



Comportamento químico e mecânico de cimentos de sulfoaluminato de cálcio obtidos a partir de resíduos industriais

M. Gallardo H.¹, J. M. Almanza R.¹, D. A. Cortés H.¹, J. C. Escobedo B.¹

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coah., México CP. 25900.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v6i1.112>

Artículo recibido el 29 de agosto de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 10 de Diciembre de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2016 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2016.

© 2016 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 6, No. 1, Enero – Abril 2016, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel. 5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: RevistaALCONPAT.org.

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No. 04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de última modificación: 30 de marzo de 2016.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMO

Foi produzido um clínquer de sulfoaluminato de cálcio a partir da calcinação a 1250°C de uma mistura de cinza volante, escória de alumínio, carbonato de cálcio e gesso de flúor. Esse clínquer foi misturado com 15%, 20% e 25% e.p. de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. As pastas foram preparadas com relação água/cimento igual a 0,5. Foi avaliada a resistência à compressão das pastas curadas em água potável e em meios corrosivos a 40°C. As pastas curadas em água alcançaram resistências à compressão de 38-39 MPa, enquanto as pastas imersas em meios corrosivos apresentaram uma redução da resistência frente ao ataque químico. A etringita foi o principal produto da hidratação desses cimentos. A degradação dessas pastas de cimento por ataque químico ocorreu devido a uma descalcificação e dealuminização dos produtos hidratados.

Palavras chave: sulfoaluminato de cálcio; etringita; resistência à compressão; ataque químico.

ABSTRACT

A calcium sulfoaluminate clinker was synthesized calcining a mixture of fly ash, fluorogypsum, aluminum slag, and calcium carbonate at 1250 °C. The clinker was mixed with 15, 20, or 25% e.p. of $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. The pastes were prepared with a water/cement ratio of 0.5. Compression resistance of cements cured in potable water and corrosive mediums at 40 °C was evaluated. The cements cured in potable water developed compressive strengths of 38-39 MPa; those immersed in corrosive mediums showed a decrease in this property after the chemical attack. Etringite was the main product of hydration. The degradation of the cements by chemical attack was due to a decalcification and dealumination of the pastes.

Keywords. calcium sulfoaluminate; ettringite; compressive strength; chemical attack.

RESUMEN

Se sintetizó un clínker de sulfoaluminato de calcio calcinando una mezcla de ceniza volante, fluoryeso, escoria de aluminio y carbonato de calcio a 1250 °C. El clínker fue mezclado con 15, 20 o 25 % e.p. de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Las pastas se prepararon con relaciones agua/cemento de 0.5. Se evaluó la resistencia a la compresión de cements curados en agua potable y en medios corrosivos a 40 °C. Los cements curados en agua potable desarrollaron resistencias a la compresión de 38-39 MPa, los inmersos en medios corrosivos presentaron una disminución en esta propiedad después del ataque químico. La etringita fue el principal producto de hidratación. La degradación de los cements por ataque químico es debida a una descalcificación y dealuminación de las pastas.

Palabras clave: sulfoaluminato de calcio; etringita; resistencia a la compresión; ataque químico.

Autor de contacto: Marisol Gallardo Heredia (marisol.gallardo@uadec.edu.mx)

1. INTRODUÇÃO

O cimento é um material utilizado na construção de cidades e de habitações que crescem de acordo com o aumento da população. O uso de concretos produzidos com insumos apropriados, corretamente dosados e bem consolidados asseguram a durabilidade dos edifícios. O material aglutinante mais empregado na construção civil é o cimento Portland, no entanto, o processo de produção envolve o consumo de grandes quantidades de combustíveis fósseis e, em paralelo, durante o processo de descarbonização de matérias-primas, são emitidos grandes volumes de CO₂ na atmosfera, contribuindo com cerca de 7% das emissões globais desse gás (Roy et al, 1999; Gartner et al, 2004). Existe uma variedade de materiais alternativos e viáveis (resíduos industriais) para a substituição do cimento Portland. A utilização destes materiais está baseada na importância de minimizar as emissões de CO₂, e no interesse em desenvolver e produzir materiais cimentícios com boas propriedades mecânicas e de estabilidade em ambientes corrosivos.

