



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



BRUNA GRACIOLI

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO
FOSFOGESSO NO DESEMPENHO DE CIMENTOS
SUPERSULFATADOS**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2016

BRUNA GRACIOLI

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO
FOSFOGESSO NO DESEMPENHO DE CIMENTOS
SUPERSULFATADOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Química de Materiais.

Professora Orientadora: Dra. Caroline Angulski da Luz.

PATO BRANCO

2016

G731i Gracioli, Bruna.
Influência da temperatura de calcinação do fosfogesso no desempenho de cimentos supersulfatados / Bruna Gracioli. -- 2016.
108 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2016.
Bibliografia: f. 88 - 92.

1. Fosfogesso. 2. Cimento. 3. Calcinação. I. Luz, Caroline Angulski da, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 45

Título da Dissertação

"Influência da temperatura de calcinação do fosfogesso no desempenho de cimento supersulfatados"

Autora

Bruna Gracioli

Esta dissertação foi apresentada às 09 horas do dia 30 de março de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz
UTFPR/PB
Presidente

Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Júnior
UTFPR/PB
Examinador

Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros
UFPR
Examinador

Visto da Coordenação

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak
Parabocz
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - PPGTP

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais Luiz e Mari, pela
confiança e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu forças e iluminou meu caminho ao longo desta jornada.

A minha família pelo amor incondicional, em especial à minha mãe Mari, meu pai Luiz e minha irmã Bárbara que nunca me deixaram desanimar e sempre me incentivaram nos momentos mais difíceis. Ao meu amado namorado por ter me acompanhado por todos esses anos desde o início da graduação até o término do mestrado.

Aos meus amigos que direta ou indiretamente contribuíram para que minha autoestima se mantivesse sempre elevada durante todo o desenvolvimento deste projeto. Agradeço.

Imensamente agradeço à minha orientadora professora Dra. Caroline Angulski da Luz pela confiança depositada em mim na elaboração deste projeto, assim como os conhecimentos repassados. Pela disponibilidade e paciência na correção da dissertação e interpretação dos resultados.

Aos alunos de iniciação científica Maxwell Vinícius Favero Varela, Cheila Sirlene Beutler e Andreza Frare que colaboram na construção deste trabalho e se mostraram prestativos sempre que requeridos. A amizade que pude conquistar ao longo desses dois anos dos colegas “engenheiros” Eloise Langaro, Andréa Resende Souza e Tobias Jun Shimosaka, agradeço pela colaboração e conversas de apoio.

Ao laboratório Lamir, localizado na UFPR em Curitiba, pela realização das análises de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e granulometria a laser. Ao laboratório de pesquisas da UTFPR, campus Curitiba, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Central de Análises pela realização das análises térmicas (DSC). Além disso, aos técnicos de laboratório que contribuíram com conhecimento e realização das análises.

Ao PPGTP pelo auxílio financeiro requerido para análises e participação em eventos durante os dois anos de projeto. A CAPES pela bolsa concedida durante maior parte do mestrado.

EPÍGRAFE

“No meio da dificuldade encontra-se a
oportunidade.” (Albert Einstein)

RESUMO

GRACIOLI, Bruna. Influência da temperatura de calcinação do fosfogesso no desempenho de cimentos supersulfatados. 2016. 108 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Os cimentos supersulfatados (CSS) são constituídos basicamente de até 90% escória de alto forno, de 10-20% de uma fonte de sulfato de cálcio e uma pequena quantidade de ativador alcalino, regido pela normativa europeia EN 15743/2010. Devido a isso são considerados “cimentos verdes”, de baixo impacto ambiental. O sulfato de cálcio utilizada na elaboração de CSS pode ser obtida a partir de fontes naturais, tais como a gipsita ou a partir de fontes alternativas (subprodutos industriais), tais como o fosfogesso. O fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes, utilizado na produção de ácido fosfórico. Neste processo, a rocha fosfática é tratada com ácido sulfúrico, obtendo como produto principal o ácido fosfórico (H_3PO_4), fosfogesso e uma pequena quantidade de ácido fluorídrico. A composição química do fosfogesso é basicamente sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), similar a gipsita, devido a isso pode ser empregada neste tipo de cimento. Para tanto, estudos comprovam que o uso da fonte de sulfato de cálcio anidra propicia um melhor desempenho do CSS. Para que se torne anidro é necessária a calcinação do fosfogesso, removendo as moléculas de água de sua composição. A disponibilidade da fonte de sulfato de cálcio para reagir com a escória é dependente da sua solubilidade que está diretamente relacionada com a sua temperatura de calcinação. A solubilidade do fosfogesso anidro diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Neste estudo investigou-se o desempenho de CSS a partir da influência causada pela temperatura de calcinação do fosfogesso. Foram elaboradas amostras com 10 e 20% de fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C, utilizando como ativador alcalino o KOH, em três teores diferente (0,2, 0,5 e 0,8%). As argamassas contendo o fosfogesso calcinado em ambas as temperaturas (350 e 650 °C) e em todas as proporções apresentaram os valores mínimos exigidos pela EN 15743/2010 aos 7 e 28 dias de hidratação. Em geral o CSS contendo 10% de fosfogesso mostrou ligeiramente melhores resultados de resistência à compressão, utilizando uma menor temperatura de calcinação (350°C) e todas as idades de cura. Os CSS contendo 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C apresentam uma resistência à compressão satisfatória até 28 dias de hidratação, porém em idades tardias (56 e 90 dias) a resistência sofre uma queda brusca. Isto indica que a temperatura de calcinação do fosfogesso causa forte influência no desempenho dos CSS.

Palavras chave: fosfogesso, cimento supersulfatado, temperatura de calcinação.

ABSTRACT

GRACIOLI, Bruna. Influence the temperature of calcination of phosphogypsum in supersulfated cements. 2016. 108 f. Master Thesis in Technology of Chemical and Biochemical Process – Technological Federal University of Paraná. Pato Branco, 2016.

The supersulfated cement (CSS) basically consist of up to 90% blast furnace slag, 10-20% of a source of calcium sulfate and a small amount of alkali activator, covered by European standard EN 15743/2010. Because of this SSC are considered "green cement" low environmental impact. The source of calcium sulfate used in the preparation of CSS can be obtained from natural sources, such as gypsum or from alternative sources (industrial products), such as phosphogypsum. The phosphogypsum is a by-product of the fertilizer industry, used in the production of phosphoric acid. In this process the phosphate rock is treated with sulfuric acid to give as the major product phosphoric acid (H_3PO_4), gypsum and a small amount of hydrofluoric acid. The chemical composition of gypsum is basically calcium sulfate dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), similar to gypsum, because it can be used in this type of cement. To become anhydrous, the calcination of gypsum is necessary. The availability of the source of calcium sulfate to react with the slag is dependent on its solubility that is directly related to its calcination temperature. The solubility of the anhydrous gypsum decreases with increasing calcination temperature. This study investigated the influence of temperature of calcination of phosphogypsum on the performance of CSS. Samples were prepared with 10 and 20% of phosphogypsum calcinated at 350 to 650 ° C using KOH as an alkaline activator at three different concentrations (0.2, 0.5 and 0.8%). The results showed that all mortars presented the minimum values required by EN 15743/2010 for 7 and 28 days of hydration. In general CSS containing 10% phosphogypsum showed slightly better compressive strength results using a lower calcination temperature (350 °C) and curing all ages. The CSS containing 20% of calcined gypsum at 650 °C exhibit satisfactory compressive strenght at 28 days of hydration, but at later ages (56 to 90 days) it strongly reduced. This indicates that the calcination temperature of phosphogypsum has a strong influence on the performance of the CSS.

Key-words: phosphogypsum, supersulfated cement, temperature of calcination.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de resistência mecânica exigidas pela norma para CSS	23
Tabela 2 - Composição das escórias de alto-forno e um comparativo com o Cimento Portland.....	24
Tabela 3 - Levantamento bibliográfico do percentual dos principais óxidos que constituem as escórias empregadas em CSS.....	25
Tabela 4 - Temperaturas de calcinação do CaSO_4	27
Tabela 5 - Sistemas cristalinos das fases da anidrita.....	28
Tabela 6 - Levantamento bibliográfico de fontes de sulfato de cálcio empregadas na elaboração de CSS	28
Tabela 7 - Solubilidade do sulfato de cálcio	33
Tabela 8 - Levantamento bibliográfico de ativadores com respectivos teores empregados na elaboração de CSS	35
Tabela 9 - Composição química da LR – SSC e HR -SSC	37
Tabela 10 - Composição química da escória por FRX.....	45
Tabela 11 - Composição química do fosfogesso por FRX	46
Tabela 12 - Proporções para a confecção do cimento supersulfatado.....	49
Tabela 13 - ANOVA das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 °C	61
Tabela 14 - Queda de resistência à compressão dos 28 para 56 dias de hidratação	62
Tabela 15 - ANOVA das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 °C	63
Tabela 16 - Perda de massa ocorrida ao fim de cada análise de DSC	80
Tabela 17 - Proporções dos materiais utilizados no preparo das argamassas	95
Tabela 18 - Proporções dos materiais utilizados no preparo das pastas	95
Tabela 19 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,2% de ativador	96
Tabela 20 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,5% de ativador	96
Tabela 21 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,8% de ativador	96
Tabela 22 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,2% de ativador	96

Tabela 23 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,5% de ativador	97
Tabela 24 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,8% de ativador	97
Tabela 25 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,2% de ativador	97
Tabela 26 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,5% de ativador	97
Tabela 27 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,8% de ativador	98
Tabela 28 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,8% de ativador	98
Tabela 29 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,5% de ativador	98
Tabela 30 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,8% de ativador	98
Tabela 31 - Variação de entalpia das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 °C determinadas a partir da análise de DSC	109
Tabela 32 - Variação de entalpia das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 650 °C determinadas a partir da análise de DSC	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases de hidratação e desidratação do sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	26
Figura 2 - Análises termogravimétricas da gipsita (a) e do fosfogesso não tratado (b)	31
Figura 3 - Difratoograma de raios x do fosfogesso não tratado, tratado e da gipsita ..	32
Figura 4 - Cálculo da composição das fases presentes nas escórias de a) alta reatividade e b) baixa reatividade em função da quantidade de escória dissolvida ..	37
Figura 5 - Imagem de MEV da pasta de CSS com 2 dias de hidratação	39
Figura 6 - Curvas TG e DTG dos compostos hidratados formados aos 1,7 e 28 dias de hidratação.....	40
Figura 7 - Curvas TG e DTG para amostra de CSS	40
Figura 8 - Difratoograma de raios X das amostras hidratadas por 1, 7 e 28 dias. E, etringita; G, gesso; Ht, hidrotalcita; A, anidrita; C, calcita ; D, dolomita.....	41
Figura 9 - Difratoograma de raios X que identifica a fase C-S-H.....	42
Figura 10 - MEV dos compostos hidratados formados: a) com 1 dia de hidratação e b) 28 dias de hidratação	42
Figura 11 - Fluxograma metodológico empregado na pesquisa	43
Figura 12 - a) escória de alto forno antes da trituração e b) após trituração	44
Figura 13 - Distribuição granulométrica da escória de alto forno básica	45
Figura 14 - Análise de DRX da escória de alto forno básica	46
Figura 15 - a) Fosfogesso in natura, b) calcinado à 350°C e c) calcinado à 650 °C .	47
Figura 16 - DRX do fosfogesso in natura e calcinado à 350 e 650 °C	47
Figura 17 - Hidróxido de potássio em escamas	48
Figura 18 - a) argamassa em molde prismático e, b) amostras desmoldadas	50
Figura 19 - a) Prensa, b) célula de carga e c) corpos de prova.....	51
Figura 20 - Equipamento de calorimetria de condução	52
Figura 21 - a) Aparatos utilizados na preparação da amostra e, b) amostra tritura pronta para análise.....	53
Figura 22 - a) Equipamento de DRX; b) Aparatos utilizados no preparo de amostras para análise de DRX	55
Figura 23 - a) equipamento de DSC e b) forno do DSC	56
Figura 24 - a) prensa e b) aparatos utilizados no preparo das amostras; c) cadinho pronto para análise de DSC	57

Figura 25 - a) Equipamento de MEV e b) porta amostra pronto para análise	58
Figura 26 - Resistência à compressão de amostras com fosfogesso tratado à 350 °C	59
Figura 27 - Resistência à compressão de amostras com fosfogesso tratado à 650 °C	61
Figura 28 - Curvas calorimétricas de taxa de calor liberado e calor acumulado das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 °C.	64
Figura 29 - Curvas calorimétricas de taxa de calor liberado e calor acumulado das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 650 °C	65
Figura 30 - Medidas de pH das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 e 650 °C	67
Figura 31 - Intensidade de anidrita durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350.....	69
Figura 32 - Intensidade de anidrita durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 650 °C.....	70
Figura 33 - Intensidade de gipsita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350	71
Figura 34 - Intensidade de gipsita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 e 650 °C.....	71
Figura 35 - Grau de intensidade de etringita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350	72
Figura 36 - Grau de intensidade de etringita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 e 650 °C	73
Figura 37 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 3 dias de hidratação	75
Figura 38 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 7 dias de hidratação	76
Figura 39 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 28 dias de hidratação	77
Figura 40 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 56 dias de hidratação (CSH: Silicato de cálcio hidratado)	78
Figura 41 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 90 dias de hidratação (CSH: Silicato de cálcio hidratado)	79

Figura 42 - Análise de MEV das amostras a) 80_20_0,2% com fosfogesso tratado à 350 °C e b) 650 °C, c) 90_10_0,2% com fosfogesso à 350 °C e d) 650 °C, com aumento de 8000 vezes	81
Figura 43 - Análise de MEV da amostra 80_20_0,5% com fosfogesso tratado à 650 °C, com aumento de a) 8000 e b) 15000 vezes	82
Figura 44 - Análise de MEV da amostra 90_10_0,5% com fosfogesso tratado à 650 °C, com aumento de a) 500, b) 700 e c) 8000 vezes	82
Figura 45 - Análise de MEV da amostra 90_10_0,8% com fosfogesso tratado à 650 °C, com aumento de a) 1500, b) 3000, c) 8000 e d) 15000 vezes	83
Figura 46 - Difratomogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 3 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)	99
Figura 47 - Difratomogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 3 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)	100
Figura 48 - Difratomogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 7 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)	101
Figura 49 - Difratomogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 7 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)	102
Figura 50 - Difratomogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 28 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)	103
Figura 51 - Difratomogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 28 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)	104
Figura 52 - Difratomogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 56 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)	105
Figura 53 - Difratomogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 56 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)	106
Figura 54 - Difratomogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 90 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)	107
Figura 55 - Difratomogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 90 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)	108

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	28
Equação 2.....	34
Equação 3.....	36
Equação 4.....	36
Equação 5.....	36
Equação 6.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFm Monossulfoaluminato de cálcio hidratado

Ca(OH)₂ Cal hidratada

CO₂ Gás carbônico

CP Cimento Portland

C/S CaO/SiO₂

CSH Silicato de cálcio hidratado

CSS Cimento supersulfatado

DRX Difração de Raios-X

DSC Calorimetria exploratória diferencial

DTG Análise térmica diferencial

DTA Termogravimetria diferencial

EDS Espectroscopia de energia dispersiva

EM Norma europeia

FG Fosfogesso

FGA Fosfoanidrita

FRX Fluorescência de Raios-X

KOH Hidróxido de potássio

IPT Instituto de pesquisas tecnológicas

MEV Microscopia eletrônica de varredura

MPa Mega Pascal

NBR Norma brasileira

PF Perda ao fogo

pH Potencial hidrogeniônico

TG Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 Cimento Supersulfatado	22
3.1.1 Histórico, composição e características	22
3.2 ESCÓRIA DE ALTO FORNO: COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES.....	23
3.3 SULFATO DE CÁLCIO.....	26
3.3.1 Fosfogesso como fonte alternativa de sulfato de cálcio	30
3.3.2 Solubilidade e tratamento térmico do fosfogesso	32
3.4 ATIVADOR ALCALINO	34
4.1 MATERIAIS	44
4.1.1 Escória de alto forno	44
4.1.3 Ativador alcalino	48
4.1.4 Areia	48
4.2 MÉTODOS	49
4.2.1 Definição dos teores de escória, sulfato de cálcio e ativador alcalino	49
4.2.2 Avaliação da resistência mecânica	49
4.2.3 Determinação do calor de hidratação.....	51
4.2.3.1 Considerações sobre a técnica	51
4.2.3.2 Procedimento adotado	51
4.2.4 Determinação do pH	52
4.2.5 Investigação dos compostos formados	52
4.2.5.1 Preparação das pastas.....	52
4.2.6 Investigação por Difração de Raios X (DRX)	54
4.2.6.1 Considerações sobre a técnica	54
4.2.6.2 Procedimento adotado	54
4.2.7 Investigação por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
4.2.7.1 Considerações sobre a técnica	55
4.2.7.2 Procedimento adotado	56
4.2.8 Investigação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57

4.2.8.1 Considerações sobre a técnica	57
4.2.8.2 Procedimento adotado	58
5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	59
5.1 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	59
5.2 AVALIAÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO	63
5.3 ESTUDO MICROESTRUTURAL: AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS FORMADOS	68
5.3.1 Análise por Difração de Raios X (DRX).....	68
5.3.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	74
5.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	81
6 SÍNTESE DOS RESULTADOS.....	84
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS.....	89
APÊNDICE A	95
APÊNDICE B	96
APÊNDICE C	99
APÊNDICE D	109

1 INTRODUÇÃO

Desde sua formulação até os dias de hoje, o cimento Portland é o tipo de cimento mais utilizado no mundo da construção civil. É um produto constituído basicamente de silicatos, combinado com proporções de sulfato de cálcio, com a adição de outras substâncias modificando suas propriedades. Por ser versátil, sua composição varia de acordo com as propriedades físicas e mecânicas esperadas, como trabalhabilidade, tempo de pega e resistência, por exemplo (JUENGER et al., 2011).

Devido à grande utilização do cimento Portland, e conseqüentemente de sua produção, atualmente, os olhares se atentam aos impactos ambientais causados pela geração do mesmo, como alto gasto energético e grande emissão de CO₂ no processo de produção do cimento. A indústria cimenteira é identificada como uma das mais contribuintes para este problema, contribuindo com 5% do percentual de emissões de CO₂ do mundo (O'ROURKE; MCNALLY; RICHARDSON, 2009).

Este é um dos motivos de algumas pesquisas, buscarem novas alternativas do uso e fabricação dos cimentos. Pesquisas vêm estudando novos cimentos, um deles, é o chamado cimento supersulfatado, que já era utilizado em décadas passadas, e voltou a chamar a atenção nos últimos anos (JUENGER et al., 2011).

O cimento supersulfatado (CSS) é composto, em geral, por 80-85% de escórias de alto forno, 10-15% de sulfato de cálcio e 5% de clínquer de cimento Portland. Possui elevada resistência à água do mar, resiste à ambientes com altas concentrações de sulfatos, além de gerar baixo calor de hidratação. Dentro das características gerais dos cimentos supersulfatados, o estudo do mesmo é direcionado ao seu processo de hidratação. Os principais produtos de hidratação são a etringita e as fases C-S-H, determinantes para a resistência do concreto (GRUSKOVNJAK et al., 2008).

Além das vantagens já apresentadas da utilização do cimento supersulfatado, as matrizes deste cimento podem ser compostas por diferentes fontes de sulfato de cálcio, provenientes da indústria. Estas matrizes podem estar nas formas gipsita, bassanita e anidrita, derivadas do sistema sulfato de cálcio CaSO₄ - H₂O, diferenciando-se pelo seu grau de hidratação (SEUFERT et al., 2009) e pela sua solubilidade, sendo a última, a forma mais comum empregada em CSS.

O papel do sulfato de cálcio em CSS é bastante dependente da sua disponibilidade em reagir com a escória, a qual está diretamente relacionada com a sua solubilidade. Num estudo recente, Schaefer (2013) identificou que a anidrita obtida sob calcinação à 350 °C e 650 °C apresentou uma maior solubilidade na temperatura mais baixa.

Em relação à fonte de sulfato de cálcio, o mesmo pode ser obtido a partir de fontes naturais, como a gipsita, ou a partir de fontes alternativas (subprodutos industriais), como o fosfogesso (SCHAEFER, 2013). O fosfogesso é formado no processo de produção do ácido fosfórico, utilizado em fertilizantes, a partir de uma rocha fosfática e ácido sulfúrico. A fonte convencional, gipsita e o fosfogesso possuem similaridade em sua composição constituindo-se, basicamente, de sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (CUADRI et al., 2014; KURYATNYK et al., 2008). Devido esta similaridade o fosfogesso pode ser empregado na elaboração do CSS.

Os ativadores alcalinos têm como função elevar o pH da matriz do CSS. Com o valor de pH da solução mais elevado ocorre a degradação da película protetora que reveste os grânulos da escória de alto forno, facilitando a dissolução. O pH do CSS, em geral, é menor do que o cimento Portland, que apresenta durante as primeiras horas de hidratação um pH de 12,5, enquanto o CSS apresenta o pH entre 11,5-11,8 (JUENGER et al., 2011).

A utilização de fontes alternativas de sulfato de cálcio em cimentos faz com que sejam considerados como “cimentos verdes”, em decorrência do seu baixo custo e principalmente pela redução das emissões de gases na atmosfera (JOHN; AGOPYAN, 2002). Este tipo de cimento é caracterizado pelo seu baixo gasto energético de produção (JUENGER et al., 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de fosfogesso como fonte alternativa de sulfato de cálcio para elaboração de cimentos supersulfatados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da temperatura de calcinação na disponibilidade do fosfogesso em soluções alcalinas;

- Correlacionar às temperaturas de calcinação e teores de ativadores alcalinos com as propriedades do CSS;
- Identificar a influência da temperatura e do teor de ativador alcalino na cinética de hidratação do CSS.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CIMENTO SUPERSULFATADO

3.1.1 Histórico, composição e características

O cimento supersulfatado (CSS) surgiu em 1908, através da fusão básica de dois componentes principais: sulfato de cálcio e a escória de alto forno. Porém, este começou a ser utilizado somente na década de 1940, onde passou a ser reconhecido por outros países como Itália, França e Reino Unido, até meados de 1960 (WOLTRON, 2009). Sua aplicação teve aumento após a Segunda Guerra Mundial devido à escassez de clínquer de Cimento Portland (JUENGER et al., 2011b), e da valorização de escórias de alto forno (WOLTRON, 2009). Sua utilização teve fim, principalmente, com a mudança na fabricação de ferro, onde a alteração do processo modificou os teores de Al_2O_3 nas escórias, deixando-o abaixo do valor exigido pela norma alemã DIN 4210, regida naquela época (GRUSKOVNJAK et al., 2008).

A utilização deste cimento à base de escória de alto forno vem sendo repensada devido à redução do uso de matérias-primas naturais (GRUSKOVNJAK et al., 2008) além de possuir vantagens tais como: baixo gasto energético, redução da emissão de CO_2 , baixo calor de hidratação, resistência e durabilidade em ambientes quimicamente agressivos (WOLTRON, 2009).

Atualmente a norma utilizada para o uso de cimentos supersulfatados é a Norma Europeia EN 15743, a qual determina que este cimento deve ser constituído de escória de alto forno e uma fonte de sulfato de cálcio (EN15743/2010).

De acordo com Gruskovnjak et al., (2008) a composição do CSS pode conter 80-85% de escória de alto forno e 10-15% de sulfato de cálcio além de um ativador alcalino, sendo o mais utilizado o Cimento Portland. Em geral as escórias utilizadas possuem altos teores de óxidos, principalmente de Al_2O_3 , CaO e MgO. As escórias com alto teor de Al_2O_3 requerem maiores adições de sulfato de cálcio, ou seja, maiores adições de gesso ou a anidrita. A fonte de sulfato de cálcio, ainda, pode ser secundária como o fosfogesso, fluorogesso e dessulfogesso. Como ativador alcalino, além do Cimento Portland, tem-se o hidróxido de cálcio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, os quais favorecem a dissolução da escória.

Os CSS podem ser divididos em seis classes diferentes, em função dos valores de resistência inicial e força padrão. A Tabela 1 apresenta as especificações exigidas de resistência inicial (em dois e sete dias) e resistência aos 28 dias de hidratação.

Tabela 1 - Valores de resistência mecânica exigidas pela norma para CSS

Classe de resistência	Resistência à compressão (MPa)				
	Resistência Inicial		Resistência		
	2 dias	7 dias	28 dias		
32,5 L	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	
32,5 N	-	≥ 16,0			
42,5 L	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	
42,5 N	≥ 10,0	-			
52,5 L	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-	
52,5 N	≥ 20,0	-			

Fonte: EN 15743 (2010).

O baixo gasto energético da produção do cimento supersulfatado é justamente o que o torna estritamente sustentável e inovador. Sua produção, proveniente de subprodutos da indústria e/ou baixo consumo de recursos naturais tem como consequência uma redução de 90% da emissão do gás CO₂. Essa característica contribui de maneira direta para o emprego de materiais sustentáveis na construção civil (WOLTRON, 2009).

3.2 ESCÓRIA DE ALTO FORNO: COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES

O ferro gusa em alto forno pode ser gerado a partir da utilização de dois combustíveis: o carvão vegetal ou o coque. Quando utilizado o carvão vegetal, a mistura deste com o minério de ferro e fundentes (quartzo e calcário, por exemplo) transforma-se em gusa líquido, escória, gás de alto-forno e poeira (SOUZA JÚNIOR, 2007). O uso de carvão coque transforma o óxido de ferro do minério em ferro metálico em alto forno e, em temperaturas elevadas (1400 °C). A cinza do carvão e as impurezas do minério são escorificadas por calcário e dolomita introduzidos no processo como fundentes, gerando ferro gusa e a escória (PEREIRA, 2010).

As reações químicas da produção do ferro gusa em um alto forno geram a escória de alto-forno (Massucato, 2005 *apud* Keles, 2011). A escória é considerada uma fase líquida homogênea, formada a partir de vários óxidos que se separam da

fase metálica do processo por serem insolúveis e de menor densidade (Bittencourt, 1992 *apud* Keles, 2011).

No Brasil a produção de ferro gusa e conseqüentemente de escória de alto forno, se dá principalmente em dois estados brasileiros. Mais de 50% da produção se encontra no estado de Minas Gerais, aproximadamente 40% no Pará, além do Espírito Santo e Mato Grosso com pequeno percentual (3 – 5%) (QUARESMA, 2009).

A norma EN 15743/2010 exige que a escória de alto-forno seja composta por, pelo menos dois terços da massa da soma de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de silício (SiO₂). A relação $\text{CaO} + \text{MgO}/(\text{SiO}_2)$ deve ser maior que 1,0. Ainda contém óxido de alumínio (Al₂O₃) em conjunto com pequenas quantidades de outros compostos.

A classificação das escórias entre ácidas e básicas (Tabela 2) é definida a partir da relação CaO/SiO₂, sendo este resultado <1 a escória é classificada como ácida, e básica >1. Estes percentuais, em geral, são comparados com os percentuais de óxidos presentes no Cimento Portland (JOHN; AGOPYAN, 2002).

Tabela 2 - Composição das escórias de alto-forno e um comparativo com o Cimento Portland

Óxido	Escória básica	Escória ácida	Cimento Portland
CaO	40 – 45	24 – 39	66
SiO ₂	30 – 35	38 – 55	22
Al ₂ O ₃	11 – 18	8 – 19	5
MgO	2,5 – 9	1,5 – 9	-
Fe ₂ O ₃	0 – 2	0,4 – 2,5	3
FeO	0 – 2	0,2 – 1,5	-
S	0,5 – 1,5	0,03 – 0,2	-
CaO/SiO ₂	1,31	0,68	3

Fonte: Adaptada de JOHN, 1995.

Como já citado a composição química da escória de alto forno utilizada na elaboração de CSS é dependente do combustível utilizado na obtenção da mesma. Além de definirem o caráter ácido ou básico das escórias, a quantidade de determinados óxidos afeta o desempenho das matrizes de CSS. Para tanto a Tabela 3 exemplifica a quantidade dos principais óxidos presentes nas escórias utilizadas em estudos de CSS. Todas as escórias utilizadas nestes trabalhos atendem as exigências da norma EN 15743/2010, com exceção de Dutta e Borthakur (1990), que utilizou uma escória que apresentou a soma de dois terços da massa da soma de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de silício (SiO₂), igual a 0,97, entretanto os autores obtiveram bons resultados.

Tabela 3 - Levantamento bibliográfico do percentual dos principais óxidos que constituem as escórias empregadas em CSS

Óxido	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fonte
%	38,90	39,27	8,15	11,08	(ANGULSKI DA LUZ; HOOTON, 2015)
%	42,27	32,56	13,74	6,04	(ANGULSKI DA LUZ; HOOTON, 2015)
%	38,25	33,64	12,72	8,99	(DING et al., 2014)
%	44,0	32,5	11,6	5,0	(GRUSKOVNJAK et al., 2011)
%	38,6	37,9	7,7	10,6	(GRUSKOVNJAK et al., 2008)
%	42,7	34,1	11,5	7,9	(GRUSKOVNJAK et al., 2008)
%	41,71	34,76	14,50	6,87	(MUN et al., 2007)
%	40,4	35,8	12,1	7,3	(MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005)
%	30-50	28-38	8-24	1-18	(GROUNDS et al., 1994)
%	35,28	35,22	17,11	8,00	(ERDEM; OLMEZ, 1993)
%	26,20	34,10	27,30	6,50	(DUTTA; BORTHAKUR, 1990)
%	32,9	32,2	28,0	4,6	(MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982)
%	35,44	31,67	16,27	11,08	(BIJEN, J. NIËL, 1981)

Fonte: Pessoal.

Embora se tenha uma escória totalmente amorfa sua composição química deve ser favorecida para que se tenham bons resultados (GRUSKOVNJAK et al., 2008). A reatividade das escórias está ligada com o teor de alumínio presente na mesma, um percentual próximo de 7% pode acarretar em um desenvolvimento de resistência inicial lento (BIJEN, J. NIËL, 1981). No estudo realizado por Gruskovnjak (2008) este, utilizou duas escórias com maior (11,5%) e menor (7,7%) teor de alumínio. Foi constatado diferenças no desenvolvimento de resistência, na dissolução da escória e nos mecanismos de crescimento da etringita. A diferença no desenvolvimento de resistência inicial foi atribuída à velocidade de dissolução da escória. A escória com maior quantidade de alumínio promoveu maior formação de etringita e menor formação de poros, resultando em maior resistência à compressão após 28 dias.

Angulski da Luz e Hooton (2015), também realizaram um estudo utilizando escória com maior (13,74%) e menor (8,15%) percentual de alumínio, avaliando a influência da temperatura de cura no desempenho do CSS. Foi observado que em idades iniciais (até 7 dias) o melhor desempenho de resistência à compressão se deu na escória com alta alumina para todas as temperaturas de cura. Para a escória de baixo teor de alumina o endurecimento da pasta aumentou o desempenho mecânico em 25%, porém não houve aumento da formação de etringita, quando utilizado cura em alta temperatura. Neste estudo a escória com alto teor de alumínio,

em diferentes temperaturas de cura, apresentou um sistema de hidratos complexo devido à disponibilidade da fonte de sulfato de cálcio, relacionada com a solubilidade da mesma, na formação de etringita.

3.3 SULFATO DE CÁLCIO

O sulfato de cálcio di-hidratado (gipsita) possui várias aplicações industriais, podendo ser utilizado na agricultura, atendendo cuidados com o solo, em produtos médicos, na arte estatuária e, também, como fonte para a produção de materiais para a construção civil (OSSORIO et al., 2014).

O sulfato de cálcio, conhecido pelo sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, possui três fases cristalinas diferentes, devido seu grau de hidratação: gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bassanita (sulfato de cálcio hemihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (sulfato de cálcio anidro, CaSO_4). As fases mais encontradas são a gipsita e a anidrita, sendo a bassanita natural raramente encontrada em nosso planeta (OSSORIO et al., 2014). As possíveis reações de hidratação e desidratação do gesso/gipsita podem ser observadas na Figura 1.

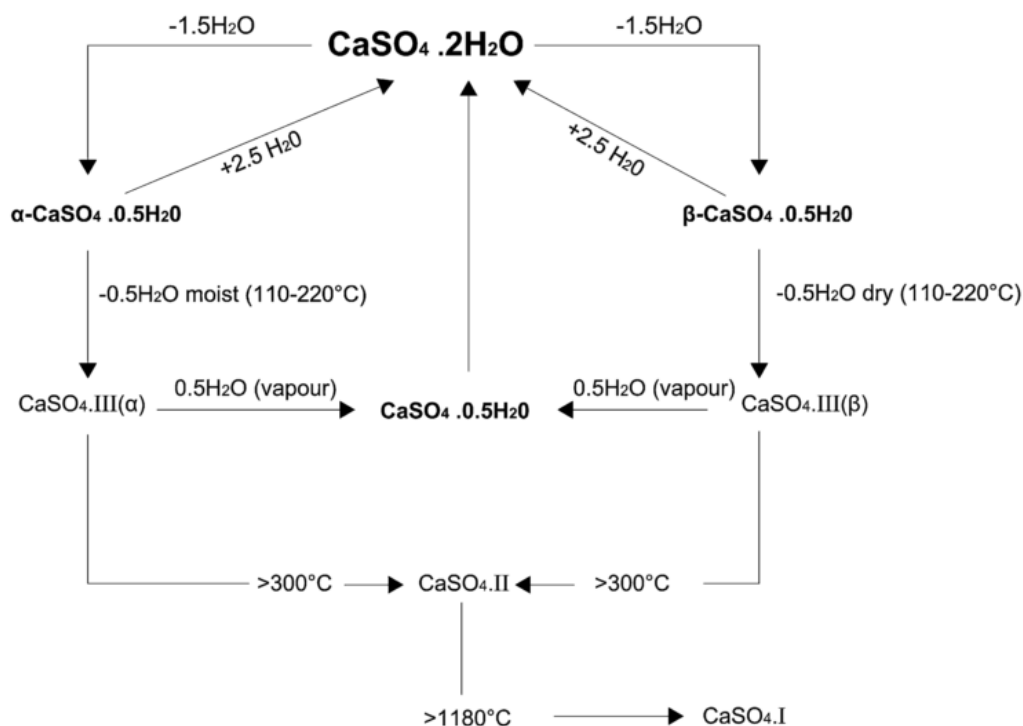


Figura 1 - Fases de hidratação e desidratação do sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
Fonte: SINGH; MIDDENDORF, (2007).

