

Estudo comparativo entre cimento supersulfatado (CSS) e cimento Portland (CP V-ARI RS): Análise da variação dimensional e de massa devido ao ataque por sulfato de magnésio

(Comparative study between supersulfated cement (CSS) and Portland cement (CP V-ARI RS): Analysis of dimensional and mass variation due to attack by magnesium sulphate)

P.O.Trentin¹, I.C. Magro¹, L.R.M. Neubern Souza¹, J.S. Bonini¹, C.Angulski da Luz¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco

Via do Conhecimento, Km 1, Pato Branco, Paraná

angulski@hotmail.com

Resumo

O cimento é o material mais utilizado na construção civil atualmente, e chama a atenção, pela grande quantidade de CO₂ gerado na sua produção. Diante disso, a pesquisa por materiais que agredem menos o meio ambiente vem se destacando. O cimento supersulfatado (CSS), constituído pela escória de alto-forno, é uma alternativa ao cimento Portland (CP), pois apresenta vantagens como a alta resistência à compressão, baixo calor de hidratação e boa durabilidade em ambientes quimicamente agressivos (altas concentrações de sulfato). Este trabalho visa avaliar e comparar o comportamento do CSS em relação ao CP frente ao ataque do sulfato de magnésio, utilizando a metodologia NIST Test na determinação da variação dimensional e de massa dos corpos-de-prova. Os resultados obtidos mostraram um comportamento semelhante para os dois tipos de cimento, com maior expansão apresentada pelo CSS e maior ganho de massa apresentada pelo CP.

Palavras chave: Cimento supersulfatado, Ataque por sulfato, NIST Test, Variação dimensional, Variação de massa.

Abstract

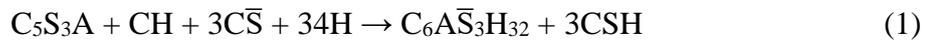
Cement is the most used material in civil construction today, and it draws attention, due to the large amount of CO₂ generated in its production. Faced with this, the search for materials that attack less the environment has been highlighting. The supersulfated cement (SSC), constituted by blast furnace slag, is an alternative to Portland cement (PC), because it has advantages in relation to this cement, such as high compressive strength, low hydration heat and good durability in environments chemically aggressive (high sulfate concentrations). This work aims to evaluate and compare the behavior of SSC in relation to PC against the attack of magnesium sulphate, using the NIST Test methodology in determining the dimensional and mass variation of the specimens. The results showed a similar behavior for the two types of cement, with greater expansion presented by the SSC and greater mass gain presented by the PC.

Keywords: Supersulfated Cement, Portland Cement, Sulphate Attack, NIST Test, Dimensional variation, Mass variation.

1. INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira tem sido apontada por sua alta contribuição de CO₂ lançado na atmosfera que ocorre, mais especificamente, na etapa de descabornatação do material calcário, sua principal matéria-prima. Além do impacto ambiental gerado, tanto com a exploração de matérias-primas quanto com a emissão de gases poluentes na atmosfera, outro agravante, é a elevada demanda energética para produção do cimento [1].

A busca por materiais cimentícios ambientalmente e economicamente viáveis, vem se destacando como um dos principais desafios na indústria cimenteira. Uma das alternativas é o cimento supersulfatado (CSS), constituído por escória de alto-forno (subproduto do beneficiamento do aço) e uma pequena ou nenhuma quantidade de clínquer [2]. Em sua composição observa-se até 90% de escória granulada de alto-forno, até 20% de sulfato de cálcio e uma pequena quantidade de um ativador alcalino (até 5%) [1]. Na sequência, a Reação 1 descreve a formação e hidratação do CSS:



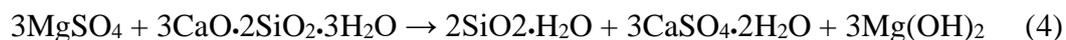
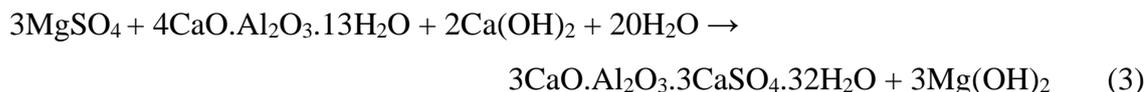
Pela Reação 1, a gehlenita (C₅S₃A, principal componente da escória), juntamente com o hidróxido de cálcio (CH), sulfato de cálcio (\overline{CS}) e água (H), reagem para formar etringita (C₆ \overline{AS}_3 H₃₂) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principais produtos de hidratação do CSS. Também podem ser encontradas como produtos secundários da hidratação desse cimento, o AFm (monossulfoaluminato de cálcio hidratado), hidrotalcita e gipsita secundária [3,4].

O CSS apresenta potencial promissor para aplicações industriais que pode ser atribuído ao seu baixo calor de hidratação e sua boa durabilidade em ambientes agressivos como em estruturas expostas à água do mar ou águas subterrâneas contendo sulfatos. Segundo a literatura, o CSS já foi empregado em construção marítimas (portos e quebra-mares na costa belga) e em testes de água do mar mostrando um desempenho satisfatório [3].

O ataque por sulfatos é conjunto de reações que ocorrem quando esses íons atingem as estruturas de concreto formando produtos expansivos que podem até levar ao colapso das mesmas [5-7].

Dentre os sulfatos que podem atacar as estruturas de concreto descritos na literatura (MgSO₄, NaSO₄, CaSO₄ e (NH₄)₂SO₄), o mais agressivo é o sulfato de magnésio pois reage com todos compostos hidratados do cimento. Além da formação de produtos expansivos, gipsita secundária e etringita tardia (Reações 2 e 3, respectivamente), ocorre a destruição na estrutura do silicato de cálcio hidratado (CSH), Reação 4, causando perda de resistência do material [8,9].





Grounds, Nowell e Wilburn [3] observaram o ataque por sulfatos (soluções de Na_2SO_4 e MgSO_4 - 0,7M; e solução saturada de CaSO_4) em amostras de CSS em diferentes condições de cura: temperatura (25 e 95°C) e umidade (11% e 100%). Os autores atribuíram a resistência das amostras de CSS nesses ambientes agressivos à deficiência de hidróxido de cálcio e consumo de alumina livre em etringita durante a hidratação [10]. Pôde ser verificado que o CSS é resistente ao ataque dos sulfatos de cálcio e de sódio, em todas as condições examinadas, entretanto, quando presente em solução de magnésio, todas as amostras foram atacadas. Os autores indicam que esse efeito mais nocivo do MgSO_4 ocorre quando esse ataca o silicato de cálcio hidratado, substituindo os átomos cálcio pelos de magnésio [3].

No trabalho de Quanlin e Zhang [11], foi realizado um comparativo de três amostras frente ao ataque do sulfato de sódio: amostra de CSS (5% - 10% de clínquer, 15% de gipsita, 75-80% de escória), amostra cimento Portland comum e uma amostra da mistura composta por 50% CP comum e 50% de escória de alto-forno. As análises do ataque por Na_2SO_4 foram realizadas de acordo com a norma ASTM C1012 [12]. Nesse estudo foi observado que o CSS exibiu excelente durabilidade nesse ambiente sulfatado, onde a expansão de 15 semanas foi inferior a 0,06%.

Pode-se observar que, embora haja um consenso na literatura sobre o bom comportamento do CSS ao ataque de sulfatos, há ainda poucos estudos sobre o tema. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento do cimento supersulfatado ao ataque do sulfato de magnésio, comparando os resultados com aqueles obtidos com o cimento Portland, utilizando a metodologia NIST Test para determinar a variação dimensional dos corpos-de-prova.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

- **Escória de Alto-forno:** A escória utilizada tem massa específica de $2,83\text{g}/\text{cm}^3$ e superfície específica de $4460\text{ cm}^2/\text{g}$. A composição química do material foi especificada pelo fornecedor conforme apresentado na Tab. 1.

Tabela 1 - Composição química e caracterização da escória de alto-forno.