Uma alternativa para substituir total ou parcialmente o uso do cimento Portland é a fabricação de cimento de sulfoaluminato de cálcio (SAC) que apresenta uma estrutura cristalina composta por um arranjo tridimensional de tetraedros de AlO₄ interligados com íons Ca⁺² e SO₄⁻² localizados no interstício existente (Sharp J.H. et al., 1999). Este tipo de cimento apresenta uma baixa emissão de CO₂, é formado a uma temperatura aproximada de 1250 °C e desenvolve boas propriedades mecânicas (resistência à compressão) (Older, 2005; Zhou et al., 2006; Garcia-Maté et al., 2015; Hargis et al., 2014). Além disso, há uma grande quantidade de resíduos, tais como escória, gesso, cinzas entre outros, que apresentam em sua composição química quantidades consideráveis de Al₂O₃, CaO, CaSO₄ etc, sendo estes os principais componentes para a produção do clínquer de SAC. Uma vantagem muito importante resultante da fabricação do clínquer a partir de resíduos industriais é a redução da poluição do ar, solo e visual que estes originam (acumulados ao ar livre) e a redução das emissões de CO₂ para o meio ambiente. Li et al., relataram a sinterização do SAC utilizando cinzas com elevado teor de alumina, bauxita e calcário como materiais de partida (Li et al., 2007) onde as principais fases de sinterização foram SAC e silicato tricálcico (C₃S).

O sulfoaluminato-belita foi sinterizado a 1150 °C, a partir da cinza volante, poeiras e lamas recolhidas dos processos industriais. O clínquer obtido se apresentou como produto da sinterização das fases guelenita (formado pela decomposição da belita a temperaturas superiores a 1100 °C), SAC e belita (Li et al., 2001). Durante a sinterização do SAC utilizando resíduos industriais, obteve-se a formação de guelenita como produto secundário, sendo esta fase responsável pela diminuição na formação de SAC (Arjunan et al., 1999). A sinterização do sulfoaluminoférrico através da utilização de cal, gesso, lama vermelha e bauxita a 1250 °C apresentou fases como C₄(A₃F)₃ $\overline{S}$, C₄AF e C₂F.

A densidade deste aumentou com o incremento da quantidade de lama vermelha, finalmente os produtos de hidratação formados foram etringita e C₃(AF)H₆ (Singh et al., 1997). O uso de resíduos de indústrias de fertilizantes (adubos), bauxita e minério de ferro como matérias primas para a sinterização do SAC a 1230 °C gerou fases como SAC, C₄AF, C₂AF, 2C₂S·C $\overline{S}$ e uma pequena quantidade de cal livre. Maiores volumes de minério de ferro aumentaram a quantidade da fase C₄AF e diminuíram a da fase SAC (Singh et al., 2008). O SAC foi sinterizado a partir de uma mistura de jarosita-alunita e resíduos de processos hidrometalúrgicos (desenvolvidos para o tratamento econômico de minérios com baixo teor de óxido de níquel) a 1300 °C (Katsioti et al., 2005).

Geralmente, as pastas elaboradas com o clínquer obtido dos resíduos ou subprodutos industriais mencionados apresentaram boas propriedades mecânicas. A etringita é o principal produto de hidratação do cimento de SAC, esta ocorre como um processo natural da combinação deste cimento, água e sulfato de cálcio (Mehta, 1967). A morfologia característica da etringita

compreende cristais de prismas hexagonais ou placas (Moore et al, 1968). A formação de etringita nas primeiras etapas de hidratação contribui com o desenvolvimento das propriedades mecânicas. No entanto, o desenvolvimento ou formação em etapas posteriores (formação de etringita tardia, FET) pode ser prejudicial. A FET, em materiais cimentícios endurecidos, gera microfissuras que comprometem as propriedades mecânicas, por se tratar de uma reação expansiva. Em muitos casos, a FET é atribuída a uma quantidade excessiva de sulfatos presentes no cimento (Taylor, 2001; Gallardo M. et al., 2014).