A fase mais aquosa deste sistema é a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que, quando é submetida a aquecimento, a partir de 100°C , começa a desidratar diminuindo as

moléculas de água presente no sistema. A desidratação de 1,5 mols de H₂O (entre 140-160 °C) forma a bassanita (CaSO₄.0,5H₂O) (SEUFERT et al., 2009). Esta por sua vez, possui morfologias diferentes (α e β), onde a α -hemihidratada é produzida por via húmida (exemplo, autoclavagem) e a β - hemihidratada via secagem (exemplo, calcinação) (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

Estudos termodinâmicos comprovam que as fases morfológicas do sulfato de cálcio hemihidratado são dependentes da sua estrutura cristalina assim como de sua área superficial específica (SEUFERT et al., 2009). Este é um tema em debate, pois muitos autores identificam as fases α e β , com diferentes teores de água e, até mesmo com estrutura diferentes. Isto, devido suas formas diferir na reatividade com a água e com os produtos de hidratação formados. Devido a isso há um esforço grande em diferenciar estas duas estruturas (PRIETO-TABOADA et al., 2015).

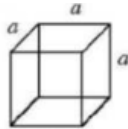
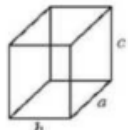
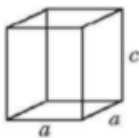
A fase anidra do sistema citado acima é conhecida como anidrita (CaSO₄). Esta fase é dividida em anidrita I, anidrita II e anidrita III, obtidas a partir de diferentes temperaturas, descritas na Tabela 4. Em temperaturas mais altas, é considerada anidrita calcinada à morte, acima de 800 °C tem-se uma fase que contém óxido de cálcio que inicia a dissociação térmica do sulfato de cálcio (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

Tabela 4 - Temperaturas de calcinação do CaSO₄	
Sulfato de cálcio (CaSO₄)	Temperatura de calcinação (°C)
Anidrita III	110 – 220
Anidrita II	> 300
Anidrita I	1180

Fonte: (SINGH; MIDDENDORF, 2007).

Além disso, a anidrita I, II e III difere-se através de estruturas cristalográficas e a solubilidade. A anidrita I é considerada uma fase insolúvel e anidrita III totalmente solúvel, apresentando estrutura cristalina cúbica e hexagonal, respectivamente. A anidrita II é a mais estudada e utilizada atualmente por pesquisadores, sua solubilidade é relativamente mais baixa que da anidrita III. Entretanto a anidrita II não pode ser considerada completamente insolúvel, adotando o carácter mais solúvel do que insolúvel. A estrutura cristalina da anidrita II é ortorrômbica (PRIETO-TABOADA et al., 2015; SCHAEFER, 2013; SEUFERT et al., 2009). A Tabela 5 apresenta a característica das anidritas quanto à cristalinidade.

Tabela 5 - Sistemas cristalinos das fases da anidrita

Designação		Estrutura Cristalina	
Anidrita I	Cúbica		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Anidrita II	Ortorrômbica		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Anidrita III	Hexagonal		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Fonte: CALISTER, (2002).

Os sistemas apresentados para o sulfato de cálcio se adequam tanto para a fonte convencional quanto para fontes alternativas, utilizadas na elaboração de CSS. A fonte alternativa, fosfogesso, pode fazer parte da matriz cimentícia justamente por apresentar semelhança química com a gipsita, fonte convencional (CANUT et al., 2008).

A Tabela 6 dispõe de um levantamento bibliográfico que relata o uso de fontes de sulfato de cálcio e, quando houve, a temperatura de calcinação utilizada em pesquisas na elaboração de CSS.

Tabela 6 - Levantamento bibliográfico de fontes de sulfato de cálcio empregadas na elaboração de CSS

Fonte de sulfato de cálcio	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de calcinação (h)	Fonte
Gipsita	650	1	(ANGULSKI DA LUZ; HOOTON, 2015)
Fosfogesso	Não houve calcinação	-	(DING et al., 2014)
Anidrita	-	-	(GRUSKOVNJAK et al., 2011)
Anidrita	-	-	(GRUSKOVNJAK et al., 2008)
Fosfogesso	Sem calcinação e 450	-	(MUN et al., 2007)
Gipsita	Não houve calcinação	-	(MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005)
Fosfogesso	150 e 850	-	(SINGH; GARG, 2002)
Gipsita	-	-	(GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 1994)
Fosfogesso	350, 450, 550 e 650	1 e 2	(ERDEM; OLMEZ, 1993)
Gipsita	650	1	(DUTTA; BORTHAKUR, 1990)
Gesso e anidrita	-	-	(MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982)
Fluorogesso (anidrita) e fosfogesso	Não houve calcinação	-	(BIJEN, J. NIËL, 1981)
Anidrita	-	-	(MAJUMDAR; STUCKE, 1981)

Fonte: Pessoal.

Algumas pesquisas utilizam as fontes convencional e alternativa de sulfato de cálcio sem nenhum tratamento térmico, mantendo-a na forma di-hidratada (DING et al., 2014; MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005). Outros autores apenas relatam que utilizaram a anidrita em suas pesquisas, porém não exemplificam qual temperatura e por quanto tempo submetem a fonte de sulfato de cálcio para a obtenção de sua forma anidra (GRUSKOVNJAK et al., 2011; GRUSKOVNJAK et al., 2008; GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 1994; MAJUMDAR; STUCKE, 1981).

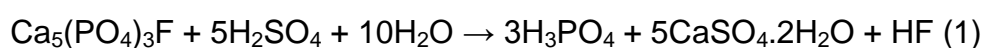
Um estudo realizado com gesso (sulfato de cálcio hemihidratado) constatou um tempo de pega inicial pequeno, em torno de 6 min, em CSS. Para tanto os pesquisadores utilizaram um percentual de aditivo (0,2% de bórax), retardador de pega, resultando no aumento do tempo de pega inicial para 50-60 min (MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982).

No caso do uso de fontes alternativas de sulfato de cálcio, Bijen e Niël (1981) utilizaram o fosfogesso *in natura* e a anidrita gerada a partir do fluorogesso. Neste estudo comprovaram a melhor eficiência da fonte quando está na forma anidra, devido o uso da fase di-hidratada gerar um atraso considerável no processo. Mun et al., (2007) realizaram um estudo utilizando o fosfogesso sem calcinação e calcinado à 450 °C, para a obtenção da anidrita II. Os autores concluíram que o fosfogesso sem tratamento térmico gera resistências iniciais baixas e só tende a aumentar em idades mais tardias.

Erdem e Olmez (1993) realizaram um estudo a fim de produzir um CSS utilizando fosfoanidrita. Para tanto foi necessária a calcinação da fonte de sulfato de cálcio em diferentes temperaturas (350, 450, 550 e 650 °C), durante 1 e 2 horas. Os autores comprovaram que a melhor temperatura para a elaboração do CSS seria 650 °C por 1h (mesmas condições utilizadas na pesquisa de Angulski da Luz e Hooton (2015)), pois nesta temperatura o fosfogesso torna-se totalmente anidro. Quando calcinado à 550 °C durante 2h o fosfogesso ainda se encontrava 0,5% hidratado. Após definido qual melhor tratamento para o fosfogesso, foram elaboradas matrizes de CSS com diferentes teores de escória, fosfoanidrita e ativador. O melhor desempenho de resistência à compressão foi observada na matriz utilizando 85% de escória, 10% de fosfoanidrita e 5% de ativador.

3.3.1 Fosfogesso como fonte alternativa de sulfato de cálcio

O fosfogesso (FG) é um material chamado de gesso sintético (SCHAEFER, 2013). É um subproduto da indústria de fertilizantes, gerado a partir da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4) através de uma reação química chamada de “processo úmido”. Este processo ocorre a partir de uma rocha primária fosfática que reage com o ácido sulfúrico resultando na formação de um precipitado de sulfato de cálcio, chamado fosfogesso (CANUT et al., 2008; SAUEIA; MAZZILLI, 2006). No processo, o ácido sulfúrico dissolve a rocha, obtendo-se o ácido fosfórico, fosfogesso e ácido fluorídrico, representado pela equação (1) (CUADRI et al., 2014).



Para cada tonelada de ácido fosfórico fabricado, são gerados de 4 a 5 toneladas de fosfogesso. A produção brasileira deste material é cerca de 6.500.000 toneladas por ano, oriundas dos estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás (CANUT et al., 2008).

A composição do fosfogesso consiste em principalmente sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) com quantidades pequenas de sílica, podendo conter algumas impurezas, como alguns metais (CANUT et al., 2008; KURYATNYK et al., 2008). A concentração destes, por sua vez, é dependente da composição química da rocha fosfática (KURYATNYK et al., 2008).

As propriedades físicas e químicas do fosfogesso são comparáveis as da gipsita. A análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) do fosfogesso apresenta perda de água livre aos 96,4 °C, perda de parte da água estrutural em 155,4 °C e uma perda de massa de aproximadamente 33% (Figura 2a). De acordo com Canut (2008) os picos endotérmicos a 96 °C e 155 °C representam a formação do fosfogesso hemihidratado. O pico exotérmico em 435 °C corresponde à formação da anidrita II. Na amostra de gesso utilizado na construção, Figura 2b, as temperaturas de 74 °C e 160 °C demonstram perda de água livre e de água quimicamente ligada. O pico a 346 °C representa a transição de anidrita III para anidrita II.

A partir de estudos de análise térmica, alguns autores relatam que o fosfogesso submetido a temperaturas de calcinação de aproximadamente 160 °C

apresentam propriedades físicas semelhantes ao do gesso utilizado na construção civil (SCHAEFER, 2013).

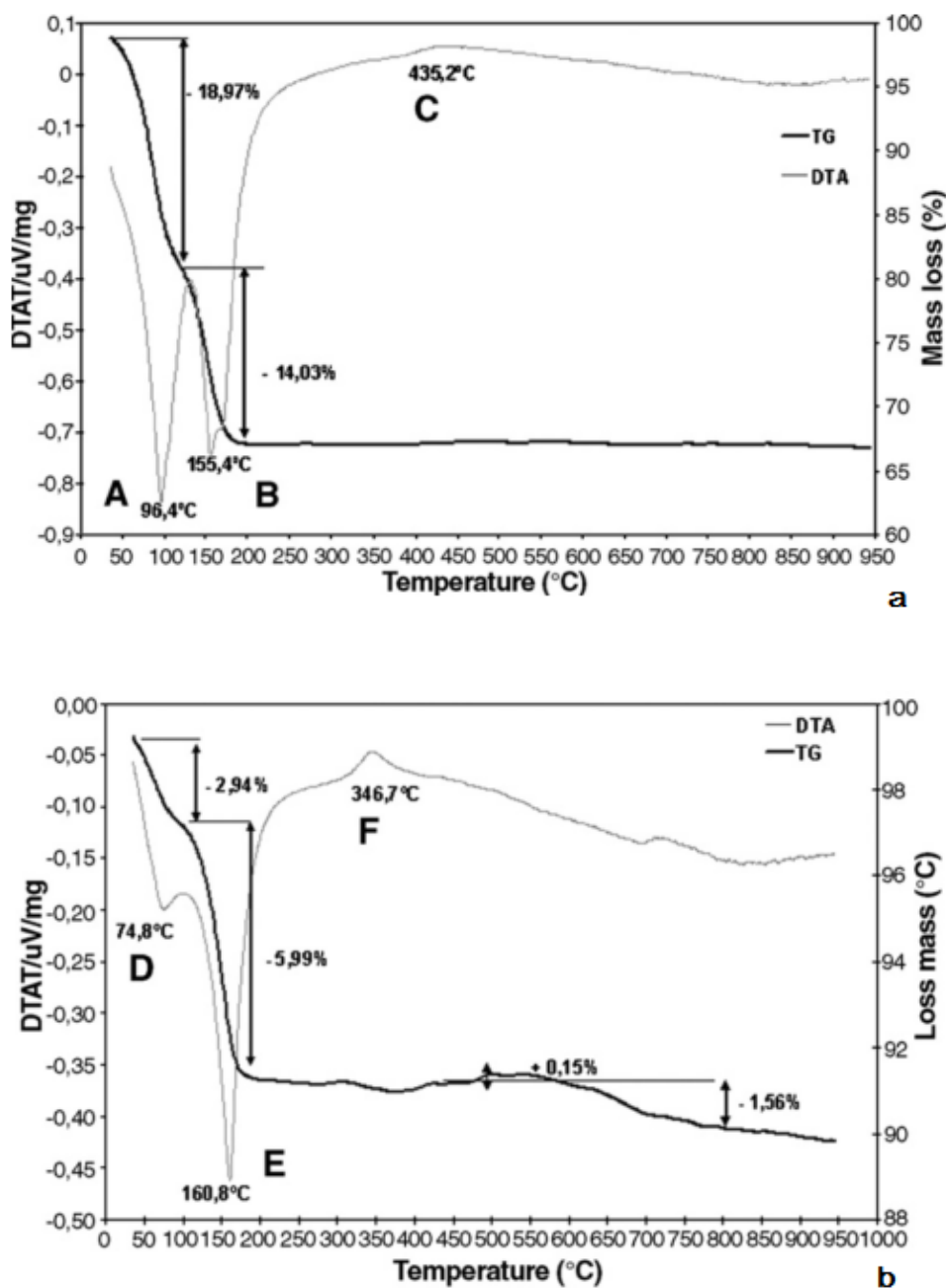


Figura 2 - Análises termogravimétricas da gipsita (a) e do fosfogesso não tratado (b)
Fonte: CANUT et al., (2008).

Canut (2008) realizou análises por difração de raios X (DRX) utilizando o fosfogesso sem tratamento e outra amostra de fosfogesso tratado por 24 h a 60 °C, comparando estes resultados com a gipsita representados na Figura 3.

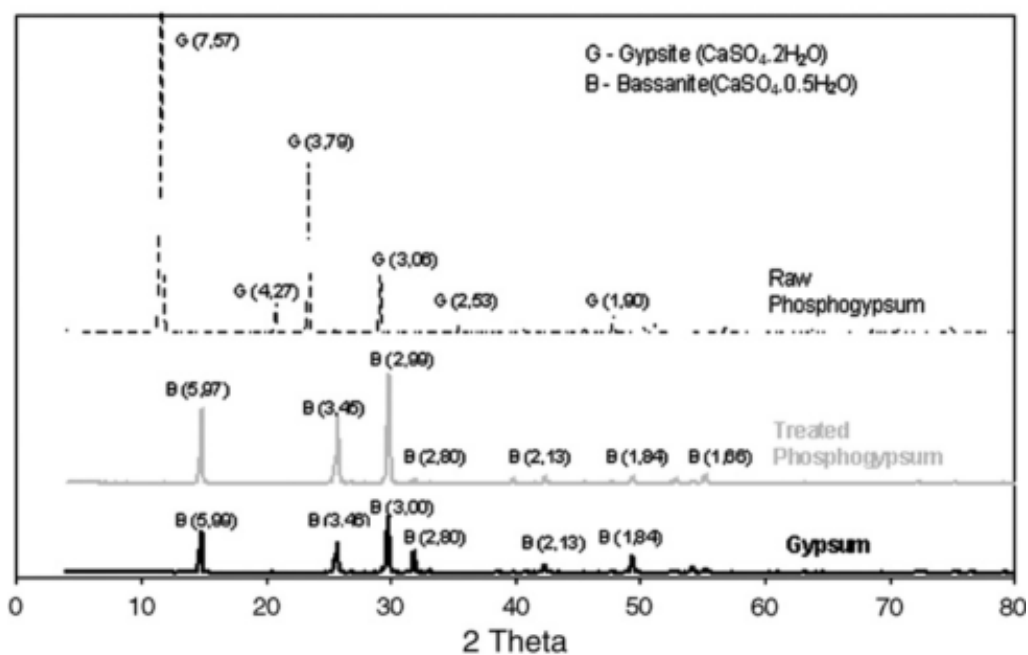


Figura 3 - Difratoograma de raios X do fosfogesso não tratado, tratado e da gipsita
Fonte: CANUT et al., (2008).

Os principais compostos cristalinos encontrados nesta análise foram a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). O fosfogesso livre de tratamento consiste principalmente de gipsita e, quando exposto a aquecimento modifica sua composição aumentando a concentração de bassanita no material. A partir disso é possível comprovar a semelhança do fosfogesso, um subproduto industrial, com a fonte natural gipsita, comumente empregada na construção civil (CANUT et al., 2008).

3.3.2 Solubilidade e tratamento térmico do fosfogesso

Cada fase do sulfato de cálcio (di-hidratada, hemihidratada e anidrita), apresenta características distintas de solubilidade. A disponibilidade e a solubilidade do sulfato de cálcio em uma matriz cimentícia também são de extrema importância para a formação dos primeiros compostos hidratados do cimento (SEUFERT et al., 2009). Além disso, a solubilidade do sulfato de cálcio, que deve ser mantida a um nível adequado, a fim de permitir proporções adequadas de cal e de alumínio na solução (MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982). De acordo com Murat (1977) *apud in* Schaefer (2013) a solubilidade do sistema sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) é dependente da temperatura em que o material é submetido.

O uso da forma di-hidratada pode acarretar em expansão e conseqüentemente em uma dissolução mais rápida, assim como a fase hemihidratada. Este fato pode afetar diretamente o estado de endurecimento, resultando em pega instantânea no caso da forma hemihidratada. Além disso, pode ocorrer a formação de bastonetes de etringita em torno do grão de cimento, e não nos poros como o esperado e o que acontece utilizando a fase anidra (SCHAEFER, 2013).

A solubilidade da fase hemihidratada é considerada instável em água, pois, sua curva de solubilidade não apresenta equilíbrio termodinâmico entre o material e a solução. Ainda, a fase hemihidratada do sulfato de cálcio, possui a solubilidade da morfologia α mais regradada que a da fase morfológica β , devida sua cristalinidade ser mais definida. Quando se tem o aumento da temperatura à solubilidade da fase hemihidratada diminui, assim como da anidrita (Murat (1977) *apud in* Schaefer (2013);SCHAEFER, 2013).

Schaefer (2013) ainda elaborou um teste de solubilidade da anidrita, avaliando a quantidade em gramas de sulfato anidro/litro de solução em função da temperatura de calcinação da fonte de sulfato de cálcio (350, 450, 550 e 650 °C). Neste estudo apresentou uma diferença na quantidade em g/L de sulfato de cálcio liberado, representados na Tabela 7.

Tabela 7 - Solubilidade do sulfato de cálcio

T (°C)	g/l
FG REF	4,1
Hemidrato β	4,3
350°C/4h	7,5
450°C/4h	4,6
550°C/4h	3,3
650°C/4h	2,5

Fonte: SCHAEFER, (2013).

Os valores de solubilidade obtidos para a FGA 650 °C/4h, anidrita II, e FGA 350 °C/4h, anidrita III, apresentam valores coerentes com os da literatura onde a anidrita III é mais solúvel que a anidrita. A solubilidade da anidrita II varia pouco com a temperatura, mantendo-se praticamente constante mesmo com o aumento da temperatura. Entretanto, pode-se dizer no geral que a solubilidade das fontes de

sulfato de cálcio tende a diminuir com o aumento da temperatura (SCHAEFER, 2013).

A solubilidade do sulfato de cálcio em água não é afetada com significância pelo pH, embora, outros íons presentes em uma solução podem causar um aumento na solubilidade. Quanto maior a concentração de outros íons na solução maior a solubilidade do sulfato de cálcio (ALVES, 2006). Entretanto, a quantidade de íons dissolvidos está diretamente ligada com a temperatura de calcinação do sulfato de cálcio. Schaefer (2013) constatou que em maiores temperaturas houve uma menor liberação de cálcio e a máxima liberação foi observada na temperatura de 350 °C.

O tratamento térmico do fosfogesso acarreta desidratação dessas fontes e conseqüentemente na sua fase anidra (TAYIBI et al., 2009). O uso da fonte de sulfato de cálcio di-hidratada se torna inviável em CSS, pois não acontecem as reações necessárias para o ganho de resistência à compressão (GRACIOLI; VARELA; ANGULSKI DA LUZ, 2015). Quando utilizado a fase hemihidratada em CSS este afeta a trabalhabilidade do cimento, pois ocorre a pega instantânea (MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982).

3.4 ATIVADOR ALCALINO

O ativador alcalino tem como função elevar o pH da matriz degradando a película protetora que reveste os grânulos da escória de alto forno, facilitando a dissolução (JOHN & AGOPYAN, 1998). O pH do CSS, é menor do que o cimento Portland, em geral apresenta durante as primeiras horas de hidratação um pH de 12,5, já o CSS apresenta melhor desempenho com o pH na faixa de 11,5-11,8 (JUENGER et al., 2011) (MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005).

De acordo com Voinovitch (1980) *apud* Pereira (2010), e do ponto de vista químico, quando a escória entra em contato com a água começa a dissolver-se, porém uma película superficial é formada sobre os grãos. Esta película não possui os íons de Ca^{2+} necessário para que ocorra a hidratação, por isso a solução deve se manter em pH elevado.

Os ativadores alcalinos mais utilizados além do cimento Portland ou do clínquer do cimento Portland são, o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (JUENGER et al., 2011). Quando utilizado

o KOH os valores de pH se elevam para 13 nas primeiras horas de hidratação (8h), porém diminui para 12 após 28 dias (GRUSKOVNJAK et al., 2008).

A Tabela 8 relata os ativadores e os teores utilizados em pesquisas por alguns autores na confecção de CSS. A concentração de ativador alcalino varia com o tipo de ativador utilizado. A composição dos ativadores em solução é composta de íons alcalinos, onde, a concentração dos mesmos não se altera de forma significativa com o tempo de cura. Com o aumento do grau de hidratação da escória os íons são liberados entre os poros do material provocando sua dissolução (JUENGER et al., 2011).

Tabela 8 - Levantamento bibliográfico de ativadores com respectivos teores empregados na elaboração de CSS

Ativador alcalino	Teor de ativador (%)	Fonte
*C.P	5	(ANGULSKI DA LUZ; HOOTON, 2015)
Clínquer	5	(DING et al., 2014)
KOH	0,5	(GRUSKOVNJAK et al., 2011)
KOH	0,5	(GRUSKOVNJAK et al., 2008)
Resíduos de Ca(OH) ₂	1	(MUN et al., 2007)
Ca(OH) ₂	2, 4, 6, 8 e 10	(MUN et al., 2007)
Cimento Portland	1	(MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005)
Cimento Portland	5	(GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 1994)
Clínquer de C.P	2 e 5	(ERDEM; OLMEZ, 1993)
Clínquer de C.P	5	(DUTTA; BORTHAKUR, 1990)
Cimento Portland e Ca(OH) ₂	5	(MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982)
Cimento Portland	5	(MAJUMDAR; STUCKE, 1981)
Clínquer de C.P	2	(BIJEN, J. NIËL, 1981)

*C.P: Cimento Portland

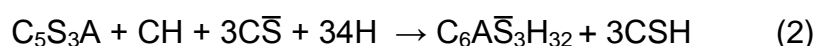
Fonte: Pessoal.

Em geral, o ativador mais utilizado é o Cimento Portland ou o próprio clínquer deste cimento, variando de 1, 2 e 5% (MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005) (ERDEM; OLMEZ, 1993) (ANGULSKI DA LUZ; HOOTON, 2015) (GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 1994) (DUTTA; BORTHAKUR, 1990) (MAJUMDAR; STUCKE, 1981) (BIJEN, J. NIËL, 1981). Entretanto o uso de hidróxidos no papel de ativadores, como por exemplo, KOH e Ca(OH)₂, vem sendo cada vez mais habitual. É o caso de Mun et al., (2007), que utilizaram em seu estudo resíduos de Ca(OH)₂ e Ca(OH)₂, como ativadores. Os autores definem o uso de ativadores de extrema importância para dissolução da escória na matriz cimentícia, entretanto o uso de um ativador com pH elevado (acima de 13) e em grandes quantidades, cria uma atmosfera alcalina após a destruição da película que reveste os grânulos de escória dificultando a produção de etringita.

No estudo realizado por Gruskovnjak et al., (2008), utilizando KOH como ativador, constaram que nas primeiras horas de hidratação (8h) o pH se manteve-se elevando entre 12,6 e 13, conferindo a dissolução da escória. Entretanto, como é esperado, com o passar da idade de cura o pH baixa de valor, chegando entre 11,7 e 12,2, aos 28 dias de hidratação, colaborando para a formação de etringita.

3.5 MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO DO CSS

Em relação aos mecanismos de hidratação do cimento supersulfatado estes podem ser comparados com os produtos de hidratação, descritos da equação (2), gerados no Cimento Portland (GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 1994).



A partir da gehlenita (C_5S_3A)¹, principal componente da escória juntamente com o hidróxido de cálcio (CH)² e o sulfato de cálcio ($C\bar{S}$)³ na presença de água (H)⁴, formam os principais produtos de hidratação: etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$)⁵, responsável pelo desenvolvimento da resistência inicial e a fase CSH ⁶ (silicato de cálcio hidratado) responsável pelo aumento de resistência à compressão em idades tardias. Além dessas descritas podem ocorrer a formação de fases menores como a AFm ⁷ (monossulfoaluminate de cálcio hidratado) e hidrotalcita⁸.

A cinética da reação é dependente principalmente, da composição química e da finura da escória, bem como a disponibilidade de sulfato de cálcio, juntamente com a quantidade e o tipo de ativador alcalino (JUENGER et al., 2011). Escórias com um percentual mais elevado de Al_2O_3 e CaO reagem mais rapidamente e produzem resistências a compressão com resultados mais satisfatórios. A Tabela 9 descreve a composição química de uma escória de baixa reatividade (LR – SSC) e de alta reatividade (HR – SSC) (GRUSKOVNJAK et al., 2008). A dissolução da escória pode ser influenciada por alguns fatores, dentre eles a composição química da mesma. Ainda, a escória de alta reatividade apresenta uma quantidade mais

¹ $C_5S_3A = Ca_2Al_2Si_2O_7$

² $CH = Ca(OH)_2$

³ $C\bar{S} = CaSO_4$

⁴ $H = H_2O$

⁵ $C_6A\bar{S}_3H_{32} = Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$

⁶ $C-S-H = Ca_3H_2SiO_6$

⁷ $AFm = 3CaO \cdot 3CaSO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$

⁸ Hidrotalcita = $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$

elevada de Al_2O_3 e CaO chegando mais próximo de uma composição química ideal para as escórias (GRUSKOVNJAK et al., 2008).

Tabela 9 - Composição química da LR – SSC e HR -SSC

Oxides	LR-SSC	HR-SSC
	wt.%	wt.%
LOI	0.3	-0.9
SiO_2	37.9	34.1
Al_2O_3	7.7	11.5
Fe_2O_3	1.0	0.9
CaO	38.6	42.7
MgO	10.6	7.9
SO_3	2.8	2.3
K_2O	0.4	0.4
Na_2O	0.2	0.2
TiO_2	0.6	0.6
Mn_2O_3	0.7	0.4
P_2O_5	0.0	0.0
Cl	0.1	0.0
<i>Total</i>	100.8	100.2

Fonte: GRUSKOVNJAK et al., (2008).

A Figura 4 representa as fases hidratadas do cimento supersulfatado em função do grau de hidratação da escória, ou seja, representa o consumo de escória e sulfato de cálcio anidro para a formação de CSH, etringita e hidrotalcita. É possível notar que a quantidade de compostos hidratados aumenta à medida que a escória é dissolvida. A presença de CSH é encontrada de forma semelhante para as duas escórias. Contudo a presença de etringita é consideravelmente menor na escória de baixa reatividade devido a presença de um menor teor de alumina (GRUSKOVNJAK et al., 2008).

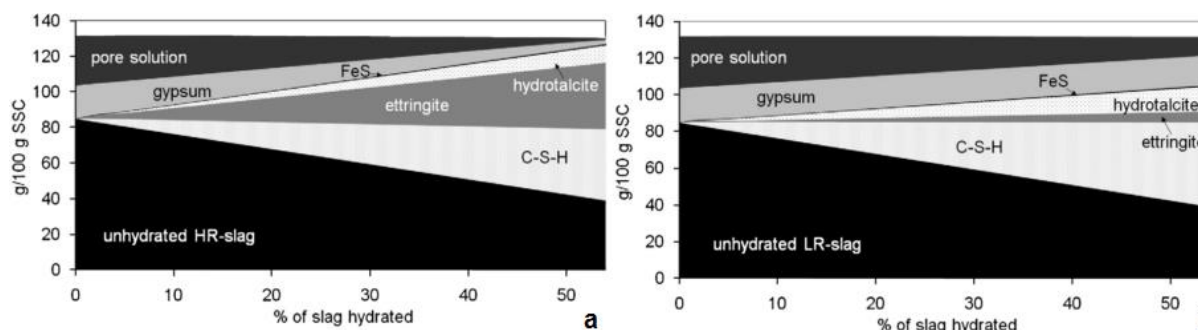
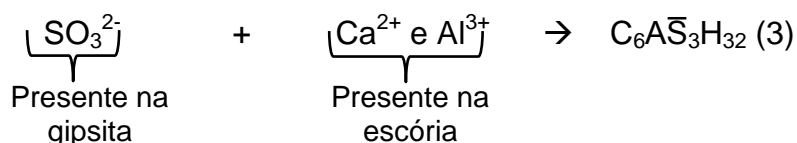


Figura 4 - Cálculo da composição das fases presentes nas escórias de a) alta reatividade e b) baixa reatividade em função da quantidade de escória dissolvida

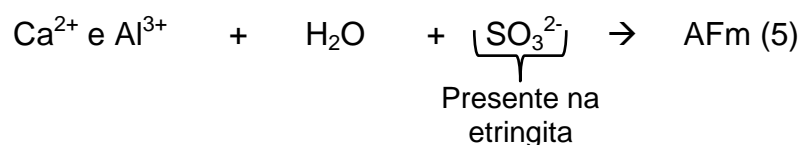
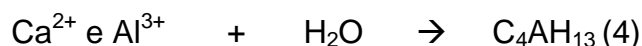
Fonte: GRUSKOVNJAK et al., (2008).

A formação de hidratos influencia no desempenho de ganho de resistência das matrizes cimentícias. No estudo realizado por Mun et al., (2007), os quais

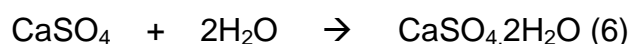
utilizou várias combinações de escória, sulfato de cálcio e ativador, descreve que a gipsita, tem papel crucial no desempenho do CSS. Um baixo teor de gipsita acarreta na escassez do íon sulfato, provocando uma conversão completa etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) a partir dos íons Ca^{2+} e Al^{3+} presentes na escória, como mostra a Equação 3.



Os íons residuais de Ca^{2+} e Al^{3+} em contato com a água disponível formam o aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}) (Equação 4), ou podem reagir com os íons SO_3^{2-} contidos na etringita e converter-se em monossulfato (Equação 5), cuja resistência à compressão é menor que da etringita.



Quando utilizado alto teor de gipsita as argamassas podem apresentar fissuras devido a grande expansão do volume resultante da conversão de anidrita residual em gipsita (Equação 6).



Matschei et al., (2005) também relata em seu estudo uma possível explicação para a queda de resistência, ligada aos complexos mecanismos de hidratação do CSS. De acordo com os autores uma quantidade excessiva de ativador pode levar à perda de resistência do CSS. Além disso, a instabilidade da etringita, assumindo um pH elevado na solução dos poros resulta na formação de monossulfato. Contudo os autores concluíram que devido ao elevado teor de sulfato observou-se uma precipitação e crescimento dos cristais de etringita nas superfícies dos grãos de escória. O isolamento espacial resultante dos grãos de escória acarretou em uma

maior quantidade de poros que não foram preenchidos com CSH, impedindo o desenvolvimento de resistência (Figura 5).

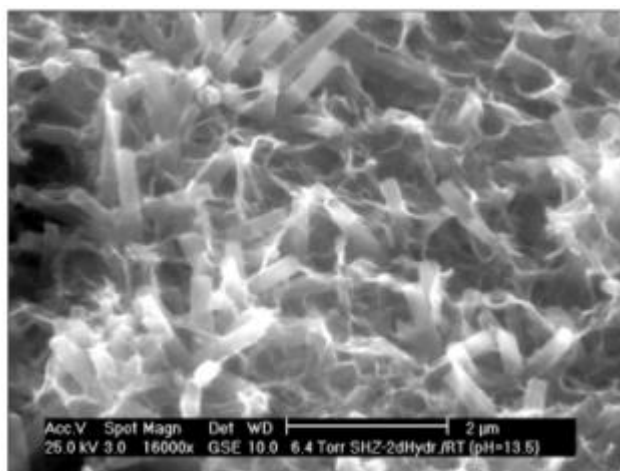


Figura 5 - Imagem de MEV da pasta de CSS com 2 dias de hidrataçãõ
Fonte: MATSCHEI et al., (2005).

