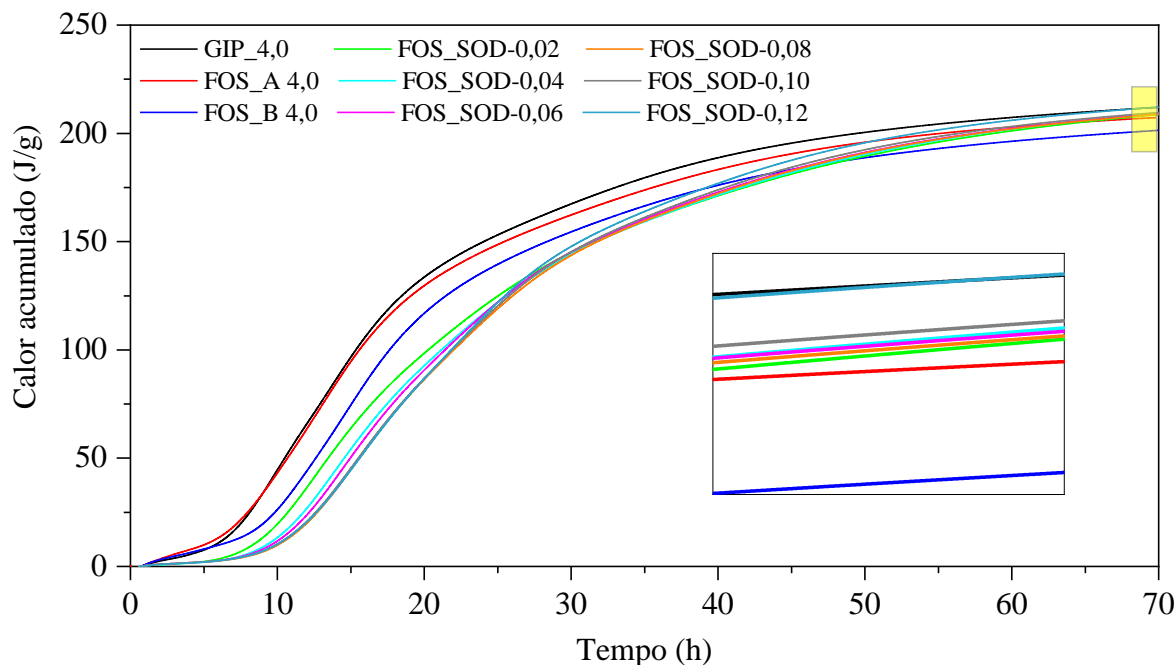
No que tange ao calor acumulado dos cimentos, Figura 76, nota-se que os valores de GIP e FOS_A_4,0 seguem bastante semelhantes e superiores 30% e 51% aproximadamente em relação a FOS B e às amostras restantes respectivamente, em até aproximadamente 15 h. Após esse período, FOS_A_4,0 torna-se aproximadamente 3 % inferior a GIP_4,0. Enquanto isso, FOS_B_4,0 segue com calor acumulado sempre inferior a estes cimentos até as 70 h. Agora, as amostras contaminadas com fósforo mostram quantias de calor visualmente inferiores a todos os cimentos até às 35 h. Todavia, a partir desse tempo, elas superam o calor de FOS_B_4,0.

É interessante observar que mesmo os cimentos com contaminantes na gipsita em teor de $P_{2O_{5total}}$ próximos a FOS_B_4,0 (0,94%) não possuíram comportamento similar a este, FOS_SOD_0,06 (1% de P_2O_5), por exemplo. De fato, todas as amostras apresentaram calor acumulado inferior a FOS_B_4,0 até às 35 h, inclusive aquelas com porcentagens de P_2O_5 mais baixas, FOS_SOD_0,02 (0,33%) e FOS_SOD_0,04 (0,67%). No entanto, recorda-se que o $P_{2O_{5solúvel}}$ detectado em FOS B (0,22%) é inferior a todas as amostras simuladas com gipsita e

Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

fosfato dissódico. Assim sendo, esses resultados ratificam o sugerido na literatura de que o fósforo solúvel gera uma maior interferência na cinética de hidratação dos cimentos do que contaminantes não solúveis presentes no fosfogesso (TABIKH; MILLER, 1971).

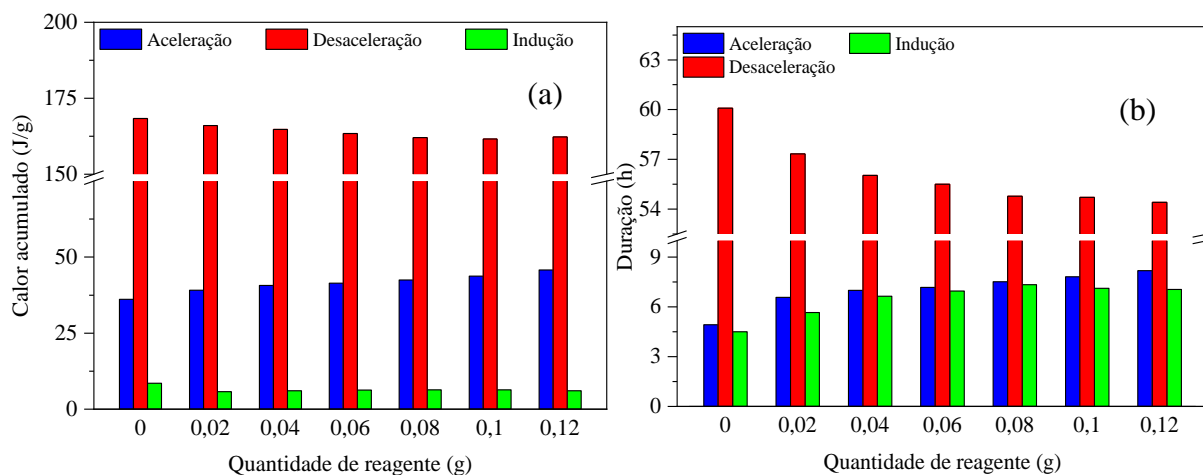
Figura 76: Calor acumulado de cimentos com gipsita (SO_3 4,0 %) com contaminações de fosfato dissódico.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 77 mostra o calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos de indução, aceleração e desaceleração dos cimentos com fosfato dissódico e de GIP_4,0. Nela tem-se claramente que o intervalo de indução se prolonga com os incrementos de contaminante até 0,08 g, a partir do qual sua duração reduz-se moderadamente. Isso mostra que os fosfatos solúveis propiciam retardos nas reações mas que há uma dosagem de saturação do meio onde a evolução dos retardos não é significativa conforme detectado também por Holanda, Schmidt e Quarcioni (2017). Sugere-se que a partir desse ponto, possa haver a precipitação de fosfato de cálcio conforme proposto por Bérnard et al. (2005) e não o retardo contínuo do crescimento do C-S-H. Em relação ao calor acumulado nesse período, GIP_4,0 mostra valor superior a todas as amostras indicando grau de hidratação mais elevado.

Figura 77: Comparação do calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos nos cimentos com fosfato dissódico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto ao período de aceleração, a duração na amostra GIP_4,0 é inferior a todos os cimentos com contaminantes assim como o calor acumulado gerado nesse intervalo. Entretanto, ela gera uma curva de aceleração mais inclinada na curva de fluxo de calor, indicando maiores taxas de reações e espécies químicas mais reativas. Já com os incrementos de fosfato, a duração da aceleração e o calor acumulado nesse período crescem ligeiramente. Finalmente, na desaceleração ocorre o oposto.

4.5.1.2. Fluoreto de sódio

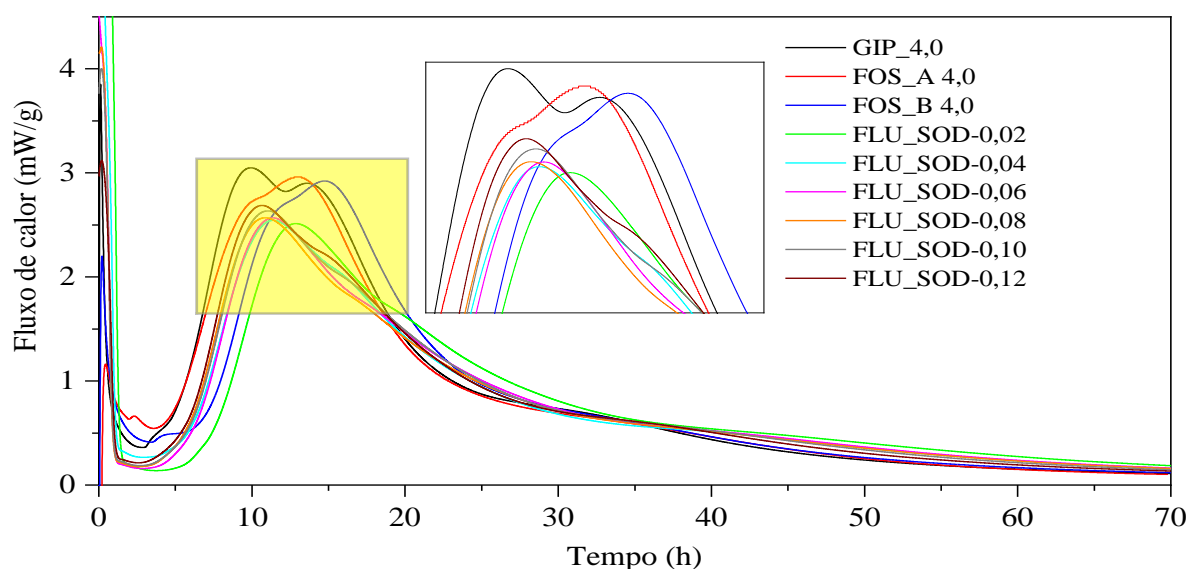
A não geram retardos significativos entre si. Isso pode indicar que os fluoretos solúveis propiciem atrasos na cinética de hidratação com teores de contaminação inferiores aos fosfatos solúveis. Sugere-se ainda a atuação de algum outro mecanismo/reação competindo com a camada protetora mencionada por Tabikh e Miller (1971) como a precipitação de compostos proposta por BÉNARD et al., (2005).

mostra os fluxos de calor até 70 h dos cimentos com contaminação por flúor com fluoreto de sódio (FLU_SOD). A amostras também seguiram incrementos de 0,02-0,12 g assim como os cimentos com fosfato dissódico. Entretanto, embora essas adições gerem um intervalo de contaminação na gipsita próximo aos adotados de P_2O_5 faixa, 0,30%-1,82%, eles não são exatamente equivalentes. Além disso, essa figura contém também a curva de fluxo de calor dos cimentos FOS_A_4,0; FOS_B_4,0 e GIP_4,0.