O desenvolvimento das propriedades físicas e químicas de novos materiais de construção em ambientes semelhantes ao que está exposto cotidianamente o cimento Portland tem despertado grande interesse na área de pesquisa. Foram realizados estudos sobre durabilidade e estabilidade química de diferentes tipos de cimento, cuja finalidade é avaliar o comportamento das reações que ocorrem nestes materiais de construção em diferentes condições de exposição. Por exemplo, investigações sobre o ataque químico em concretos de cimento Portland, pozolânico e de escória foram realizados simulando chuva ácida com uma solução de H_2SO_4 e HNO_3 , com um pH 3,5. Os resultados indicaram que o hidróxido de cálcio é o composto no qual tem início o ataque da solução, por conseguinte, poderia atuar como uma barreira contra o ataque dos silicatos hidratados. Os concretos pozolânicos foram mais suscetíveis a ataques do que os elaborados com escória. A difusão aumentou para altas relações água/cimento, devido à elevada permeabilidade (R. Sersele et al., 1997).

Foram realizados estudos sobre a durabilidade química de um cimento API classe B (utilizados em poços de petróleo) para determinar os efeitos resultantes do ataque de íons SO_4^{2-} , Mg^{+2} e Cl^- utilizando cura em soluções aquosas de Na_2SO_4 , NaCl e MgCl_2 . Detectou-se a formação de tobermorita, portlandita, etringita e monocloroaluminato como resultado da transformação das fases anidras do cimento. A portlandita aumentou em quantidade ao longo do tempo. A interação entre os íons SO_4^{2-} e o cimento gerou gesso parcialmente solúvel reagiram posteriormente com C_3A facilitando a formação de etringita. Os íons Cl^- se combinaram quimicamente com os aluminatos de cálcio hidratados resultando na formação de sal Friedel. Os íons Mg^{2+} propiciaram a descalcificação do cimento, que por sua vez reagiram com grupos hidroxila, resultando na formação de brucita (Martin J. J. et al., 2008).

O estudo da durabilidade química de um geopolímero elaborado com metacaolim, exposto a uma solução de HCl durante 10 dias com uma concentração de 0,5 N a 60 °C, forneceu como resultado uma degradação das pastas devido à destruição da estrutura geopolimérica e a liberação de Na, Al e Si, para uma solução ácida. Evidenciou-se uma troca de espécies iônicas entre H_3O^+ e Na^+ . O ataque químico foi mais intenso em pastas com maior relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,55$, com uma perda de 33,1% de sua resistência inicial. Pastas com uma menor relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,6$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,55$ só perderam 2% de sua resistência inicial. O mecanismo envolvido na deterioração foi a troca iônica e a dissociação do HCl em íons Cl^- e H_3O^+ , onde íons Cl^- neutralizaram cargas com íons Na^+ dando lugar a um precipitado NaCl (Burciaga-Diaz O. et al., 2007). O objetivo deste trabalho é a avaliação do desenvolvimento da resistência à compressão e da estabilidade química de cimentos de sulfoaluminato de cálcio sinterizado a partir de uma mistura de cinzas volantes, escória de alumínio e fluor-gesso a 1250 °C.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados foram a cinza volante (cv), escória de alumínio (ea) e fluor-gesso (fg). Os dois últimos foram submetidos a um processo de moagem até a obtenção de partículas menores que 106 μm (peneira #140 ASTM). Posteriormente, a composição química de cada material foi

analizada mediante fluorescência de raios-X (FRX), cujos resultados estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos óxidos das matérias primas.