Os aspectos para a formaçãõ dos compostos hidratados podem ser relatados por análises que identificam e quantificam as fases formadas. Através da técnica de análise térmica, é possível notar picos referentes ao CSH, etringita e hidrotalcita provenientes da elaboraçãõ de um cimento supersulfatado com uma escória de alta reatividade, representada pela Figura 6 (GRUSKOVNJAK et al., 2011). Contudo, a formaçãõ dos picos dos hidratados é de difícil identificaçãõ devido à proximidade de faixa de temperatura em que se encontram. O pico referente à etringita apresenta-se entre 80-100 °C. Alguns compostos podem apresentar sobreposições, como o caso o CSH, que pode ocorrer em faixas de decomposições da etringita ou até mesmo gipsita. A gipsita apresenta pico de desidrataçãõ entre 120-130 °C. O pico referente à hidrotalcita encontra-se em aproximadamente 400 °C, em geral nesta temperatura ocorre à sobreposiçãõ do pico referente ao monossulfato (AFm) (GRUSKOVNJAK et al., 2008).

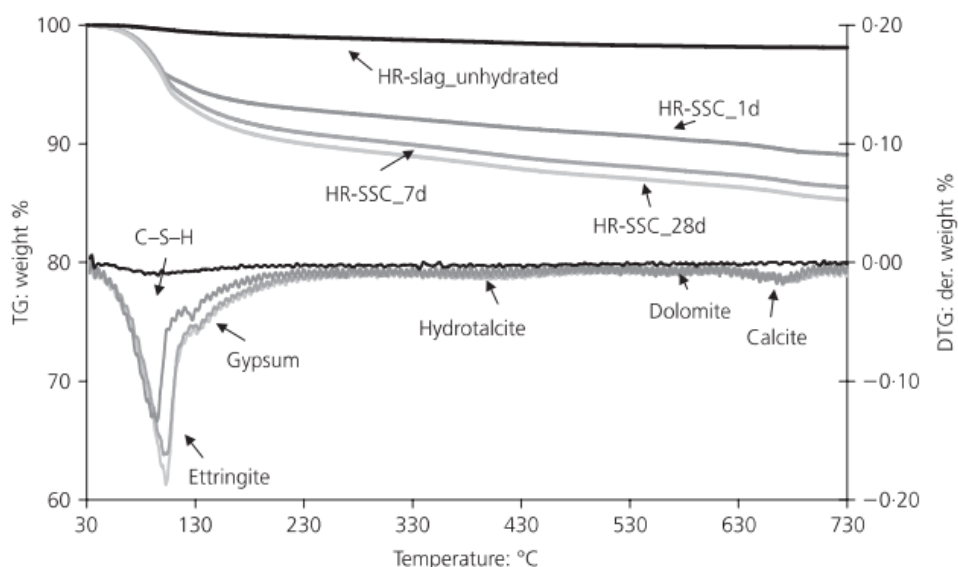


Figura 6 - Curvas TG e DTG dos compostos hidratados formados aos 1,7 e 28 dias de hidratação
Fonte: GRUSKOVNJAK et al., (2011).

Grounds (1994) realizou um estudo que avaliou a estabilidade do CSS em função da temperatura de armazenagem. Na análise térmica utilizou uma taxa de aquecimento mais baixa, iniciando em $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, identificando os primeiros picos de hidratação, alterando a taxa para $25\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, reduzindo o tempo da análise. A Figura 7 representa a análise TG/DTG de uma amostra de CSS aos 28 dias de cura onde, o primeiro pico da DTG representa perda de água evaporável presente no interior dos poros da pasta. O segundo pico representa a desidratação da etringita. A decomposição térmica do CaCO_3 acarreta em perda de massa entre 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$.

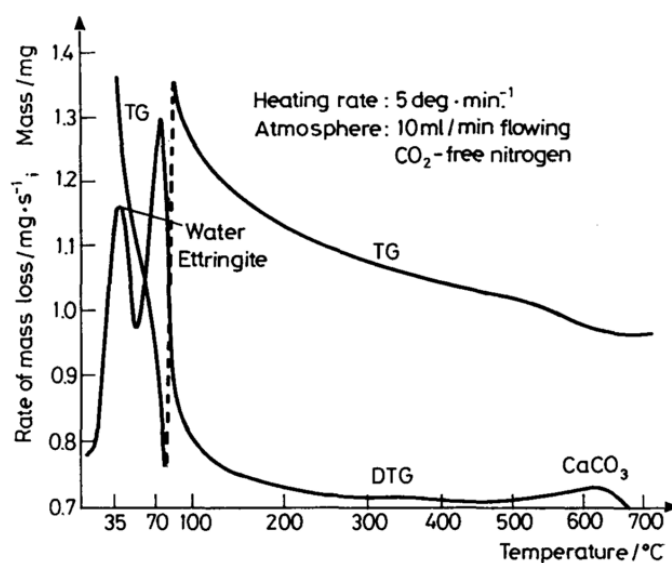


Figura 7 - Curvas TG e DTG para amostra de CSS
Fonte: GROUNDS; NOWELL; WILBURN, (1994).

As fases hidratadas ainda podem ser identificadas através da técnica de difração de raios x (DRX). A Figura 8 apresenta o difratograma com os resultados da pesquisa citada acima utilizando na composição do CSS uma escória de alta reatividade, realizada por Gruskovnjak et al., (2011). Nota-se que os principais compostos formados são a anidrita e etringita. No primeiro dia de cura a anidrita possui maior intensidade e aos 28 dias a etringita se apresenta com maior intensidade, isto pois, a anidrita é consumida para formar a etringita.

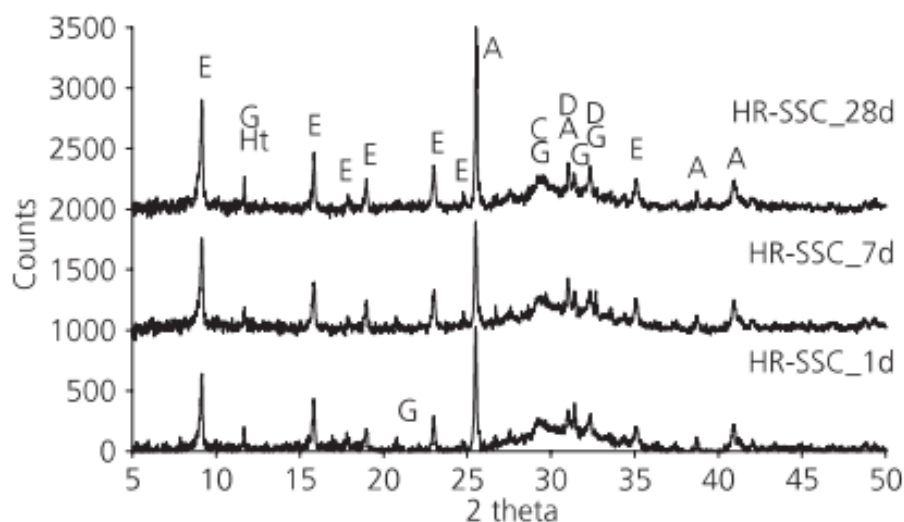


Figura 8 - Difratograma de raios X das amostras hidratadas por 1, 7 e 28 dias. E, etringita; G, gesso; Ht, hidrotalcita; A, anidrita; C, calcita; D, dolomita.

Fonte: GRUSKOVNJAK et al., (2011)

Devido à fase CSH não possuir cristalinidade definida, tendo como principal característica o amorfismo, está é de difícil identificação através de análises de DRX. A fim de identificar o CSH, em sua tese, Pelisser (2010) realizou análises por DRX em amostras de polímeros com o intuito de identificar a fase C-S-H utilizando uma varredura em ângulos baixos de 2° a 10° (2θ) em um passo de 0,02°. A Figura 9 representa amostras que apresentam os graus em que difratam e são característicos do silicato de cálcio hidratado.

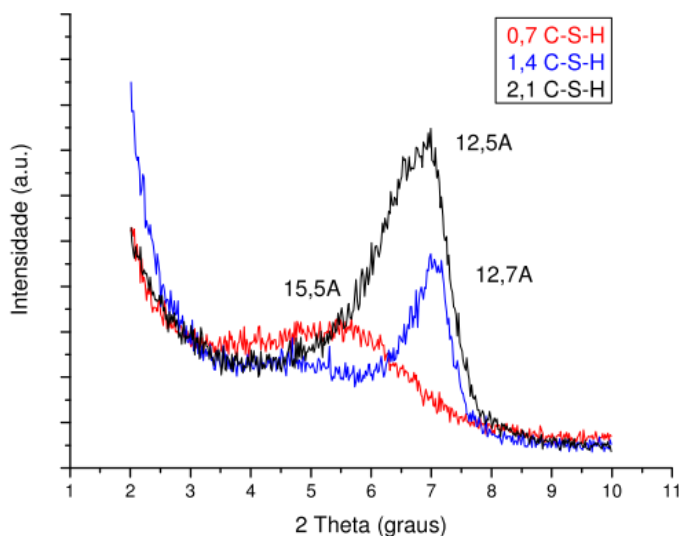


Figura 9 - Difratoograma de raios X que identifica a fase C-S-H
Fonte: PELISSER, (2010).

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura é possível visualizar os compostos hidratados formados (ettringita e CSH) nas amostras de cimento supersulfatado. Para tanto, é necessário conhecer o significado de cada ponto mostrado nas imagens. A Figura 10, mostra imagens de uma amostra com 1 dia (a) e 28 dias (b) de hidratação, as quais mostram cristais de ettringita, precipitados nas primeiras horas de hidratação. A ettringita se forma na superfície das partículas de escória como agulhas, onde uma formação mais concentradas dessas agulhas, chamados de “ninhos” de ettringita confere uma maior resistência (GRUSKOVNJAK et al., 2008). Entre os cristais de ettringita se forma as fases C-S-H em forma de placas entre os grãos de escória, ou em forma de fases reticuladas (JUENGER et al., 2011).

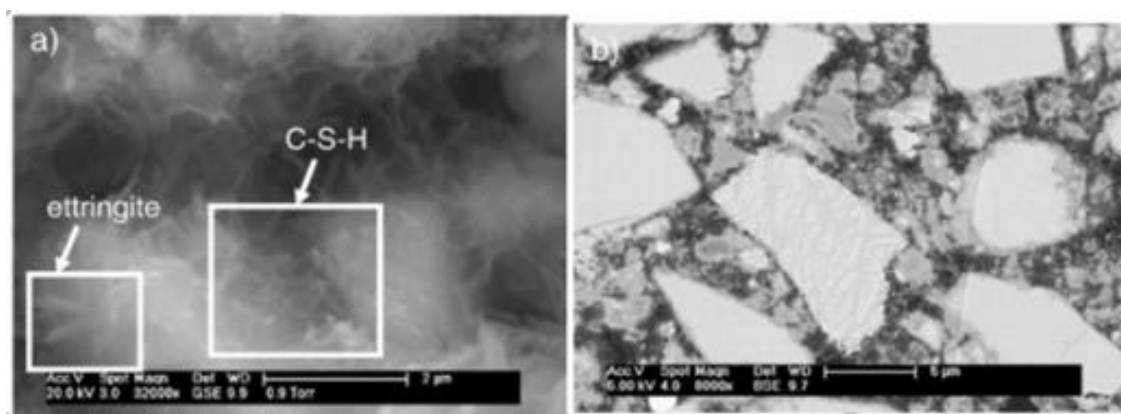


Figura 10 - MEV dos compostos hidratados formados: a) com 1 dia de hidratação e b) 28 dias de hidratação
Fonte: JUENGER et al., (2011).

4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste item estão apresentados os materiais empregados, bem como a caracterização dos mesmos e os métodos utilizados, a fim de avaliar a influência da temperatura de calcinação do fosfogesso em duas temperaturas de calcinação diferentes, 350 e 650 °C, em matrizes de CSS. Além disso, foram utilizadas duas proporções diferentes de fosfogesso, 10 e 20%, e três percentuais de ativador alcalino, 0,2%, 0,5% e 0,8%. Para tanto, a Figura 11 representa o fluxograma metodológica da pesquisa.

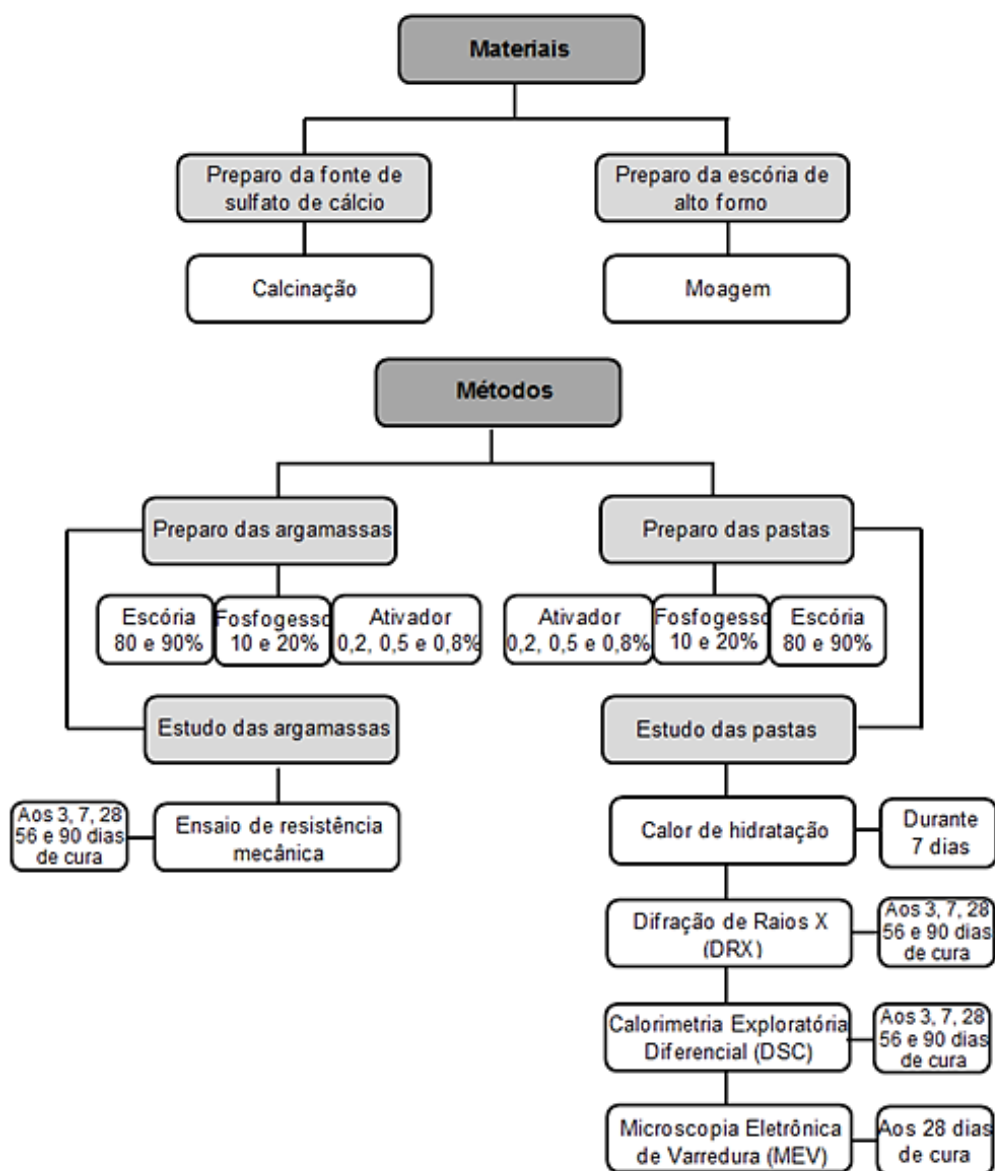


Figura 11 - Fluxograma metodológico empregado na pesquisa
Fonte: Pessoal.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Escória de alto forno

O procedimento de preparo da escória foi o mesmo realizado por Rubert (2015). Inicialmente se deu pela secagem em estufa durante 24 horas, em temperatura controlada de 105 °C. Após, a escória foi submetida à moagem por 2 horas em moinho de bolas da marca Servitech, modelo CT 242. Em cada moagem eram utilizados aproximadamente 600 gramas de escória e 1,1013 gramas de esferas de cerâmica. A Figura 12 representa a escória antes e após a trituração.

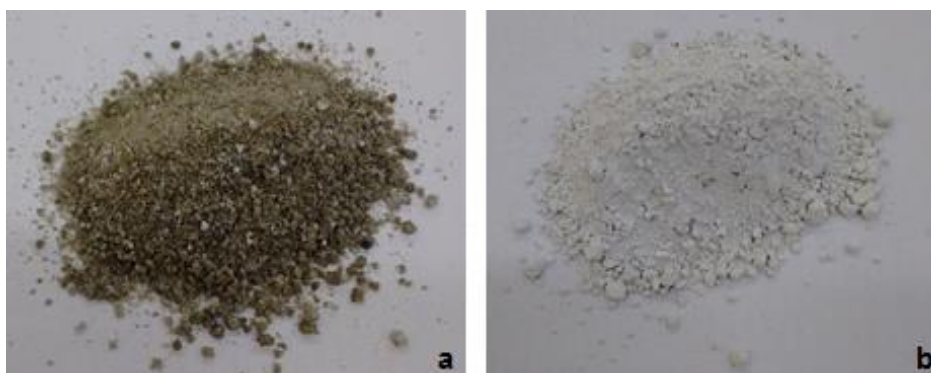


Figura 12 - a) escória de alto forno antes da trituração e b) após trituração
Fonte. Pessoal.

A escória de alto forno empregada nas matrizes de CSS possui caráter básico, o qual pode ser constatado através de sua composição química, como citado no item 5.1.2. Esta se define com caráter básico por apresentar um valor de relação $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1$ (1,54). A normativa EN 15743/2010 não faz referência sobre a relação CaO/SiO_2 , porém especifica que a massa de escória deve ser composta por dois terços da soma de CaO , MgO e SiO_2 , além da relação $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ exceder 1,0. A análise de fluorescência de raios X (FRX) é a técnica empregada para relatar a composição química do material, presente na Tabela 10. Apesar de um teor relativamente baixo de Al_2O_3 , este satisfaz as exigências da norma EN 15743/2010.

Tabela 10 - Composição química da escória por FRX

Óxidos	Escória EN 15743/2010	
SiO ₂	32,2	-
Al ₂ O ₃	8,2	-
Fe ₂ O ₃	0,8	-
CaO	49,5	-
MgO	5,0	-
SO ₃	1,4	-
Na ₂ O	0,1	-
K ₂ O	0,5	-
TiO ₂	0,6	-
MnO	1,3	-
CaO/SiO ₂	1,54	-
CaO+MgO+SiO ₂	86,7	≥66,7
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,7	≥1,0

Fonte: Pessoal.

A análise granulométrica da escória de alto forno básica está representada na Figura 13. Além disso, foi determinada a superfície específica pelo método de Blaine, a qual apresentou um valor de 4409,63 cm²/g. A distribuição granulométrica da escória mostra que 10% das partículas passantes em malha de 1,28 μm de abertura, 50% em malha de 17,64 μm, 90% em malha de 61,94 μm e um diâmetro médio de 25,25 μm.

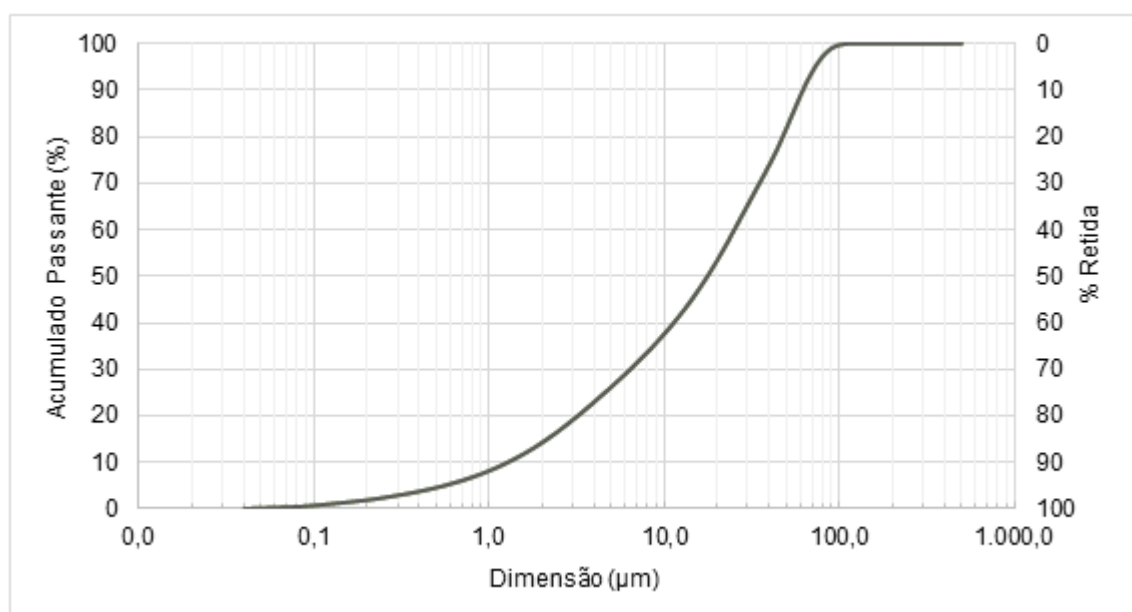


Figura 13 - Distribuição granulométrica da escória de alto forno básica
Fonte: Pessoal.

A escória de alto forno básica é um material que não apresenta uma cristalinidade definida, devido seu caráter amorfo, isto aumenta sua empregabilidade em matrizes de CSS. A análise mineralógica da escória foi realizada através da técnica de DRX e está representada na Figura 14, a qual apresenta o caráter amorfo da escória de alto forno.

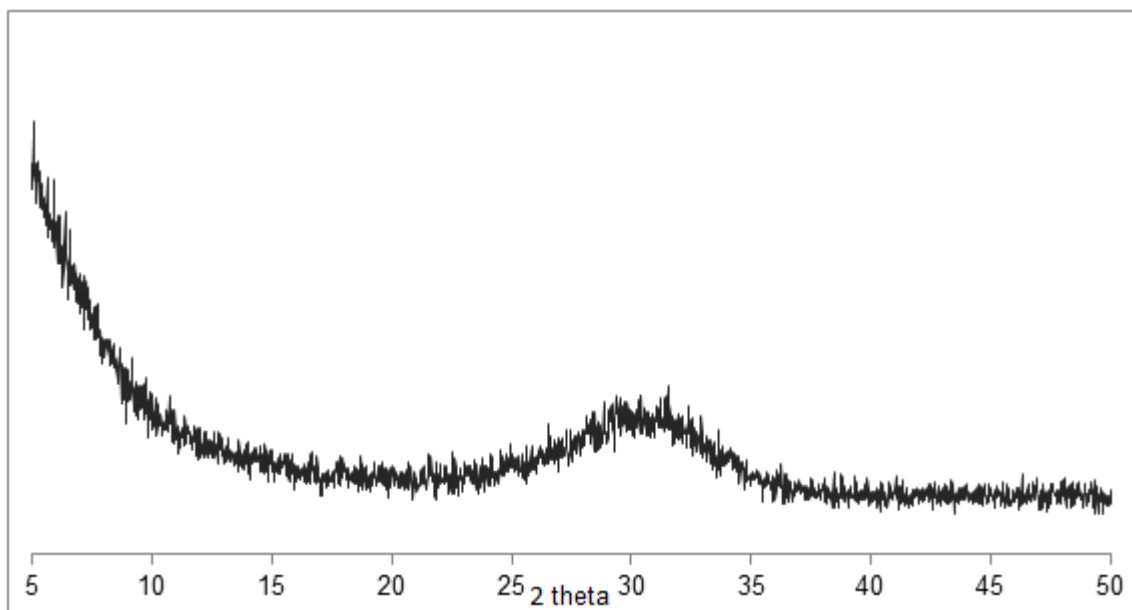


Figura 14 - Análise de DRX da escória de alto forno básica
Fonte: Pessoal.

4.1.2 Fonte de sulfato de cálcio

O fosfogesso é constituído basicamente de sulfato de cálcio di-hidratado, semelhante a da gipsita, com algumas impurezas provenientes da natureza da rocha fosfática utilizada no processo de obtenção do fosfogesso. A composição química deste material foi analisada por FRX, representada na Tabela 11. É possível notar a presença dos principais componentes (SO_3 e CaO) em maior percentual, e nenhum metal majoritariamente. O potencial hidrogeniônico (pH) do fosfogesso foi medido, o qual foi de 5,7.

Tabela 11 - Composição química do fosfogesso por FRX

Óxido	SO_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SrO	K_2O	MnO	P.F*
%	46,8	38,5	1,0	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	<0,1	12,82

*Perda ao Fogo

Fonte: Pessoal.

No preparo da fonte de sulfato de cálcio, primeiramente, o fosfogesso foi passado em peneira de 0,150 mm e em seguida calcinado em mufla, em duas temperaturas diferentes, 350 e 650 °C, durante 1 hora, a uma taxa de aquecimento de 50 °C min⁻¹, calcinando-se em média uma massa de 250 g de fosfogesso por vez.

A calcinação do material foi realizada, pois, ao fim deste processo o fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se torna anidro e passa a ser designado anidrita (CaSO_4). No estudo realizado por Schaefer (2013), o fosfogesso calcinado entre temperaturas de 350 e 650 °C apresenta diferenças de solubilidade. Devido a isso, nesta pesquisa, foram fixadas as temperaturas de calcinação do fosfogesso de 350 °C e 650 °C. A Figura 15 mostra o fosfogesso *in natura*, calcinado à 350 °C e à 650 °C, respectivamente.



Figura 15 - a) Fosfogesso *in natura*, b) calcinado à 350 °C e c) calcinado à 650 °C
Fonte: Pessoal.

Com o intuito de comprovar a formação da anidrita após a calcinação, para duas temperaturas de calcinação em que foi submetida, foram realizadas análises de DRX, representadas pela Figura 16.

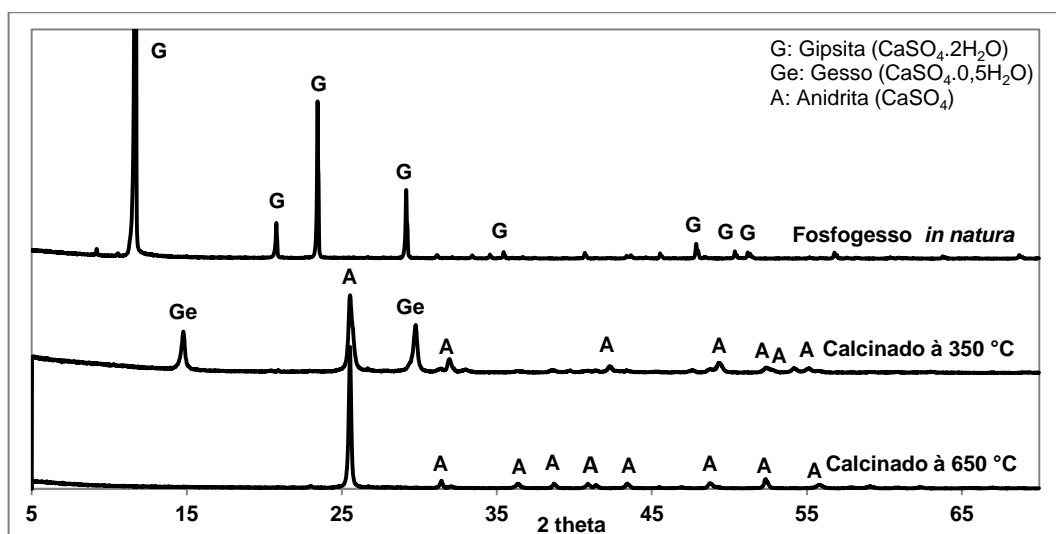


Figura 16 - DRX do fosfogesso *in natura* e calcinado à 350 e 650 °C
Fonte: Pessoal.

No difratograma (Figura 16, é possível verificar os picos cristalinos característicos da gipsita (constituente principal do fosfogesso) no fosfogesso *in natura*. Quando este passa por calcinação à 350 °C converte-se para anidrita, porém ainda pode ser constatada a presença de picos de gesso, a fase hemihidratada. Já quando é calcinado à 650 °C é possível verificar apenas os picos cristalinos característicos da anidrita, comprovando a transição do material da fase di-hidratada para anidra.

4.1.3 Ativador alcalino

Como já citado, o ativador alcalino tem como função elevar o pH do meio facilitando a dissolução da escória. Baseado na metodologia testada por Gruskovnjak A. et al (2008), o álcali empregado nas matrizes cimentícias desta pesquisa é o hidróxido de potássio (KOH) (Figura 17). O reagente é da marca Alphatec, em escamas, com massa molar de $56,11 \text{ g mol}^{-1}$ e grau de pureza 90%. O hidróxido de potássio, antes de ser incorporado nas pastas e argamassas não passou por nenhum tipo de pré-tratamento.



Figura 17 - Hidróxido de potássio em escamas
Fonte: Pessoal.

4.1.4 Areia

Para a elaboração das argamassas utilizadas no ensaio de resistência à compressão, foi incorporada areia normalizada pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) regida pela NBR 7214/2015.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Definição dos teores de escória, sulfato de cálcio e ativador alcalino

Para o preparo das amostras, pastas e argamassas, foram utilizados duas composições de CSS, variando o teor de escória e sulfato de cálcio de 90 e 80% e de 10 e 20%, respectivamente. Estas ainda assumiram variação no percentual de ativador alcalino de 0,2%, 0,5% e 0,8% (RUBERT, 2015). Ainda, a fim de avaliar o desempenho da fonte de sulfato de cálcio nas matrizes de CSS, foram definidas duas temperaturas de calcinação para o fosfogesso: 350 e 650 °C. A Tabela 12 informa as proporções escolhidas para o preparo das amostras.

Tabela 12 - Proporções para a confecção do cimento supersulfatado

Proporção	Escória (%)	Fosfogesso	KOH (%)
80_20	80	20	0,2
			0,5
			0,8
90_10	90	10	0,2
			0,5
			0,8

Fonte: Pessoal.

4.2.2 Avaliação da resistência mecânica

Com base nas proporções e traços exemplificados pela Tabela 12, presente no subitem 4.2.1, foram elaboradas argamassas de CSS com o intuito de avaliar a resistência mecânica das amostras. A relação aglomerante, areia e água utilizada foi de 1: 2,75: 0,485 e foi baseada nos trabalhos de Angulski da Luz e Hooton (2015) e Rubert (2015). A Tabela 17, localizada no Apêndice A, apresenta em gramas a quantidade necessária de cada material para a elaboração de argamassa de CSS. A massa total de aglomerante (escória e fosfogesso) utilizada em cada traço foi de 480g, o suficiente para a moldagem de 3 corpos de prova prismáticos (4 cm x 4 cm x 16 cm).

O procedimento de preparo de argamassas seguiu a normativa NBR 7215/96, este está descrito nas seguintes etapas:

Etapa 1: Dissolução do ativador em água de amassamento armazenando-o na argamassadeira.

Etapa 2: Pesagem do material seco (escória e fosfogesso), o qual é inserido na argamassadeira gradualmente por 30 segundos em velocidade lenta.

Etapa 3: Adição da areia gradualmente em velocidade lenta por mais 30 segundos.

Etapa 4: Agitação sob velocidade alta por 30 segundos. O equipamento é desligado por 1 minuto e 30 segundos mantendo a argamassa (presente na cuba da argamassadeira) coberta por um pano úmido. O equipamento é ligado novamente e mantido sob agitação em velocidade alta por 1 minuto.

Etapa 5: As amostras foram depositadas em moldes prismáticos, adensadas em duas camadas com 30 golpes cada, e mantidas em câmara úmida, sob temperatura controlada de 23 °C , desmoldadas após 48 horas (Figura 18a).

Após o desmolde os corpos de prova (Figura 18b) foram acondicionados em água de cal saturada com proporção de 3 g/kg, mantidas em cura durante 3, 7, 28, 56 e 90 dias.

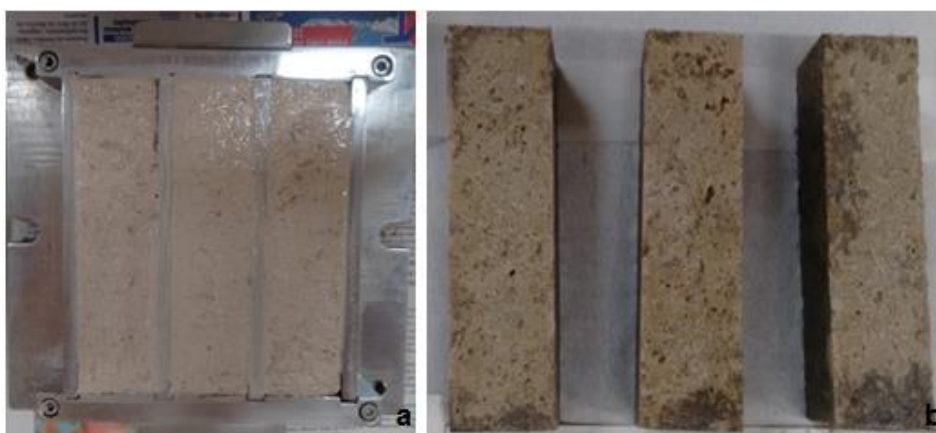


Figura 18 - a) argamassa em molde prismático e, b) amostras desmoldadas
Fonte: Pessoal.