Nota-se nas curvas de fluxo de calor que as amostras contaminadas apresentam atrasos de aproximadamente 1 h em relação à GIP e FOS_A. Entretanto, os picos principais dos cimentos

com fluoreto acontecem previamente a FOS_B_4,0, com adiantamento em torno de 1,37 h em relação a este, exceção a FLU_SOD_0,02, que mostrou comportamento bastante divergente das demais amostras com deslocamentos superiores a FOS_B. Lembra-se que GIP não apresentou contaminações por fluoreto solúvel e FOS A e B mostraram teores aparentemente baixos, 0,01 e 0,02% respectivamente, o qual é bastante inferior a contaminação de 0,30% na gipsita em FLU_SOD_0,02.

Figura 78: Fluxo de calor de cimentos com gipsita (SO₃ 4,0 %) e contaminações de fluoreto de sódio.

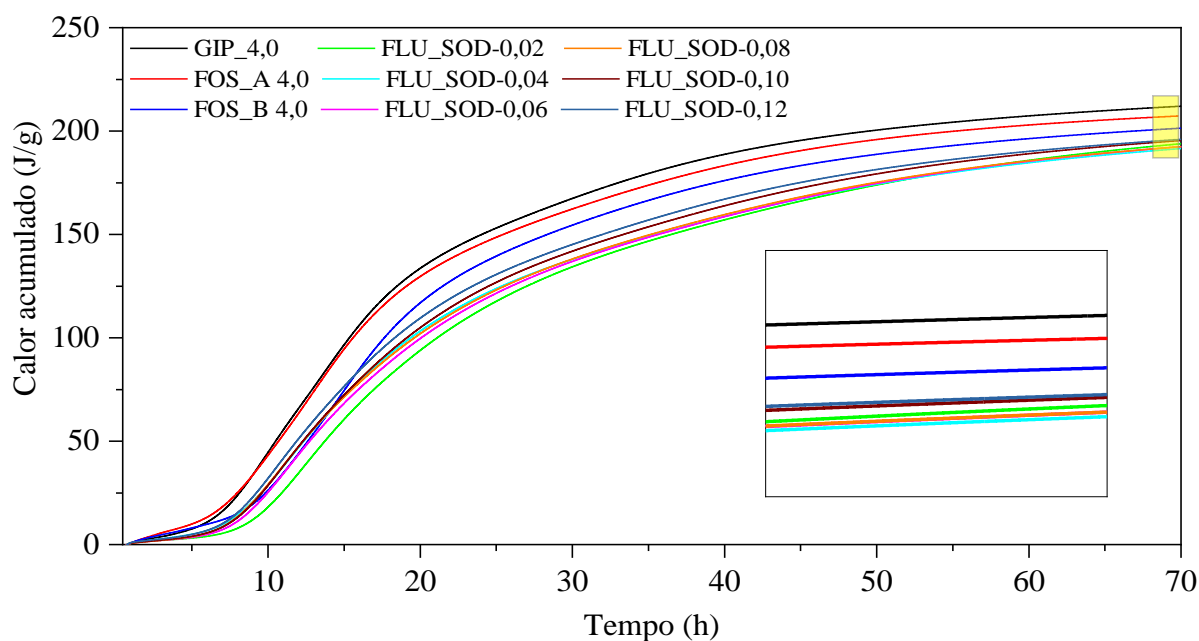


Fonte: elaborado autor.

A literatura indica contaminações por fluoretos solúvel da ordem de 0,24 e 0,33% (ÖLMEZ; ERDEM, 1989; TABIKH; MILLER, 1971). Também, não há uma tendência clara entre os incrementos e os atrasos no pico principal pois eles seguem a seguinte ordem crescente: FLU_SOD_0,012 < 0,08 < 0,10 < 0,04 < 0,06 < 0,02. Todavia, supõem-se que 0,02 g possa estar dentro da faixa crítica de retardo para fluoretos enquanto as demais dosagens possam estar em faixas saturadas, já que apresentam retardos inferiores e não geram retardos significativos entre si. Isso pode indicar que os fluoretos solúveis propiciem atrasos na cinética de hidratação com teores de contaminação inferiores aos fosfatos solúveis. Sugere-se ainda a atuação de algum outro mecanismo/reação competindo com a camada protetora mencionada por Tabikh e Miller (1971) como a precipitação de compostos proposta por BÉNARD et al., (2005).

Em relação ao calor acumulado, Figura 79, verifica-se que a partir das 15 h aproximadamente, o calor acumulado de GIP, FOS A e B_4,0 são sempre mais elevados que aos dos cimentos com contaminantes.

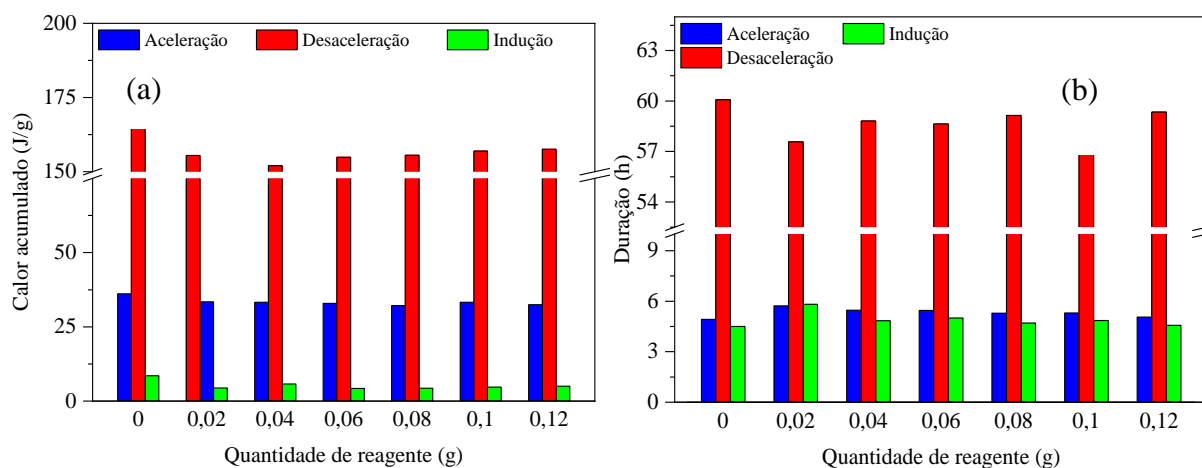
Figura 79: Calor acumulado de cimentos com gipsita (SO₃ 4,0 %) e contaminações de fluoreto de sódio.



Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 80 mostra o calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos de indução, aceleração e desaceleração dos cimentos com incrementos de fluoreto de sódio e de GIP_4,0. Nessa figura visualiza-se que a amostra com GIP tem período de indução inferior aos cimentos contaminados com fluoretos. Todavia, não há diferença significativa entre a duração dos períodos de indução entre os cimentos contaminados, exceção a FLU_SOD_0,02. O mesmo comportamento é verificado para os valores de calor acumulado.

Figura 80: Comparação do calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos nos cimentos com fluoreto de sódio.



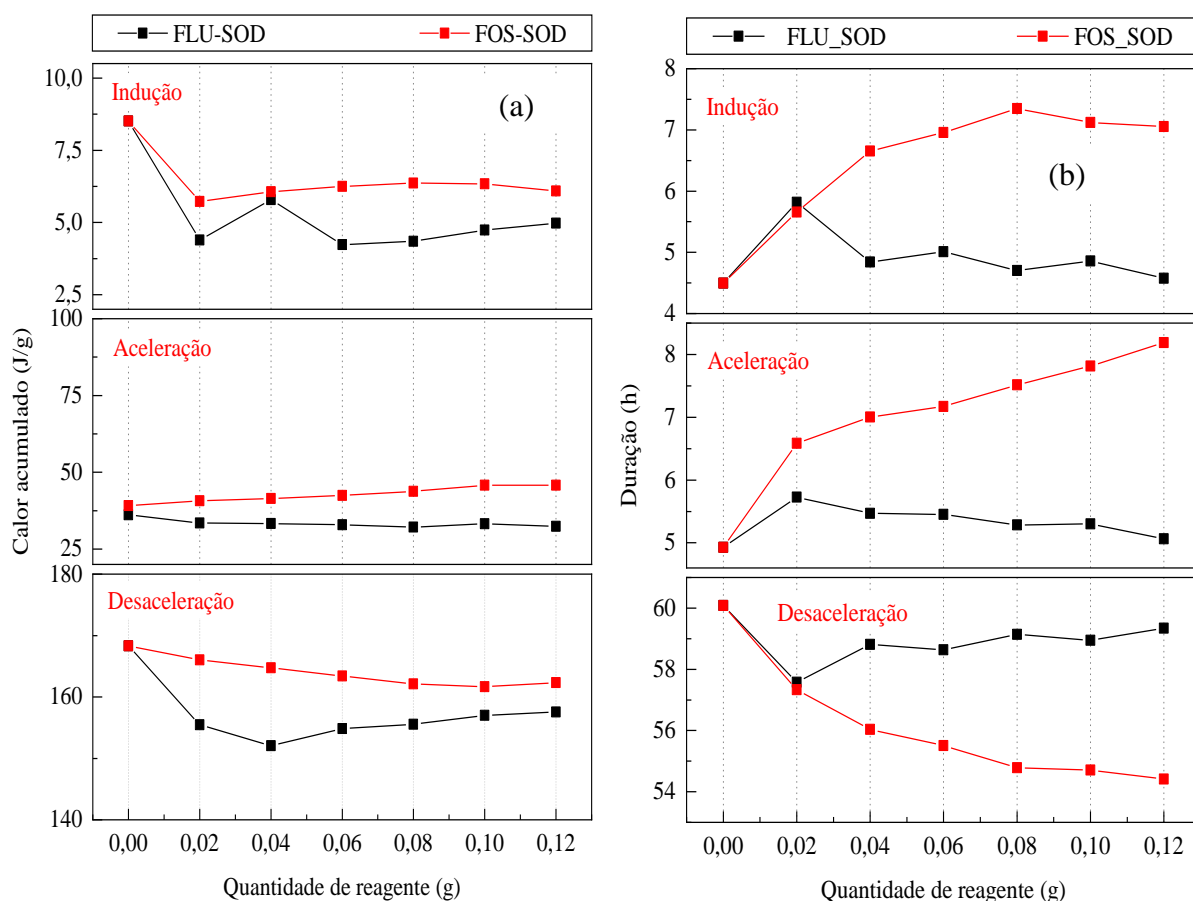
Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto ao período de aceleração, nota-se que com os incrementos de fluoreto, a duração da aceleração decresce, enquanto o calor acumulado gerado nesse intervalo de tempo mantém-se estável. Já em relação à desaceleração, os tempos mais prolongados são gerados com GIP_4,0 e FLU_SOD_0,12 enquanto os mais breves com FLU_SOD_0,02 e 0,1g. Além disso, o calor acumulado mais elevado produzido nessa fase é de GIP_4,0 seguido de FLU_SOD_0,12. Entretanto, não há um comportamento evidente nesses períodos.