Óxidos	Escória de alumínio ea (e.p. %)	Cinza Volante cv (e.p.%)	Fluor-gesso fg (e.p.%)
Na ₂ O	2,496	-	-
MgO	5,000	1,377	-
Al ₂ O ₃	63,19	24,81	-
SiO ₂	11,69	59,49	0,103
SO ₃	0,833	-	56,33
Cl ₂	4,636	-	-
K ₂ O	2,203	1,716	-
CaO	7,263	4,806	43,24
TiO ₂	0,983	1,663	-
MnO	0,503	-	-
Fe ₂ O ₃	1,203	6,126	-

Tendo como base a composição química foram misturados os resíduos na proporção necessária para a obtenção de SAC de acordo com a seguinte reação: $ea + cv + fg + CaCO_3 = SAC$ (80% e.p.) + Ca_2SiO_4 (20% e.p.). As proporções de cada material de partida foram ajustadas com $CaCO_3$ (97% de pureza). Os materiais de partida foram homogeneizados em recipientes plásticos com acetona e bolas de alumina durante 4 horas, posteriormente foram secos a uma temperatura de 80 °C por 12 horas. Conformaram-se pastilhas de 2 cm de diâmetro por prensagem uniaxial a 45 MPa, que foram tratadas termicamente a 1250 °C, durante 4 horas. Constatou-se a formação de SAC mediante difração de raio-X. O clínquer obtido foi submetido a trituração até se obter uma superfície específica de aproximadamente 3800 cm²/g (ASTM C-204), posteriormente, foi misturado com 15, 20 ou 25% e.p. de sulfato de cálcio ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) para preparar o cimento de SAC. As pastas foram preparadas com uma relação água/cimento de 0,5 de acordo com o procedimento indicado na norma mexicana NMX-C-085-ONNCCE-2002 (NMX-C-085). A nomenclatura dos sistemas foi a seguinte: 515, 520 e 525 onde o primeiro algarismo indica a relação água/cimento e os dois últimos o teor de sulfato de cálcio. As misturas foram colocadas em moldes Nyalcero e vibradas por 60 s para eliminar a porosidade. Os moldes cheios foram cobertos com plástico e colocados em câmaras isotérmicas a 40 °C durante 24 horas. Posteriormente os corpos de prova foram desmoldados e colocados em recipientes com água (água potável) para início da cura úmida à temperatura mencionada anteriormente durante 1, 3, 7, 14 ou 28 dias, após cada período de cura foi avaliada a resistência à compressão. Para efeito de comparação, foram desenvolvidas amostras de cimento Portland Comum (CPC comercial) como alvos de referência. Estas foram desenvolvidas e curadas sob as mesmas condições das amostras preparadas à base de cimentos de SAC.

Para os ensaios de durabilidade química, as amostras foram curadas por 7 dias em água potável e posteriormente, imersas em meios corrosivos durante 14, 28 ou 42 dias para a avaliação da resistência química, através dos resultados de resistência à compressão. As amostras foram imersas em 2 litros de solução (elaborada com água desionizada) de H_2SO_4 0,5 N, $MgCl_2$ 0.6 N e Na_2SO_4 0,04 N a 40 °C para simular as condições agressivas. As medições de resistência à compressão foram realizadas em uma prensa hidráulica automatizada (Controls modelo 50-C7024), com uma capacidade de 250 kN utilizando uma velocidade de aplicação de carga de 350 N/s. Os ensaios foram realizados de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM

C109/C109-M95 (ASTM-C109). Para identificar as fases presentes, resultantes das reações de hidratação e do ataque químico, as amostras foram analisadas com 28 (água potável) e 42 (ambiente corrosivo) dias de imersão, mediante difração de raios-X (DRX). Foram selecionados fragmentos, preferencialmente da superfície de cada um dos corpos de prova submetidos ao ataque químico, e foram imersos em metanol, secos em estufa durante 48 horas a 40 °C. Mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram analisadas antes e depois do ataque químico.

3. RESULTADOS

Na Figura 1 está apresentado o padrão de difração do clínquer sinterizado a uma temperatura de 1250 °C. Foram observadas principalmente as reflexões correspondentes ao SAC. Foram formadas fases secundárias como guelenita ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SiO}_7$), aluminato de cálcio (CaAl_2O_4), maienita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) e preocroita ($\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$). A belita (Ca_2SiO_4) foi obtida em um percentual menor do que o pretendido devido à estabilidade termodinâmica das fases secundárias que se formaram a 1250 °C. Além disso, as fases guelenita e espinela são consideradas não cimentícias, devido sua pouca ou nenhuma reatividade na presença de água, mas estas podem atuar como fases de reforço.