Elementos	Variação Percentual (%)	EN 15473:2010
SiO ₂	31,3	-
Fe ₂ O ₃	0,7	-
Al ₂ O ₃	13,3	-
CaO	42,8	-
SO ₃	2,6	-
MgO	4,8	-
K ₂ O	0,4	-
TiO ₂	0,6	-
L.O.I (perda ao fogo)	2,6	-
Adições inorgânicas do processo	6	-
CaO+MgO+SiO ₂	78,9	≥ 66,7
CaO+MgO/SiO ₂	1,52	≥ 1

Fonte: Fornecedor.

Analisando a composição química da escória de alto-forno, de acordo com a classificação da norma EN 15743 [13], verifica-se que a mesma pode ser utilizada na produção de CSS.

Além da composição química, foi realizada a difratometria de raios X, apresentada na Fig. 1, que permitiu verificar a inexistência de picos cristalinos, e atribuir uma característica amorfa à escória, de grande importância na constituição de aglomerantes com propriedades hidráulicas [14].

Como pode ser analisado na Fig. 1, a escória apresenta em seu difratograma picos relativos aos compostos de gipsita, gesso e dióxido de silício, sendo os dois primeiros picos oriundos da adição de gipsita durante o processo de moagem.

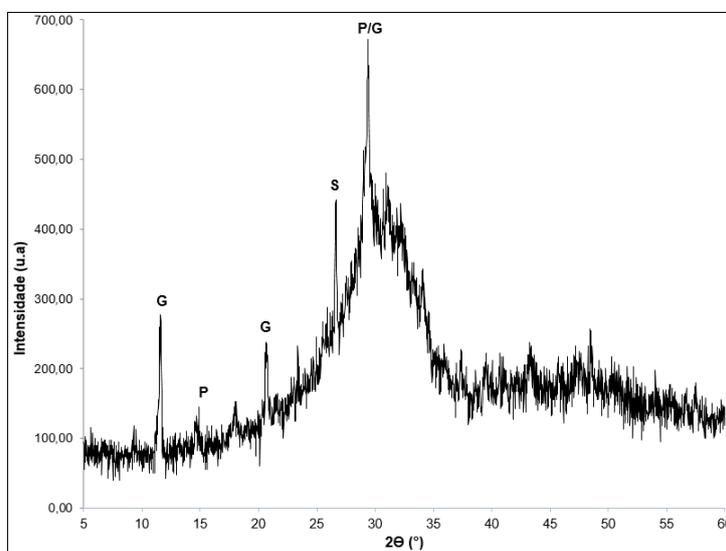


Figura 1: Difratograma da escória granulada de alto-forno (G: gipsita, P: gesso e S: dióxido de silício)

- **Gipsita:** A gipsita foi triturada em moinho de bolas e posteriormente peneirada até atingir granulometria inferior a 150 µm. Posteriormente foi realizada a calcinação em mufla a uma temperatura de 650°C por uma hora, com rampa de aquecimento de 50°C/min, até que atingisse a forma anidra, conforme método descrito por Gracioli *et al.* [14].

De acordo com difratograma da Fig. 2, pode-se verificar o desaparecimento dos picos de gipsita e a formação de picos característicos de anidrita, o que corresponde à transição do material da fase di-hidratada para a fase anidra.