4.5.1.3. Comparação entre os contaminantes

A Figura 81 mostra o calor acumulado (a) e a duração (b) dos períodos de indução, aceleração dos cimentos com contaminações de fosfato e fluoreto solúveis gerados pelos reagentes fosfato dissódico e fluoreto de sódio respectivamente.

Figura 81: Calor acumulado (a) e duração (b) dos períodos de indução, aceleração e desaceleração dos cimentos com fosfato dissódico e fluoreto de sódio.



Fonte: elaborado pelo autor.

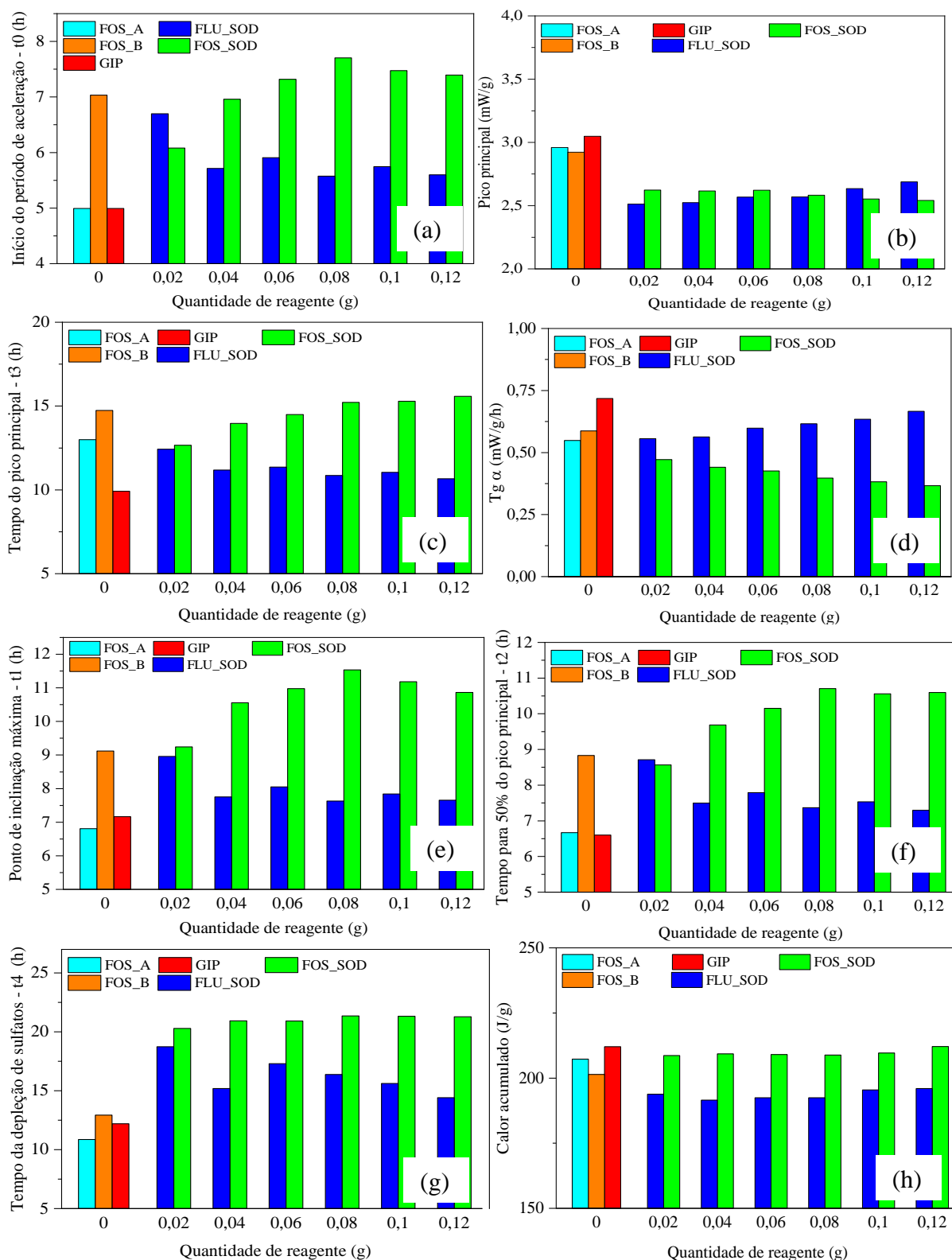
Observa-se na figura 88 que os cimentos com fosfato possuem períodos de indução mais prolongados e que geram maior liberação de calor que aqueles contaminados com fluoreto. A mesma tendência também é verificada durante a fase de aceleração.

Finalmente, na Figura 82 tem-se uma comparação de alguns parâmetros selecionados das curvas dos cimentos que são: t_{α} - inclinação da curva de aceleração associada à reação dos silicatos; t_3 - tempo ocorrência do calor máximo do pico principal, sugerido em algumas referências como fim de pega (HU; GE; WANG, 2014); t_2 - tempo para alcançar 50% do pico principal, apontado como indicador térmico de pega segundo a C1679-08 (2014); t_0 - tempo de início da curva de aceleração indicado como início de pega por alguns autores; t_4 - tempo em que se atinge o ponto (E) sugerido como onde acontece o esgotamento dos sulfatos; tempo (t_1) em que ocorre o ponto de inclinação máxima na aceleração sugerido como início de pega (HU; GE; WANG, 2014); calor acumulado; calor máximo do pico principal. Tem-se ainda nessa figura os parâmetros das curvas de GIP, FOS A e B_4,0.

O tempo t_0 é inferior para GIP e FOS_A_4,0 já que são cimentos com curvas de fluxo de calor de comportamento bastante similar e níveis de contaminação por fosfato e fluoretos solúveis inferiores. FOS_B_4,0, porém, mostra t_0 40% mais elevado que estes. Exibe atraso de aproximadamente 2 h para iniciar a etapa aceleração em relação aos cimentos mencionados. Também, os cimentos FOS_SOD apontam tempos mais tardios de ocorrência do período de aceleração comparativamente aos FLU_SOD, exceção ao teor de 0,02%. Assim, a contaminação por fosfato solúvel sugere atrasos mais significativos para iniciar o período de aceleração que as contaminações por fluoretos solúveis. Se t_0 for associado ao início de pega, então, tem-se tempos mais tardios com fosfatos que com fluoretos.

Quanto ao máximo valor do pico principal, GIP, FOS A e B_4,0 revelam as medidas mais elevadas entre os cimentos, sendo FOS_B_4,0 1,35% e 4,23% superior a GIP e FOS A_4,0 respectivamente. Em relação aos contaminantes, ele é também 13% e 12% superior que a média dos cimentos com fosfatos e fluoretos. Isso mostra que as contaminações solúveis adotadas reduziram significativamente o calor gerado no pico principal. No que se refere às contaminações entre si, elas mantiveram calor da ordem de 2,75 mW/g. No entanto, observa-se que de 0,02 a 0,08g os cimentos com fosfato liberaram mais calor que aqueles com fluoretos enquanto em 0,1 e 0,12g ocorre o oposto.

Figura 82: Comparação dos parâmetros de tempo, t_0 (a); t_3 (c); t_1 (e); t_2 (f) e t_4 (g), $t_g \alpha$ (d), calor acumulado em 70 h (h) e calor máximo do pico principal (b) das curvas de fluxo de calor dos cimentos com fosfato dissódico e fluoreto de sódio.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação a t_3 , tempo de ocorrência do calor máximo do pico principal, sugerido em algumas referências como fim de pega, GIP_4,0 apresenta o menor valor entre todos os cimentos. Isso era esperado uma vez que esse cimento não apresenta contaminantes. Entre os tempos mais tardios está FOS_SOD_0,12 que é a maior dosagem de impureza por fosfato solúvel. Esse valor é 57% superior à GIP_4,0. Nota-se ainda que com os incrementos de fosfato há um prolongamento dos tempos de ocorrência do valor máximo do pico principal. Em contrapartida, os tempos dos fluoretos são bastante similares, exceção à dosagem de 0,02g.