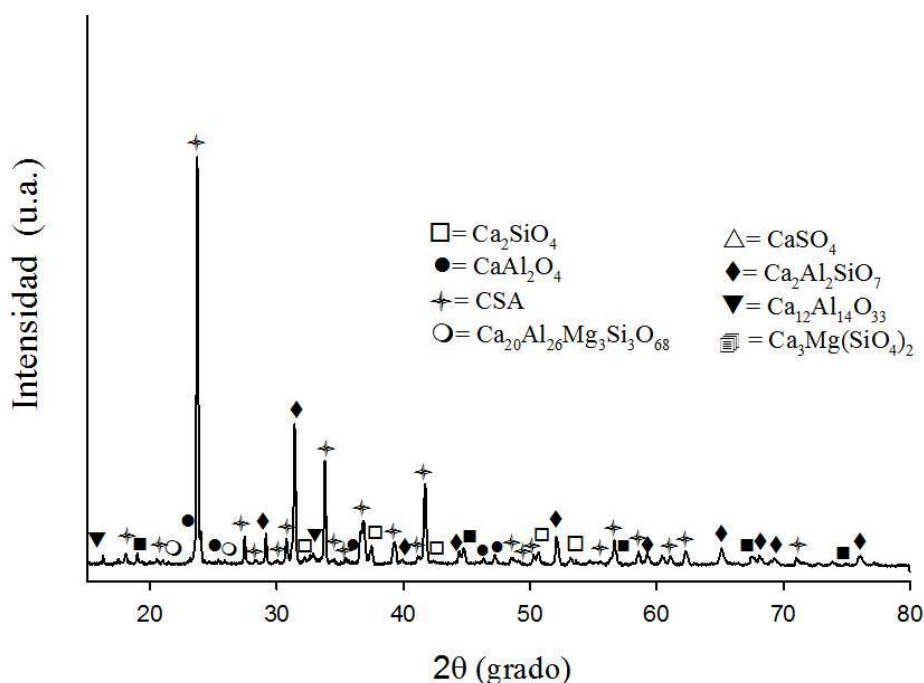


Figura 1. Padrão da DRX da sinterização a 1250 °C.

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de resistência à compressão dos sistemas 515, 520 e 525 curadas de 1 a 28 dias a 40 °C. No sistema 515 se observou um lento desenvolvimento da resistência à compressão do primeiro até os 14 dias; aos 28 dias a resistência à compressão diminuiu, devido a formação de etringita tardia. O sistema 520 apresentou uma diminuição da resistência à compressão aos 7 dias, com um ligeiro aumento aos 14 e 28; no entanto, houve pouco acréscimo de resistência, terminando com 24,25 MPa. No sistema 525 foi observado um aumento da resistência à compressão em função do tempo (entre 1 e 14 dias), em idades posteriores se manteve a mesma resistência de 38,9 MPa aos 28 dias. Possivelmente, a etringita foi formada quase inteiramente nos primeiros dias de cura, e o posterior aumento foi devido ao crescimento

desta fase dentro dos poros e áreas fracas (microfissuras). A presença de um restante de gesso e de SAC em dias posteriores no início do período de cura indicam que as reações de hidratação continuaram com o passar do tempo. Este sistema apresentou os maiores valores de resistência à compressão. Diante do exposto, uma maior quantidade de gesso aumenta a resistência mecânica devido à formação de etringita a partir do primeiro dia de cura. Os resultados obtidos de resistência à compressão estavam dentro do valor definido na norma NMX-C-061-ONNCCE-2001 (20-40 MPa aos 28 dias de cura). O valor obtido experimentalmente para cimento CPC foi de 38 MPa.