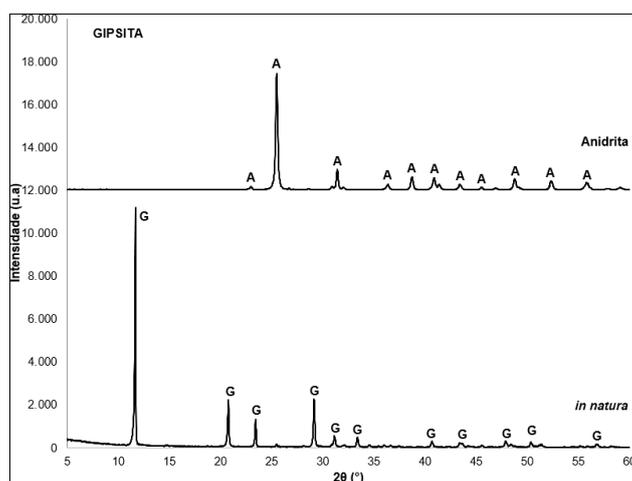


Figura 2: Difratogramas da gipsita *in natura* e anidra

- **Cimentos Portland:** O CP V-ARI (cimento Portland de Alta Resistência Inicial), da marca Itambé, foi empregado somente como ativador alcalino do cimento supersulfatado, enquanto que o CP V-ARI RS (cimento portland de alta resistência inicial e resistente a sulfatos) foi utilizado como composição padrão para comparação com o cimento supersulfatado. De acordo com o fabricante, Votorantim Cimentos, a massa específica do cimento CP V-ARI RS é de 2,97g/cm³ e a superfície específica (Blaine) de 5027 cm²/g.

- **Resina epóxi:** Para proteção e selagem das extremidades dos prismas utilizados no ensaio de expansão, conforme recomendação de Aleksic [15], foi utilizado um adesivo estrutural de base epóxi de média fluidez (Master Emaco ADH 227), produzido pela empresa BASF.

- **Solução de sulfato de Magnésio:** Para a preparação da solução de sulfato foi utilizado o sulfato de magnésio anidro (MgSO₄) granulado com pureza de 98%, ambos distribuídos pela empresa Alphatec (P.A), com a concentração de 50 g/L.

2.2. Métodos

Com o objetivo de comparação entre o cimento supersulfatado e o cimento Portland, foram preparadas pastas com as seguintes composições:

Tabela 2 - Composição das pastas de cimento

Cimento	Escória (%)	Anidrita (%)	CP V-ARI (ativador alcalino) (%)	CP V-ARI RS (%)	Relação a/c
CSS 80.20 G	80	20	5	-	0,45
CP V-ARI RS	-	-	-	100	0,45

As pastas foram preparadas seguindo o seguinte processo: colocação dos materiais secos em mesmo recipiente (escória, sulfato de cálcio e o ativador alcalino, no caso do CSS, ou apenas os CP V-ARI RS, no caso do cimento Portland); mistura dos materiais; adição de água sobre a mistura durante 30s; mistura da pasta por 30 segundos; descanso da mistura por 2min e 30s; mistura da pasta por 30s.

Para a preparação das soluções de ataque foi dissolvido 50 g de sulfato de magnésio em 1000 ml de água destilada, sendo a mistura homogeneizada com bastão de vidro.

Variação dimensional e de massa

A avaliação da variação dimensional e de massa das pastas baseia-se no método NIST Test estudado por Aleksic [15], que consiste na moldagem de prismas em miniatura com dimensões de 10x10x60 mm (Fig. 3). Para esse ensaio, foram moldadas 7 amostras prismáticas para cada tipo de cimento (CSS e CPV-ARI RS).