Também, GIP_4,0 mostra a curva de aceleração mais inclinada, indicando espécies química mais reativas e conseqüentemente maiores taxas de reações, principalmente dos silicatos. Por outro lado, os cimentos com fósforo indicaram os menores coeficientes ($tg\alpha$) que se reduzem com os incrementos de fosfato. BERNARD et al. (2008) afirma que a dissolução do C_3S em presença de íons ortofosfato é diminuída (BÉNARD et al., 2008). Já os cimentos com fluoreto de sódio exibiram valores inferiores à gipsita, mas que crescem com as contaminações.

No que tange ao tempo de ocorrência do ponto de inclinação máxima da aceleração (t_1), FOS_B_4,0 e os cimentos contaminados com fosfato dissódico apresentaram valores superiores aos contaminados com fluoreto de sódio. O mesmo comportamento se evidencia para t_2 . Já o tempo de esgotamento dos sulfatos (E), parece se manter para as amostras com contaminações por fosfato solúvel embora sejam os tempos mais tardios. Finalmente, o calor acumulado dos cimentos até as 70 h segue a seguinte ordem crescente: FLU_SOD; FOS B; FOS A \approx FOS_SOD; GIP.

4.5.2. Considerações da seção

Observa-se que na contaminação por fosfatos solúveis há um teor a partir do qual não se verificam mais retardos significativos nas curvas de fluxo de calor. Aqui neste estudo, identificou-se esse valor como 1,34%. Além disso, os incrementos de fosfato dissódico geraram períodos de indução mais prolongados que as contaminações por fluoreto de sódio e, portanto, o início do período de aceleração acontece mais tardiamente.

Também, a contaminação por fosfato solúvel evidenciou taxas de reação inferiores aos fluoretos solúveis uma vez que as curvas de aceleração mostram coeficientes de inclinação ($tg\alpha$) menores. Em contrapartida, o tempo de ocorrência do ponto (E) associado ao esgotamento dos sulfatos não se altera significativamente com os incrementos de fosfato assim como o calor acumulado em 70h.

Assim sendo, esses resultados mostram que o fósforo solúvel gera uma maior interferência na cinética de hidratação dos cimentos do que contaminantes não solúveis e fluoretos solúveis presentes no fosfogesso. Pode-se supor, também, que estes últimos propiciem atrasos na cinética de hidratação com teores de contaminação inferiores aos fosfatos solúveis devido aos atrasos superiores verificados com 0,02g de fluoreto de sódio, que equivaleu a 0,30% de contaminação na fonte de sulfato de cálcio.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi desenvolvido com a proposta de avaliar a influência da incorporação de diferentes fontes de sulfato de cálcio (gipsita e dois fosfogessos – FOS A e FOS B) como reguladores de pega na hidratação e trabalhabilidade no estado fresco de sistemas com clínquer Portland. As conclusões aqui apresentadas, embora embasadas na literatura, referem-se aos materiais, processos de beneficiamento e composição dos cimentos utilizados neste trabalho, tendo caráter indicativo. Lembra-se ainda que novos estudos devem ser realizados caso haja a alteração de alguma das matérias primas.

5.1. CONCLUSÕES DO ESTUDO

No geral, os resultados indicaram que a fonte de sulfato de cálcio fosfogesso pode ser utilizada como regulador de pega em substituição à gipsita natural em sistemas Portland. Entretanto, essa aplicação, assim como sugerido na literatura, é limitada pela composição físico-química do fosfogesso. A seguir, apresentam-se as observações quanto aos resultados obtidos em relação à composição físico-química das fontes de sulfato de cálcio avaliadas, além das reações de hidratação e propriedades no estado fresco dos cimentos. Também, mostram-se as considerações acerca da simulação das contaminações dos fosfogessos por fosfato e fluoretos na gipsita.

Quanto à composição físico-química dos sulfatos de cálcio e cimentos:

Os resultados mostram que existem diferenças na composição físico-química das fontes de sulfato de cálcio analisadas, inclusive entre os fosfogessos. FOS B apresenta pH ácido e teor de fosfato solúvel superior aos identificados em GIP e FOS A. Também, estes dois últimos exibem pH básico e não é possível detectar fosfato solúvel em FOS_A. Todavia, os fosfogessos têm teores de P_2O_5 total similares, próximos de 1%, embora FOS B seja 8% mais elevado. Quanto aos fluoretos solúveis, os fosfogessos mostram níveis de contaminações baixos da ordem de 0,2-0,1%. Isso sugere que o P_2O_5 presente em FOS A possa estar substituído na estrutura cristalina da gipsita ou em outra forma insolúvel e básica. Dessa maneira, sugere-se que os parâmetros P_2O_5 total e F total não são suficientes no controle da qualidade do fosfogesso para fins de uso em sistemas Portland como reguladores de pega. O P_2O_5 solúvel e F solúvel dos fosfogessos também devem ser determinados assim como o pH.

Além disso, a gipsita natural possui o menor teor de di-hidratado, enquanto o FOS A possui o maior percentual de di-hidratado e o menor teor de anidrita. Essas formas de sulfato de cálcio influenciam na solubilidade dessas matérias-primas. O sulfato de cálcio ocorre naturalmente na forma de di-hidratada (GIP - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), mas também pode ser encontrado como hemi-hidratado (bassanita - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) quando resulta de processos industriais semelhantes aos usados para obter o fosfogesso.

Quanto à morfologia, composição granulométrica e superfície específica, essas características receberam influência da metodologia de moagem adotada para cada fonte de sulfato de cálcio. Inicialmente, utilizou-se o D (0,9), que indica o diâmetro ao qual 90% das partículas são inferiores na curva de distribuição acumulada, como parâmetro de determinação dos tempos de moagem. Entretanto, devido à dificuldade de correlacionar alguns resultados de granulometria a laser e de alcançar o D (0,9) estipulado, sugere-se que o ensaio seja associado a outras técnicas, tendo em vista suas limitações e as características dos materiais (porosidade, morfologia, temperatura de desidratação do sulfato de cálcio, etc.). Se a amostra aglomerar e a dispersão das partículas não for adequada, os resultados não serão representativos. A gipsita natural, por exemplo, ainda no processo de moagem apresentou tendência à aglomeração. Além disso, no caso de partículas de formato irregular, este ensaio tende a estender a distribuição.

Entre as técnicas complementares para determinar os tempos de moagem, indica-se o método BET, que mede a superfície específica, e a microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, para determinar presença de finos e a morfologia das partículas. Ressalta-se, todavia, que essas técnicas também têm suas limitações e requerem certo cuidado. No método BET, por exemplo, o processo de desgaseificação é crítico nos resultados, principalmente no caso dos sulfatos de cálcio, que podem sofrer processo de desidratação com o emprego de temperaturas inadequadas.

Observando os resultados de caracterização física das fontes de sulfato de cálcio, tem-se que os mesmos têm partículas de formato irregular com o D (0,9) da gipsita sendo 70% superior a FOS A e 15% superior a FOS B. Em contrapartida, a superfície específica determinada pelo método de BET indicou que esse parâmetro da GIP é 6% superior a FOS A e 1,79% inferior a FOS B. Embora não tenha sido possível fixar o D(0,9) dos materiais por granulometria a laser, os resultados de superfície específica não ultrapassam uma variabilidade de aproximadamente 8%. Assim, considerou-se que esses valores não prejudicam o objetivo principal da pesquisa.

Portanto, questiona-se o uso do D (0,9) como parâmetro solo de classificação da qualidade da moagem.

Também, os cimentos com os incrementos de sulfato de cálcio não apresentaram uma tendência linear. Os resultados mostram certa variabilidade, os dados de D(0,9) têm um coeficiente de variação de 2,85, 3,23 e 8,10% para os cimentos GIP, FOS A e FOS B, respectivamente. Igualmente, esperava-se que ao aumentar os incrementos de GIP, FOS A e FOS B, as superfícies específicas dos cimentos aumentassem ou apresentassem um comportamento claro, o que não se observou. Isso mostra o quão crítico e sensível é o processo de preparação das amostras para o ensaio de granulometria a laser e no método BET.

Assim sendo, tem-se que os fosfogessos podem ter características físico-químicas bastante distintas, que podem ser influenciadas pelo processo de concepção do ácido fosfórico, da composição físico-química e mineralógica da rocha fosfática, da forma de manejo do fosfogesso e metodologia de moagem.

Quanto às reações de hidratação

Os cimentos com FOS B produziram curvas de fluxo de calor com períodos de indução mais prolongados e com valores inferiores de calor acumulado. Em contrapartida, os cimentos com FOS A apresentaram comportamento bastante similar àqueles com adição de GIP. Esse fenômeno indica que os fosfato solúveis exercem a maior influência nos atrasos na cinética de hidratação, mesmo que o fosfogesso apresente teores de P_2O_5 total próximos a 1%. O pH da fonte de sulfato de cálcio também parece ter papel fundamental nas reações de hidratação uma vez que esse processo se dá em ambiente alcalino.

Também, o teor ótimo aproximado de SO_3 total calculado para os cimentos com GIP, FOS A e B segundo a C563-18a (2018), considerando o calor total acumulado em 70 h, indicou valores de teor de SO_3 total nos cimentos superior ao estipulado pela NBR 16697 (2018) - $SO_{3total} < 4,5\%$. Apesar disso, sugere-se que testes de expansibilidade poderiam ser realizados para verificar a viabilidade de tais dosagens, já que a C 150-07 (2007) permite a utilização de teores superiores, desde que não gere expansibilidade na matriz de cimento.

Além disso, não se detectou diferenças significativas entre os produtos de hidratação formados em cimentos com FOS A e GIP indicados pelo DRX e DTG. Os principais produtos identificados foram etringita e portlandita. Com o tempo, a redução da intensidade do anidro propicia a formação da portlandita, facilmente identificável, e dos silicatos hidratados, C-S-H,

que podem se apresentar em estrutura nanocristalina, e não facilmente identificável. Enquanto isso, o ensaio de resistência à compressão sugere que FOS A pode ser um substituto a GIP em cimentos Portland com teores de SO_3 total iguais a 4,0 e 4,5%. Entretanto, isso dependerá do nível de contaminação e do teor de SO_3 do fosfogesso.