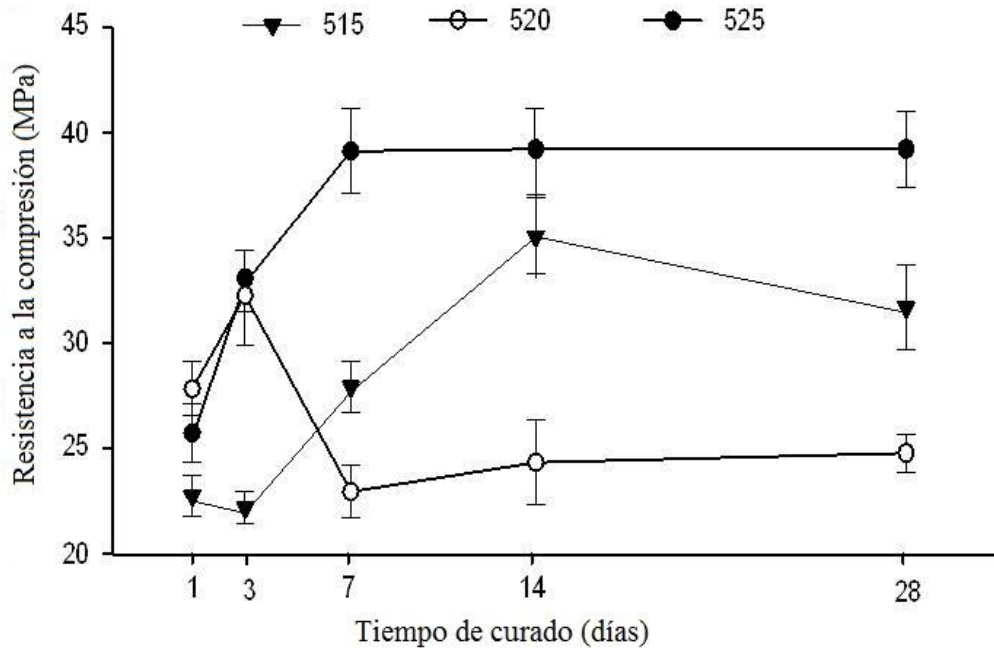


Figura 2. Resistência à compressão dos sistemas 515, 520 e 525 curados a 40 °C.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os padrões de DRX dos sistemas 515 e 525 curados durante 1, 14 e 28 dias a 40 °C. No sistema 515 (Figura 3), no primeiro dia foram observadas reflexões correspondentes a etringita e estas aumentaram de intensidade aos 14 e 28 dias de cura. No sistema 525 (Figura 4), no primeiro dia foram observadas reflexões correspondentes ao SAC e ao gesso, estas últimas até os 14 dias. Reflexões correspondentes a etringita foram visíveis a um dia de cura e aumentaram de intensidade aos 14 e 28 dias. O aumento gradual da intensidade das reflexões dos produtos de hidratação indicou a formação de etringita tardia. Esta não foi o suficiente para afetar as propriedades mecânicas e, possivelmente, essa fase ocupou lugar dentro dos poros existentes. Para ambos os sistemas foram observadas reflexões correspondentes a espinélia e guelenita sem alterações aparentes da intensidade das reflexões em função do tempo de cura, pois estas duas fases são inertes na presença de água.