Os testes mecânicos de resistência à compressão foram realizados utilizando uma prensa da marca EMIC, modelo DL-30000, com célula de carga de 300 kN, sendo adotado como velocidade de carregamento 1,0 mm min⁻¹ (Figura 19).

Os ensaios de resistência à compressão procederam em triplicada para cada traço das amostras, nas idades de 3, 7, 28, 56 e 90 dias, através do método de compressão prismático 4 cm x 4 cm x 16 cm.



Figura 19 - a) Prensa, b) célula de carga e c) corpos de prova
Fonte: Pessoal.

4.2.3 Determinação do calor de hidratação

4.2.3.1 Considerações sobre a técnica

As reações de hidratação do cimento são exotérmicas. Estas são dependentes das características do cimento, da temperatura ambiente e das características térmicas do sistema. São três as técnicas mais empregadas para a determinação do calor de hidratação do cimento: calor de dissolução, calorimetria semi-adiabática e a calorimetria isotérmica ou de condução (SILVA, 2001).

Neste caso, foi utilizada a técnica chamada de calorimetria de condução, onde o calor gerado nas reações é quantificado diretamente pela monitoração do fluxo de calor da pasta quanto da sua liberação na hidratação do cimento. O grau de hidratação do cimento é gerado a partir de um controle rigoroso de temperatura e umidade, realizado pelo equipamento, agregando confiabilidade nos resultados (MAZZA; DWECK; TOLEDO FILHO, 2014).

4.2.3.2 Procedimento adotado

Na determinação do fluxo de calor gerado nas pastas, elaboradas a partir desta pesquisa, foi utilizado um calorímetro da marca Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC (Figura 20), operando com duas amostras simultaneamente. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais, localizado na Universidade Tecnológica

Federal do Paraná – UTFPR, *campus* Pato Branco. As pastas adotaram as proporções citadas no item 4.2.1, totalizando 40 gramas de material seco e 16 gramas de água. O equipamento analisou duas amostras simultaneamente durante 7 dias (168 horas) de hidratação, em temperatura controlada de 23 °C, usando dois cilindros metálicos como referência, para cada amostra.



Figura 20 - Equipamento de calorimetria de condução
Fonte: Pessoal.

4.2.4 Determinação do pH

O monitoramento dos valores de pH foi realizado durante 7 dias em intervalos pré-determinado a partir das análises calorimétricas. As pastas adotaram as proporções citadas no item 4.2.1 e foram elaboradas com 20 g de pasta e 40 g de água (proporção 1:2). O valores de pH foram tomados com o auxílio de um medidor de pH.

4.2.5 Investigação dos compostos formados

4.2.5.1 Preparação das pastas

O estudo microestrutural realizado em pasta teve como objetivo avaliar a influência da temperatura de calcinação do fosfogesso na formação de compostos hidratados. Para tanto, foram realizadas as análises de: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difração de Raios X (DRX) para as idades de 3, 7, 28, 56 e 90 dias e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao EDS em amostras com 28 dias de hidratação.

No preparo das pastas de CSS utilizou-se uma massa total de aglomerante (escória e fosfogesso) de 40 g, cuja, teve variações de 80 e 90% de escória e 10 e 20% de fosfogesso com percentuais de ativador alcalino de: 0,2 0,5 e 0,8%,

conforme composições exibidas na Tabela 12. A relação água/aglomerante utilizada foi de 0,4. A Tabela 18, localizada no apêndice A, apresenta a quantidade em gramas de cada material utilizado na elaboração das pastas.

A elaboração das pastas produzidas para posteriores análises microestruturais seguiu as seguintes etapas:

Etapa 1: Pesagem e mistura dos materiais secos (escória e fosfogesso).

Etapa 2: Preparo da água de amassamento com dissolução do hidróxido de potássio.

Etapa 3: Adição da água de amassamento no material seco sob agitação manual por aproximadamente 60 segundos, tornando o material homogêneo, em copo plástico (4 cm de diâmetro e 3 cm de altura) utilizado como molde.

Etapa 4: Os recipientes com as pastas foram acondicionados em câmara úmida, sob temperatura constante de 23 °C, durante 48 horas. Após este período, as pastas foram retiradas dos moldes e armazenadas em solução saturada de cal (3 g/kg) até atingirem as idades de cura de 3, 7, 28, 56 e 90 dias.

Etapa 5: Interrupção da hidratação realizada nas idades descritas na Etapa 4, onde as amostras foram fragmentadas e imersas em solução de acetona P.A durante 2 horas. Após este período, com o auxílio de uma bomba à vácuo as amostras foram filtradas e divididas em duas porções. Uma porção, mantida em fragmentos foi armazenada em recipiente plástico lacrado para posterior análise de MEV com EDS acoplado. A segunda porção foi triturada com o auxílio de almofariz e pistilo até se tornar passante em peneira de 0,150 mm (Figura 21a). Antes de armazenadas as amostras foram secas em estufa, em temperatura de aproximadamente 75 °C durante 15 minutos, e acondicionadas em recipiente plástico lacrado (Figura 21b) para posteriores análises de DRX e DSC.



Figura 21 - a) Aparatos utilizados na preparação da amostra e, b) amostra tritura pronta para análise

Fonte: Pessoal.

4.2.6 Investigação por Difração de Raios X (DRX)

4.2.6.1 Considerações sobre a técnica

A análise de difração de raios X é utilizada a fim de caracterizar os materiais cristalinos, os quais tem uma estrutura regular e apresentam uma ordem de arranjo de átomos que se repetem dentro as células unitárias. Esta técnica é constituída através da radiação eletromagnética emitida em comprimentos de onda específicos. A radiação utilizada na análise é produzida através da aceleração de partículas carregadas, como por exemplo, os elétrons, atingindo um alto gasto energético (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; JENKINS, 1999; apud MARTINS, 2009). A difração de raios X é considerada uma técnica não destrutiva, a qual pode estabelecer e reproduzir de forma segura os parâmetros estruturais de cada amostra (MACHADO et al., 2011).

Esta técnica é utilizada em materiais cimentícios com o intuito de identificar as fases anidras, bem como os produtos de hidratação formados a partir dos períodos de hidratação do cimento. Os compostos identificados através desta técnica são a etringita com pico principal característico em aproximadamente $9,11^\circ 2\theta$, gipsita em aproximadamente $11,6^\circ 2\theta$ e anidrita em aproximadamente $25,4^\circ 2\theta$.

4.2.6.2 Procedimento adotado

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná – UFPR, *campus* Curitiba, utilizando um equipamento da marca Panalytical, modelo EMPYREAN, com detector X'Celerator e tubo de cobre (Figura 22a). As condições experimentais adotadas foram:

Comprimento de onda de 1,54 Å.

Intervalo de leitura de 5° a 70° (2θ).

Passo de $0,02^\circ$ e tempo de 10 segundos.

Radiação de $\text{CuK}\alpha$ e voltagem da corrente de 40kV.

As amostras foram compactadas manualmente em aparado apropriado e acondicionadas em porta amostras próprio do equipamento (Figura 22b). A análise por difração de raios X foi realizada nas amostras com 3, 7, 28, 56 e 90 dias de

hidratação com o objetivo de identificar a composição mineralógica dos materiais, assim como verificar os compostos hidratados formados durante as reações de hidratação do CSS.



Figura 22 - a) Equipamento de DRX; b) Aparatos utilizados no preparo de amostras para análise de DRX
Fonte: Pessoal.

4.2.7 Investigação por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.2.7.1 Considerações sobre a técnica

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem como princípio medir a quantidade de energia necessária para manter a amostra e sua referência em uma mesma temperatura (PEREIRA, 2013).

Esta técnica também pode avaliar as amostras através da diferença do fluxo de calor do material e uma referência, enquanto a temperatura da amostra é variada a uma taxa constante. O calor flui pela amostra e o material de referência (porta amostra, cadinho ou panelinha de alumínio) através de um disco termoeletrico de constante aquecimento. O fluxo diferencial de calor entre a amostra e o material de referência é monitorado através de um termopar, o qual gera um gráfico, chamado de termograma. O termograma é formado a partir do fluxo gerado por temperatura onde, um aumento do fluxo de calor significa um processo exotérmico e, uma diminuição indica um processo endotérmico (SKOOG, 2009). Através desta análise é possível verificar a decomposição térmica da etringita e do C-S-H em até aproximadamente 100 °C. Também é visível a decomposição da gipsita por volta dos 130 °C.

4.2.7.2 Procedimento adotado

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada na Central de Análises, localizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *campus* Pato Branco, com um equipamento da marca TA Instruments, modelo DSC Q20 (Figura 23).



Figura 23 - a) equipamento de DSC e b) forno do DSC
Fonte: Pessoal.

Foram utilizadas as seguintes condições de análise:

Porta amostra de alumínio hermeticamente fechado com um furo na tampa.

Taxa de aquecimento $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Atmosfera inerte de gás N_2 com fluxo de 100 mL min^{-1} .

Faixa de temperatura de 30 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O preparo das amostras se deu inicialmente através da pesagem do porta amostra vazio e tampa em balança analítica, com posterior pesagem do material a ser analisado (5 a 5,050 mg de amostra). Em seguida, já com a amostra inserida no porta amostra, este é fechado hermeticamente com o auxílio de uma mini prensa e, feito um furo na parte superior, seguido de mais uma pesagem (Figura 24). A escolha de inserir o cadinho hermeticamente fechado com um furo se deu após a realização de um teste no qual analisou a amostra com cadinhos inseridos de três formas: aberto, hermeticamente fechado com um furo e hermeticamente fechado. Neste teste o cadinho hermeticamente fechado com um furo apresentou a decomposição térmica dos compostos com maior definição. Ao fim da análise o porta amostra é submetido à pesagem novamente.



Figura 24 - a) prensa e b) aparatos utilizados no preparo das amostras; c) cadinho pronto para análise de DSC
Fonte: Pessoal.

Esta técnica foi realizada nas amostras com idades de 3, 7, 28, 56 e 90 dias, com o intuito de verificar a decomposição térmica de cada uma das amostras através do fluxo de calor de maneira a complementar as análises de difração de raios X.

4.2.8 Investigação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.2.8.1 Considerações sobre a técnica

A microscopia eletrônica de varredura consiste em uma técnica a qual ocorre à incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra, ejetado ponto a ponto sobre a amostra e transmitido para um detector a uma tela catódica, cuja varredura é sincronizada com o feixe de elétrons (DEDAVID, A. BERENICE; GOMES, I. CARMEM; MACHADO, 2007). O feixe de elétrons percorre a superfície da amostra e espalha-se nos planos cristalinos da mesma ocorrendo à divergência que é definida pelo fenômeno da difração (MORALES; HINRICHES; FERNANDES, 2007). O sinal obtido através da varredura eletrônica resulta em uma imagem ampliada formada através da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado

pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo (DEDAVID, A. BERENICE; GOMES, I. CARMEM; MACHADO, 2007).

Ainda, é possível acoplar ao microscópio um detector de elétrons retro espalhados, responsável pelas análises químicas pontuais através da análise dispersiva de raios X (EDS). Esta técnica permite uma análise qualitativa dos principais composto químicos presentes em determinadas regiões da amostra (Maliska, 2005 *apud* Rubert, 2015). Neste caso é possível supor a formação de compostos como etringita, CSH e gipsita.

4.2.8.2 Procedimento adotado

A análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS foi realizada na Universidade Federal do Paraná - UFPR. O equipamento utilizado é da marca EVO, modelo MA 15 (Figura 25), acoplado ao EDS, sob as seguintes condições de análise:

Corrente de 15 kv.

Aumentos entre 150 a 10.000 vezes.

Os fragmentos das amostras, elaborados de acordo com a descrição do item 4.2.2, tiveram suas superfícies metalizadas com uma camada de ouro (Figura 25), utilizando um metalizador da marca Quorun, modelo Q150Res, a fim de conferir maior condutividade elétrica superficial do material.



Figura 25 - a) Equipamento de MEV e b) porta amostra pronto para análise
Fonte: Pessoal.

Esta técnica foi realiza em amostras cujo período de hidratação foi de 28 dias. A análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS teve o

intuito de mostrar de maneira mais visual a formação das fases anidras e hidratadas das amostras.

5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Foram realizados testes de resistência à compressão para as composições com 10 e 20% de fosfogesso (90_10 e 80_20, respectivamente) calcinado à 350 e 650 °C, citados na metodologia deste trabalho, avaliados a partir da diferença de temperatura de calcinação do fosfogesso. Os resultados obtidos estão dispostos nos gráficos representados na Figura 26 e 27. Todos os valores de resistência à compressão estão exibidos nas Tabelas 19 – 30 localizadas no Apêndice B.

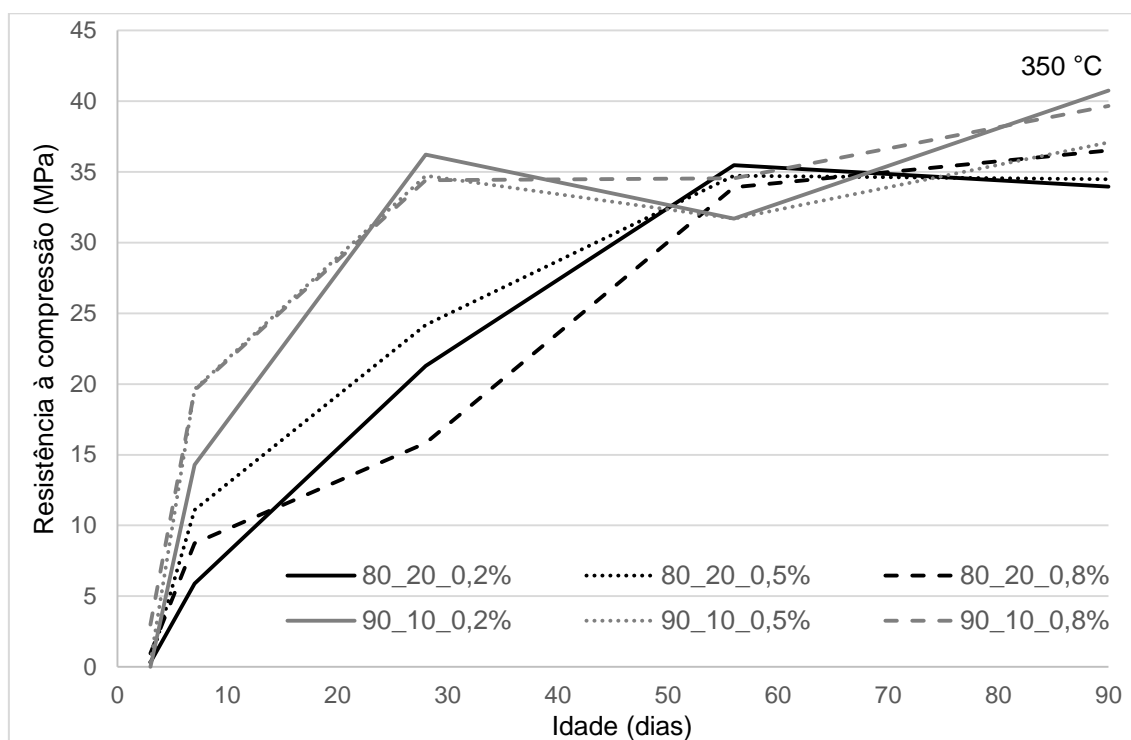


Figura 26 - Resistência à compressão de amostras com fosfogesso tratado à 350 °C
Fonte: Pessoal.

Através da Figura 26 é possível verificar os resultados de resistência à compressão de todos os traços utilizando o fosfogesso beneficiado à 350 °C. Nota-se que, na idade inicial de 3 dias todas as amostras apresentaram valores baixíssimos de resistência, quase todos abaixo de 1 MPa. Aos 7 dias de cura ocorreu um aumento considerável para todos os traços, o mesmo procedeu aos 28 dias. Nos 56 dias de hidratação, os resultados se mantiveram quase constantes,

com uma diferença significativa se comparado às amostras em relação ao percentual de fosfogesso. Na idade mais tardia, de 90 dias, houve pouco aumento de resistência à compressão.

Em relação ao percentual de fosfogesso (10 e 20%), todas as amostras com 10% de fosfogesso, em todas as idades, apresentaram maior resistência, com exceção das amostras com 56 dias de cura, as quais apresentaram uma pequena queda de resistência nesta idade para as amostras com 10% de fosfogesso. Aos 90 dias de hidratação não se observou influência da proporção de fosfogesso, pois os resultados apresentaram-se praticamente equivalentes para os dois percentuais, 10 e 20%.

Em relação ao percentual de ativador alcalino foi possível notar uma diferença dos resultados em relação ao percentual de ativador alcalino. Na idade de 3 dias, todas as amostras apresentaram resistência mais elevada quando utilizado o maior percentual de ativador, de 0,8%. Aos 7 e 28 dias, o ativador com percentual de 0,5%, apresentou maior resistência à compressão, com exceção do traço 90_10_0,2%. Nas idades tardias de 56 e 90 dias não ocorreu influência significativa do ativador alcalino.

Como já citado a norma EN 15743/ 2010, faz exigências de resistência em três idades diferentes. Nas idades de 7 e 28 dias, a proporção com maior percentual de fosfogesso (20%) com todos os percentuais utilizados não atende as exigências da norma. Porém, nas matrizes 90_10 os resultados são mais satisfatórios e competem às exigências da normativa para a classe 32,5 N, nas duas idades de cura. Exceto o traço 90_10_0,2%, aos 7 dias, o qual obteve resistência de 14,29 MPa, mesmo assim a composição satisfaz a exigência da norma adaptando-se para a classe 32,5 L, a qual exige resistência aos 7 dias $\geq 12,0$ MPa.

Pela análise estatística ANOVA fatorial com intervalo de confiança de 95%, para as amostras elaboradas com o fosfogesso calcinado à 350 °C, nota-se que o teor de ativador não se apresenta significativo. Já o teor de fosfogesso e as idades se se mostram significativos (Tabela 13).

Tabela 13 - ANOVA das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 °C

Análise de variância (0,05) 95%						
Fonte de variação	SQ	GLD	MQ	Teste F	F tabelado	Significância
% de ativador (A)	45,30	2	22,65	2,67	3,15	Não significativo
% de fosfogesso (B)	719,27	1	719,27	84,71	4,00	Significativo
Idades (C)	16341,43	4	4085,36	481,11	2,53	Significativo
AB	52,61	2	26,30	3,10	3,15	Não significativo
AC	234,52	8	29,31	3,45	2,10	Significativo
BC	981,98	4	245,50	28,91	2,53	Significativo
ABC	92,85	8	11,61	1,37	2,10	Não significativo
Erro	509,49	60	8,49			
Total	18977,44	89				

Fonte: Pessoal.

A Figura 27 representa o gráfico com os resultados de resistência à compressão das matrizes cimentícias utilizando o fosfogesso tratado à 650 °C.

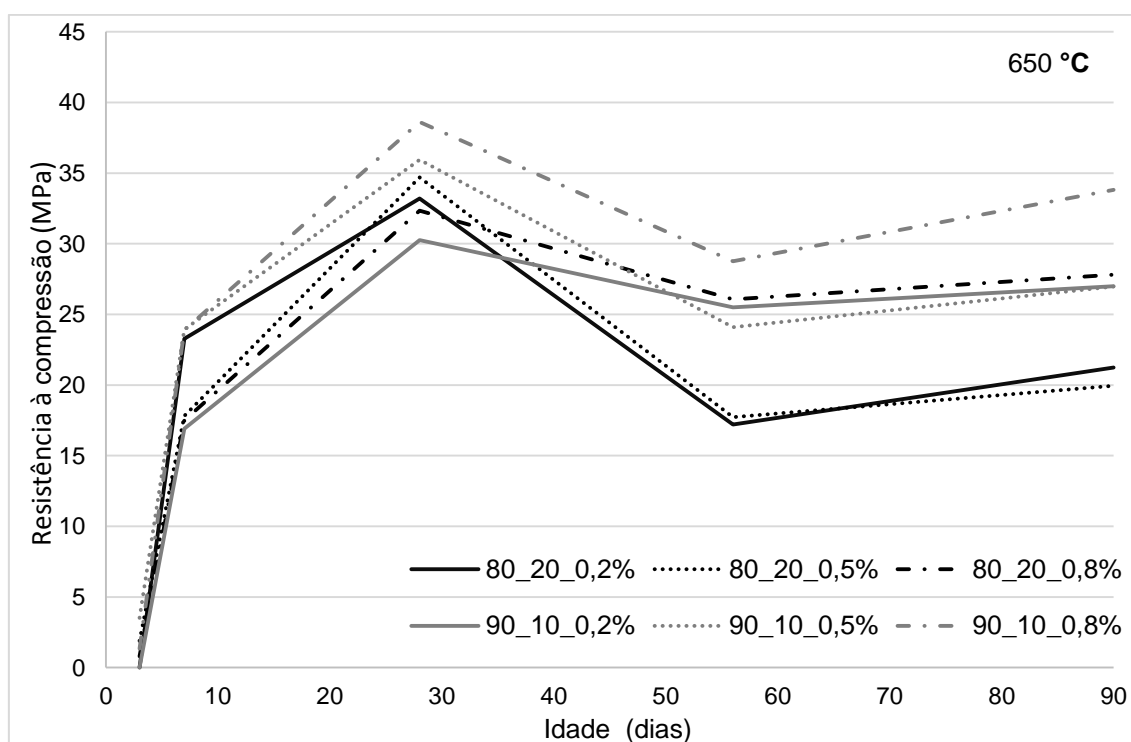


Figura 27 - Resistência à compressão de amostras com fosfogesso tratado à 650 °C

Fonte: Pessoal.

Na primeira idade de cura avaliada, aos 3 dias, ocorreu pouca resistência nas amostras, variando de 0 a 3,5 MPa. Porém entre 7 e 28 dias o aumento de resistência foi considerável para todas amostras. Uma queda brusca de resistência acontece aos 56 dias de hidratação, para todos os traços, alguns com maior significância que outros. A Tabela 14 mostra o percentual de variação em relação à

queda de resistência das amostras dos 28 para os 56 dias de cura. Na idade de 90 dias houve aumento de resistência para todas as amostras.

Tabela 14 - Queda de resistência à compressão dos 28 para 56 dias de hidratação

Traço	Ativador (%)	Resistência à compressão		
		28 dias (MPa)	56 dias (MPa)	Queda(%)
80_20	0,2	33,20	17,19	48,22
	0,5	34,71	17,72	48,95
	0,8	32,35	26,06	19,44
90_10	0,2	30,26	25,49	15,76
	0,5	35,94	24,10	32,94
	0,8	38,95	28,76	26,16

Fonte: Pessoal.

Em relação ao percentual de ativador alcalino, este teve influência diferente no decorrer da hidratação das amostras. Aos três dias de cura a maior resistência à compressão se deu no percentual intermediário de 0,5%. Entretanto nas idades de 7 e 28 dias o ativador não teve influência na resistência. Em 56 e 90 dias de hidratação os resultados mais satisfatórios foram para as amostras contendo maior percentual de ativador, 0,8%, qual possui maior potencial de solubilidade na matriz cimentícia.

Em relação ao percentual de sulfato de cálcio nota-se um desempenho mais satisfatório nas amostras contendo 10% de fosfogesso, principalmente nas idades de 3, 7 e 28 dias. A queda de resistência que ocorre aos 56 dias para todos os traços é mais evidente nas amostras contendo 20% de fosfogesso, 48,22 e 48,95%, para os traços 80_20_0,5% e 80_20_0,8%, respectivamente. Na idade de 90 dias a influência da proporção de fosfogesso é menor, porém o melhor desempenho se mantém com 10% de fosfogesso.

Nas amostras de 650 °C, em relação à norma EN 15743/2010, também se apresentaram resultados de resistência à compressão satisfatórios e que competem os valores exigidos pela norma. Todos sem exceção de nenhum traços, aos 7 e 28 dias de hidratação, atendem aos valores exigidos pela classe 32,5 N (7 dias $\geq 16,0$ e 28 dias $\geq 32,5 \leq 52,5$).

De acordo com a análise estatística ANOVA fatorial com intervalo de confiança de 95%, para as amostras elaboradas com o fosfogesso calcinado à 650 °C (Tabela 15), é possível observar que o teor de ativador, o teor de fosfogesso e as idades são significativos.

Tabela 15 - ANOVA das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 °C

Análise de variância (0,05) 95%						
Fonte de variação	SQ	GLD	MQ	Teste F	F tabelado	Significância
% de ativador (A)	364,28	2	182,14	18,05	3,15	Significativo
% de fosfogesso (B)	410,50	1	410,50	40,68	4,00	Significativo
Idades (C)	10381,68	4	2595,42	257,19	2,53	Significativo
AB	7,74	2	3,87	0,38	3,15	Não significativo
AC	331,25	8	41,41	4,10	2,10	Significativo
BC	284,90	4	71,23	7,06	2,53	Significativo
ABC	351,34	8	43,92	4,35	2,10	Significativo
Erro	605,49	60	10,09			
Total	12737,20	89				

Fonte: Pessoal.

As hipóteses atribuídas à queda resistência ocorrida para as amostras com 20% de fosfogesso, de maneira mais brusca, e com 10% de fosfogesso, beneficiado à 650 °C, aos 56 dias de cura, foram:

- Excesso de fosfogesso (20%) em relação ao percentual de ativador, fazendo que o sulfato de cálcio fique indisponível, ou seja, se torne escasso, mantendo-se na forma anidra devido apresentar menor solubilidade do que quando calcinado à 350 °C;
- Escassez de íons sulfato também quando utilizado 10% de fosfogesso acarretando na conversão da etringita em monossulfato;
- Excesso de ativador alcalino, o qual mantém elevado o pH da solução impedindo a produção de etringita, em amostras com 10% de fosfogesso.

5.2 AVALIAÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO

As curvas de calor liberado e calor total acumulado das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 e 650 °C se apresentam nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

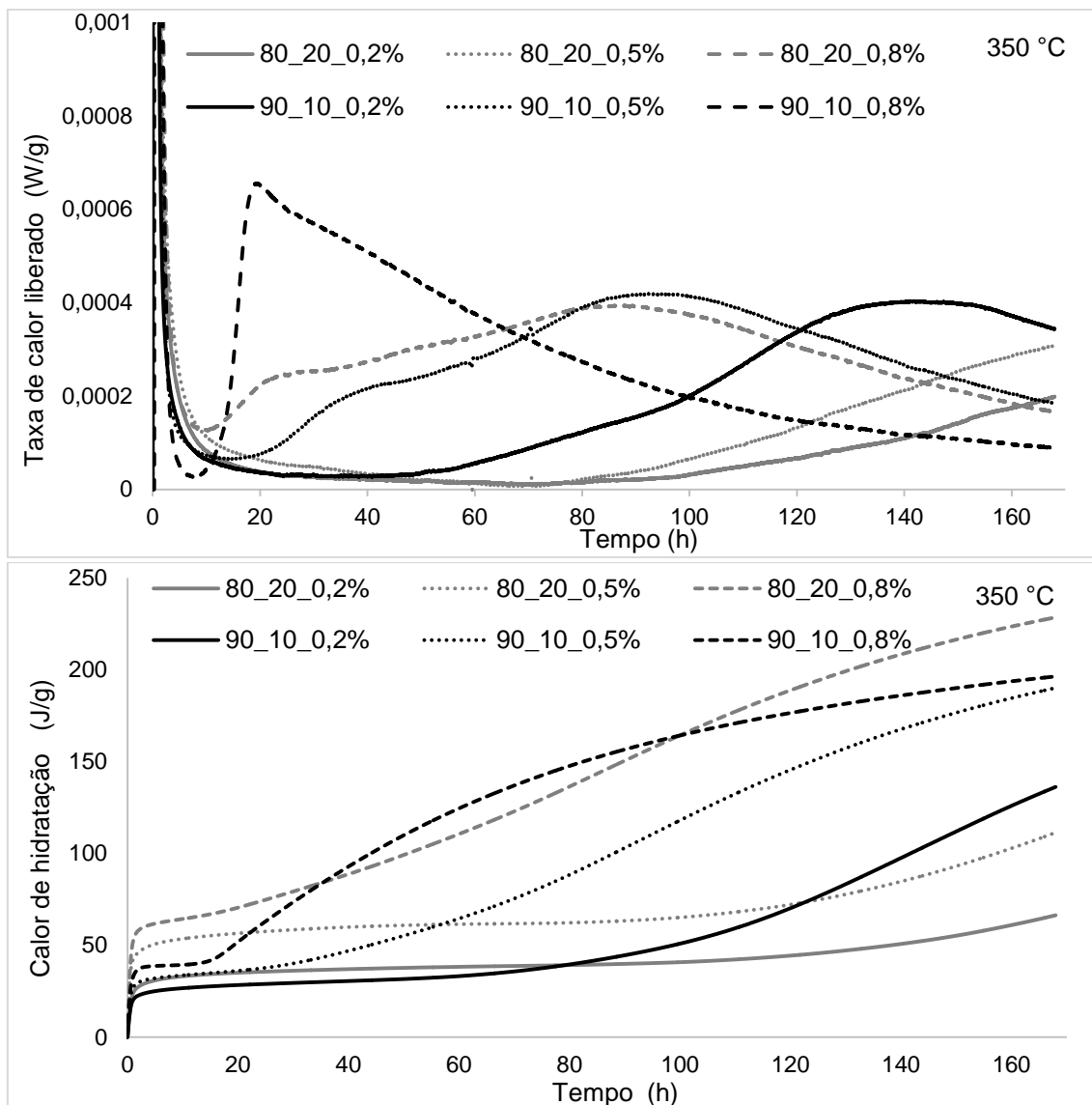


Figura 28 - Curvas calorimétricas de taxa de calor liberado e calor acumulado das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 °C.

Fonte: Pessoal.

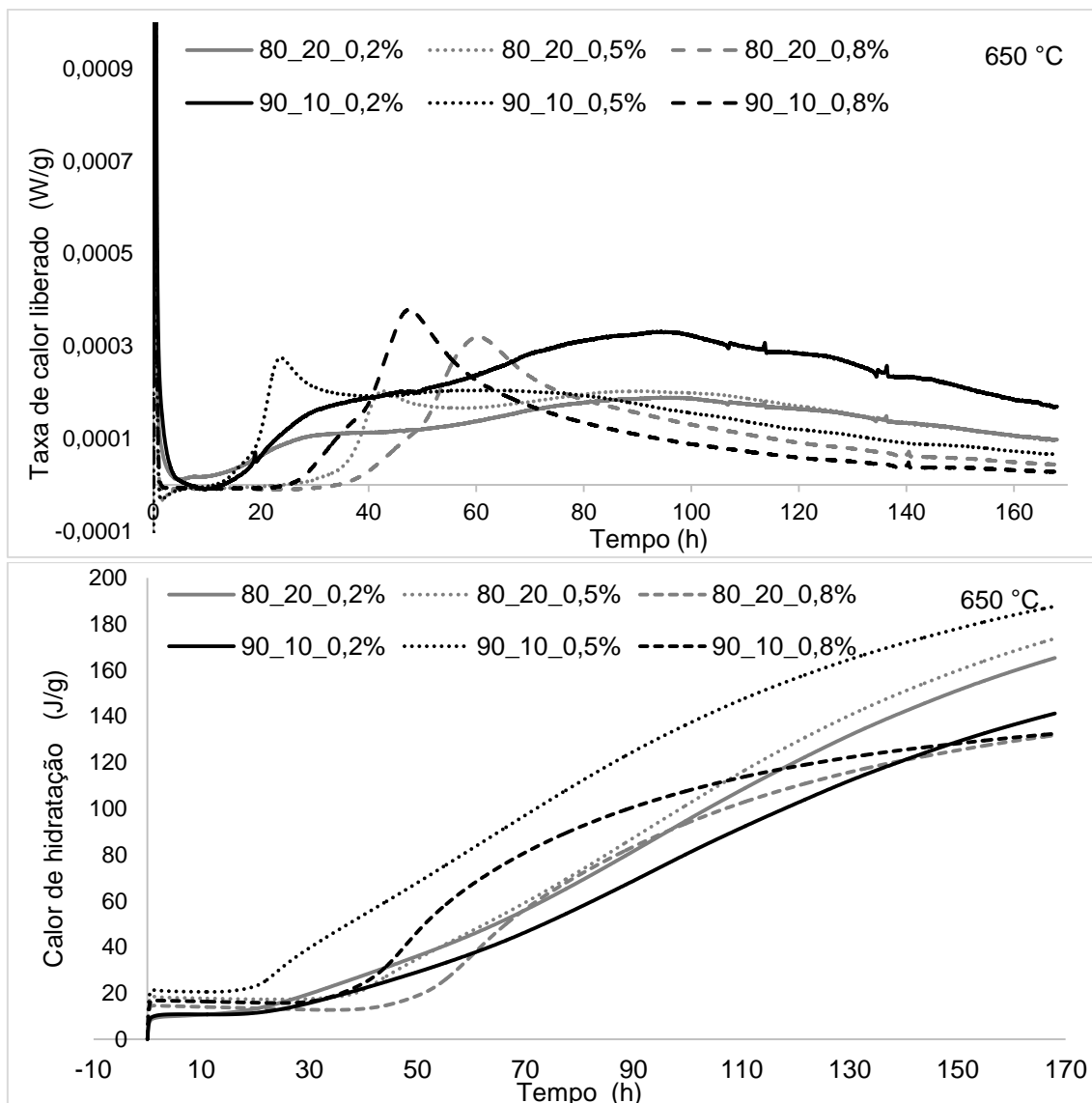


Figura 29 - Curvas calorimétricas de taxa de calor liberado e calor acumulado das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 650 °C
Fonte: Pessoal.