Quanto às propriedades no estado fresco

No geral, os resultados de reometria rotacional sugerem que os cimentos com GIP têm tensões de escoamento e viscosidades aparentes mais elevadas que aqueles cimentos com FOS A e FOS_B. Do mesmo modo, no espalhamento das pastas por ensaio monoponto (mini-slimp), os cimentos com FOS A apresentaram espalhamentos majoritariamente superiores aos teores com GIP e uma demanda mínima de água que decresce com os incrementos de SO_3 total.

Comparativamente, os resultados de $D(0,9)$ indicaram que GIP tem 90% das partículas com diâmetro superior a FOS A e B. Todavia, FOS A é a fonte de sulfato de cálcio com menor superfície específica. A priori, esperava-se que FOS A por conter $D(0,9)$ inferior resultasse em superfície específica maior, entretanto, esta também depende de outros fatores como morfologia das partículas e porosidade. Isso indica que essas propriedades não possuem correlação necessariamente direta. Assim sendo, os cimentos com FOS A podem ter apresentado espalhamento superior pela superfície específica de FOS A ser ligeiramente inferior a GIP e FOS B e, portanto, demandar menos água.

Por outro lado, a contaminação por fosfato e fluoreto solúvel, não parece desempenhar o papel principal nesse comportamento, ao passo que FOS A, embora com P_2O_5 total próximo a 1%, tem composição química próxima a GIP. Também, as curvas de fluxo de calor desses cimentos são bastante parecidas, diferentemente dos cimentos com FOSB, onde evidencia-se o prolongamento do período de indução. Dessa maneira, sugere-se que no caso avaliado, o comportamento foi majoritariamente resultante de uma característica física. Possivelmente, a influência da composição química dos fosfogessos na reologia dos cimentos, teria sido mais evidenciada com o emprego medições mais tardias nas pastas.

Quanto à simulação de impurezas

A etapa de simulação de fosfato e fluoreto solúvel com produtos químicos em pastas de cimento com GIP, mostrou mudanças nas curvas de fluxo de calor e calor acumulado, principalmente, devido aos incrementos de fosfato dissódico (Na_2HPO_4). Os períodos de indução prolongaram-se com as adições até a dosagem de 1,34 g (0,08g de Na_2HPO_4), onde não se detectam mais o

crescimento dos atrasos na hidratação. Em contrapartida, sugere-se que os fluoretos solúveis gerem impactos menos significativos. Assim, esses resultados corroboram o comportamento observado nas curvas de fluxo de calor de pastas cimentícias com FOS B, onde também é sugerido que os fosfatos solúveis têm a maior influência nos atrasos da cinética de hidratação.

6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir são registradas sugestões de estudos complementares para ulteriores avanços em relação a esta temática:

- Avaliar combinações de fosfato e fluoretos solúveis com reagentes químicos, assim como explorar a influência de outros tipos de fosfato e fluoretos daqueles aqui pesquisados em relação à hidratação, exemplo fluorsilicatos;
- Avaliar o efeito do fosfato e fluoreto do fosfogesso na hidratação e reologia de cimento Portland com o emprego de aditivos superplastificantes;
- Identificar a efetividade de métodos de purificação/tratamento do fosfogesso indicados na literatura quanto aos fosfatos e fluoretos;
- Estudar por análise de ciclo de vida (ACV) quais tratamentos de purificação de impurezas são mais indicados para serem utilizados pela indústria cimenteira para neutralização das impurezas do fosfogesso em termos de impacto ambiental e custo.

REFERÊNCIAS

- _____. **C125 – 15b**: Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates. West Conshohocken, PA, 2020.
- _____. **C150-07**: Standard specification for Portland cement. West Conshohocken, PA., 2007.
- _____. **C1679-08**: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. West Conshohocken, PA, 2014.
- _____. **C1702 - 17**: Standard test method for measurement of heat of hydration of hydraulic cementitious materials using isothermal conduction calorimetry. West Conshohocken, PA., 2017.
- _____. **C471m - 20a**. Standard test methods for chemical analysis of gypsum and gypsum products. West Conshohocken, PA, 2020.
- _____. **C563-18a**: Standard guide for approximation of optimum SO₃ in Hydraulic Cement. West Conshohocken, PA., 2018.
- _____. **ISO 13320**: Particle size analysis - Laser diffraction methods., 2009.
- _____. **ISO 9277**: determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method., 2010.
- _____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR 12130**: Gesso para construção - Determinação da água livre e de cristalização e teores de óxidos de cálcio e anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- _____. **NBR 7353**: Soluções aquosas - Determinação do pH com eletrodos de vidro. Rio de Janeiro, 2019.
- _____. **NBR 7215**: Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.
- ADU-AMANKWAH, S. et al. Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 148-158, 2018.
-
- Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

451–462, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.165>>

AKIN ALTUN, I.; SERT, Y. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 4, p. 677–680, 2004.

ARVANITI, E. C. et al. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. **Materials and Structures**, v. 43, p. 3687–3701, 2015.

ASSAAD, J. J. Quantifying the effect of clinker grinding aids under laboratory conditions. **Minerals Engineering**, v. 81, p. 40–51, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.07.008>>

ASSAAD, J. J.; ISSA, C. A. Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 63, p. 1–11, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.006>>

AZIMI, G.; PAPANGELAKIS, V. G.; DUTRIZAC, J. E. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 260, n. 2, p. 300–315, 2007.

BANFILL, P. F. G. Rheology of fresh cement and concrete. In: 11TH INTERNATIONAL CEMENT CHEMISTRY CONGRESS, 2003.

BARBOSA, W.; RAMALHO, R. D. P.; PORTELLA, K. F. Influence of gypsum fineness in the first hours of cement paste: Hydration kinetics and rheological behaviour. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 304–310, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.235>>

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; S., K. W. F. R. **An introduction to reology**. Elsevier, 1993. v. 1

BASTOS DA COSTA, E. et al. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. **Ambiente construído**, Porto Alegre, p. 75–86, 2013.

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.

BÉNARD, P. et al. Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 10, p. 1137–1141, 2008.

- BENTZ, D. P. et al. Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 2, p. 404–409, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.006>>
- BERETKA, J.; BROWN, T. Hydration of calcium sulphate hemihydrate in the presence of phosphoric acid and calcium oxide: I. The Kinetics of Hydration. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 32, p. 607–613, 1982.
- BERETKA, J.; BROWN, T. Hydration of calcium sulphate hemihydrate in the presence of phosphoric acid and calcium oxide:III. Phosphogypsum. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 36, p. 512–518, 1986.
- BETIOLI, A. M. et al. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente Construído**, p. 37–48, 2009.
- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and techniques in ICP-OES**. PerkinElmer, 3. ed., Shelton, 2004.
- BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.
- CAMPOS, M. P. et al. Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 172, p. 232–236, 2017.
- CÁNOVAS, C. R. et al. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 678–690, 2018.
- CANUT, M. M. C. et al. Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries. **Materials Characterization**, v. 59, n. 4, p. 365–373, 2008.
- CAVALCANTI, B. T. de V. **Comportamento reológico de materiais cimentícios para poços de petróleo contendo naftaleno condensado ou policarboxilato**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- CHAGAS, G. et al. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.005>>
- CHEN, X. et al. Effect of neutralization on the setting and hardening characters of hemihydrate phosphogypsum plaster. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 53–
-
- Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

64, 2018.

CHEN, X.; GAO, J.; ZHAO, Y. Investigation on the hydration of hemihydrate phosphogypsum after post treatment. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 116864, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116864>>

CNEN. **Resolução 179/14: Uso do fosfogesso na agricultura e na indústria cimenteira**. Brasília, 2014.

COUTO, P. B. **Caracterização reológica de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo diferentes tipos de polímeros superabsorventes pela técnica de reometria rotacional**. Dissertação. Universidade de Brasília, 2016.

D.C., N. et al. Characterization of radionuclides present in portland cement, gypsum and phosphogypsum mortars. **Radiation Physics and Chemistry**, p. 315–318, 2019.

DANIELIK, V. et al. Relation between the reactivity and surface area of gypsum. **Journal of Molecular Liquids**, v. 283, p. 763–771, 2019.

DUAN, Z. et al. Influence of crystal modifier on the preparation of α -hemihydrate gypsum from phosphogypsum. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 323–329, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.060>>

EL AFIFI, E. M.; KHALIL, M.; EL-ARYAN, Y. F. Leachability of radium-226 from industrial phosphogypsum waste using some simulated natural environmental solutions. **Environmental Earth Sciences**, v. 94, n. 3, p. 1–13, 2018.

ERDOGAN, Y.; DEMIRBAS, A.; GENÇ, H. Partyrefined Chemical By-product Gypsums as Cement Additives. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 4, p. 601–604, 1994.

FARFAN, J.; FASIHI, M.; BREYER, C. Trends in the global cement industry and opportunities for long-term sustainable CCU potential for Power-to-X. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 821–835, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.226>>

FERRARIS, C. F. Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 104, n. 5, p. 461–478, 1999.

GABAS, N.; HIQUILY, N.; LAGUÉRIE, C. Response of Laser Diffraction Particle Sizer to Anisometric Particles. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 11, n. 2, p. 121–

126, 1994.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland:sua caracterização por difração de raios x e quantificação por refinamento de rietveld**. Dissertação. Universidade de São Paulo, 2003.

GOBBO, L. de A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. Tese. Universidade de São Paulo, 2009.

GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 4, p. 657–664, 2004.

GOOGLE MAPS. **Pilha de fosfogesso em Uberaba-MG**, 2019.