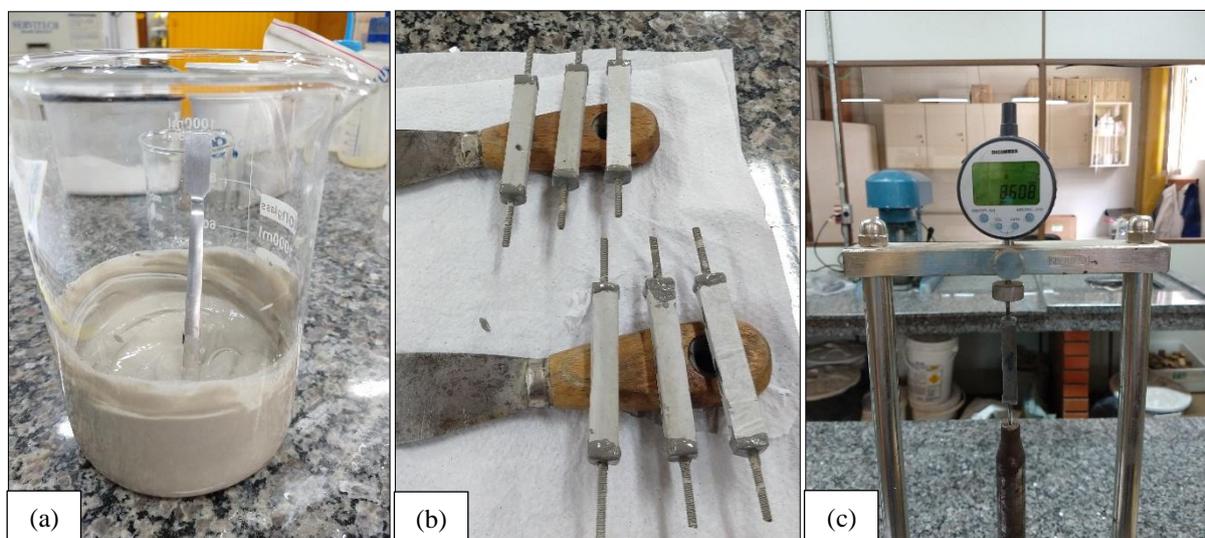


Figura 3: Prismas utilizados para o ensaio de variação dimensional e de massa (a) preparação das pastas; (b) aplicação de resina epóxi para proteção da área dos pinos; (c) medição dos corpos de prova.

Após a moldagem, os moldes foram cobertos com saco plástico e permaneceram em cura na câmara úmida por 48 horas. Quando finalizado esse período, os corpos de prova ficaram submersos em água saturada com cal.

No terceiro dia de cura (72 horas), uma mistura de resina epóxi e poliamida foi aplicada nas extremidades e laterais (5 mm da extremidade) dos corpos de prova (Fig. 3 (b)), sendo necessário o tempo de secagem de 6 horas. Esse procedimento teve por função de estabilizar o pino de medição e evitar a entrada de sulfato nessa região.

Após a mistura de resina epóxi e poliamida ser aplicada, os prismas voltaram para a cura de água saturada com cal, em câmara úmida com temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa entre 95 e 100%, até atingirem a idade de 7 dias. Após esse período, os mesmos foram submetidos ao ataque por sulfatos.

Para a exposição das amostras ao ataque por sulfatos foram utilizados recipientes plásticos com tampa e espaçadores tipo cadeirinha, para permitir o contato da solução agressiva em todas as faces dos corpos de prova. Os recipientes fechados permaneceram em câmara úmida, à temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante o processo de ataque por sulfatos.

No processo de medição, depois de retirados da solução de ataque, os corpos de prova foram secos e pesados em balança digital com precisão de 0,01 g para verificação da variação de massa. Posteriormente, os mesmos foram colocados no comparador de comprimento, composto por um suporte metálico ajustado para acomodar as amostras de pequenas dimensões e um relógio de resolução de 0,001 mm.

A medição foi realizada de modo que os corpos de prova ficassem sempre na mesma posição e mesmo sentido de rotação (Fig. 3 (c)). Foi tomado como leitura padrão o menor valor observado no relógio com uma volta completa de 360 graus. Logo após as medições, os corpos de prova foram submersos em nova solução de sulfato.

A expansão de cada barra de pasta foi obtida pela diferença entre o valor medido na idade correspondente e a leitura inicial da mesma barra, dividida pelo seu comprimento efetivo e multiplicado por 100, sendo utilizada a média de variação dimensional dos 7 corpos de prova.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O limite de expansão estabelecido pelo NIST Test é de 0,10% em 56 dias. Analisando a Fig. 4, pode-se observar que o cimento supersulfatado ultrapassa o limite de expansão antes mesmo dos 28 dias de ataque pelo sulfato de magnésio. O cimento Portland também apresenta comportamento expansivo, porém, se mantém abaixo do limite de 0,10%.