No gráfico de calor de hidratação liberado das amostras com fosfogesso beneficiado à 350 °C (Figura 28) é possível notar que a similaridade das amostras se dá em função da quantidade de ativador alcalino presente em cada traço, e não através da diferença nas proporções de escória e fosfogesso. Porém é possível notar uma diferença entre as amostras com 10 e 20% de fosfogesso e 0,8% de ativador (90_10_0,8% e 80_20_0,8%) nas taxas de calor liberadas. A amostra 90_10_0,8% apresentou taxa de calor mais elevada nos primeiros dias de hidratação, representando reações mais rápidas. Já a outra (80_20_0,8%) caracteriza-se por apresentar reações de hidratação mais lentas, demonstradas nos últimos dias de hidratação. Nas matrizes com 0,5% de ativador não se forma nenhum pico de máximo de hidratação apenas um fluxo baixo de calor liberado. No

caso das amostras com menor percentual de ativador (0,2%) as reações de hidratação são lentas e acontecem durante as últimas horas de hidratação.

No gráfico gerado para as amostras com fosfogesso beneficiado à 650 °C, o comportamento destas amostras foi o mesmo apresentado pelas proporções com 350 °C, ou seja, a similaridade do calor de hidratação se dá através do percentual de ativador alcalino. Os traços com 0,5% de ativador apresentam picos elevados nas primeiras horas de hidratação (aproximadamente 48 horas), as amostras com 0,8% ativador apresentam os mesmos picos, em maior intensidade, até 72 horas, isto caracteriza reações de hidratação mais intensas. Já os traços utilizando 0,2% de ativador alcalino apresentam reações de hidratação mais lentas.

No geral, todas as amostras contendo 0,2% de ativador apresentam as mesmas características de redução na taxa de calor liberado com um longo período de indução, não apresentando um pico máximo de hidratação. De acordo com Rubert (2015) isto acontece devido à redução acentuada de energia de condução envolvida no processo de dissolução/precipitação dos hidratos.

Em relação aos gráficos de calor acumulado, para todas as amostras analisadas, sem distinção de temperatura de calcinação do fosfogesso, todas apresentam um calor acumulado total maior em decorrência de um maior percentual alcalino. Ou seja, o calor acumulado total é maior para o traço com percentual 0,8% de ativador seguido do 0,5% e 0,2%. Isto comprova que a maior influência se deu a partir da quantidade de ativador alcalino utilizada.

5.2.1 Monitoramento do pH

A partir da avaliação do calor de hidratação foi realizada a tomada de dados de pH de todas as pastas elaboradas. Durante 7 dias de hidratação foram feitas medições de pH em horários pré-determinados após avaliação da taxa de calor liberado. Os valores de pH obtidos para cada amostra, elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C, estão dispostos na Figura 30.

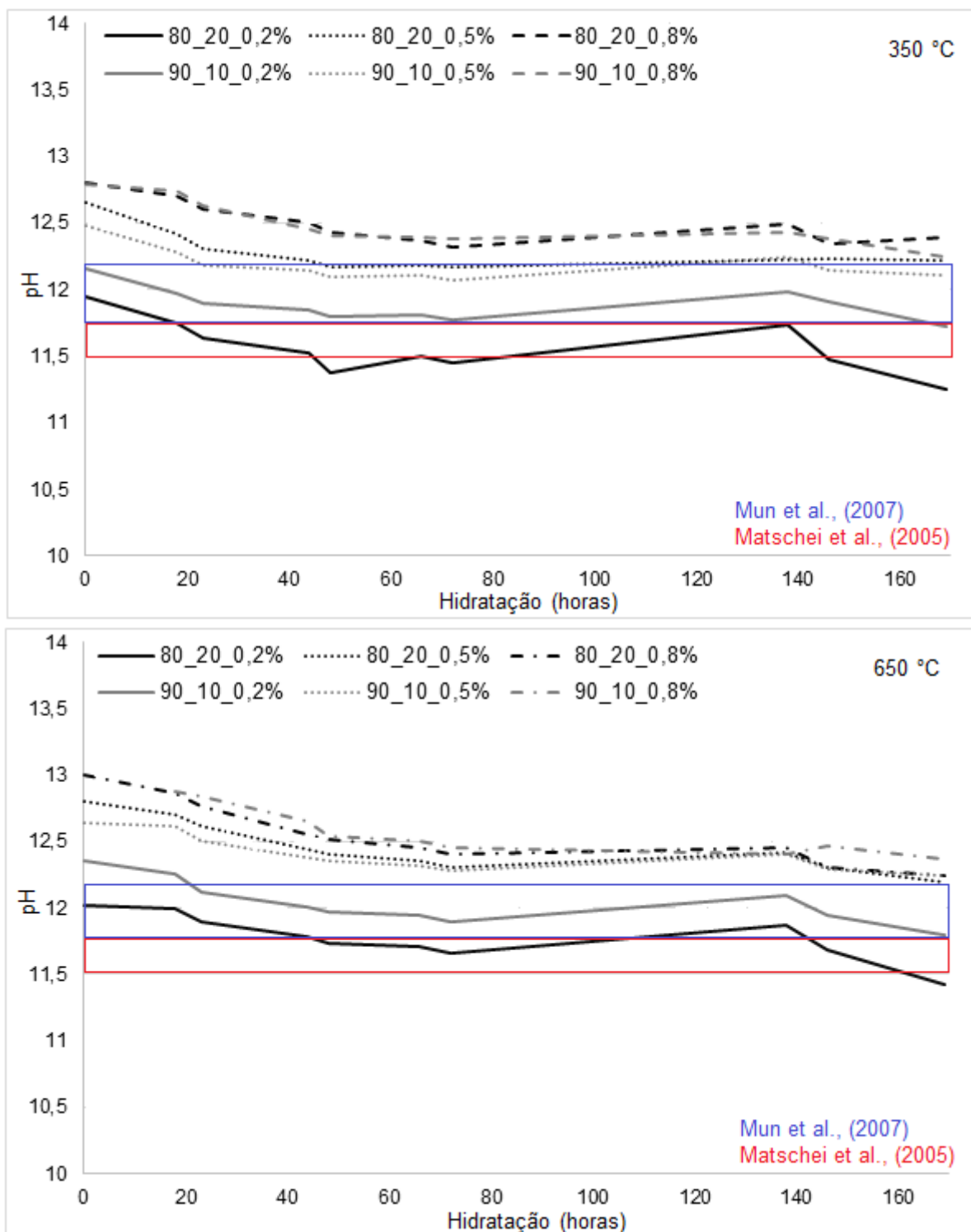


Figura 30 - Medidas de pH das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 e 650 °C
 Fonte: Pessoal.

Em ambos os gráficos foram evidenciadas as faixas de valores de pH considerados ideais de acordo com dois estudos diferentes. Em sua pesquisa Mastchei et al., (2005) relata que a precipitação de cristais de etringita ocorre em pH entre 11,5 – 11,8, entretanto Mun et al., (2007) observou uma presença maior de etringita quando os valores de pH apresentavam-se entre 11,8 – 12,2.

Nas amostras com fosfogesso calcinado à 350 °C as que apresentaram valores de pH dentro das faixas recomendadas foram as amostras com 10 e 20% de fosfogesso e 0,2% de ativador alcalino e, as amostras com 0,5% de ativador. Entretanto notou-se que as amostras com 0,5% de ativador apresentaram valores de pH acima do recomendado nas primeiras horas de hidratação. A amostra com 10% de fosfogesso atinge o pH recomendado após 24h e a amostra com 20% de fosfogesso após 48h. As amostras elaboradas com 10 e 20% de fosfogesso e 0,8% de ativador alcalino apresentaram pH acima do recomendado.

Para as amostras com fosfogesso calcinado à 650 °C somente as proporções com 10 e 20% de fosfogesso e 0,2% de ativador apresentaram valores de pH dentro da faixa recomendada. As amostras 0,5 e 0,8% de ativador, para ambos os percentuais de fosfogesso (10 e 20%) apresentaram valores de pH acima do recomendado.

A temperatura de calcinação do fosfogesso causou influência entre as amostras onde, quando utilizado o fosfogesso beneficiado à 350 °C, as amostras com 0,2 e 0,5% mantiveram os valores de pH dentro do recomendado. No entanto, quando utilizado o fosfogesso calcinado à 650 °C somente as amostras com 0,2% de ativador apresentaram valores de pH dentro da faixa recomendada.

O teor de fosfogesso (10 e 20%) aparentemente não causa influência nos valores de pH obtidos. Contudo, nota-se que as amostras sofrem influência do percentual de ativador. Os valores de pH obtidos em todas as amostras apresenta similaridade perante o teor de ativador utilizado. Isto pode ser observado, também, no comportamento das curvas calorimétricas das amostras.

Os valores de pH obtidos não fortalecem a hipótese de um excesso de ativador alcalino acarretar na queda de resistência mecânica aos 56 dias de hidratação. Contudo, o monitoramento do pH foi realizado durante 7 dias, onde, o desempenho de resistência apresentou-se satisfatório nesta idade para as amostras que obtiveram valores de pH dentro da faixa recomendada.

5.3 ESTUDO MICROESTRUTURAL: AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS FORMADOS

5.3.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

Para facilitar a interpretação desses dados foram gerados gráficos da anidrita e dos principais compostos de hidratação: etringita e gipsita. A avaliação se deu

através da intensidade de cada produto formado durante as idades de cura da pasta (3, 7, 28, 56 e 90 dias). Para coleta de dados de intensidade dos três compostos adotou-se os seguintes picos e referência: $25,4^\circ$ 2 theta para anidrita, $11,5^\circ$ 2 theta para gipsita e $9,11^\circ$ 2 theta para etringita. As Figuras 31-36 apresentam os gráficos plotados para cada composto formado em todas as amostras, fazendo uma comparação entre os traços com fosfogesso beneficiado à 350 e 650 °C. Todos os difratogramas estão dispostos no Apêndice B (Figuras 46-55).

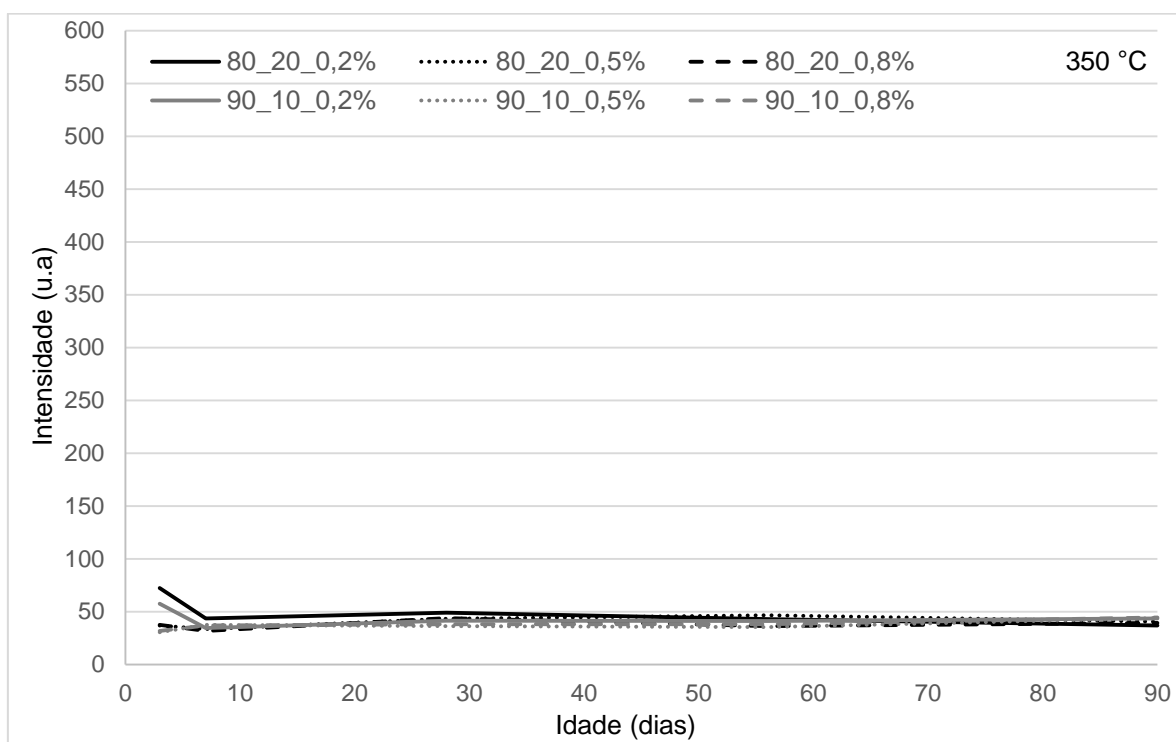


Figura 31 - Intensidade de anidrita durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350

Fonte: Pessoal.

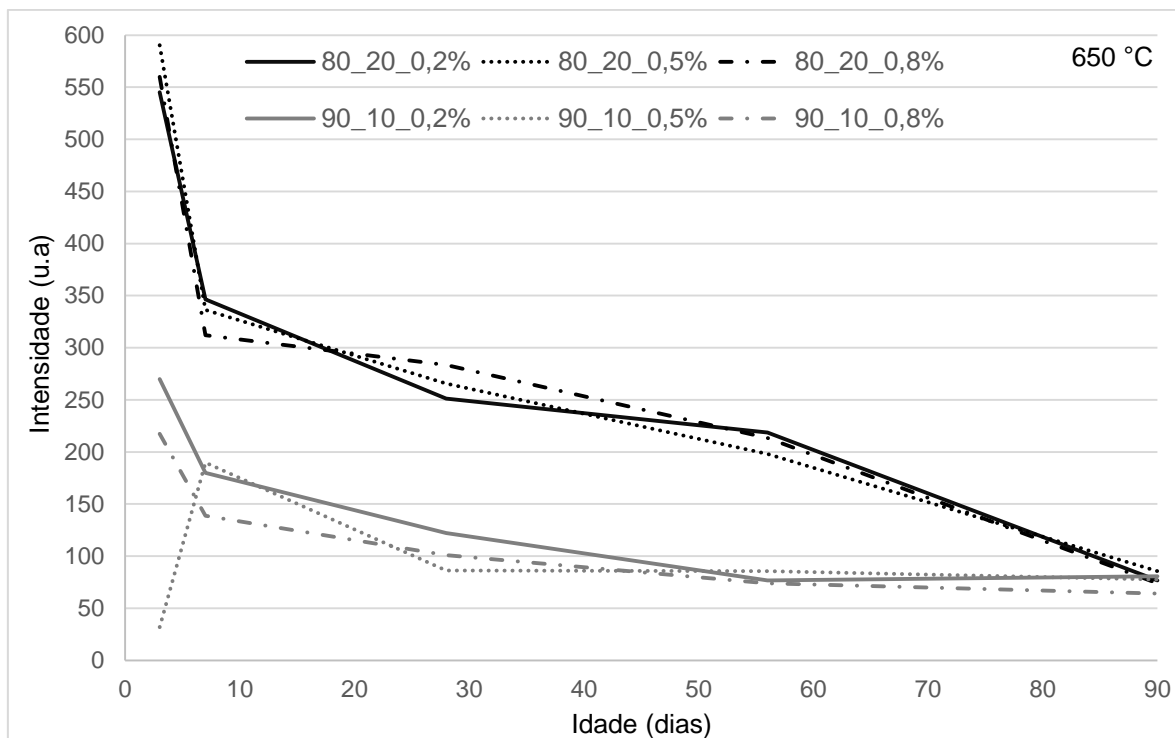


Figura 32 - Intensidade de anidrita durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 650 °C

Fonte: Pessoal.

A anidrita teve principal influência através da temperatura de calcinação do fosfogesso. Quando utilizado o fosfogesso calcinado à 350 °C a anidrita é considerada uma fase minoritária entretanto observou-se que esta fase é totalmente consumida e se mantém estável durante todas as idades de cura. Nota-se apenas uma intensidade maior de anidrita aos 3 dias de hidratação quando utilizado um menor percentual de ativador (0,2%), entretanto este decai aos 7 dias e se mantém constante assim como as outras composições com 10 e 20% de fosfogesso para a temperatura de calcinação de 350 °C e os três percentuais de ativador.

A calcinação do fosfogesso à 650 °C acarretou na presença de anidrita nas amostras, as quais apresentaram maior intensidade, por consequência da quantidade, nas amostras com 20% de fosfogesso. As amostras com 20% de fosfogesso apresentaram um consumo gradativo de anidrita até os 90 dias de cura, já com 10% de fosfogesso ocorre uma “estabilização” aos 56 dias mantendo-se praticamente constante até os 90 dias de cura.

O percentual de ativador influenciou da mesma forma para as duas proporções de fosfogesso até os 7 dias de cura, apresentando maior intensidade de anidrita nas amostras com 0,2%. Com a evolução da hidratação para todas as

amostras ocorre um decaimento de intensidade e consequentemente da presença de anidrita devido o consumo da mesma na formação de hidratos.

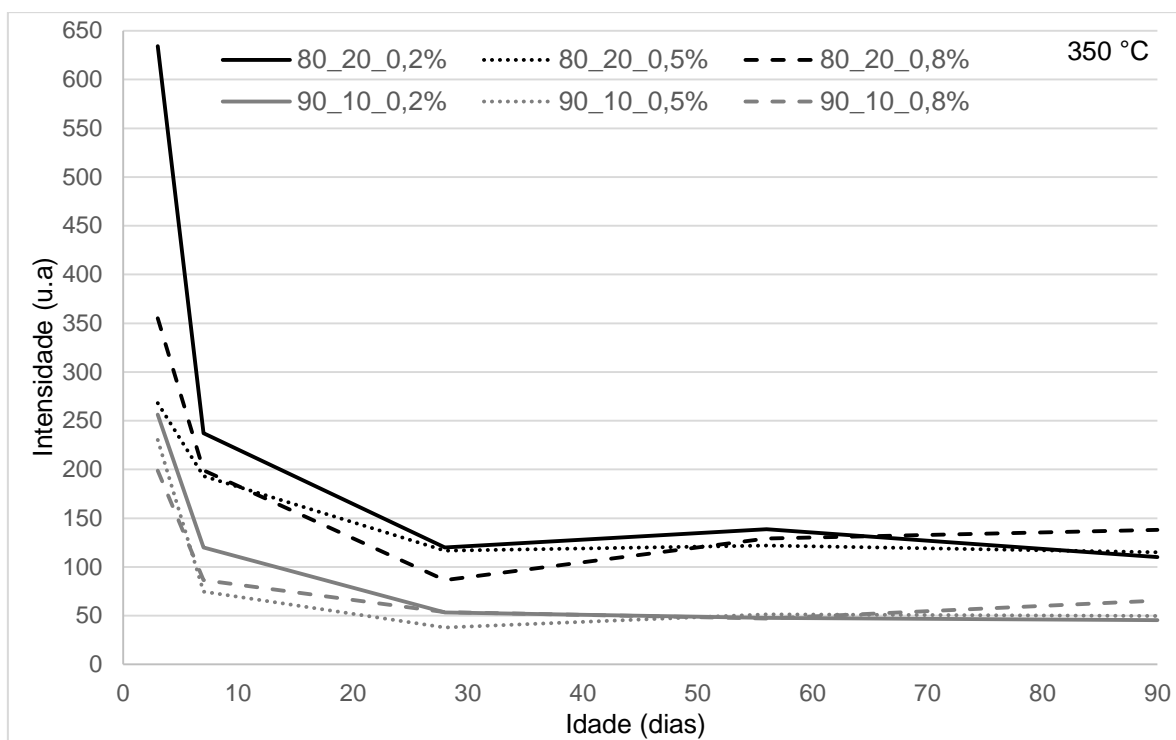


Figura 33 - Intensidade de gipsita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350
Fonte: Pessoal.

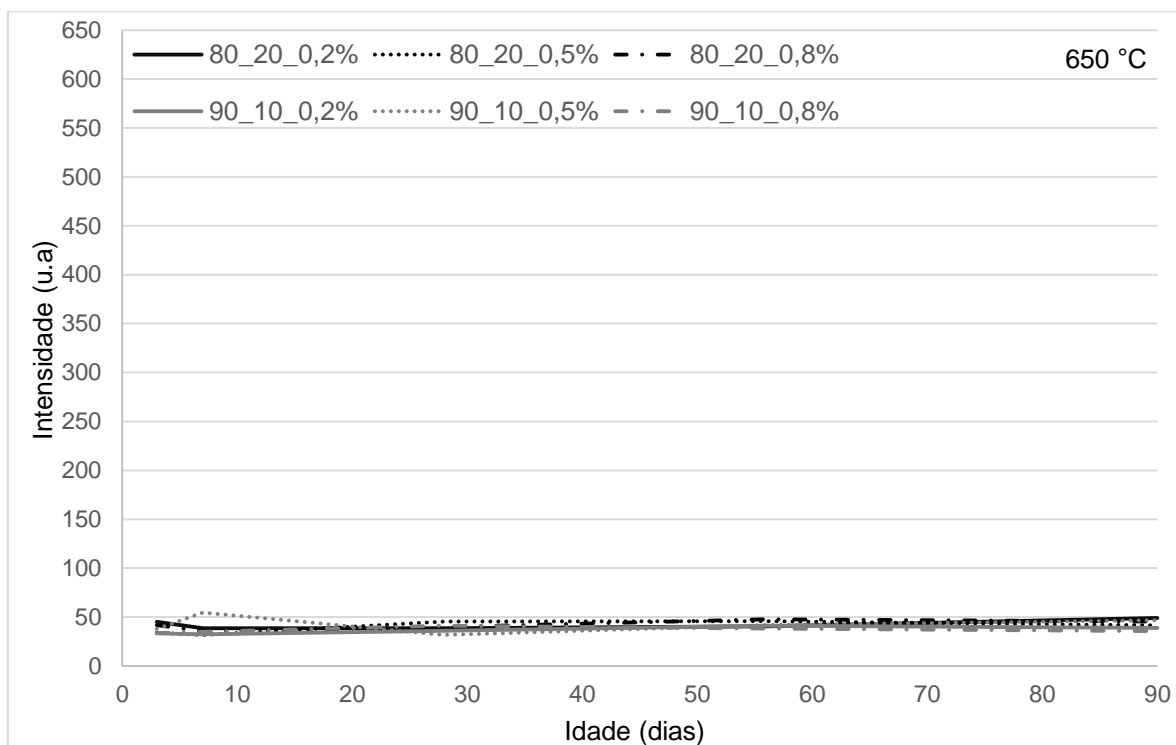


Figura 34 - Intensidade de gipsita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 e 650 °C
Fonte: Pessoal.

A presença de gipsita também teve influência a partir da calcinação do fosfogesso. A maior intensidade de gipsita apresentada provém do fosfogesso beneficiado na temperatura de 350 °C. Já com o fosfogesso calcinado à 650 °C tem a presença de gipsita em intensidades mais baixas que se mantém constante para todas as amostras até os 90 dias de cura, o que significa que esta fase foi totalmente consumida.

Levando em consideração a influência da temperatura de calcinação apresentada, a maior presença de gipsita se dá nas amostras com percentual de 20% de fosfogesso. Em idades iniciais a intensidade da gipsita é elevada e após os 28 dias decai gradativamente e se mantém constante até os 90 dias de cura.

A influência do ativador alcalino teve similaridade nas duas proporções de fosfogesso onde, uma menor quantidade de ativador (0,2%) propiciou uma maior formação de gipsita até os 56 dias de cura. Após este período o ativador alcalino não causa influencia nas amostras.

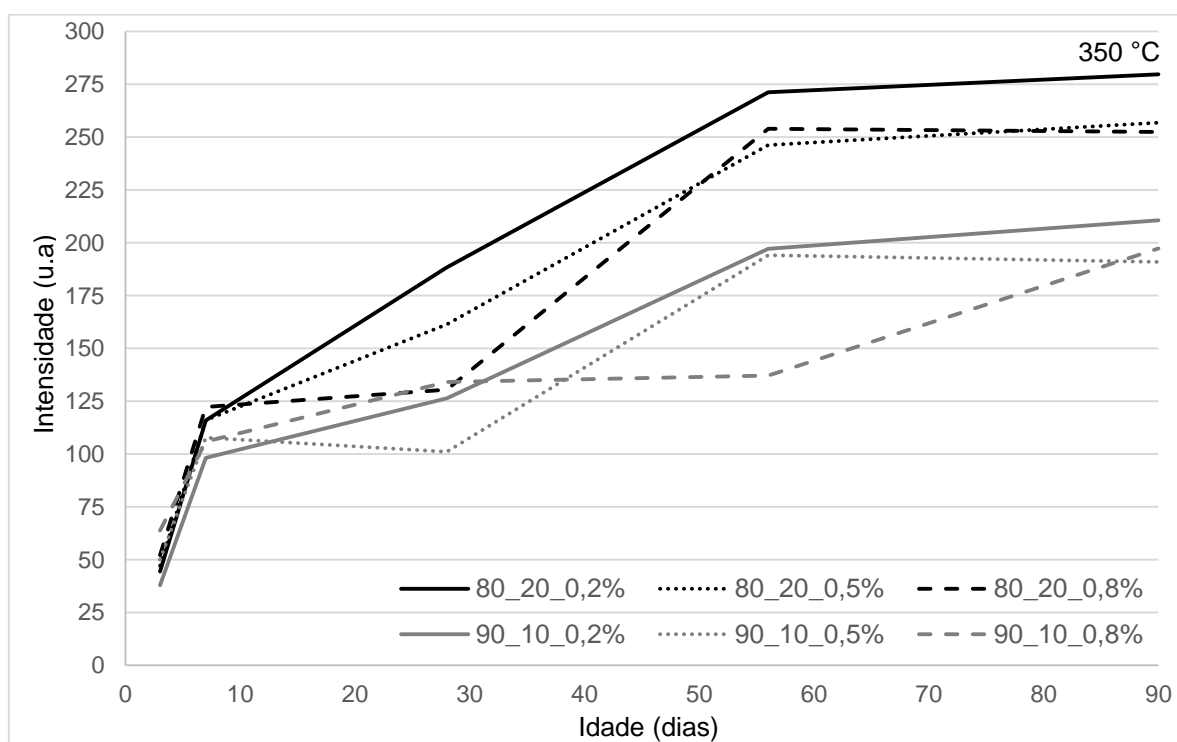


Figura 35 - Grau de intensidade de etringita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350

Fonte: Pessoal.

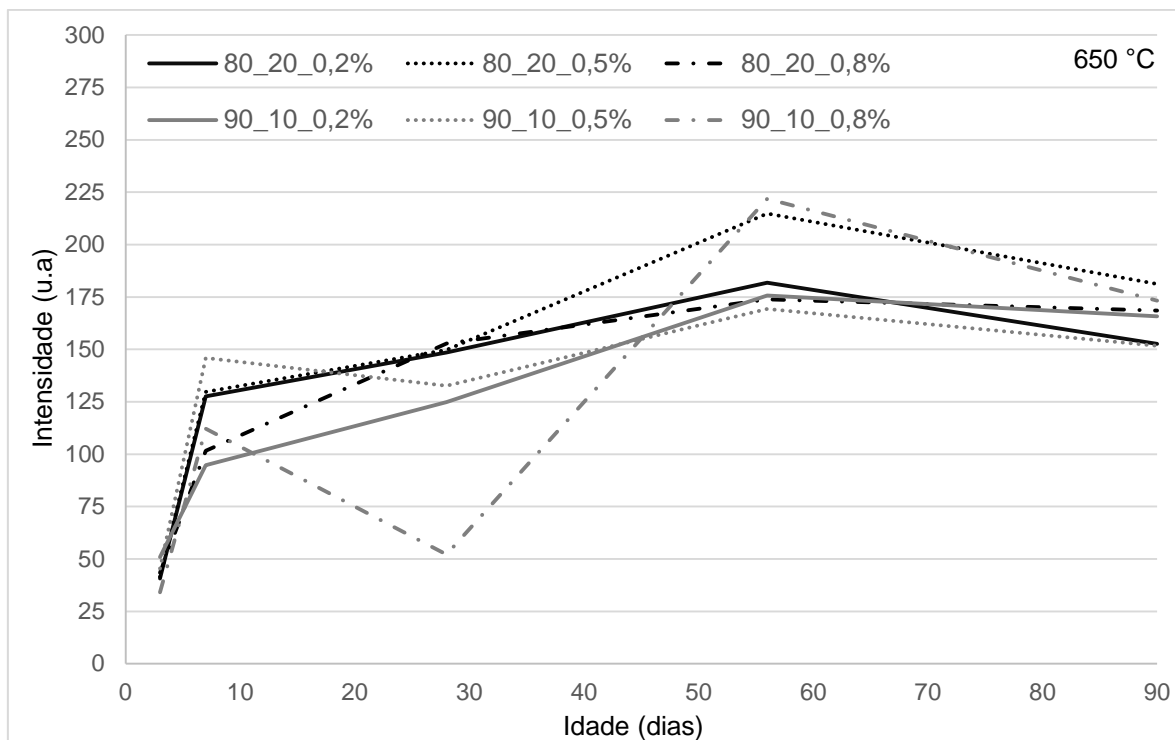


Figura 36 - Grau de intensidade de etringita formada durante a hidratação das matrizes de CSS utilizando fosfogesso tratado à 350 e 650 °C

Fonte: Pessoal.

A formação de etringita teve influência da temperatura de calcinação com maior evidência após os 28 dias de hidratação. Até esta idade as amostras com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C apresentaram aumento da intensidade do pico de etringita. A partir disso as amostras com fosfogesso calcinado à 350 °C apresentaram maior influência devido uma maior presença de etringita e, conseqüentemente um aumento na intensidade dos picos, em todas as amostras. A formação de etringita se dá a partir do consumo de anidrita ou gipsita secundária presente na matriz sólida. Cabe ressaltar que a etringita é responsável pelo ganho de resistência das amostras.

Devido a um maior percentual de sulfato de cálcio (20%) ocorre, conseqüentemente, uma maior formação de etringita. Isto é claramente perceptível nas amostras com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C, as quais apresentam uma intensidade maior devido à formação de etringita a partir dos 7 dias de cura. Em idades tardias de 56 e 90 dias, a presença de etringita aumenta fato que era de se esperar com o passar da idade de cura.

A maior influência na formação de etringita se deu a partir do percentual de ativador alcalino. Levando em consideração as amostras com fosfogesso calcinado à 350 °C, é possível notar que uma maior quantidade de ativador alcalino (0,8%)

propicia uma maior intensidade na formação de etringita em todas as amostras. Contudo aos 28 dias de cura ocorre uma inversão das amostras quanto ao desempenho de resistência e intensidade de etringita, sendo que as amostras mais eficientes foram as que utilizaram 0,2% de ativador e 0,5% de ativador quando utilizado 20% de fosfogesso. Nas amostras com fosfogesso calcinado à 650 °C o ativador alcalino influencia de maneira diferente onde, para as idades de 7 e 28 dias constata-se que uma concentração de ativador alcalino intermediária (0,5%) favorece a formação de etringita e, conseqüentemente o ganho de resistência. Cabe ressaltar que a amostra 80_20_0,8%, aos 28 dias sofre queda de intensidade de etringita. Nas idades tardias de 56 e 90 dias todas as amostras apresentam um aumento de intensidade da etringita, onde há a presença dos maiores percentuais de ativador 0,5 e 0,8%.

5.3.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas análises de DSC é possível identificar os picos dos compostos formados até os 90 dias de cura: etringita, gipsita e CSH (silicato de cálcio hidratado). A temperatura que determina a decomposição térmica de cada hidrato formado não é precisa, podendo apresentar-se em faixas de temperaturas. A etringita apresenta picos entre 90 – 110 °C, gipsita entre 120 – 130 °C e o CSH é de difícil identificação pois, em geral, este sobrepõe o pico da etringita (GARG; JAIN; SINGH, 2009). Nas análises realizadas de DSC foi possível identificar picos de CSH (70 - 90 °C), etringita (90 – 110 °C) e gipsita (120 – 140 °C). Além disso, através de cada análise pode-se determinar a variação de entalpia das amostras representadas nas Tabelas 31 e 32, localizadas no Apêndice D. Nas Figuras 37-41, estão representados os resultados da análise térmica realizada em todas as amostras elaboradas.

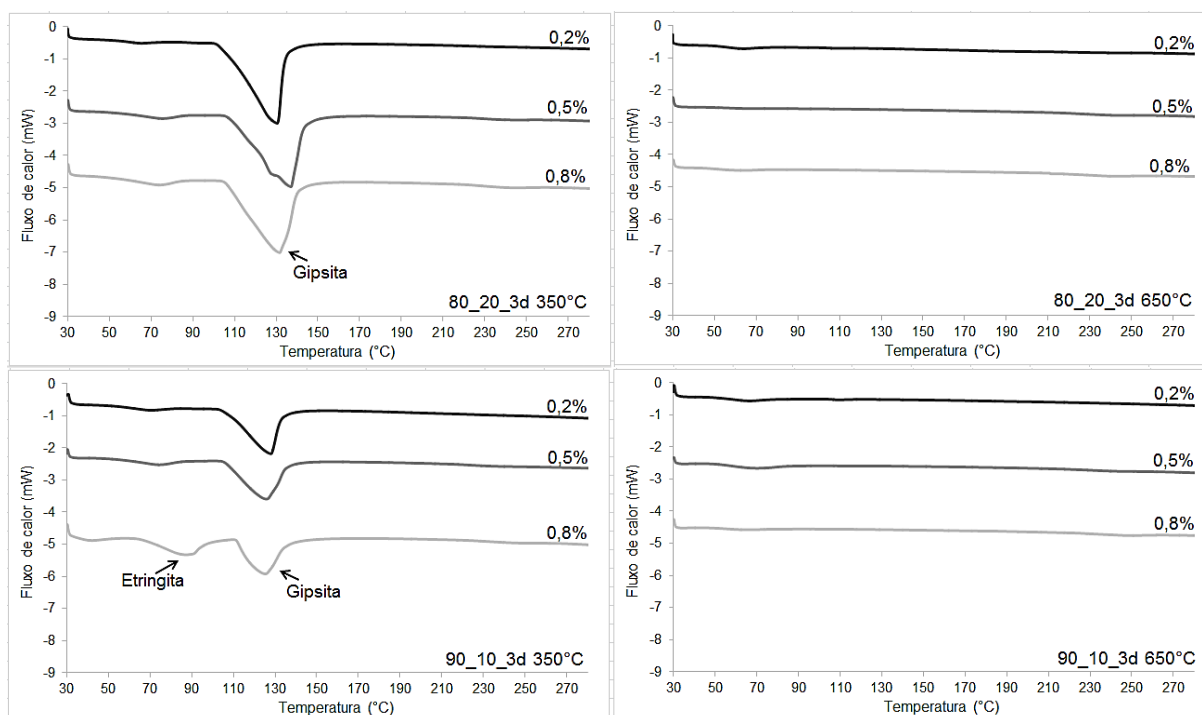


Figura 37 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 3 dias de hidratação

Fonte: Pessoal.