GOTO, S.; KENZO, S.; TAKESHI, K. Calcium Silicate Products. **J. Am. Ceram. Soc.** **78** (11), p. 2867–72, 1995.

HAN, D.; FERRON, R. D. Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 95–106, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.004>>

HOLANDA, F. do C. **Influência do fósforo proveniente do fosfogesso na hidratação inicial do cimento Portland em presença de aditivos superplastificantes**. Dissertação. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2015.

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.

HU, J.; GE, Z.; WANG, K. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**, v. 50, n. January 2019, p. 657–663, 2014.

HUANG, L.; YANG, Z. Early hydration of tricalcium silicate with potassium hydroxide and sulfate from pore solution and solid view. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 116988, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116988>>

HUANG, Y. et al. Characterization and calorimetric study of early-age hydration behaviors of synthetic ye'elimite doped with the impurities in phosphogypsum. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1545–1553, 2016.

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of water-powder mixtures: Application
Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

to specific surface area and shape factor. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 39–59, 2009.

HWAITI, M. Al. Influence of treated waste phosphogypsum materials on the properties of ordinary portland cement. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 50, n. 4, p. 241–250, 2015.

IAEA. **Radiation Protection and Management of NORM Residues in the Phosphate Industry**, 2013.

IEA; WBCSD. **Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2050**, 2009.

IEA. **Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry**, 2018.

IONASHIRO, M. **Fundamentos de termogravimetria: Análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**, GIZ, 2004.

IRASSAR, E. F. et al. Influence of limestone content , gypsum content and fineness on early age properties of Portland limestone cement produced by inter-grinding. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 192–200, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.001>>

JENSEN, O. M. et al. Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1505–1512, 1999.

JIANG, Y. et al. Molecular speciation of phosphorus in phosphogypsum waste by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Science of the Total Environment**, p. 133958, 2019.

JIANXI, L.; SU, Y.; LIPING, M. Feasibility analysis for decomposition of phosphogypsum in cement precalciner. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 30, n. 1, p. 44–49, 2011.

JIN, Q.; PERRY, L. N.; BULLARD, J. W. Temperature dependence of gypsum dissolution rates. **Cement and Concrete Research**, v. 129, n. September 2019, p. 105969, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105969>>

JOSEPH, S.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö. A quantitative study of the C 3 A hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 145–159, 2019.

KAPELUSZNA, E.; MALATA, G. The effect of highly reactive pozzolanic material on the
Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de
cálcio (gipsita e fosfogesso)

early hydration of alite – C 3 A – gypsum synthetic cement systems. **Construction and Building Materials**, v. 251, p. 118879, 2020.

KIRCHHEIM, A. P. et al. Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 8, p. 2038–2045, 2009.

LAMAS, W. D. Q.; PALAU, J. C. F.; CAMARGO, J. R. De. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 200–207, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.015>>

LEBEDEV, A. L.; KOSORUKOV, V. L. Gypsum solubility in water at 25°C. **Geochemistry International**, v. 55, n. 2, p. 205–210, 2017.

LIU, S.; OUYANG, J.; REN, J. Mechanism of calcination modification of phosphogypsum and its effect on the hydration properties of phosphogypsum-based supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, p. 118226, 2020.

LOTTERMOSER, B. **Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts**. 3. ed. Springer, 2010.

LUZ, F. A. B. Da; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2005.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 286–291, 2015.

MEHTA, P. K.; BRADY, J. R. Utilization of phosphogypsum in Portland cement Industry. **Cement and Concrete Research**, v. 7, p. 537–544, 1977.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete. Microstructure, properties and materials.**, McGraw-Hill, 2014.

MILLER, S. A. et al. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. August 2017, p. 115–124, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.026>>

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**, Pearson Education Inc., 2003.

MOHAMMED, S.; SAFIULLAH, O. Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties.

Construction and Building Materials, v. 164, p. 362–370, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.218>>

MYERS, R. J. et al. Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 100, n. February, p. 176–185, 2017.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.008>>

NAPOLITANO, H. et al. Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, p. 35–45, 2007.

NEHDI, M.; RAHMAN, M. A. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 11, p. 1993–2007, 2004.

NIZEVIČIENĖ, D. et al. Effects of waste fluid catalytic cracking on the properties of semi-hydrate phosphogypsum. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 150–156, 2016.

OLIVEIRA, C. O. e. **Análise das propriedades reológicas de materiais cimentícios associando o conceito de empacotamento de partículas**. Dissertação. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2013.

OLIVEIRA, I. R. De et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Fazendo arte editorial, 2000.

OLIVEIRA, J. I. De. **Estudo do resíduo fosfogesso na formulação de pasta para revestimento interno de edifícios**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

ÖLMEZ, H.; ERDEM, E. The effects of phosphogypsum on the setting and mechanical properties of Portland cement and trass cement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 3, p. 377–384, 1989.

PARIS, J. M. et al. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 121, p. 1–18, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.013>>

PCA. **Innovations in Portland Cement Manufacturing**. Skokie: PCA, 2004.

PEDRAJAS, C.; RAHHAL, V.; TALERO, R. Determination of characteristic rheological parameters in Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 484–491, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.004>>

POTGIETER, J. H. et al. 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, 2003.

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. 7, p. 791–795, 2001.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C3A – gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1032–1041, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005>>

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C 3 A-gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 46–54, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.018>>

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. New York: Noyes Publications, 2002.

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

ROMANO, R. C. D. O.; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G. Propriedades do concreto no estado fresco. In: **Concreto: Ciência e tecnologia**: Ibracon, 2011. p. 453–500.

ROMANO, R. C. de O. et al. Caracterização reológica de suspensões cimentícias mistas com cales ou filitos. **Ambiente Construído**, v. 14, n. 1, p. 75–84, 2014.

SAMPAIO, J. Al.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamentos de minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2007.

SCHLOTZ, R.; UHLIG, S. **Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) - Guide To XRF Basics.**, Bruker AXS GmbH, 2006.

SCHÖLER, A. et al. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374–382, 2015.

SCHRAMM, G. **A practical approach to rheology and Rheometry**. 2. ed. Karlsruhe: Thermo Haake Rheology, 1998.

SCRIVENER, K. et al. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement**
Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)

and Concrete Research, v. 124, p. 105823, 2019.

SCRIVENER, K. L. Option of the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, p. 11–21, 2014.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>>

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>>

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**, CRC Press, 2016.

SERT, Y.; ALTUN, I. A. Utilization of Weathered Phosphogypsum as set Retarder in Portland Cement. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 677–680, 2004.

SHEN, W. et al. Utilization of solidified phosphogypsum as Portland cement retarder. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 14, n. 3, p. 228–233, 2012.

SILVA, R. M.; GIULIETTI, M. Fosfogesso: geração, destino e desafios. In: **Agrominerais no Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 125–144.

SINGH, M. et al. An improved process for the purification of phosphogypsum. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 8, p. 597–600, 1996.

SINGH, M. Influence of Blended Gypsum on the Properties of Portland Cement and Portland Slag Cement. **Cement and Concrete re**, Roorkee, v. 30, p. 1185–1188, 2000.

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

SINGH, M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 9, p. 1363–1369, 2003.

SINGH, M. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster. **Construction and Building Materials**, v. 19, n. 6, p. 480–486, 2005.

SINGH, M.; GARG, M.; REHSI, S. S. Purifying phosphogypsum for cement manufacture. **Construction and Building Materials**, v. 7, n. 1, p. 3–7, 1993.

SNIC. **Números da indústria**. 2018.

SONG, H. et al. A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 648–661, 2018.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.001>>

STRYDOM, C. A. et al. The thermal dehydration of synthetic gypsum. **Thermochimica Acta**, v. 269–270, n. C, p. 631–638, 1995.

SVERAK, T. S.; BAKER, C. G. J.; KOZDAS, O. Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing. **Minerals Engineering**, v. 43–44, p. 52–57, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.012>>

TABIKH, A. A.; MILLER, F. M. The nature of phosphogypsum impurities. **Cement and Concrete Research**, v. I, p. 663–678, 1971.

TAHER, M. A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 1, p. 28–38, 2007.

TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 6, 2017.

TAYIBI, H. et al. Environmental impact and management of phosphogypsum. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2377–2386, 2009.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**, Academic Press, 1990.

TKACZEWSKA, E.; KŁOSEK-WAWRZYN, E. Effect of phosphate PO₄³⁻ ions on cement hydration. **Cement, Wapno, Beton**, n. November 2012, p. 401–408, 2014.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency. Subpart R**, 2002.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2019**, 2019.

VAN DER MERWE, E. M.; STRYDOM, C. A. Purification of South African phosphogypsum for use as Portland cement retarder by a combined thermal and sulphuric acid treatment method. **South African Journal of Science**, v. 100, n. 9–10, p. 411–414, 2004.

VAN DER MERWE, E. M.; STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. Thermogravimetric analysis of the reaction between carbon and CaSO₄·2H₂O, gypsum and phosphogypsum in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 340–341, p. 431–437, 1999.

WISECO, G.; PECCHIO, M. **RoadMap Tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria de cimento brasileira até 2050.**, 2019.

WANG, K.; SHAH, S. P.; MISHULOVICH, A. Effects of curing temperature and NaOH addition on hydration and strength development of clinker-free CKD-fly ash binders. v. 34, p. 299–309, 2004.

WANG, T.; ISHIDA, T.; GU, R. A comparison of the specific surface area of fly ash measured by image analysis with conventional methods. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 1163–1172, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.131>>

WBCSD. **The Cement Sustainability Initiative. Recycling concrete.**, 2009.

XU, R. Particle Size and Shape Analysis Using Laser Scattering and Image Analysis . **Revista latinoamericana de metalurgia y materiales**, v. 20, p. 80–84, 2000.

YAMAZAKI, K. et al. Hydration of calcium aluminates (3:1, 12:7, 1:1, 1:2 and 1:6) in phosphoric acid solutions at various temperatures. **Report of the Research Laboratory of Engineering Materials. No 7**, p. 43–53, 1982.