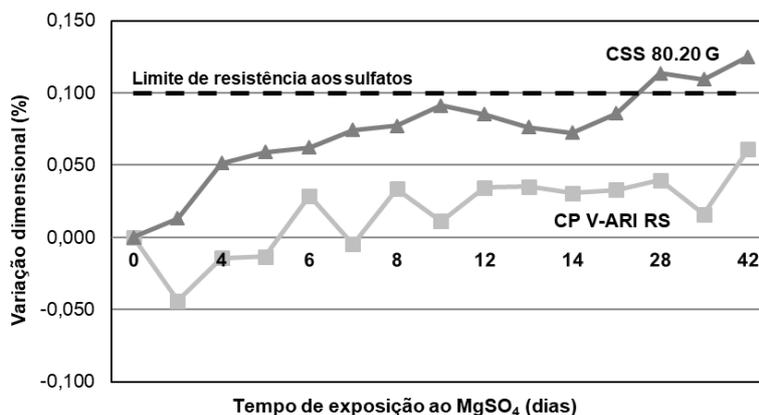


Figura 4: Variação dimensional dos corpos de prova expostos ao ataque por MgSO₄

Segundo Makhloufi [16], amostras de cimento Portland expostas à solução de sulfato de magnésio, tendem a formar gipsita e brucita na superfície das amostras. Neste estudo, a menor expansão que ocorre com o CP V-ARI RS deve-se a formação de um gel gelatinoso de gipsita e brucita na superfície das pastas, como pode ser observado na Fig. 5 (a). De acordo com Souza [17], a formação do gel pode retardar o processo de expansão dos corpos de prova, pois dificulta a difusão dos íons sulfato nas amostras, reduzindo a velocidade do mecanismo de degradação por ataque de MgSO₄.

Analisando a Fig. 5 (b), observa-se que, nas amostras de CSS, não ocorreu a formação do gel gelatinoso de gipsita e brucita na superfície das pastas. Além disso, não foi possível verificar a presença de fissuras ou outros indicativos de degradação.

A expansão apresentada pelo CSS pode ser decorrente do próprio processo de hidratação desse cimento, pois os principais produtos formados nesse processo são a etringita e a gipsita, que são compostos expansivos.

A metodologia NIST Test foi desenvolvida para cimentos Portland, que não formam produtos expansivos durante seu processo de hidratação. Dessa forma, o indicado seria avaliar o comportamento do CSS em solução não-agressiva e não só na solução de ataque, para confirmar a parcela de expansão obtida realmente com o ataque por sulfatos.

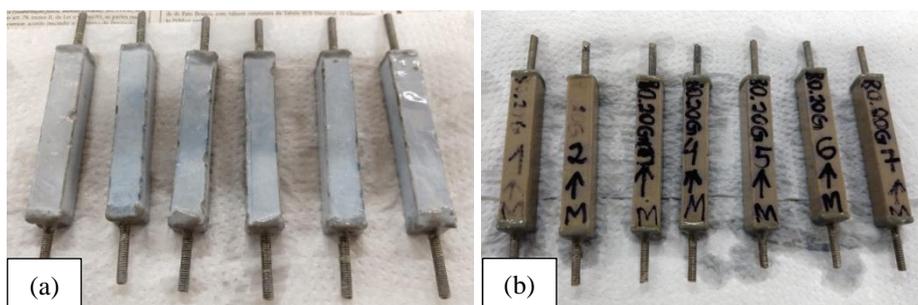


Figura 5: Corpos de prova de (a) CP V-ARI RS e (b) CSS expostos ao ataque por MgSO₄

Nos corpos de prova utilizados para verificação da variação dimensional também foi analisada a variação de massa que ocorre ao longo do processo de ataque pelo $MgSO_4$.

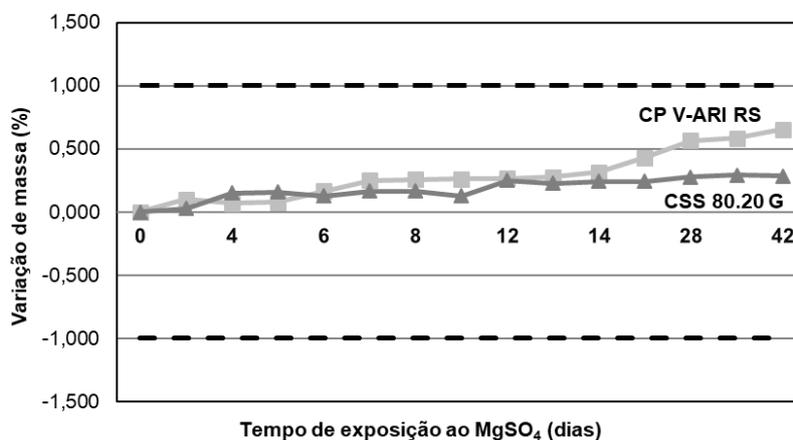


Figura 6: Variação dimensional dos corpos de prova expostos ao ataque por $MgSO_4$