Em idades iniciais, aos 3 dias de hidratação (Figura 37), apenas as amostras com fosfogesso calcinado a 350 °C apresentam decomposição térmica. Nesta idade inicial é possível verificar a presença de gipsita, mais evidente nas amostras com 20% de fosfogesso, o que é aceitável, devido estar presente em maior quantidade. Verifica-se o início da decomposição da etringita previamente formada nesta idade, a qual pode ser verificada nas análises de DRX. Além disso, é possível notar que a etringita tem pico mais evidente quando utilizado 0,8% de ativador na amostra com 10% de fosfogesso, o que comprova que uma maior quantidade de ativador aumenta a dissolução da escória e conseqüentemente sua disponibilidade em reagir com a fonte de sulfato de cálcio para a formação da mesma.

Nas amostras com fosfogesso tratado à 650 °C, não se apresenta pico característico de nenhum composto a partir desta análise. Isto possivelmente deve ter ocorrido devido à sensibilidade do equipamento. Porém é comprovado pelas análises de DRX que, nesta idade, tem-se apenas a presença de anidrita. Ou seja, composto anidro que não pode ser identificado por DSC.

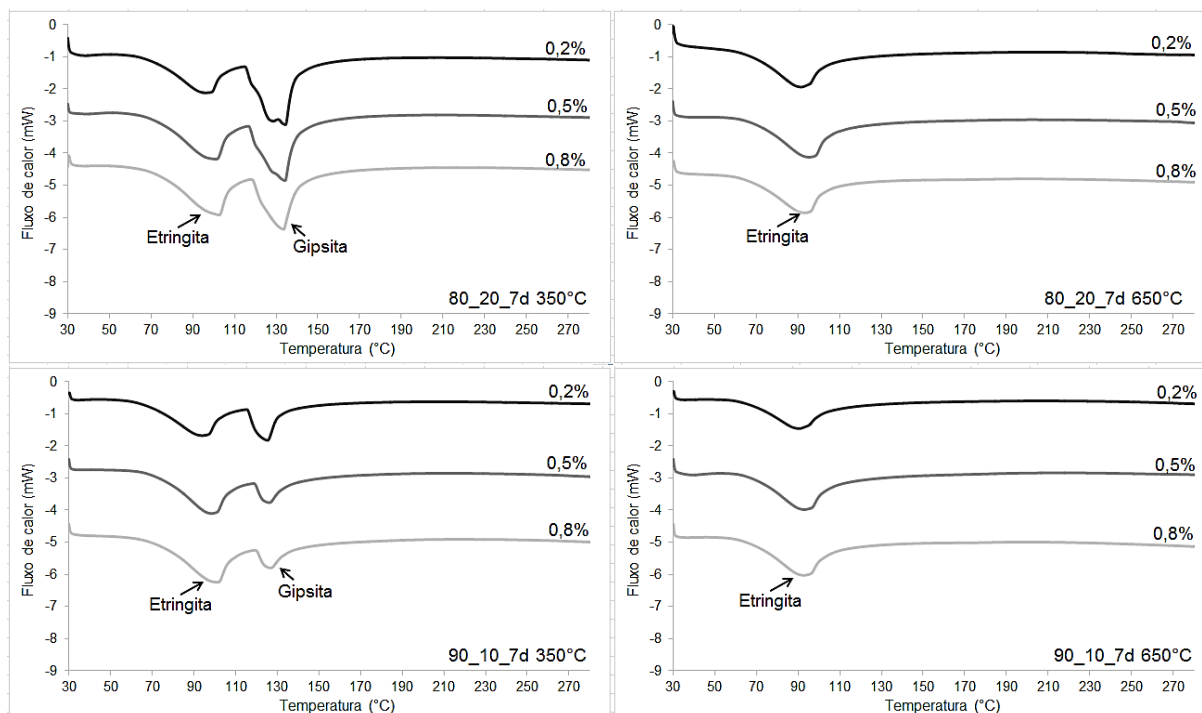


Figura 38 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 7 dias de hidratação

Fonte: Pessoal.

A partir dos 7 dias de cura, tem-se com total definição a formação de picos de gipsita e etringita nas amostras elaboradas com fosfogesso beneficiado à 350 °C (Figura 38). Nesta idade, ambas as proporções utilizadas, 10 e 20% de fosfogesso, apresentam a gipsita, porém com 10% de fosfogesso tem-se um pico menos intenso. Os picos de etringita são formados a partir do consumo de anidrita e gipsita secundária, conseqüentemente, quanto maior gipsita disponível maior a formação de etringita na matriz.

Em relação às amostras com fosfogesso tratado à 650 °C, as análises de DSC apresentaram apenas picos da etringita. Isto, pois, o agente precursor, neste caso, para a formação de etringita é a anidrita.

A partir dos picos formados de etringita, em ambos os traços (fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C), é possível associar o ganho de resistência considerável que estas amostras apresentaram, devido a formação de etringita.

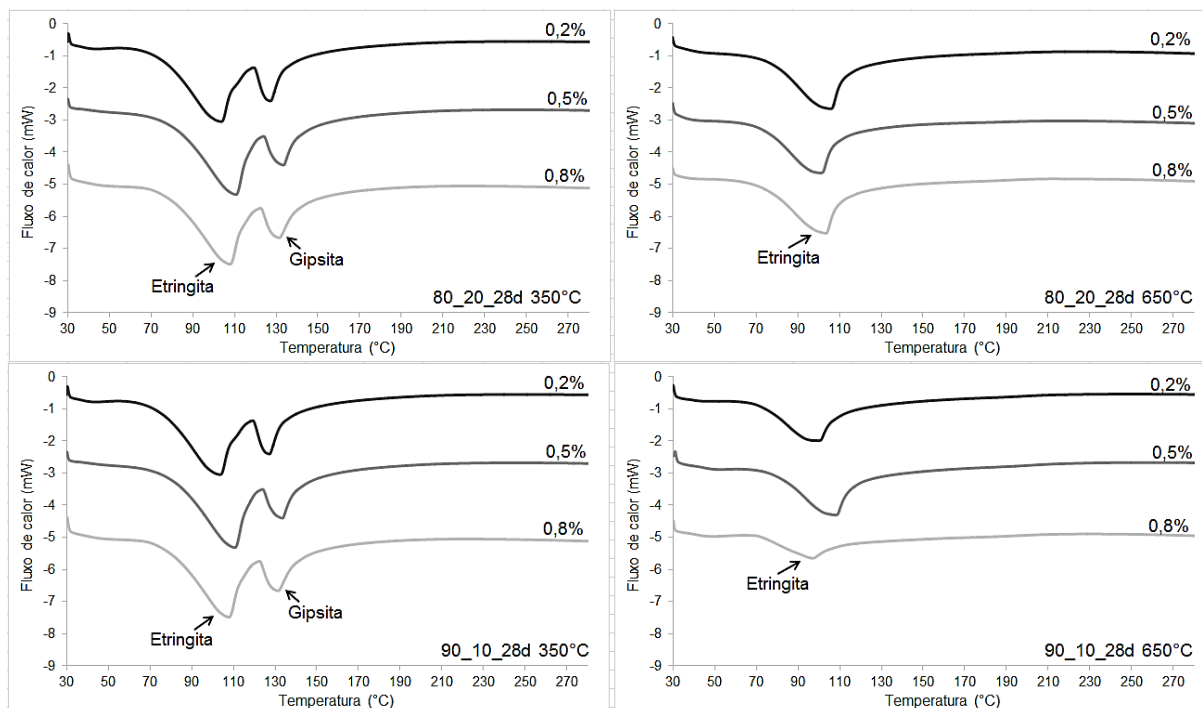


Figura 39 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 28 dias de hidratação

Fonte: Pessoal.

A Figura 39 apresenta as análises de DSC das amostras com 28 dias de hidratação. Nesta idade, as amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 °C, apresentam picos mais elevados de etringita o que comprova sua formação a partir do consumo da gipsita, que diminuiu com o aumento da idade de cura.

Nesta mesma idade, para as amostras com 10 e 20% de fosfogesso beneficiado à 650 °C, a presença de etringita é menos intensa nas pastas com 10% de fosfogesso. Isto pode ser explicado através da análise de DRX que apresentou para essas amostras picos de alta intensidade de anidrita. A presença de etringita nas amostras com 20% de fosfogesso é mais intensa do que nas amostras com menor percentual de fosfogesso.

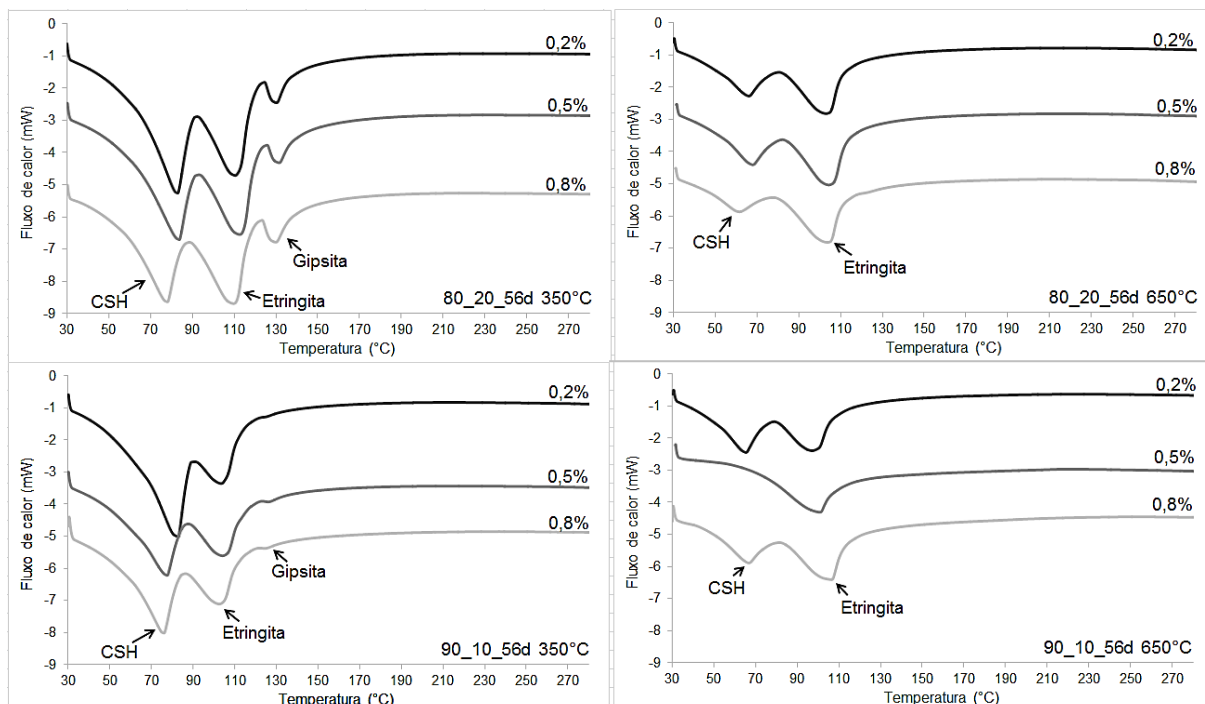


Figura 40 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 56 dias de hidratação (CSH: Silicato de cálcio hidratado)

Fonte: Pessoal.

Em idades tardias, 56 dias de cura, verifica-se a presença de mais um pico de hidrato formado em ambas as amostras, utilizando o fosfogesso calcinado nas duas temperaturas (350 e 650 °C), o CSH.

Nas amostras com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C, nota-se a presença de picos com intensidade similares de CSH (entre 70 – 90 °C) e de etringita (entre 90 – 110 °C), além do pico característico da gipsita. Na proporção com 10%, nesta mesma temperatura os picos de CSH e etringita também são evidentes, porém a etringita aparece em menor intensidade. A gipsita nestas amostras, não é identificada quando utilizado 10% de fosfogesso e 0,2% de ativador, e pouco perceptível quando utilizado os percentuais de 0,5 e 0,8%.

As amostras com o fosfogesso calcinado à 650 °C apresentam o mesmo comportamento nas duas proporções, 10 e 20% de fosfogesso, com a presença de um pico mais intenso de CSH do que de etringita. Ocorre uma exceção na amostra com 10% de fosfogesso e 0,5% de ativador, a qual foi observada apenas à formação do pico característico da etringita.

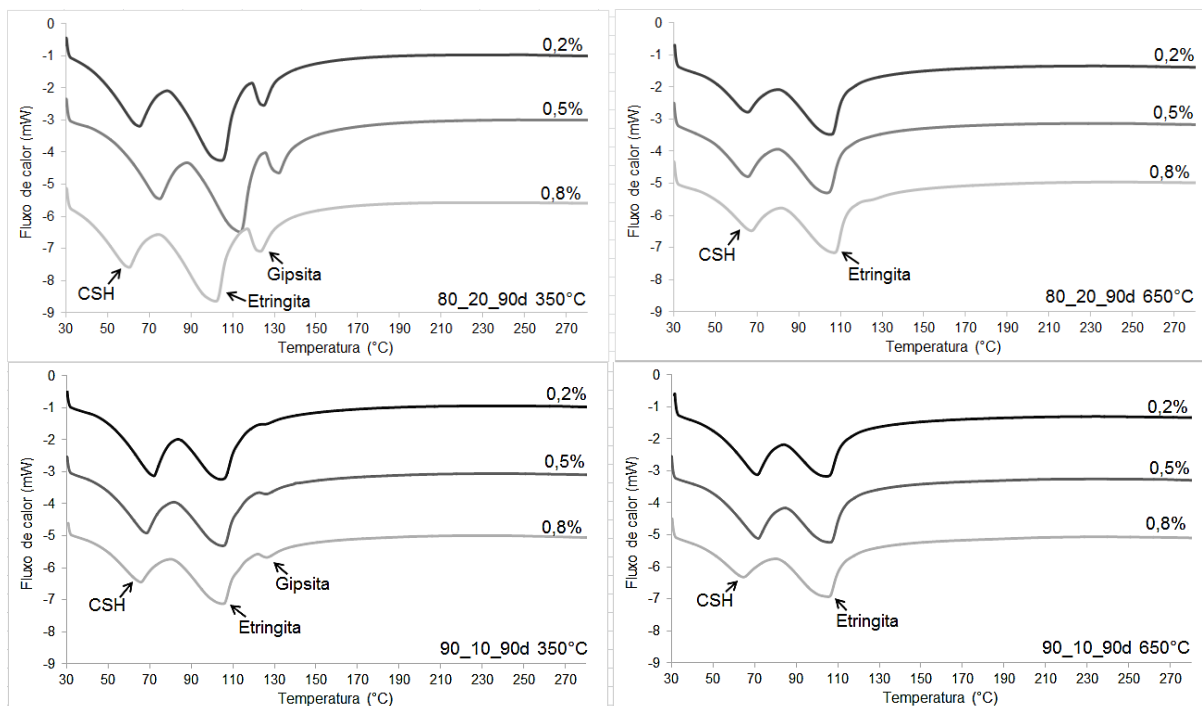


Figura 41 - Curvas de DSC das amostras 80_20 e 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 90 dias de hidratação (CSH: Silicato de cálcio hidratado)

Fonte: Pessoal.

As amostras de 90 dias apresentaram praticamente o mesmo comportamento visto a idade avaliada anteriormente. As amostras contendo fosfogesso calcinado à 350 °C, nas duas proporções (10 e 20%), apresentam maior decomposição térmica da etringita, o que pode promover um aumento da resistência. A etringita é presente em todas as amostras, porém, quando utilizado o percentual de 10% de fosfogesso e 0,2% de ativador, esta é mais evidente, o mesmo acontece na análise de DRX. A perda de massa ocorrida aos 90 dias, apresentada na Tabela 16, foi no geral menor do que na idade anterior, porém tem a mesma característica ocorrendo maior perda de massa quando utilizado 20% de fosfogesso. Nas amostras com 20% de fosfogesso, calcinado à 350 °C a maior perda de massa aconteceu na amostra com 0,5% de ativador. Para esta amostra o percentual de perda de massa dos 56 dias para os 90 dias de hidratação não apresentou discrepância.

Nas amostras elaboradas com fosfogesso tratado à 650 °C os picos de CSH e da etringita se diferenciam através do percentual de ativador utilizado. Em ambas as proporções 10 e 20% de fosfogesso, os percentuais de 0,2 e 0,5% de ativador apresentam picos de desidratação do CSH de mesma intensidade e decaem quando utilizado 0,8% de ativador. A perda de massa nas amostras com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C foi pequena e não se diferem significativamente em relação ao percentual de ativador, apresentando 7% de perda de massa. Para as amostras com

10% de fosfogesso a maior perda de massa ocorre na amostra com 0,5% de ativador, sendo que esta foi à única amostra que apresentou perda de massa maior aos 90 dias do que aos 56 dias de cura.

A fim de relatar a perda de massa das amostras, a Tabela 14 mostra o percentual de massa perdida ao fim de cada análise de DSC para as amostras de 56 e 90 dias.

Tabela 16 - Perda de massa ocorrida ao fim de cada análise de DSC

Calcinação do fosfogesso	Proporção	Perda de massa (%)	
		56 dias	90 dias
350 °C	80_20_0,2%	22,00	17,49
	80_20_0,5%	19,57	19,45
	80_20_0,8%	22,98	14,02
	90_10_0,2%	14,74	13,87
	90_10_0,5%	17,97	13,14
	90_10_0,8%	17,32	12,41
	650 °C	80_20_0,2%	14,69
80_20_0,5%		17,50	7,82
80_20_0,8%		17,51	7,90
90_10_0,2%		15,24	9,29
90_10_0,5%		10,68	12,50
	90_10_0,8%	11,15	8,32

Fonte: Pessoal.

Em relação ao que foi encontrado nas análises de DRX, o CSH foi identificado apenas na amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,2% de ativador, aos 56 dias de cura. Entretanto, através da Tabela 16, é possível notar que a maior perda de massa ocorreu em amostras com 20% de fosfogesso, com maior percentual de perda de massa na amostra com 0,8% de ativador. Nas amostras com 10% de fosfogesso não ocorreu a presença de CSH, em DRX, porém verifica-se pouca evidência de gipsita nestas amostras nas duas análises, DRX e DSC. Quando utilizado 10% de fosfogesso a maior perda de massa acontece no percentual de ativador intermediário (0,5%), entretanto a amostra com 0,8% não apresenta diferença significativa na perda de massa quando comparada com a amostra com 0,5% de ativador.

Quando utilizado o fosfogesso beneficiado à 650 °C, as amostras com 20% de fosfogesso aos 56 dias de hidratação apresenta maior perda de massa na amostra com 0,5% de ativador. A amostra com 10% de fosfogesso e 0,5% de ativador apresentou um pico cristalino de CSH na análise de DRX, porém em DSC

somente se observou a presença de etringita. Contudo para as amostras com 10% de fosfogesso o maior percentual de perda de massa apresentada foi na amostra com 0,2% de ativador.

5.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fim de visualizar os hidratados formados foi realizada a análise de MEV em todas as amostras com 28 dias de cura. As Figuras 42 - 45 apresentam as imagens que identificam os compostos formados em determinadas amostras.

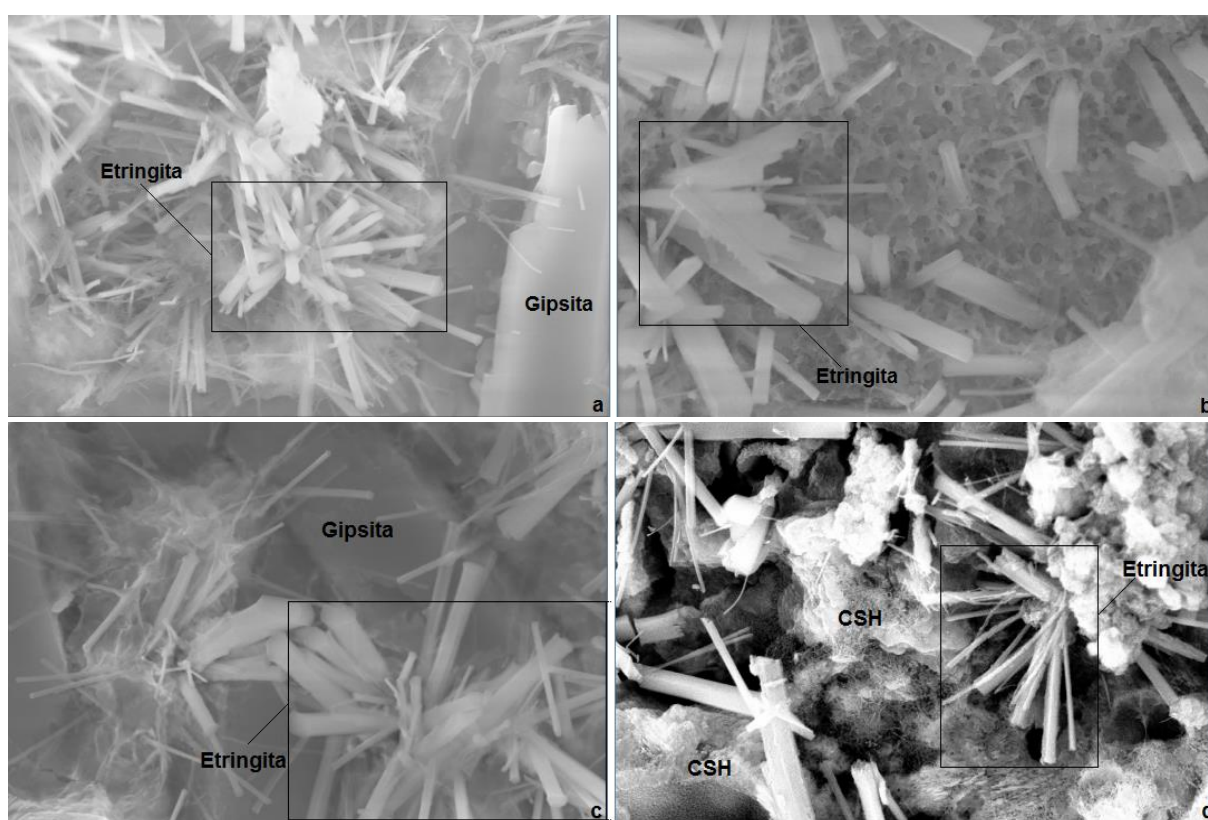


Figura 42 - Análise de MEV das amostras a) 80_20_0,2% com fosfogesso tratado à 350 °C e b) 650 °C, c) 90_10_0,2% com fosfogesso à 350 °C e d) 650 °C, com aumento de 8000 vezes
Fonte: Pessoal.

Na Figura 42 é possível identificar os principais compostos de hidratação nas amostras com 10 e 20% de fosfogesso, calcinado à 350 e 650 °C, utilizando o mesmo percentual de ativador, 0,2%. Nas amostras com fosfogesso tratado à 350 °C nota-se a formação de agulhas de etringita bem definidas além da presença de gipsita secundária. A amostra com 10% de fosfogesso apresenta agulhas de etringita maiores e mais alongadas o que confere maior resistência à compressão.

Nesta mesma imagem tem-se a análise realizada com as amostras 80_20_0,2% e 90_10_0,2% com fosfogesso calcinado à 650 °C (Figura 52 c e d). As

amostras apresentam formação de etringita, sem presença de gipsita devido o uso da fonte de sulfato de cálcio calcinado à 650 °C. Além disso, a proporção com 10% e fosfogesso apresenta pontos característicos de CSH, o qual pode ser brevemente identificado pela análise de DRX. De acordo com Juenger (2011), a microestrutura do CSS é caracterizada por apresentar cristais de etringita, os quais podem ser rodeados de fases fibrosas ou cristais reticulados de CSH.

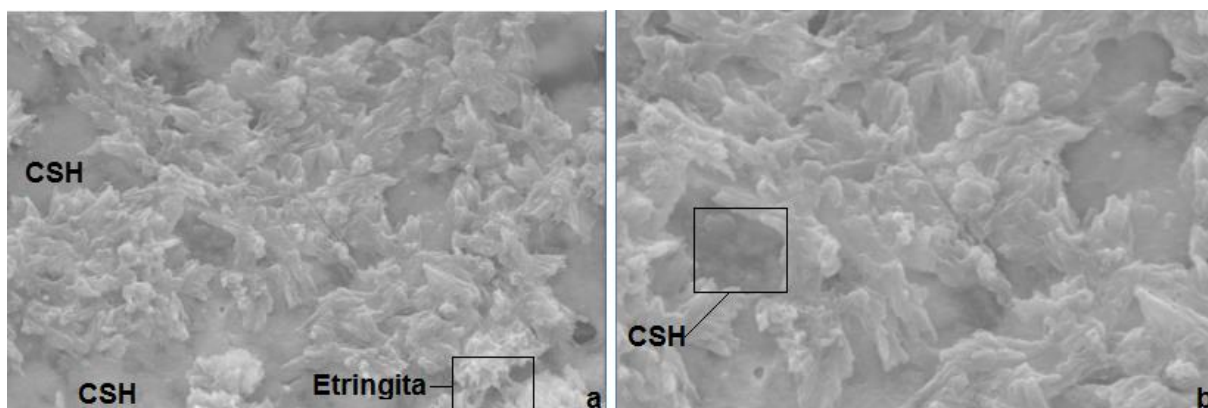


Figura 43 - Análise de MEV da amostra 80_20_0,5% com fosfogesso tratado à 650 °C, com aumento de a) 8000 e b) 15000 vezes
 Fonte: Pessoal.

A Figura 43 refere-se a amostras com 20% de fosfogesso tratado à 650 °C confeccionada com 0,5% de ativador. Neste caso é possível notar que a amostra apresenta-se mais compactada com a presença de etringita, porém em menos evidência devido à compactação da amostra. Nesta amostra é possível notar a formação de CSH na forma de gel e com pequenas aglomerações em volta da etringita, como em geral acontece. Ding et. al (2014) relata que a etringita forma-se primeiramente em “ninhos” no formato de agulhas e podem se transformar em cristais prismáticos menores, entrelaçados por géis de CSH.

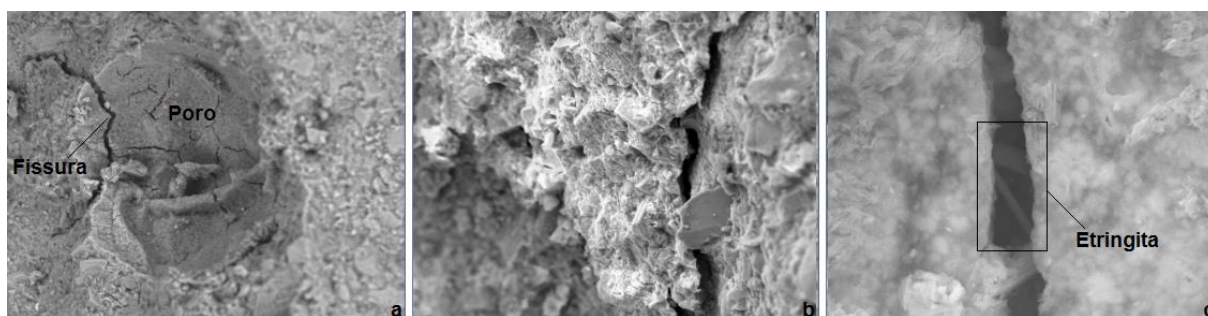


Figura 44 - Análise de MEV da amostra 90_10_0,5% com fosfogesso tratado à 650 °C, com aumento de a) 500, b) 700 e c) 8000 vezes
 Fonte: Pessoal.

A compactação de amostras de CSS é um fator a ser levado em consideração na formação de hidratados. Uma grande quantidade de poros também pode ser prejudicial para a formação dos compostos hidratados (DING et al., 2014). A Figura 44 evidencia uma amostra (90_10_0,5%, fosfogesso beneficiado à 650 °C), a qual devido uma má compactação apresentou poros e fissuras. Entretanto, apesar da presença de fissuras, nota-se que estas não impedem a formação de etringita, que se promove entre estas fendas. O que explica a maior resistência da amostra.

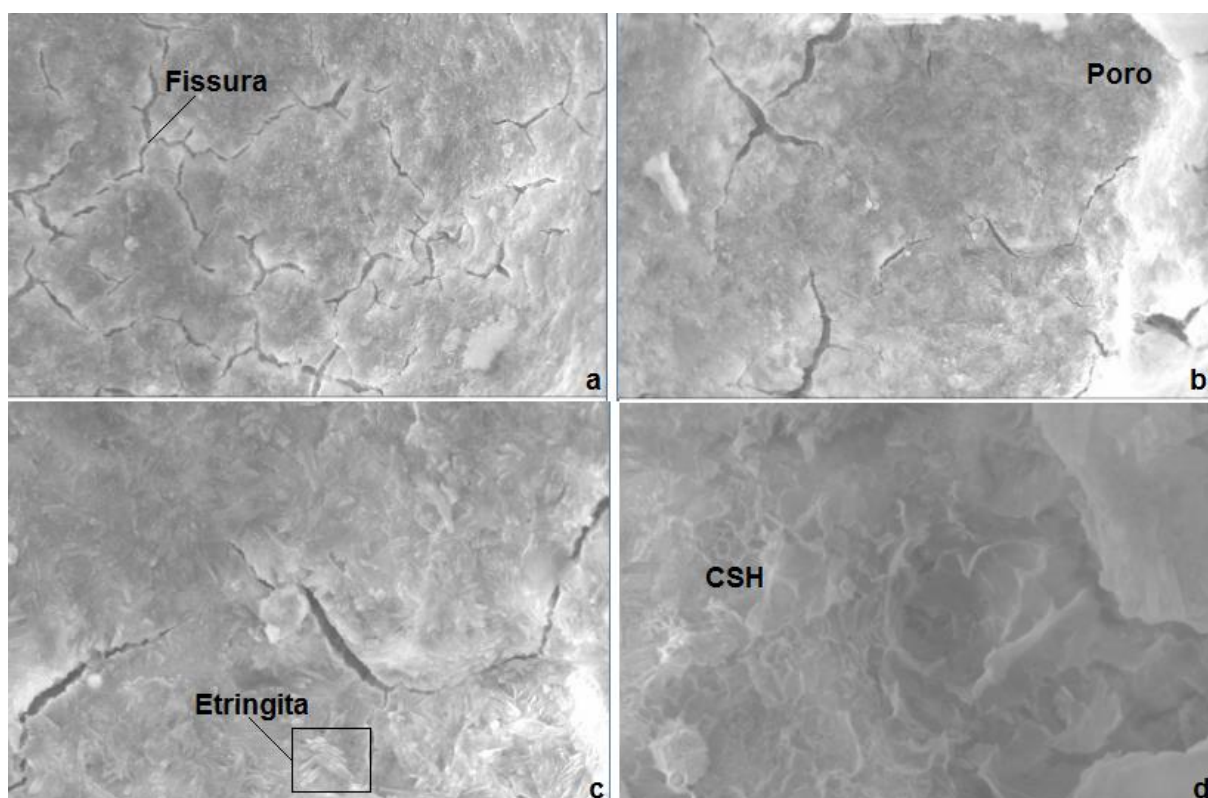


Figura 45 - Análise de MEV da amostra 90_10_0,8% com fosfogesso tratado à 650 °C, com aumento de a) 1500, b) 3000, c) 8000 e d) 15000 vezes
Fonte: Pessoal.

Na Figura 45, novamente apresentam-se fissuras ao longo da superfície da amostra. Porém, com o aumento da resolução da imagem é possível notar a presença de partículas de etringita nos espaços dos poros. Além da presença de etringita, ainda com o aumento de resolução (15000 vezes), nesta amostra é comprovada a formação de fibras de CSH. A fase CSH se forma como uma camada reticular com aspecto de gel ao redor dos cristais de etringita. De acordo com Gruskovnjak et. al (2008) a fase CSH é reticular e através dessas fibras reticulares preenche continuamente os espaços dos poros.