YANG, J. et al. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 687–693, 2009.

YANG, M. Solubility of phosphogypsum in pure water and lime solution. **Advanced Materials Research**, v. 250–253, p. 131–135, 2011.

ZAPATA, F.; ROY, R. N. **Use of phosphate rocks for sustainable agriculture.**, 2004.

ZHANG, Y. M.; NAPIER-MUNN, T. J. Effects of particle size distribution, surface area and chemical composition on Portland cement strength. **Powder Technology**, , v. 83, p. 245–252, 1995.

ZHOU, Q.; GLASSER, F. P. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at 120 C. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. May, p. 1333–1339, 2001.

ZIELIN, M. Influence of constant magnetic field on the properties of waste phosphogypsum and fly ash composites. **Construction and Building Materials**, v. 89, p. 13–24, 2015.

**ANEXO A – RESULTADOS DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA –
CIMENTOS**

Tabela 33: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com GIP

| Cimentos | Período de Indução | | | | Aceleração | | | | Desaceleração | | | |
|----------|--------------------|---------|-----------|-----------------------|------------|---------|-----------|-----------------------|---------------|---------|-----------|-----------------------|
| | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor acumulado (J/g) | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor acumulado (J/g) | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor acumulado (J/g) |
| GIP_2,5 | 0,50 | 5,79 | 5,29 | 10,52 | 5,79 | 9,82 | 4,03 | 34,71 | 9,82 | 70,00 | 60,18 | 141,38 |
| GIP_3,0 | 0,60 | 5,04 | 4,44 | 8,18 | 5,04 | 10,76 | 5,72 | 48,73 | 10,76 | 70,00 | 59,24 | 136,95 |
| GIP_3,5 | 0,51 | 4,92 | 4,41 | 8,49 | 4,92 | 12,05 | 7,13 | 62,45 | 12,05 | 70,00 | 57,95 | 133,85 |
| GIP_4,0 | 0,49 | 4,99 | 4,50 | 8,52 | 4,99 | 9,92 | 4,93 | 36,13 | 9,92 | 70,00 | 60,08 | 168,33 |
| GIP_4,5 | 0,48 | 5,22 | 4,74 | 8,44 | 5,22 | 10,22 | 5,00 | 36,34 | 10,22 | 70,00 | 59,78 | 171,49 |
| GIP_5,0 | 0,49 | 5,57 | 5,08 | 7,82 | 5,57 | 10,82 | 5,25 | 36,85 | 10,82 | 70,00 | 59,18 | 174,12 |
| GIP_5,5 | 0,44 | 5,53 | 5,09 | 8,10 | 5,53 | 10,65 | 5,12 | 35,55 | 10,65 | 70,00 | 59,35 | 167,05 |
| REF | 1,39 | 3,98 | 2,59 | 2,79 | 3,98 | 9,07 | 5,09 | 32,63 | 9,07 | 70,00 | 60,93 | 138,77 |

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 34: Parâmetros da curva de fluxo de calor de cimentos com GIP

| Cimentos | Tg α | Pico principal | | Tempo para alcançar 50% do pico principal t2 (h) | Tempo de início do período de aceleração t0 (h) | Tempo da depleção de sulfatos t4 (h) | Acumulado 70h (J/g) | Tempo do ponto de inclinação máxima t1 (h) |
|----------|-------------|----------------|--------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|--|
| | | Tempo t3 (h) | Valor (mW/g) | | | | | |
| REF | 0,63 | 9,07 | 2,77 | 5,78 | 3,98 | 0,00 | 172,09 | 6,35 |
| GIP_2,5 | 1,01 | 9,82 | 3,69 | 7,23 | 5,79 | 0,00 | 181,81 | 7,94 |
| GIP_3,0 | 0,72 | 10,76 | 3,83 | 7,19 | 5,04 | 0,00 | 189,41 | 7,28 |
| GIP_3,5 | 0,72 | 12,05 | 3,46 | 6,81 | 4,92 | 10,33 | 199,92 | 7,04 |
| GIP_4,0 | 0,72 | 9,92 | 3,05 | 6,60 | 4,99 | 12,21 | 208,19 | 7,16 |
| GIP_4,5 | 0,70 | 10,22 | 3,00 | 6,84 | 5,22 | 14,54 | 211,66 | 7,39 |
| GIP_5,0 | 0,67 | 10,82 | 2,94 | 7,32 | 5,57 | 18,11 | 214,74 | 7,82 |
| GIP_5,5 | 0,68 | 10,65 | 2,91 | 7,25 | 5,53 | 20,87 | 206,25 | 7,78 |

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 35: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com FOS A

| Cimentos | Período de Indução | | | | Aceleração | | | | Desaceleração | | | |
|-----------|--------------------|---------|-----------|-----------------------|------------|---------|-----------|-------------|---------------|---------|-----------|-------------|
| | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor acumulado (J/g) | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor (J/g) | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor (J/g) |
| FOS_A 2,5 | 1,65 | 5,67 | 4,02 | 7,99 | 5,67 | 9,52 | 3,85 | 30,25 | 9,52 | 70,00 | 60,48 | 138,28 |
| FOS_A 3,0 | 1,61 | 5,70 | 4,09 | 9,02 | 5,70 | 10,11 | 4,41 | 36,08 | 10,11 | 70,00 | 59,89 | 139,31 |
| FOS_A 3,5 | 1,25 | 5,14 | 3,90 | 8,84 | 5,14 | 11,37 | 6,23 | 50,19 | 11,37 | 70,00 | 58,63 | 137,52 |
| FOS_A 4,0 | 1,35 | 4,99 | 3,65 | 8,13 | 4,99 | 13,00 | 8,00 | 64,04 | 13,00 | 70,00 | 57,00 | 133,44 |
| FOS_A 4,5 | 1,34 | 5,30 | 3,96 | 8,74 | 5,30 | 10,61 | 5,31 | 36,84 | 10,61 | 70,00 | 59,39 | 160,60 |
| FOS_A 5,0 | 1,27 | 5,45 | 4,19 | 9,11 | 5,45 | 10,83 | 5,38 | 37,00 | 10,83 | 70,00 | 59,17 | 162,80 |
| FOS_A 5,5 | 1,45 | 5,55 | 4,10 | 8,54 | 5,55 | 10,90 | 5,35 | 36,55 | 10,90 | 70,00 | 59,10 | 159,40 |
| REF | 1,39 | 3,98 | 2,59 | 2,79 | 3,98 | 9,07 | 5,09 | 32,63 | 9,07 | 70,00 | 60,93 | 138,77 |

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 36: Parâmetros da curva de fluxo de calor de cimentos com FOS A

| Cimentos | Tg α | Pico principal | | Tempo para alcançar 50% do pico principal t2 (h) | Tempo de início do período de aceleração t0 (h) | Tempo da depleção de sulfatos t4 (h) | Acumulado 70h (J/g) | Tempo do ponto de inclinação máxima t1 (h) |
|-----------|-------------|----------------|--------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|--|
| | | Tempo t3 (h) | Valor (mW/g) | | | | | |
| FOS_A 2,5 | 0,95 | 9,52 | 3,22 | 6,89 | 5,67 | 0,00 | 174,23 | 7,42 |
| FOS_A 3,0 | 0,82 | 10,109 | 3,42 | 7,11 | 5,70 | 0,00 | 181,86 | 8,18 |
| FOS_A 3,5 | 0,61 | 11,37 | 3,32 | 6,96 | 5,14 | 9,48 | 192,62 | 6,98 |
| FOS_A 4,0 | 0,55 | 13,00 | 2,96 | 6,67 | 4,99 | 10,86 | 201,45 | 6,81 |
| FOS_A 4,5 | 0,57 | 10,61 | 2,71 | 6,66 | 5,30 | 13,23 | 202,36 | 7,04 |
| FOS_A 5,0 | 0,56 | 10,83 | 2,71 | 6,89 | 5,45 | 16,00 | 204,78 | 7,26 |
| FOS_A 5,5 | 0,57 | 10,90 | 2,69 | 6,99 | 5,55 | 18,49 | 200,63 | 7,37 |
| REF | 0,63 | 9,07 | 2,77 | 5,78 | 3,98 | 0,00 | 172,09 | 6,35 |

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 37: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com FOS B

| Cimentos | Período de Indução | | | | Aceleração | | | | Desaceleração | | | |
|-----------|--------------------|---------|-----------|-----------------------|------------|---------|-----------|-------------|---------------|---------|-----------|-------------|
| | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor acumulado (J/g) | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor (J/g) | Início (h) | Fim (h) | Tempo (h) | Calor (J/g) |
| FOS_B 2,5 | 0,91 | 6,45 | 5,54 | 10,31 | 6,45 | 10,76 | 4,31 | 35,62 | 10,76 | 70,00 | 59,24 | 134,76 |
| FOS_B 3,0 | 0,87 | 6,62 | 5,75 | 11,04 | 6,62 | 11,69 | 5,07 | 40,62 | 11,69 | 70,00 | 58,31 | 137,57 |
| FOS_B 3,5 | 0,80 | 6,66 | 5,86 | 11,12 | 6,66 | 13,09 | 6,43 | 50,09 | 13,09 | 70,00 | 56,91 | 135,58 |
| FOS_B 4,0 | 0,78 | 7,03 | 6,25 | 11,93 | 7,03 | 14,74 | 7,70 | 59,85 | 14,74 | 70,00 | 55,26 | 129,63 |
| FOS_B 4,5 | 0,55 | 7,24 | 6,69 | 13,39 | 7,24 | 12,77 | 5,53 | 36,90 | 12,77 | 70,00 | 57,23 | 159,26 |
| FOS_B 5,0 | 0,53 | 7,45 | 6,92 | 14,12 | 7,45 | 13,12 | 5,67 | 36,36 | 13,12 | 70,00 | 56,88 | 157,88 |
| FOS_B 5,5 | 0,52 | 7,59 | 7,07 | 14,42 | 7,59 | 13,32 | 5,73 | 36,69 | 13,32 | 70,00 | 56,68 | 156,40 |
| REF | 1,39 | 3,98 | 2,59 | 2,79 | 3,98 | 9,07 | 5,09 | 32,63 | 9,07 | 70,00 | 60,93 | 138,77 |