A Fig. 6 apresenta os resultados da variação de massa dos corpos de prova ao longo do processo de ataque por sulfato. Em 42 dias de ataque, ambos os cimentos estiveram entre os limites de variação de massa estabelecidos pelo NIST Test, que é de 1% e apresentaram comportamento semelhante. O maior aumento de massa apresentado pelo CP V-ARI RS também pode ser justificado em função da formação do gel gelatinoso de gipsita e brucita na superfície das amostras.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, que buscou comparar o comportamento do cimento supersulfatado em relação ao cimento Portland frente ao ataque por sulfato de magnésio, verificou-se melhor comportamento apresentado pelo CP V-ARI RS. Embora o comportamento do CSS e do CP sejam semelhantes quanto à expansão e ganho de massa, o CSS ultrapassou o limite de expansão (0,10% aos 56 dias) aos 28 dias de ataque por $MgSO_4$, o que está em desacordo com diversos autores que apontam que o CSS apresenta boa durabilidade em ambientes agressivos, especialmente quando exposto ao ataque por sulfatos. Dessa forma, indica-se que estudos mais longos sejam realizados para avaliar o comportamento do cimento supersulfatado.

5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas de estudos que permitiram o desenvolvimento deste estudo.

6. REFERÊNCIAS

- [1] JUENGER, M. C. G. et al. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1232–1243, 2011.
- [2] GRUSKOVNJAK, A. *et al.* Hidration mechanisms of super sulphated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 983–992, 2008.
- [3] GROUNDS, T.; NOWELL, D. V.; WILBURN, F. W. Resistance of supersulfated cement to strong sulfate solutions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 181–190, 2003.
- [4] RUBERT, S. *et al.* Hydration mechanisms of supersulfated cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, p. 971-980, 2018.
- [5] IRASSAR, I. F.; BONAVETTI, V. L.; GONZÁLEZ, M. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 31–41, 2003.
- [6] MAES, M.; BELIE, N. D. Influence of chlorides on magnesium sulphate attack for mortars with Portland cement and slag based binders. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 630–642, 2017.
- [7] SANTHANAN, M.; COHEN, M.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanism. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 341–346, 2003.
- [8] NEVILLE, A. The confused world of sulfate attack on concrete. **Cement and concrete Research**, v. 34, p. 1275–1296, 2004.
- [9] DRIMALAS, T. **Laboratory and field evaluations of external sulfate attack**. University of Texas at Austin, 2007.
- [10] HEWLETT, P. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 3º ed. New York.
- [11] QUANLIN, N.; ZHANG, R. **Effect of supersulphated cement on sulfate attack of cement mortar**, *In*: International Conference on Advances in Energy and Environmental Science (ICAEEES 2015), Zhuhai - China, 2015.
- [12] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1012: Standard Test Method for Length change of Hydraulic – Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. United States, 2004.
- [13] EN 15743, Supersulfated cement - Composition, specifications and conformity criteria. **European Committee for Standardization**, 2010.
- [14] GRACIOLI, B.; VARELA, M. F. V.; BEUTLER, C. S.; FRARE, A.; ANGULSKI DA LUZ, C.; PEREIRA FILHO, J. I. Considerations on the mechanical behavior and hydration process supersulfated cement (CSS) formulated with phosphogypsum. **Revista Matéria**, v. 22, n. 01, 2017.
- [15] ALEKSIC, M. **Development and Standardization of the NIST Rapid Sulphate Resistance Test**. University of Toronto, 2010.
- [16] MAKHLOUFI, Z. et al. Effect of magnesium sulfate on the durability of limestone mortars based on quaternary blended cements. **Cement and Concrete Composites**, p. 186–199, 2016.
- [17] SOUZA, D. J. D. **Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland**. Universidade Federal do Paraná, 2016.