6 SÍNTESE DOS RESULTADOS

Nas análises dos resultados obtidos de resistência mecânica observou-se que a temperatura de calcinação causa influência nos resultados. A temperatura de calcinação do fosfogesso diz respeito à solubilidade da fonte de sulfato de cálcio nas matrizes de CSS. Quando o fosfogesso é calcinado à 650 °C apresenta uma solubilidade menor do que quando submetido a calcinação à 350 °C. Desta forma, menos solúvel (calcinado à 650 °C), o fosfogesso diminui sua disponibilidade em solução para reagir e formar os compostos hidratados. Em idades iniciais os resultados de resistência à compressão mostram que a solubilidade da temperatura de calcinação do fosfogesso não sofre tanta influência quanto ao ganho de resistência. Porém em idades tardias, aos 56 dias de hidratação, as amostras com fosfogesso menos solúvel (calcinado à 650 °C) sofre uma queda brusca de resistência. O teor de sulfato de cálcio utilizado para amostras com ambas as temperaturas de calcinação não causa influencia significativa. No entanto, em geral, nota-se maior resistência nas amostras com menor percentual de fosfogesso (10%). O ativador alcalino influencia de maneira diferente nas amostras contendo fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C. No geral, em todas as idades avaliadas, nota-se que o melhor desempenho apresentado para as amostras com 10% de fosfogesso tratado à 350 °C ocorreu em matrizes elaboradas com 0,8% de ativador. Nas amostras com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C o melhor desempenho apresentado foi quando utilizado 0,5% de ativador. Nas amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 650 °C, quando utilizado 10% de sulfato de cálcio o melhor desempenho foi encontrado na amostra com 0,8% de ativador. No entanto nas amostras com 20% de fosfogesso tratado à 650 °C o desempenho de resistência foi diferente para cada percentual de ativador utilizado em cada idade avaliada.

O calor de hidratação e os valores de pH analisados e obtidos durante 7 dias de hidratação sofrem influencia perante a temperatura de calcinação do fosfogesso. A menor temperatura de calcinação (350 °C) aplicada ao fosfogesso, tornando mais solúvel, acarreta nas amostras um menor calor de hidratação liberado, ou seja, reações de hidratação mais lentas, bem como, valores de pH mais próximos ao recomendado. Quando empregado nas amostras o fosfogesso com menor solubilidade (calcinado à 650 °C), apresentam-se picos de hidratação o que demonstra reações de hidratação mais rápidas e um maior calor de hidratação

gerado. O teor de sulfato de cálcio utilizado nas amostras de CSS apresenta, em geral, um menor calor de hidratação quando utilizado 10% de fosfogesso, entretanto não causa influência em relação ao pH. O ativador alcalino é o fator que causa maior influência, pois, o comportamento das curvas calorimétricas se baseia no percentual de ativador empregado. Um menor percentual de ativador (0,2%) acarretada em uma cinética de hidratação mais lenta para todas as amostras. O mesmo se apresenta nos valores de pH obtidos, onde o teor de 0,2% de ativador apresentou pH na faixa recomendada para todas as amostras.

A influência da solubilidade do fosfogesso perante à diferença na temperatura de calcinação é comprovada através das análises mineralógicas. Em DRX nota-se que, em idades iniciais (3 dias), as amostras com fosfogesso calcinado à 350 °C apresenta maior consumo de anidrita, do que em amostras contendo fosfogesso calcinado à 650 °C. A maior solubilidade do fosfogesso, encontrada quando calcinado à 350 °C, apresenta um maior consumo de anidrita, a partir dos 7 dias até 90 dias de hidratação, em análises de DSC e DRX. O mesmo pôde ser constatado pela presença de etringita e CSH observadas pelas imagens de MEV. Por consequência um maior consumo de anidrita é verificado nas amostras com maior teor de sulfato de cálcio utilizado, 20%. Contudo uma maior formação de hidratos não acarreta em maior resistência em idades tardias (56 e 90 dias). Aparentemente, no geral, um maior teor de ativador alcalino (0,8%), apresenta maior consumo de anidrita em todas as amostras, comprovado a partir da maior intensidade de etringita observada nas análises de DRX e DSC. Porém a formação de CSH é perceptível nas amostras com menores teores de ativador (0,2 e 0,5%) e encontrada em diferentes amostras de diferentes idades nas análises de DRX. Em DSC, a presença de CSH se manteve constante para todas as amostras em maior intensidade quando utilizado 0,8% de ativador alcalino, porém somente após os 56 dias de cura.

A hipótese relatada sobre o excesso de fosfogesso, em relação ao baixo percentual de ativador, causando assim a indisponibilidade ou escassez de íons sulfato para reagir e formar etringita é notada. Nas amostras com fosfogesso calcinado à 650 °C a solubilidade do sulfato de cálcio é menor tornando-se menos disponível em solução para reagir. Por consequência um maior teor de fosfogesso (20%) causa uma maior indisponibilidade de íons sulfato na solução, o que pode explicar a queda de resistência observada nessas amostras. Nas amostras com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C, em DRX, é perceptível que amostras com 0,2 e

0,5% de ativador apresentam queda na intensidade de etringita dos 56 aos 90 dias de cura, enquanto a amostra com 0,8% de ativador se mantém praticamente constante. Em DSC, nas amostras com maior queda de resistência, observou-se além da etringita a presença de CSH, contudo, a diferença é que a etringita acarreta maior ganho de resistência inicial do que o CSH.

O ativador alcalino apresentou maior influência nas amostras com 10% de fosfogesso calcinado à 650 °C. A hipótese que um excesso de ativador alcalino eleva o pH da solução a um ponto em que impede a formação de etringita é comprovada na amostra com 28 dias de cura. Através da análise de DRX verificou-se que a amostra com maior percentual de ativador (0,8%) apresenta uma queda da intensidade de etringita dos 7 para os 28 dias de hidratação. Após este período, até os 56 dias de hidratação, a formação de etringita aumenta, apresentando maior intensidade do que nas amostras com 0,2% e 0,5%, contudo decai novamente. Isto comprova a instabilidade da etringita nos mecanismos de hidratação do CSS.

A hipótese de queda de resistência nas amostras com 10% de fosfogesso calcinado á 650 °C, em relação à formação de monossulfato devido à escassez de íons sulfato e a instabilidade da etringita não foram comprovadas. A presença de monossulfato não pode ser constata nas análises mineralógicas realizadas.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo teve como objetivo analisar o desempenho de CSS avaliando a influência da temperatura de calcinação do fosfogesso empregado nas matrizes cimentícias.

Verificou-se que até os 28 dias de hidratação as amostras de CSS apresentaram resultados de resistência à compressão que satisfazem as exigências mínimas da norma EN 15743/2010, não se diferem significativamente perante a temperatura de calcinação do fosfogesso. Porém aos 56 dias de hidratação a temperatura de calcinação causa influência nas amostras provocando uma queda brusca de resistência quando utilizado o fosfogesso menos solúvel (calcinado à 650 °C).

As análises calorimétricas mostraram que as amostras de CSS com fosfogesso mais solúvel (calcinado à 350 °C) apresentaram uma taxa de hidratação lenta, sem picos pré-definidos. As amostras contendo fosfogesso tratado à 650 °C apresentam picos intensos em tempos mais longos. Para ambas as amostras, elaboradas com o fosfogesso com maior e menor solubilidade a cinética de hidratação é fortemente influenciada pelo teor de ativador alcalino e pouco pelo teor de sulfato de cálcio. A maior influência nos valores de pH obtidos foi notada a partir da temperatura de calcinação e do ativador alcalino, onde as amostras com fosfogesso mais solúvel em combinação com menores teores de ativador (0,2 e 0,5%) apresentando o pH dentro das valores recomendados na literatura.

A partir das análises mineralógicas observou-se que a influência da temperatura desencadeou a formação de compostos hidratados. As amostras com fosfogesso mais solúvel (calcinado à 350 °C) teve maior consumo de anidrita e consequentemente maior presença de etringita em análises de DRX e DSC. O CSH foi pouco observado nas técnicas de análises mineralógicas (DRX, DSC e MEV). Notou-se que a formação dos hidratos etringita e CSH não tem influência tão significativa na de resistência à compressão.

Aparentemente, a queda de resistência à compressão é causada em decorrência de um teor mais elevado de fosfogesso (20%) juntamente com baixo percentuais de ativador (0,2 e 0,5%). Observa-se neste caso que um menor teor de ativador não é suficiente para solubilizar a matriz sólida. Além disso, o fosfogesso

calcinado à 650 °C possui também uma menor solubilidade tornando-se indisponível e mantendo-se na forma anidra.

Em geral, as análises mineralógicas apresentaram pouca presença de CSH. Nas imagens de MEV pode-se observar a formação de etringita na superfície dos grânulos de escória e pouca formação de CSH. Estes resultados conferem com a hipótese relacionada à precipitação dos íons sulfato e formação de etringita na superfície dos grãos, impedindo o preenchimento dos poros por CSH.

A hipótese da queda de resistência do cimento em função da conversão de etringita em monossulfato não pode ser observada.

A hipótese de formação de gipsita secundária, como causa da queda de resistência, poderia ocorrer devido ao elevado teor de íons sulfato para um baixo percentual de ativador alcalino disponível na matriz cimentícia. Porém é necessário mais estudos para que possa ser comprovado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de abordar a influência da temperatura de calcinação do fosfogesso, incorporado em matrizes de CSS, através do desempenho resistência mecânica e das avaliações microestruturais sugere-se realizar análises das amostras que não apresentaram queda de resistência em idades de cura mais avançadas.

Além disso, para as amostras de CSS elaboradas com o fosfogesso calcinado à 650 °C sugere-se:

Variar os teores de sulfato de cálcio e ativador para verificar uma possível conversão de etringita em monossulfato;

Realizar análises de variação volumétrica a fim de determinar se houve expansão nas amostras que apresentaram queda de resistência.

REFERÊNCIAS

- ALVES, T. DE L. Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação. PUC-Rio. **Tese de doutorado**, 2006.
- ANGULSKI DA LUZ, C.; HOOTON, R. D. Influence of curing temperature on the process of hydration of supersulfated cements at early age. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 69–75, 2015.
- BIJEN, J. NIËL, E. Supersulphated cement from blastfurnace slag and chemical gypsum available in the netherlands and neighbouring countries. **Cement and Concrete Research**, v. 1, n. c, p. 307–322, 1981.
- CANUT, M. M. C. et al. Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries. **Materials Characterization**, v. 59, p. 365–373, 2008.
- CUADRI, A. A. et al. Valorization of phosphogypsum waste as asphaltic bitumen modifier. **Journal of Hazardous Materials**, v. 279, p. 11–16, 2014.
- DEDAVID, A. BERENICE; GOMES, I. CARMEM; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras. **PUC RS**, v. 1, p. 1 – 60, 2007.
- DING, S. et al. Properties of supersulphated phosphogypsumslag cement (SSC) concrete. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 29, n. 1, p. 109–113, 2014.
- DUTTA, D. K.; BORTHAKUR, P. C. Activation of low high alumina graulated blast furnace slag by anydrite. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 711–722, 1990.
- EN 15743, Supersulfated cement-composition, specification and conformity criteria, European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium, 2010.
- ERDEM, E.; OLMEZ, H. The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 7, p. 115–121, 1993.

GARG, M.; JAIN, N.; SINGH, M. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3138–3143, 2009.

GRACIOLI, B.; VARELA, M. V. F.; ANGULSKI DA LUZ, C. Utilização de fosfogesso em matrizes de cimentos supersulfatados: um subproduto da indústria de fertilizantes. III Congresso de Ciência e Tecnologia da UTFPR - DV. **Anais...2015**.

GROUNDS, Z.; NOWELL, D. V; WILBURN, F. W. The influence of temperature and different storage conditions on the stability of supersulphated cement. **Journal of Thermal Analysis**, v. 41, p. 687–699, 1994.

GRUSKOVNJAK, A. et al. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 7, p. 983–992, 2008.

GRUSKOVNJAK, A. et al. Quantification of hydration phases in supersulfated cements: review and new approaches. **Advances in Cement Research**, v. 23, p. 265 - 275, 2011.

JOHN, V. M. Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio. PCC USP - São Paulo. **Tese de Doutorado**, p. 200, 1995.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. Reciclagem De Escória De Alto Forno No Brasil. **John & Agopyan**, n. 1, p. 1–5, 2002.

JUENGER, M. C. G. et al. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1232–1243, 2011.

SOUZA JÚNIOR, D. S. de. Estudo do comportamento de Escórias de Alto-forno a carvão vegetal produzidas a partir de ativação à quente. UFMG. **Dissertação de Mestrado**, p. 127, 2007.

KELES, K. C. Influência da basicidade da Escória de Alto-forno como adição ao concreto. UFOP - CETEC - UEMG. **Dissertação de Mestrado**, p. 99, 2011.

KURYATNYK, T. et al. Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 681–687, 2008.

MACHADO, A. D. S. et al. Quantificação Por Drx Dos Componentes Carbonosos Presentes No Pó De Balão Do Alto Forno. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 8, p. 254–260, 2011.

MAJUMDAR, A. J.; STUCKE, M. S. Microstructure of glass fibre reinforced supersulphated cement. **Cement and Concrete Research**, v. ii, n. 4, p. 781–788, 1981.

MARTINS, T. Caracterização mineralógica e da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas e DRX. UEPG. **Dissertação de mestrado**, p. 177, 2009.

MATSCHEI, T.; BELLMANN, F.; STARK, J. Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. **Advances in Cement Research**, v. 17, n. 4, p. 167–178, 2005.

MAZZA, S. C.; DWECK, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Investigação da blenda de cimento, cinza volante e lama de cal por calorimetria isotérmica. **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, p. 2–7, 2014.

MEHROTRA, V. P.; SAI, A. S. R.; KAPUR, P. C. Plaster of Paris activated upersulfated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 12, p. 463–473, 1982.

MORALES, G. F. L.; HINRICHS, R.; FERNANDES, D. A. L. A Técnica de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e sua Aplicação no Estudo de Rochas Deformadas. **Pesquisas em Geociências**, v. 34, p. 19–34, 2007.

MUN, K. J. et al. Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 6, p. 1342–1350, 2007.

O'ROURKE, B.; MCNALLY, C.; RICHARDSON, M. G. Development of calcium sulfate-ggbs-Portland cement binders. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 340–346, 2009.

OSSORIO, M. et al. The gypsum – anhydrite paradox revisited. **Chemical Geology**, v. 386, p. 16–21, 2014.

PELISSER, F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de silicato de cálcio hidratado-polímeros. UFSC. **Tese de Doutorado**. p. 171, 2010.

PEREIRA, R. S. Ativação de Cimento Siderurgico. UFMG. **Monografia**, p. 42, 2010.
PEREIRA, T. M. D. M. Caracterização Térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios biodênticos (estriol e estradiol). UFRN. **Dissertação de Mestrado**, p. 104, 2013.

PRIETO-TABOADA, N. et al. The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system compounds. **Microchemical Journal**, 2015.

QUARESMA, L. F. Projeto de assistência técnica ao setor de energia. **Banco internacional para reconstrução e desenvolvimento - BIRD (Relatório Técnico)**, p. 56, 2009.

SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 89, p. 229–239, 2006.

SCHAEFER, O. C. Valorização de Fonte alternativa de Sulfato de Cálcio para a produção de argamassas autonivelantes. UFSC. **Tese de Doutorado**, p. 387, 2013.

SEUFERT, S. et al. Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 936–941, out. 2009.

SILVA, D. A. DA. Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de Cimento Portland. UFSC. **Tese de Doutorado** p. 245, 2001.

SINGH, M.; GARG, M. Calcium sulfate hemihydrate activated low heat sulfate resistant cement. **Construction and Building Materials**, v. 16, n. 3, p. 181–186, 2002.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 57–77, 2007.

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

WOLTRON, G. The utilisation of GGBFS for advanced supersulfated cements. **World Cement**, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Quantidade de material utilizada na elaboração das argamassas e pastas de CSS

Tabela 17 - Proporções dos materiais utilizados no preparo das argamassas

Amostra	Materiais				
	Escória (g)	Fosfogesso (g)	KOH (g)	Areia (g)	Água (g)
80_20_0,2%	384	96	0,96	1320	232,8
80_20_0,5%	384	96	2,4	1320	232,8
80_20_0,8%	384	96	3,84	1320	232,8
90_10_0,2%	432	48	0,96	1320	232,8
90_10_0,5%	432	48	2,4	1320	232,8
90_10_0,8%	432	48	3,84	1320	232,8

Fonte: Pessoal.

Tabela 18 - Proporções dos materiais utilizados no preparo das pastas

Amostra	Materiais			
	Escória (g)	Fosfogesso (g)	KOH (g)	Água (g)
80_20_0,2%	32	8	0,08	16
80_20_0,5%	32	8	0,2	16
80_20_0,8%	32	8	0,32	16
90_10_0,2%	36	4	0,08	16
90_10_0,5%	36	4	0,2	16
90_10_0,8%	36	4	0,32	16

Fonte: Pessoal.

APÊNDICE B – Resistência à compressão das argamassas de CSS elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C com diferentes teores de ativador

Tabela 19 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,2% de ativador

Amostra 80_20_0,2%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0,29	5,63	22,26	33,74	34,06
CP 2	0,31	6,12	20,3	34,08	32,44
CP 3	0,32	--	--	38,61	35,34
Média	0,31	5,87	21,28	35,47	33,94
Desvio padrão	0,01	0,35	1,38	2,72	1,45
Coefficiente de variação	0,05	0,05	0,06	0,07	0,04

Fonte: Pessoal.

Tabela 20 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,5% de ativador

Amostra 80_20_0,5%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0,28	11,37	25,18	33,48	34,03
CP 2	0,32	12,24	23,17	33,96	34,74
CP 3	0,34	9,68	24,17	36,78	34,66
Média	0,31	11,09	24,17	34,74	34,47
Desvio padrão	0,03	1,30	1,00	1,78	0,38
Coefficiente de variação	0,09	0,11	0,04	0,05	0,01

Fonte: Pessoal.

Tabela 21 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,8% de ativador

Amostra 80_20_0,8%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0,99	8,94	15,93	31,86	33,63
CP 2	0,92	9,04	15,23	33,66	34,97
CP 3	0,95	8,21	16,34	36,19	35,91
Média	0,95	8,73	15,83	33,90	34,83
Desvio padrão	0,03	0,45	0,56	2,17	1,14
Coefficiente de variação	0,03	0,05	0,03	0,06	0,03

Fonte: Pessoal.

Tabela 22 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,2% de ativador

Amostra 90_10_0,2%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0	14,29	38,24	33,96	41,25
CP 2	0	14,91	36,6	27,47	41,92
CP 3	0	13,68	33,82	33,65	39,07
Média	0	14,29	36,22	31,69	40,74
Desvio padrão	0	0,61	2,23	3,66	1,49
Coefficiente de variação	0	0,04	0,06	0,11	0,03

Fonte: Pessoal.

Tabela 23 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,5% de ativador

Amostra 90_10_0,5%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0,32	20,85	35,62	30,71	38,66
CP 2	0,36	18,54	34,23	28,99	35,94
CP 3	0,32	19,48	34,37	32,18	36,63
Média	0,33	19,62	34,74	30,62	37,07
Desvio padrão	0,02	1,16	0,76	1,59	1,41
Coefficiente de variação	0,06	0,05	0,02	0,05	0,03

Fonte: Pessoal.

Tabela 24 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 350 °C e 0,8% de ativador

Amostra 90_10_0,8%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	2,87	17,3	34,14	36,17	38,66
CP 2	3,05	21,99	34,67	33,34	39,23
CP 3	3,08	19,38	24,92	34,12	41,12
Média	3	19,55	31,24	34,54	39,67
Desvio padrão	0,11	2,34	5,48	1,46	1,28
Coefficiente de variação	0,03	0,12	0,17	0,04	0,03

Fonte: Pessoal.

Tabela 25 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,2% de ativador

Amostra 80_20_0,2%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0	23,11	32,48	16,91	21,64
CP 2	0	21,84	33,65	17,48	20,86
CP 3	0	24,88	33,48	--	--
Média	0	23,27	33,20	17,19	21,25
Desvio padrão	0	1,52	0,63	0,40	0,55
Coefficiente de variação	0	0,06	0,02	0,02	0,02

Fonte: Pessoal.

Tabela 26 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,5% de ativador

Amostra 80_20_0,5%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	1,95	18,14	34,26	17,7	17,64
CP 2	1,87	17,94	34,05	19,09	22,24
CP 3	1,89	17,42	35,83	16,38	--
Média	1,90	17,83	34,71	17,72	19,94
Desvio padrão	0,04	0,37	0,97	1,35	3,25
Coefficiente de variação	0,02	0,02	0,02	0,07	0,16

Fonte: Pessoal.

Tabela 27 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,8% de ativador

Amostra 80_20_0,8%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0,76	17,57	32,89	26,25	25,02
CP 2	0,82	18,01	31,95	24,06	29,27
CP 3	0,86	16,96	32,21	27,86	29,15
Média	0,81	17,51	32,35	26,05	27,81
Desvio padrão	0,05	0,52	0,48	1,90	2,41
Coefficiente de variação	0,06	0,03	0,01	0,07	0,08

Fonte: Pessoal.

Tabela 28 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,8% de ativador

Amostra 90_10_0,2%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	0	18,17	31,82	25,33	26,43
CP 2	0	16,33	30,32	24,35	28,26
CP 3	0	16,25	28,63	26,79	26,28
Média	0	16,91	30,25	25,49	26,99
Desvio padrão	0	1,08	1,59	1,22	1,10
Coefficiente de variação	0	0,06	0,05	0,04	0,04

Fonte: Pessoal.

Tabela 29 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,5% de ativador

Amostra 90_10_0,5%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	3,53	22,82	36,06	24,56	25,6
CP 2	3,7	24,42	35,43	23,56	26,53
CP 3	3,37	24,55	36,32	24,18	28,78
Média	3,53	23,93	35,93	24,1	26,97
Desvio padrão	0,16	0,96	0,45	0,50	1,63
Coefficiente de variação	0,04	0,04	0,01	0,02	0,06

Fonte: Pessoal.

Tabela 30 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de fosfogesso calcinado à 650 °C e 0,8% de ativador

Amostra 90_10_0,8%	Resistência à compressão (MPa)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
CP 1	1,34	24,63	39,19	30,16	34,17
CP 2	1,34	23,85	38,36	29,85	33,95
CP 3	1,34	23,16	39,29	26,28	33,36
Média	1,34	23,88	38,94	28,76	33,82
Desvio padrão	0	0,73	0,51	2,15	0,41
Coefficiente de variação	0	0,03	0,01	0,07	0,01

Fonte: Pessoal.

APÊNDICE C – Difratomogramas das amostras de CSS

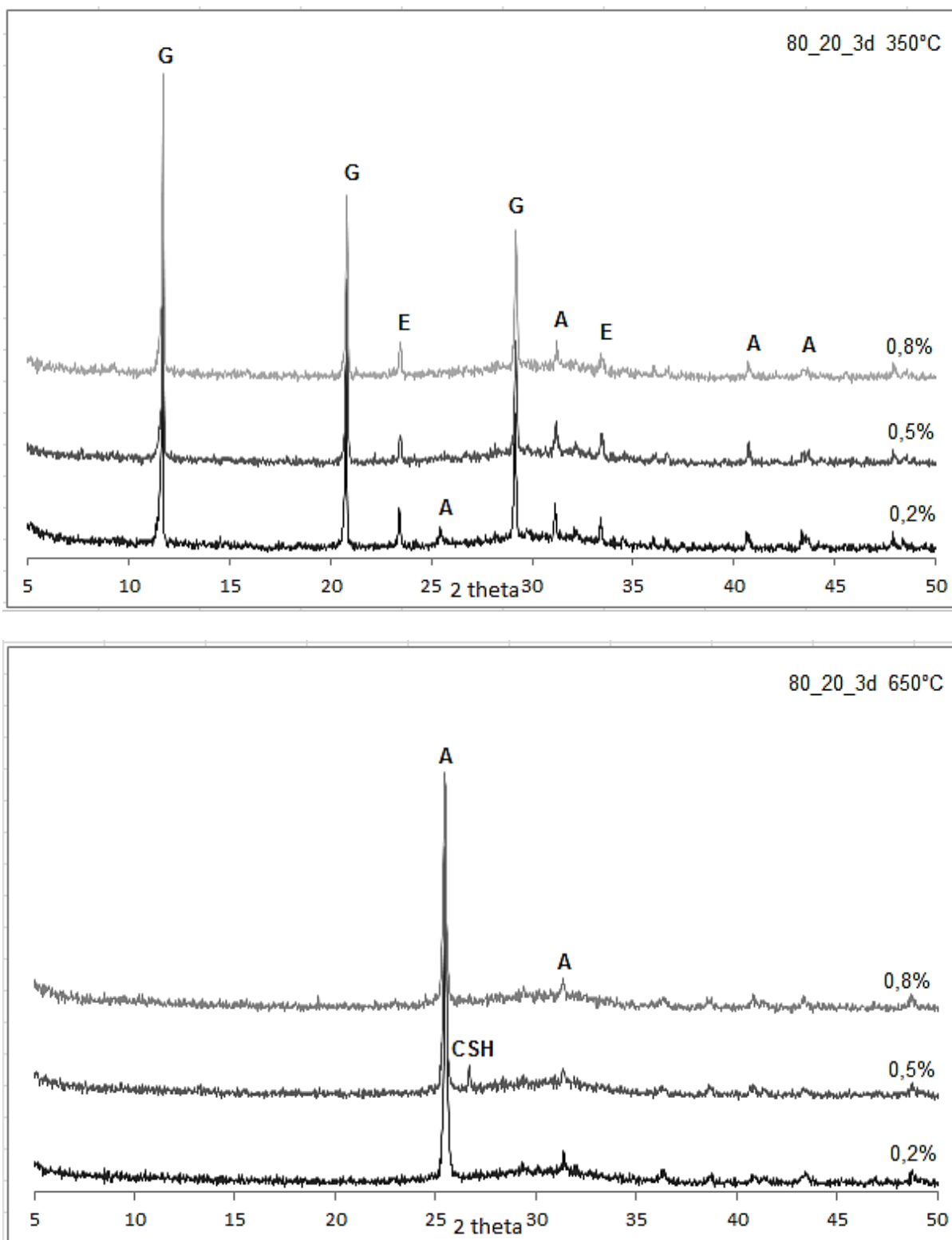


Figura 46 - Difratomogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 3 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)
Fonte: Pessoal.

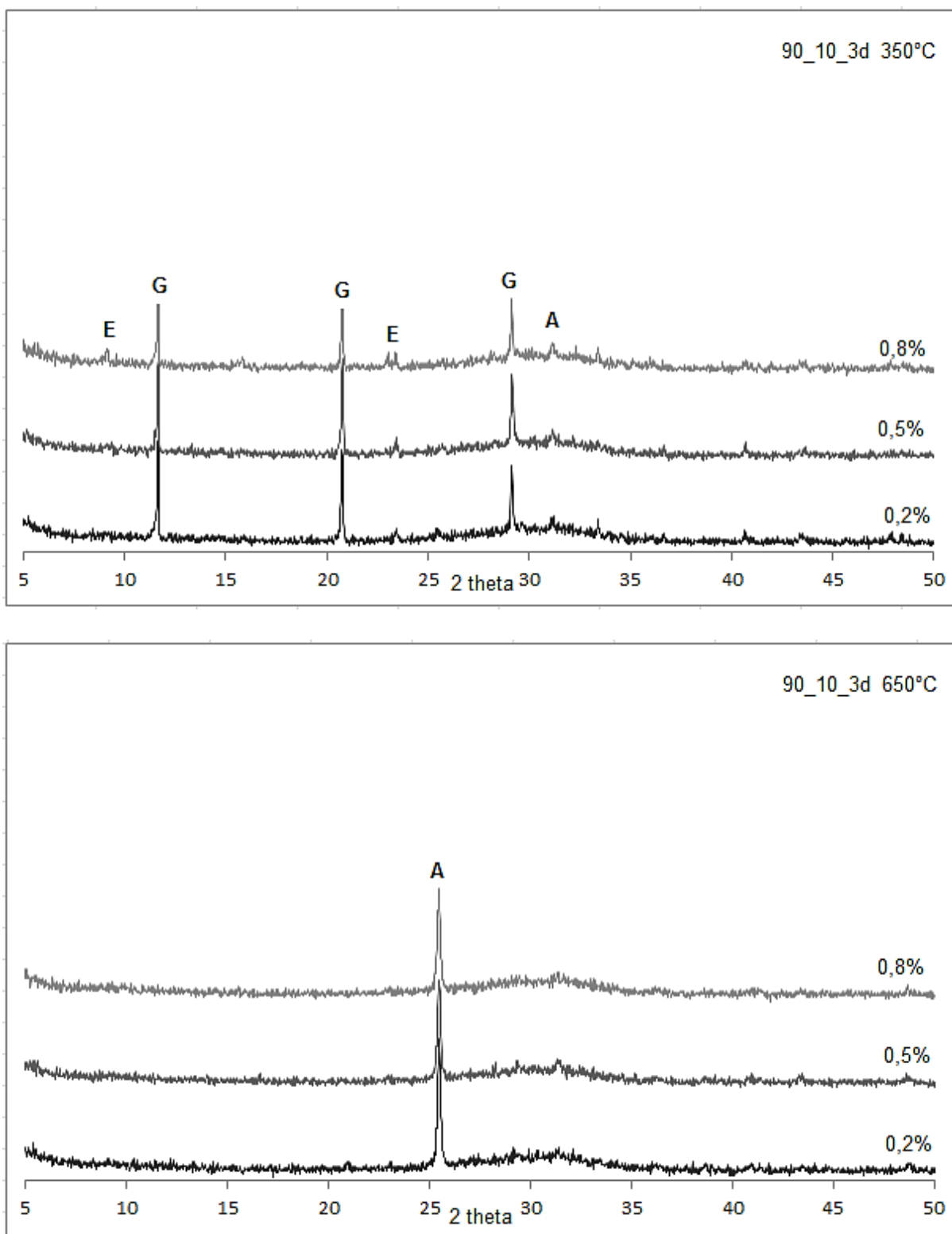


Figura 47 - Difractogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 3 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)
Fonte: Pessoal.

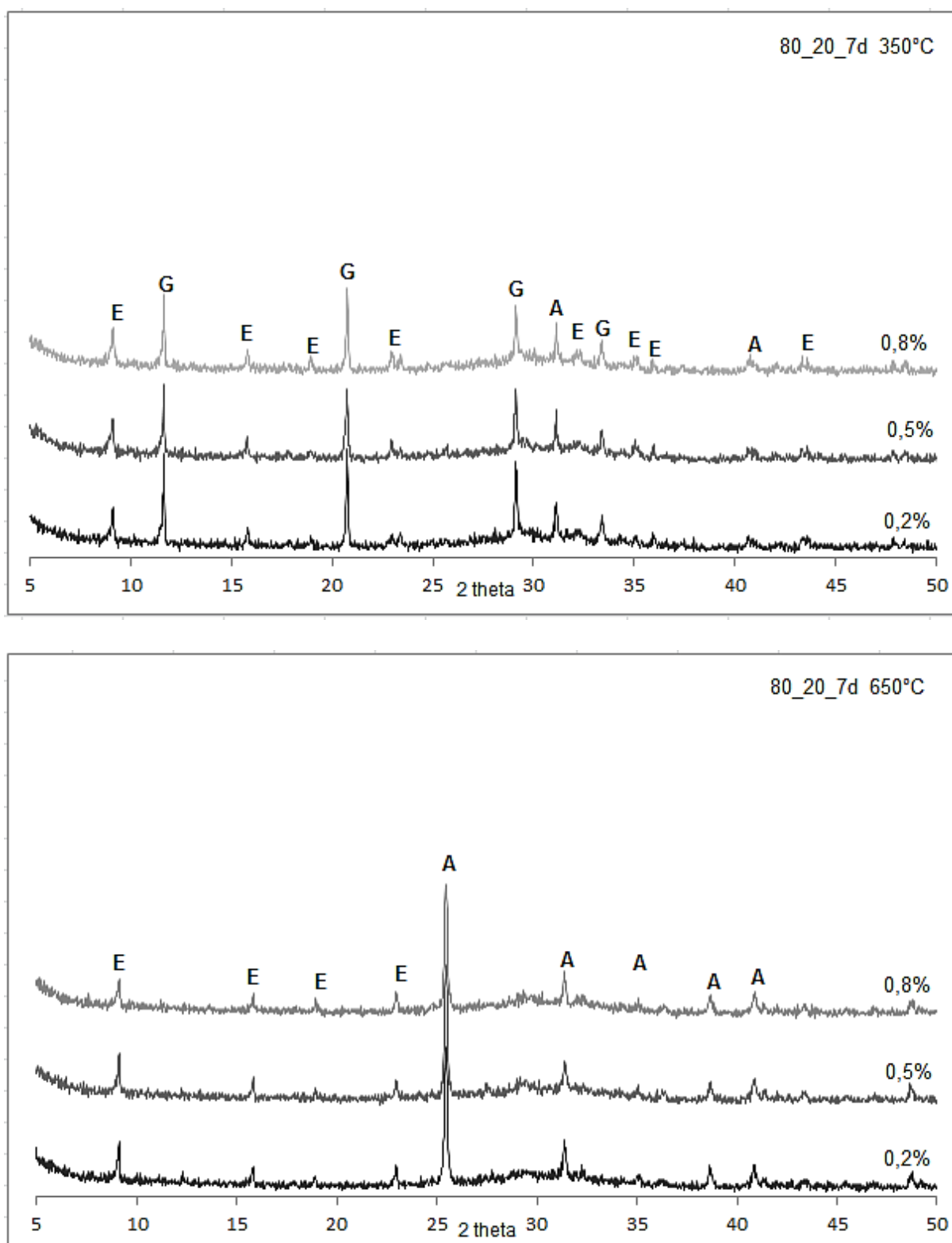


Figura 48 - Difractogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 7 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)
Fonte: Pessoal.