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 38: Parâmetros da curva de fluxo de calor dos cimentos com FOS B

| Cimentos | Tg α | Pico principal | | Tempo para alcançar 50% do pico principal t2 (h) | Tempo de início do período de aceleração t0 (h) | Tempo da depleção de sulfatos t4 (h) | Acumulado 70h (J/g) | Tempo do ponto de inclinação máxima t1 (h) |
|-----------|-------------|----------------|--------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|--|
| | | Tempo t3 (h) | Valor (mW/g) | | | | | |
| FOS_B 2,5 | 0,95 | 10,76 | 3,42 | 7,85 | 6,45 | 0,00 | 176,72 | 8,30 |
| FOS_B 3,0 | 0,74 | 11,691 | 3,41 | 8,37 | 6,62 | 0,00 | 185,10 | 9,19 |
| FOS_B 3,5 | 0,61 | 13,09 | 3,25 | 8,67 | 6,66 | 9,98 | 192,53 | 8,79 |
| FOS_B 4,0 | 0,59 | 14,74 | 2,92 | 8,83 | 7,03 | 12,93 | 196,63 | 9,12 |
| FOS_B 4,5 | 0,57 | 12,77 | 2,67 | 8,85 | 7,24 | 15,03 | 203,86 | 9,39 |
| FOS_B 5,0 | 0,53 | 13,12 | 2,58 | 9,08 | 7,45 | 17,56 | 202,44 | 9,48 |
| FOS_B 5,5 | 0,52 | 13,32 | 2,56 | 9,23 | 7,59 | 20,22 | 201,48 | 9,61 |
| REF | 0,63 | 9,07 | 2,77 | 5,78 | 3,98 | 0,00 | 172,09 | 6,35 |

Fonte: elaborado pelo autor

**ANEXO B – RESULTADOS DE CALORIMETRIA ISOTÉRMICA –
CONTAMINANTES**

Tabela 39: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com fosfato dissódico

| Cimentos | Tg α | Pico principal | | Tempo para alcançar 50% do pico principal t2 (h) | Tempo de início do período de aceleração t0 (h) | Tempo da depleção de sulfatos t4 (h) | Acumulado 70h (J/g) | Tempo do ponto de inclinação máxima t1 (h) |
|--------------|-------------|----------------|--------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|--|
| | | Tempo t3 (h) | Valor (mW/g) | | | | | |
| GIP_4,0 | 0,72 | 9,92 | 3,05 | 6,60 | 4,99 | 12,21 | 212,03 | 7,16 |
| FOS_A_4,0 | 0,55 | 13,00 | 2,96 | 6,67 | 4,99 | 10,86 | 207,28 | 6,81 |
| FOS_B_4,0 | 0,59 | 14,74 | 2,92 | 8,83 | 7,03 | 12,93 | 201,40 | 9,12 |
| FOS_SOD-0,02 | 0,47 | 12,66 | 2,62 | 8,56 | 6,08 | 20,29 | 208,68 | 9,24 |
| FOS_SOD-0,04 | 0,44 | 13,964 | 2,62 | 9,69 | 6,96 | 20,93 | 209,28 | 10,55 |
| FOS_SOD-0,06 | 0,43 | 14,49 | 2,62 | 10,15 | 7,32 | 20,93 | 209,08 | 10,98 |
| FOS_SOD-0,08 | 0,40 | 15,22 | 2,58 | 10,71 | 7,70 | 21,35 | 208,83 | 11,53 |
| FOS_SOD-0,10 | 0,38 | 15,29 | 2,55 | 10,56 | 7,47 | 21,33 | 209,63 | 11,18 |
| FOS_SOD-0,12 | 0,37 | 15,58 | 2,54 | 10,60 | 7,40 | 21,28 | 212,14 | 10,86 |

Fonte: (elaborado pelo autor)

Tabela 40: Parâmetros das curvas calorimétricas das contaminações com fosfato de dissódico

| Cimentos | Tg α | Pico principal | | Tempo para alcançar 50% do pico principal t2 (h) | Tempo de início do período de aceleração t0 (h) | Tempo da depleção de sulfatos t4 (h) | Acumulado 70h (J/g) | Tempo do ponto de inclinação máxima t1 (h) |
|--------------|-------------|----------------|--------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|--|
| | | Tempo t3 (h) | Valor (mW/g) | | | | | |
| GIP_4,0 | 0,72 | 9,92 | 3,05 | 6,60 | 4,99 | 12,21 | 212,03 | 7,16 |
| FOS_A_4,0 | 0,55 | 13,00 | 2,96 | 6,67 | 4,99 | 10,86 | 207,28 | 6,81 |
| FOS_B_4,0 | 0,59 | 14,74 | 2,92 | 8,83 | 7,03 | 12,93 | 201,40 | 9,12 |
| FOS_SOD-0,02 | 0,47 | 12,66 | 2,62 | 8,56 | 6,08 | 20,29 | 220,04 | 9,24 |
| FOS_SOD-0,04 | 0,44 | 13,964 | 2,62 | 9,69 | 6,96 | 20,93 | 220,87 | 10,55 |
| FOS_SOD-0,06 | 0,43 | 14,49 | 2,62 | 10,15 | 7,32 | 20,93 | 220,05 | 10,98 |
| FOS_SOD-0,08 | 0,40 | 15,22 | 2,58 | 10,71 | 7,70 | 21,35 | 219,95 | 11,53 |
| FOS_SOD-0,10 | 0,38 | 15,29 | 2,55 | 10,56 | 7,47 | 21,33 | 220,26 | 11,18 |
| FOS_SOD-0,12 | 0,37 | 15,58 | 2,54 | 10,60 | 7,40 | 21,28 | 223,32 | 10,86 |

Fonte: (elaborado pelo autor)

Figura 83: Duração e calor acumulado dos períodos nos cimentos com fluoreto de sódio

| Cimentos | Tg α | Pico principal | | Tempo para alcançar 50% do pico principal t2 (h) | Tempo de início do período de aceleração t0 (h) | Tempo da depleção de sulfatos t4 (h) | Acumulado 70h (J/g) | Tempo do ponto de inclinação máxima t1 (h) |
|--------------|-------------|----------------|--------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|--|
| | | Tempo t3 (h) | Valor (mW/g) | | | | | |
| GIP_4,0 | 0,72 | 9,92 | 3,05 | 6,60 | 4,99 | 12,21 | 212,03 | 7,16 |
| FOS_A_4,0 | 0,55 | 13,00 | 2,96 | 6,67 | 4,99 | 10,86 | 207,28 | 6,81 |
| FOS_B_4,0 | 0,59 | 14,74 | 2,92 | 8,83 | 7,03 | 12,93 | 201,40 | 9,12 |
| FLU_SOD-0,02 | 0,56 | 12,43 | 2,51 | 8,71 | 6,70 | 18,74 | 193,85 | 8,96 |
| FLU_SOD-0,04 | 0,56 | 11,185 | 2,52 | 7,49 | 5,71 | 15,19 | 191,55 | 7,75 |
| FLU_SOD-0,06 | 0,60 | 11,36 | 2,57 | 7,79 | 5,91 | 17,29 | 192,47 | 8,05 |
| FLU_SOD-0,08 | 0,62 | 10,86 | 2,57 | 7,37 | 5,57 | 16,38 | 192,48 | 7,63 |
| FLU_SOD-0,10 | 0,63 | 11,05 | 2,64 | 7,53 | 5,75 | 15,63 | 195,43 | 7,84 |
| FLU_SOD-0,12 | 0,67 | 10,66 | 2,69 | 7,30 | 5,60 | 14,42 | 195,98 | 7,65 |

Fonte: (elaborado pelo autor)

Tabela 41: Parâmetros das curvas calorimétricas das contaminações com fluoreto de sódio.

| Cimentos | Tg α | Pico principal | | Tempo para alcançar 50% do pico principal t2 (h) | Tempo de início do período de aceleração t0 (h) | Tempo da depleção de sulfatos t4 (h) | Acumulado 70h (J/g) | Tempo do ponto de inclinação máxima t1 (h) |
|--------------|-------------|----------------|--------------|--|---|--------------------------------------|---------------------|--|
| | | Tempo t3 (h) | Valor (mW/g) | | | | | |
| GIP_4,0 | 0,72 | 9,92 | 3,05 | 6,60 | 4,99 | 12,21 | 212,03 | 7,16 |
| FOS_A_4,0 | 0,55 | 13,00 | 2,96 | 6,67 | 4,99 | 10,86 | 207,28 | 6,81 |
| FOS_B_4,0 | 0,59 | 14,74 | 2,92 | 8,83 | 7,03 | 12,93 | 201,40 | 9,12 |
| FLU_SOD-0,02 | 0,56 | 12,43 | 2,51 | 8,71 | 6,70 | 18,74 | 209,73 | 8,96 |
| FLU_SOD-0,04 | 0,56 | 11,185 | 2,52 | 7,49 | 5,71 | 15,19 | 201,62 | 7,75 |
| FLU_SOD-0,06 | 0,60 | 11,36 | 2,57 | 7,79 | 5,91 | 17,29 | 201,97 | 8,05 |
| FLU_SOD-0,08 | 0,62 | 10,86 | 2,57 | 7,37 | 5,57 | 16,38 | 201,81 | 7,63 |
| FLU_SOD-0,10 | 0,63 | 11,05 | 2,64 | 7,53 | 5,75 | 15,63 | 204,36 | 7,84 |
| FLU_SOD-0,12 | 0,67 | 10,66 | 2,69 | 7,30 | 5,60 | 14,42 | 203,45 | 7,65 |

Fonte: (elaborado autor)