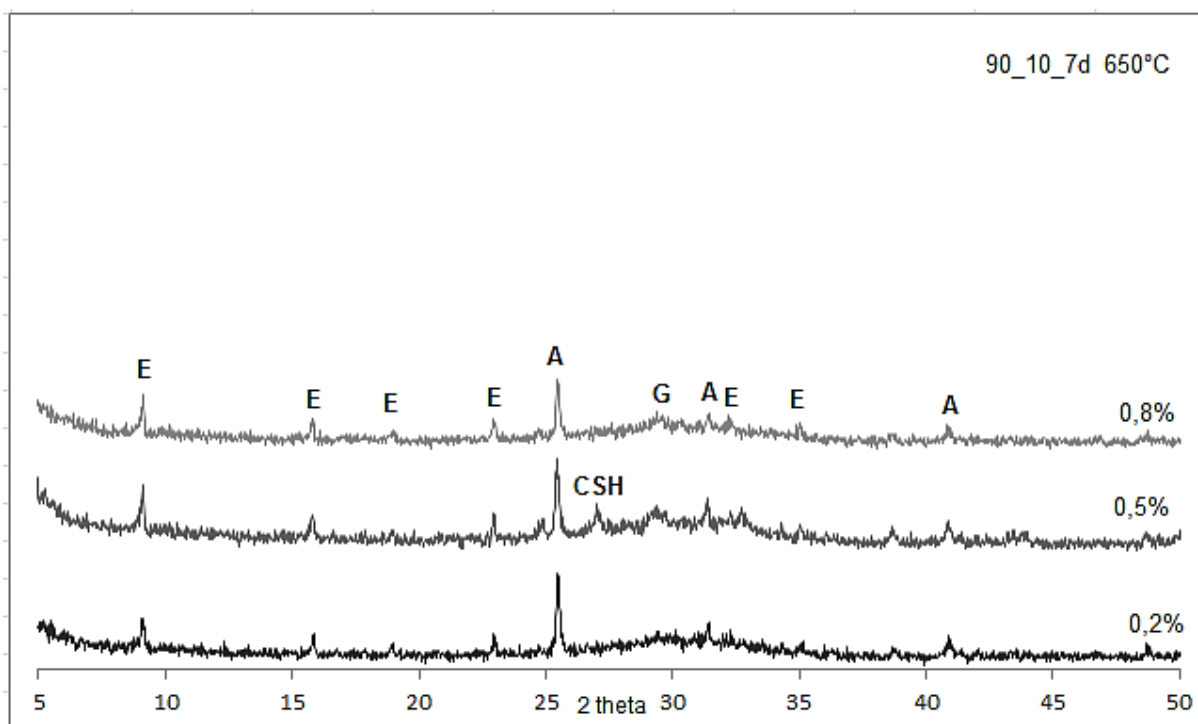
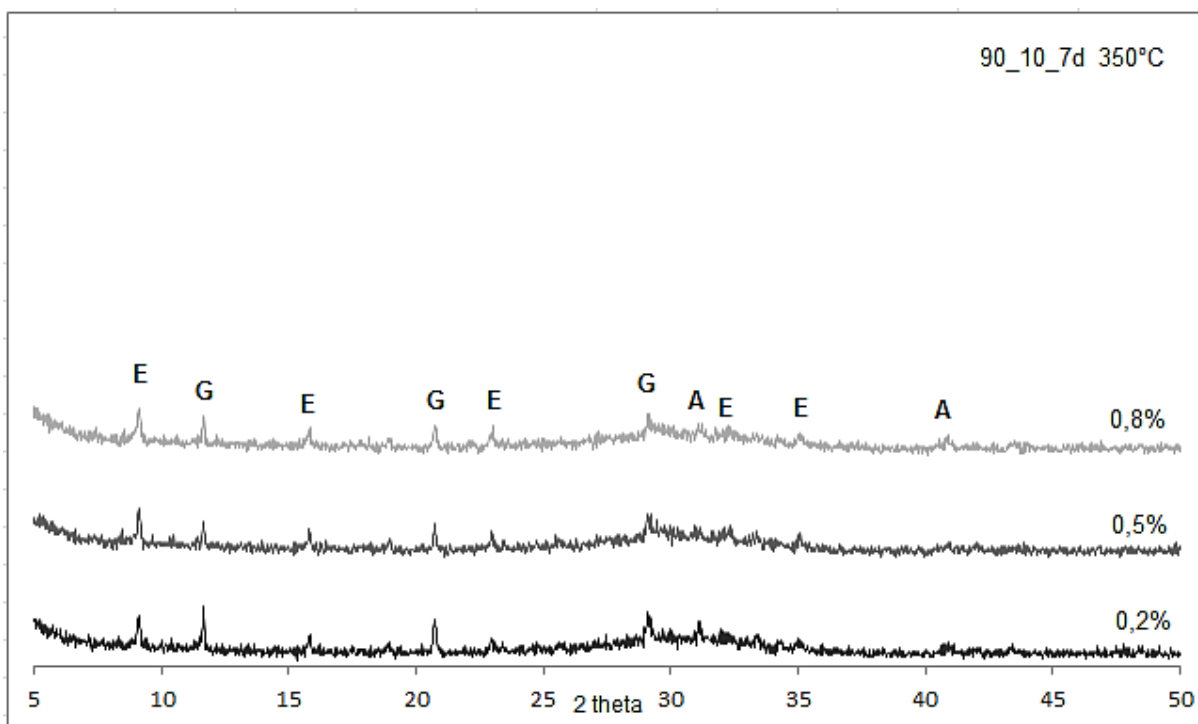


Figura 49 - Difractogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 7 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)
 Fonte: Pessoal.

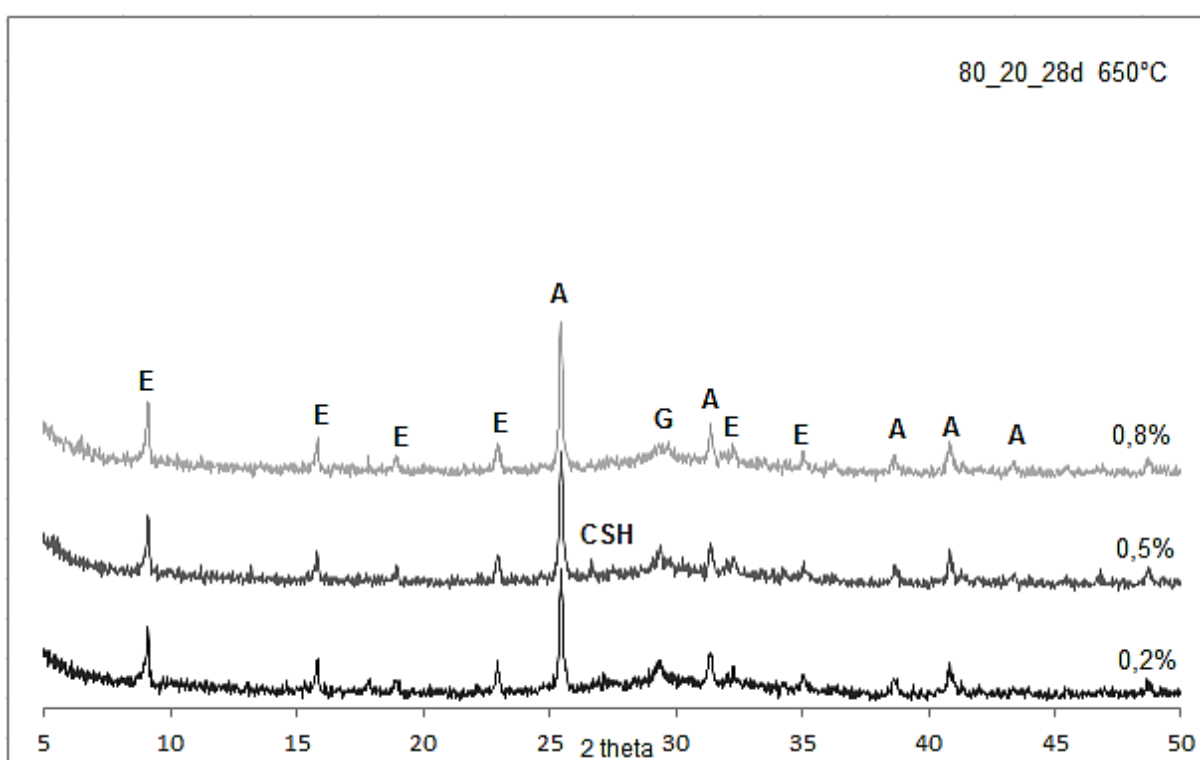
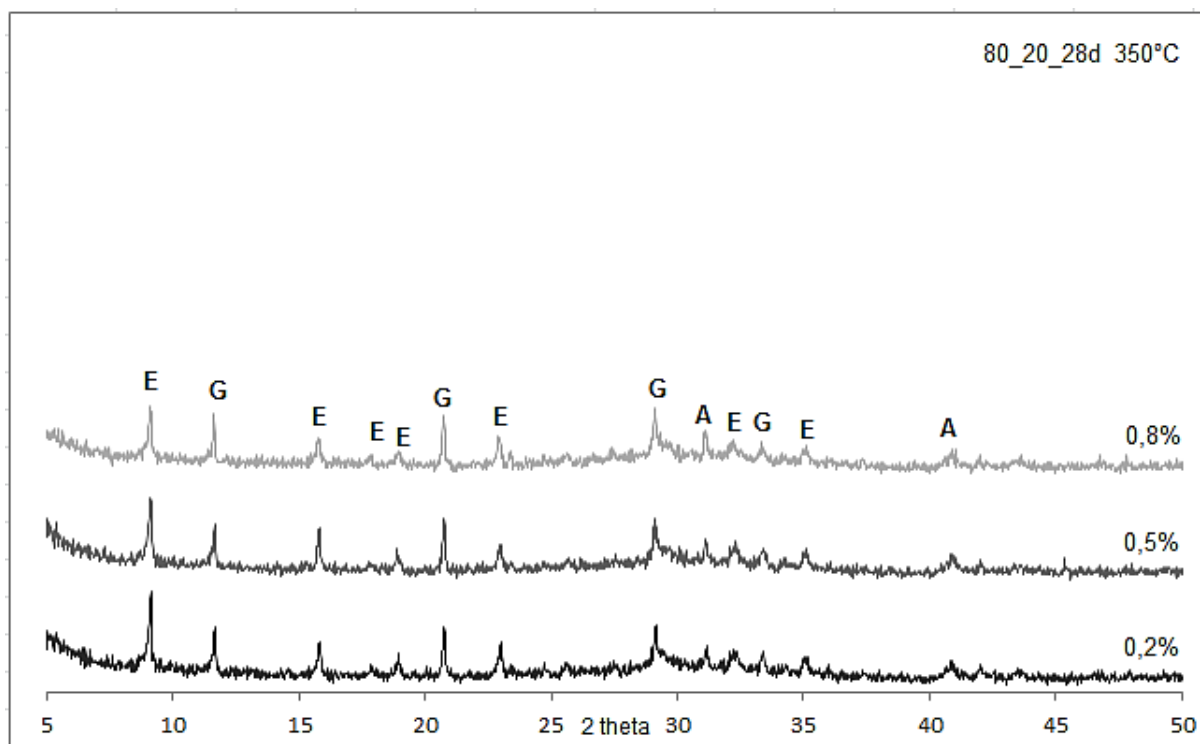


Figura 50 - Difractogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 28 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)

Fonte: Pessoal.

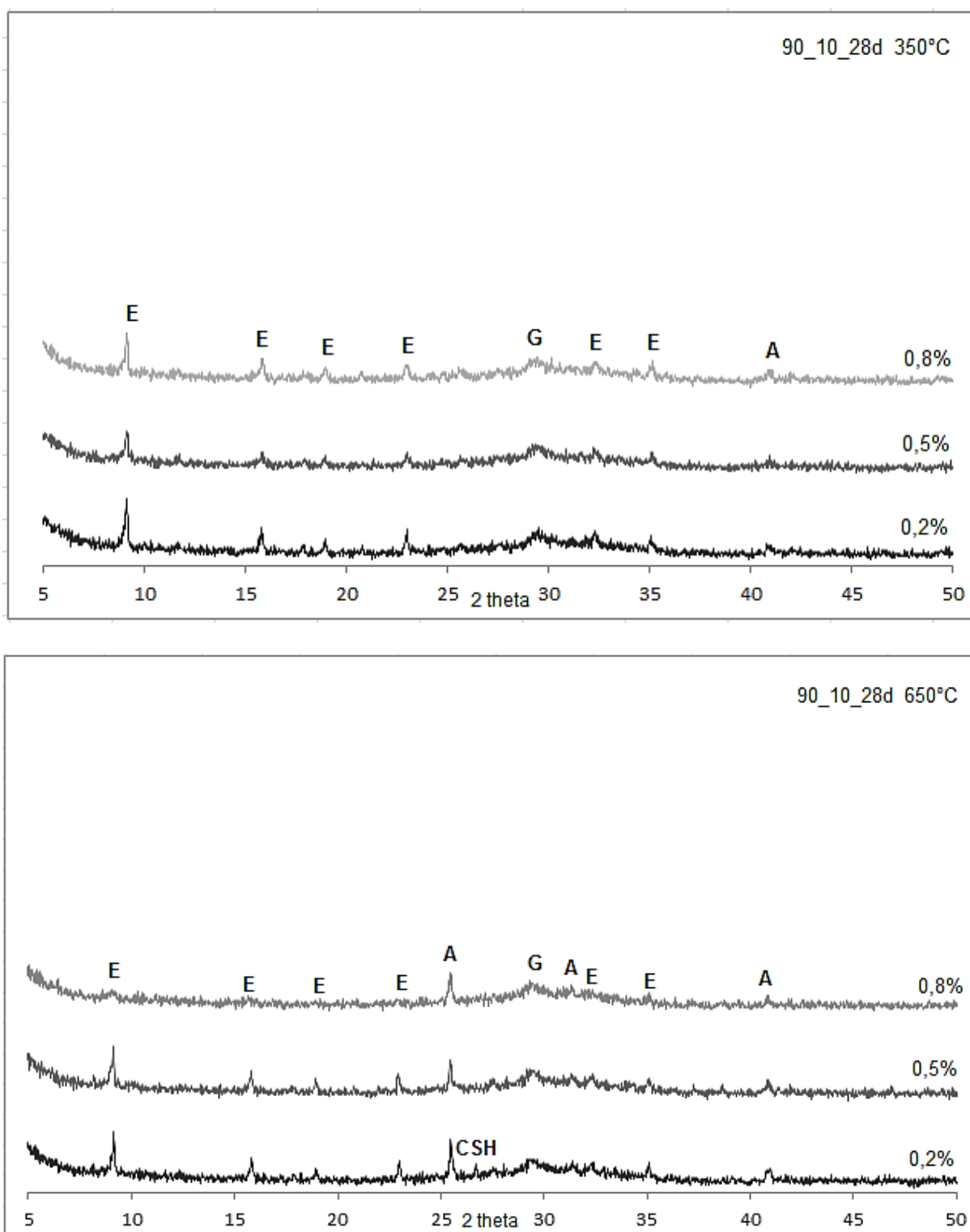


Figura 51 - Difractogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 28 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)
Fonte: Pessoal.

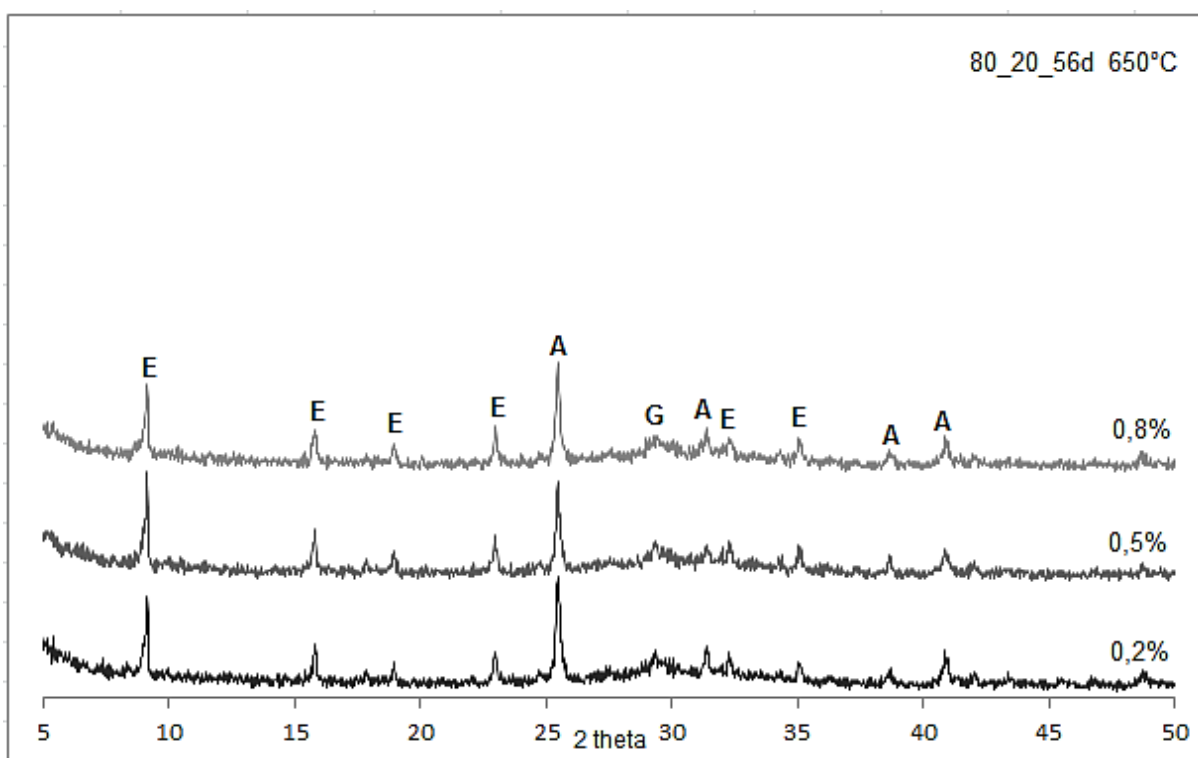
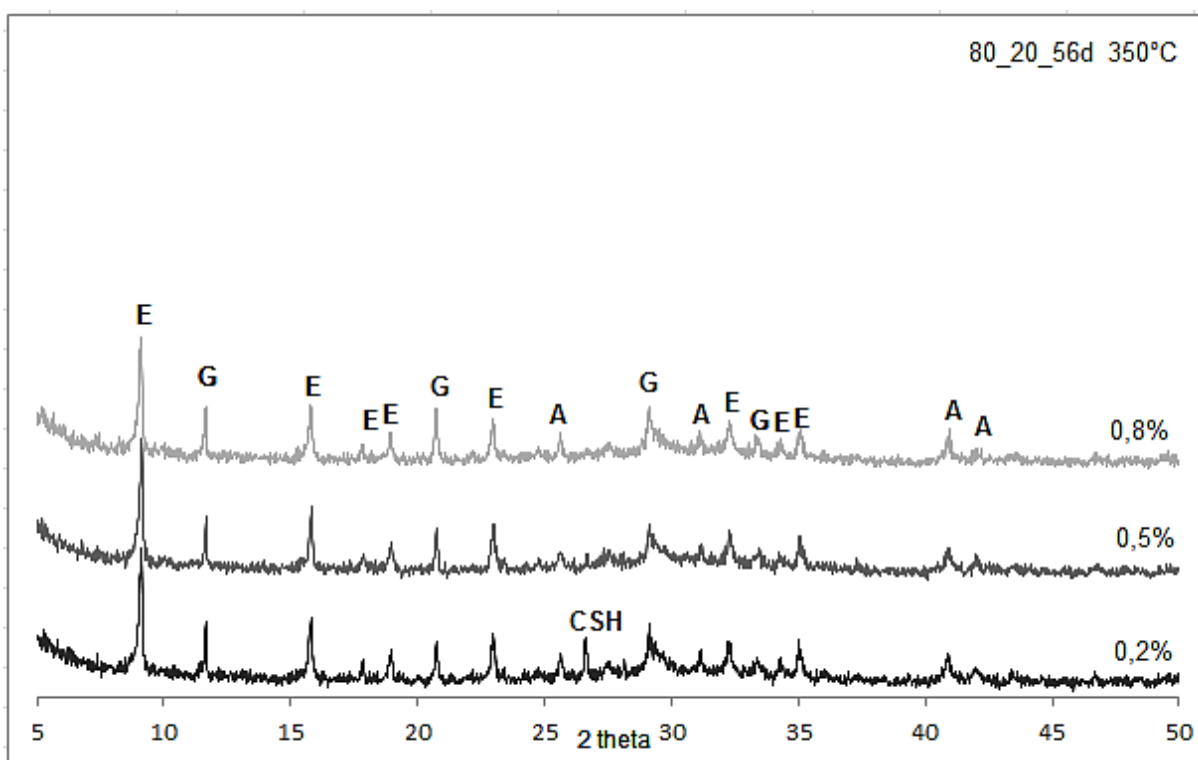


Figura 52 - Difractogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 56 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)
Fonte: Pessoal.

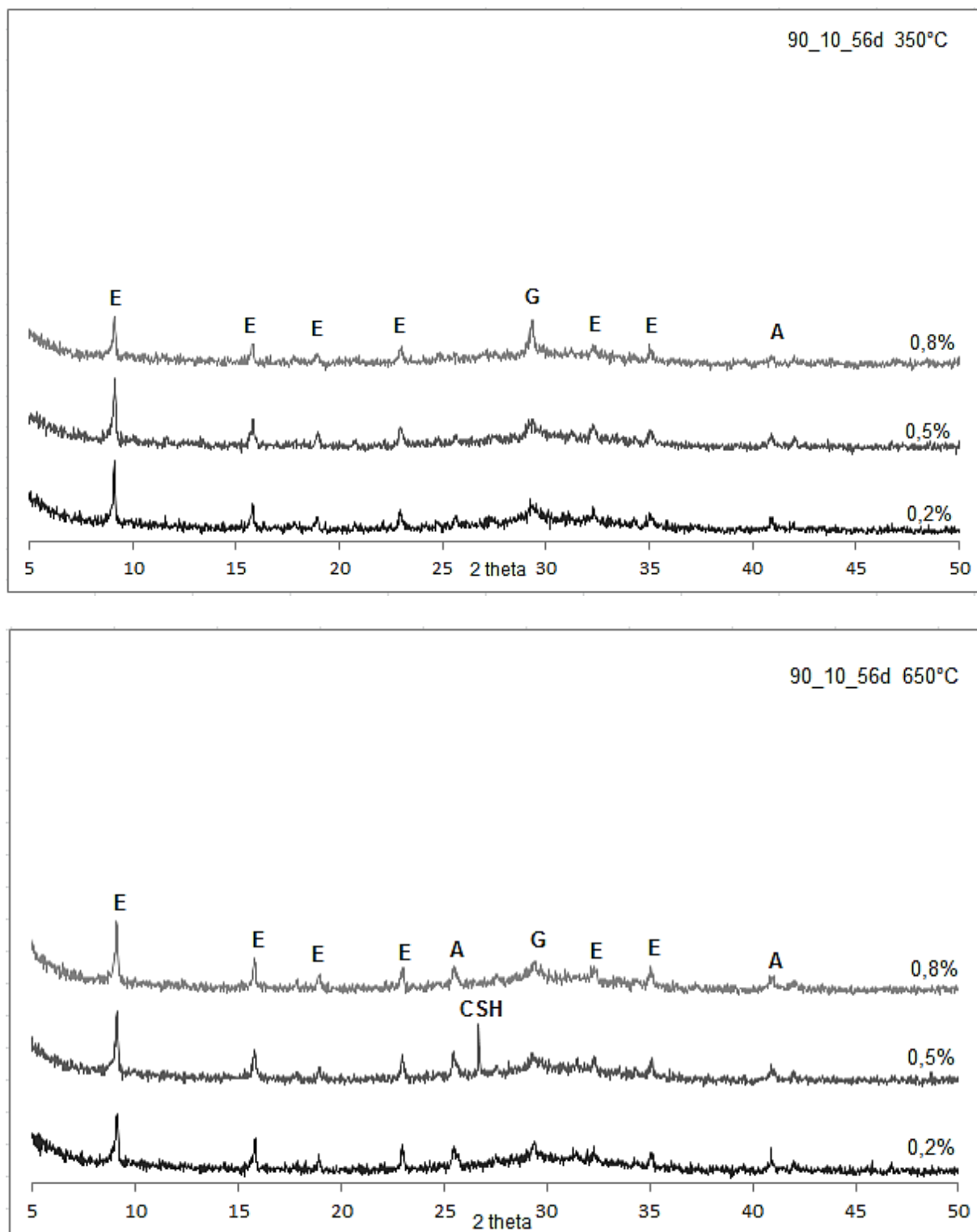


Figura 53 - Difrátogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 56 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)
Fonte: Pessoal.

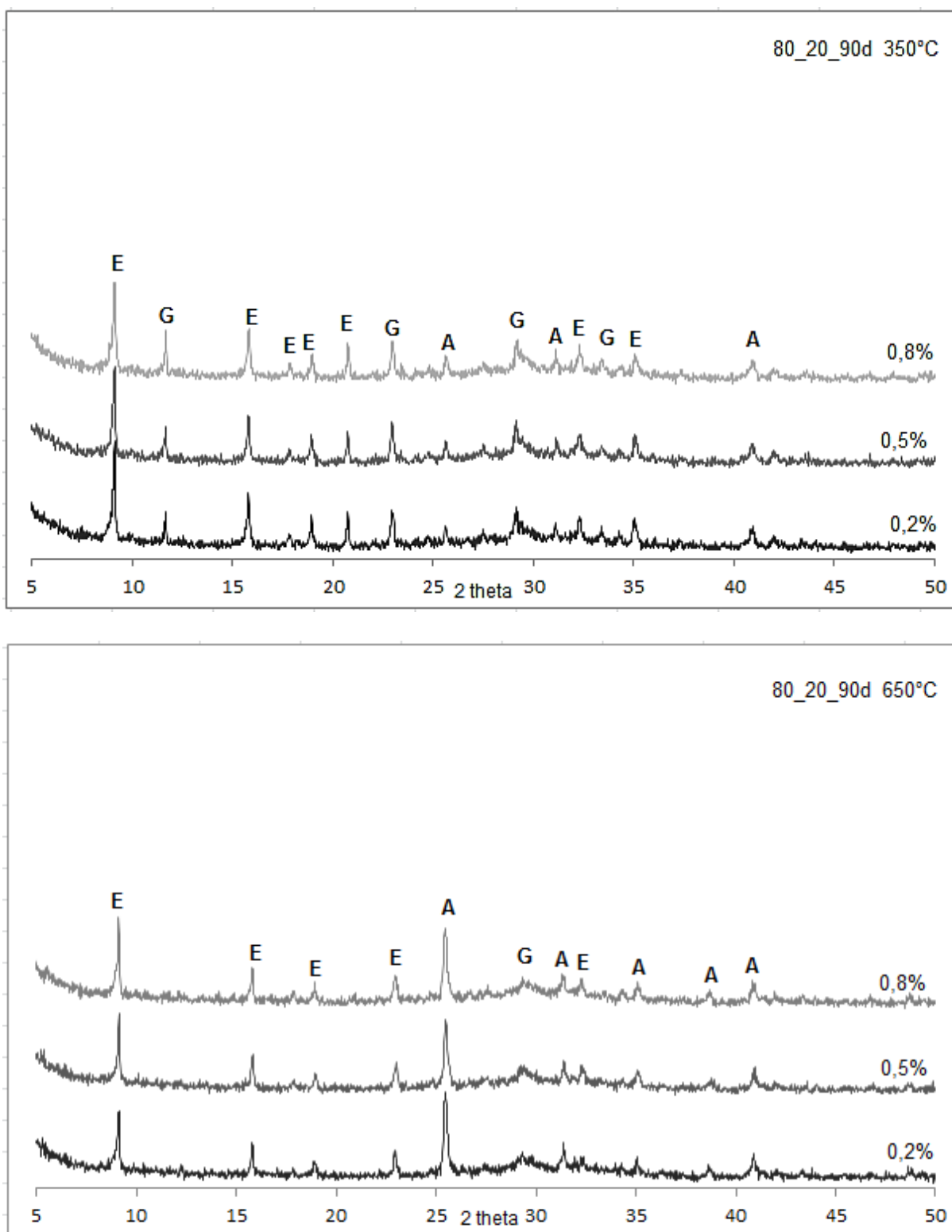


Figura 54 - Difractogramas das amostras 80_20 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 90 dias de hidratação (A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita)
 Fonte: Pessoal.

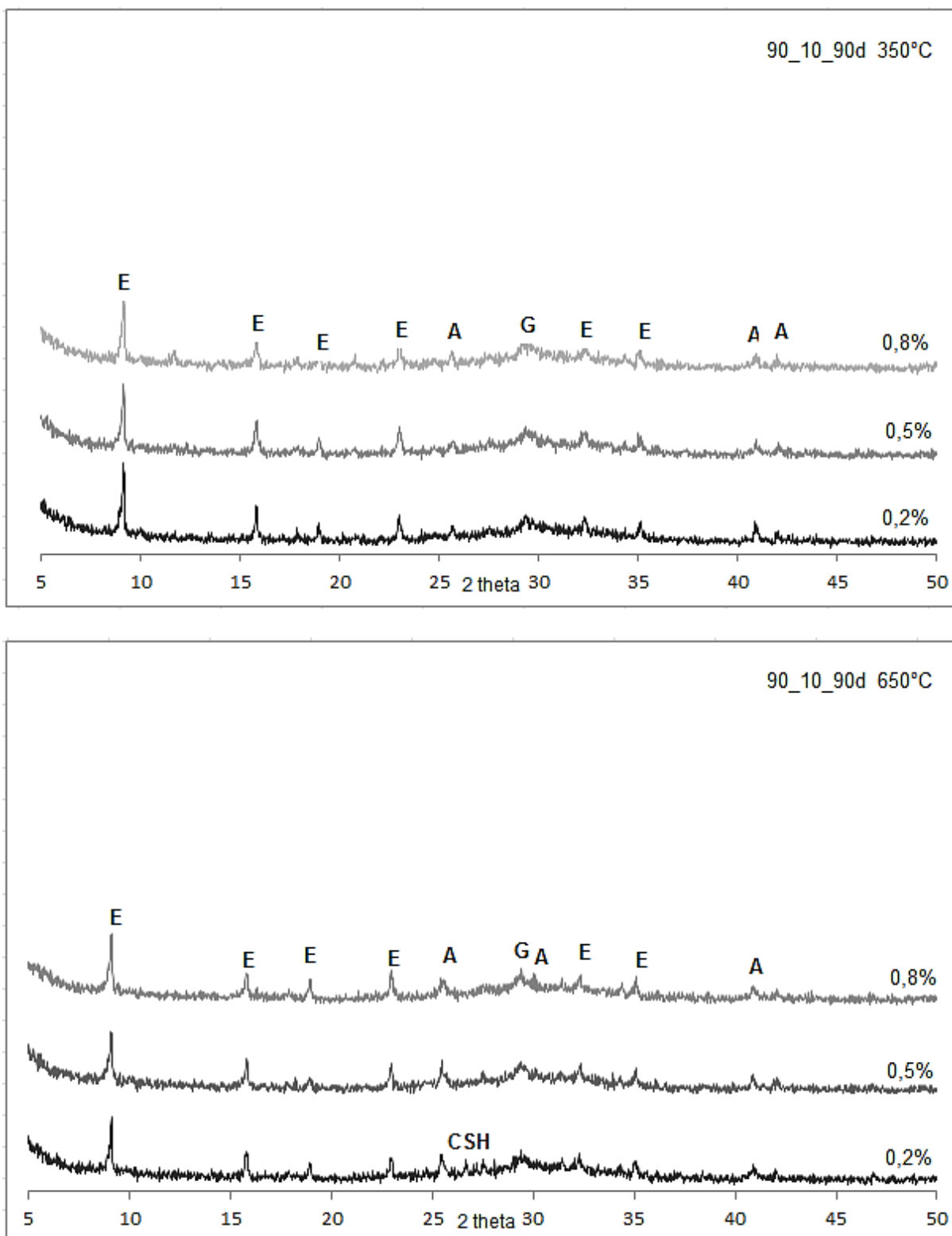


Figura 55 - Difractogramas das amostras 90_10 com fosfogesso calcinado à 350 e 650 °C aos 90 dias de hidratação (A: Anidrita; CSH: Silicato de cálcio hidratado; E: Etringita; G: Gipsita)
 Fonte: Pessoal.

APÊNDICE D – Tabelas de variação de entalpia das amostras de CSS

Tabela 31 - Variação de entalpia das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 350 °C determinadas a partir da análise de DSC

Amostra	Variação de entalpia (J/g)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
80_20_0,2%	103,5	172,0	225,9	484,2	372,6
80_20_0,5%	108,9	187,0	249,9	480,4	412,6
80_20_0,8%	107,6	188,7	221,6	425,0	338,7
90_10_0,2%	51,79	162,7	171,2	372,8	274,7
90_10_0,5%	51,10	130,8	159,2	303,6	264,0
90_10_0,8%	41,35	159,9	158,6	293,3	254,2

Fonte: Pessoal.

Tabela 32 - Variação de entalpia das amostras elaboradas com fosfogesso calcinado à 650 °C determinadas a partir da análise de DSC

Amostra	Variação de entalpia (J/g)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
80_20_0,2%	2,32	82,25	127,2	219,2	212,6
80_20_0,5%	0,24	89,20	114,0	240,8	231,3
80_20_0,8%	1,81	74,44	137,4	209,4	234,5
90_10_0,2%	3,64	70,56	108,0	198,7	236,9
90_10_0,5%	5,18	73,29	124,5	137,8	238,5
90_10_0,8%	1,53	78,22	101,6	218,1	203,8

Fonte: Pessoal.