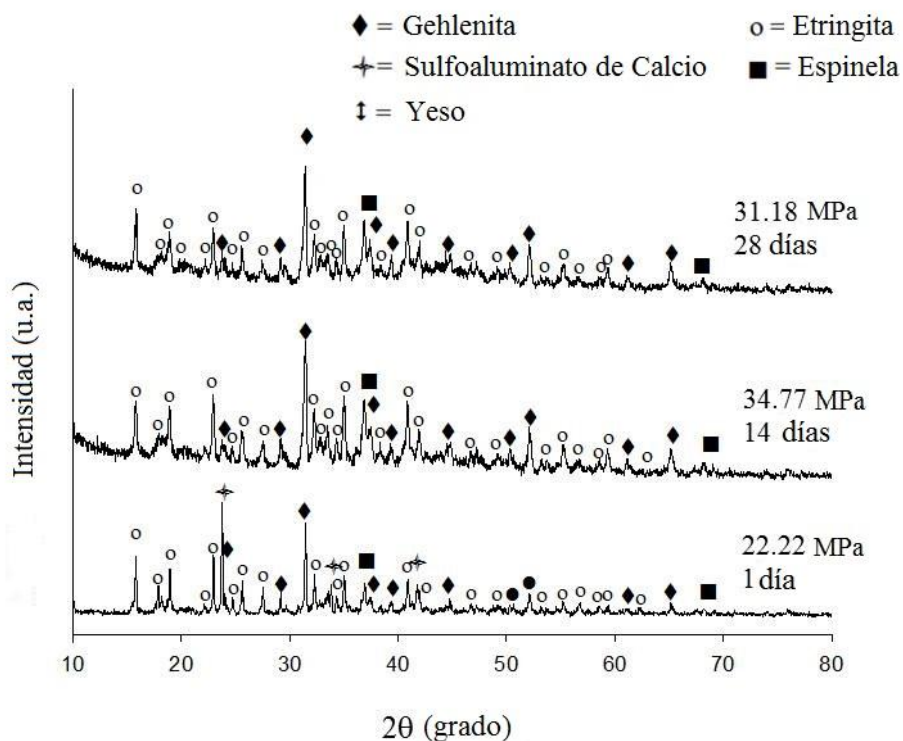


Figura 3. Padrões de DRX do sistema 515 curado durante 1, 14 e 28 dias a 40 °C.

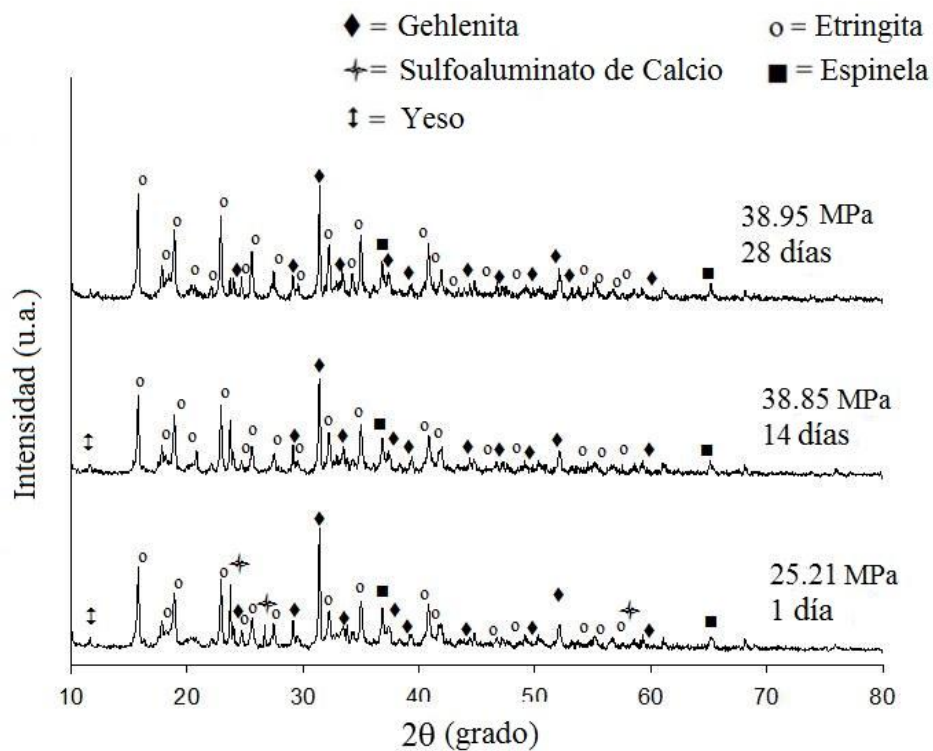


Figura 4. Padrões de DRX do sistema 525 curado durante 1, 14 e 28 dias a 40 °C.

Na Figura 5 estão apresentadas as micrografias de superfícies de fratura dos sistemas 515 e 525 curados a 1, 14 e 28 dias a 40 °C. No sistema 515 o primeiro dia exibe uma microestrutura densificada com a presença de algumas fissuras distribuídas na matriz. Aos 14 dias se observou uma microestrutura com uma matriz densificada e compacta onde as fissuras diminuem em quantidade explicando o aumento da resistência à compressão observada nesta idade. Aos 28 dias de cura foram observadas algumas áreas fracas geradas pelo crescimento de hidratos resultando numa diminuição da resistência à compressão do material.

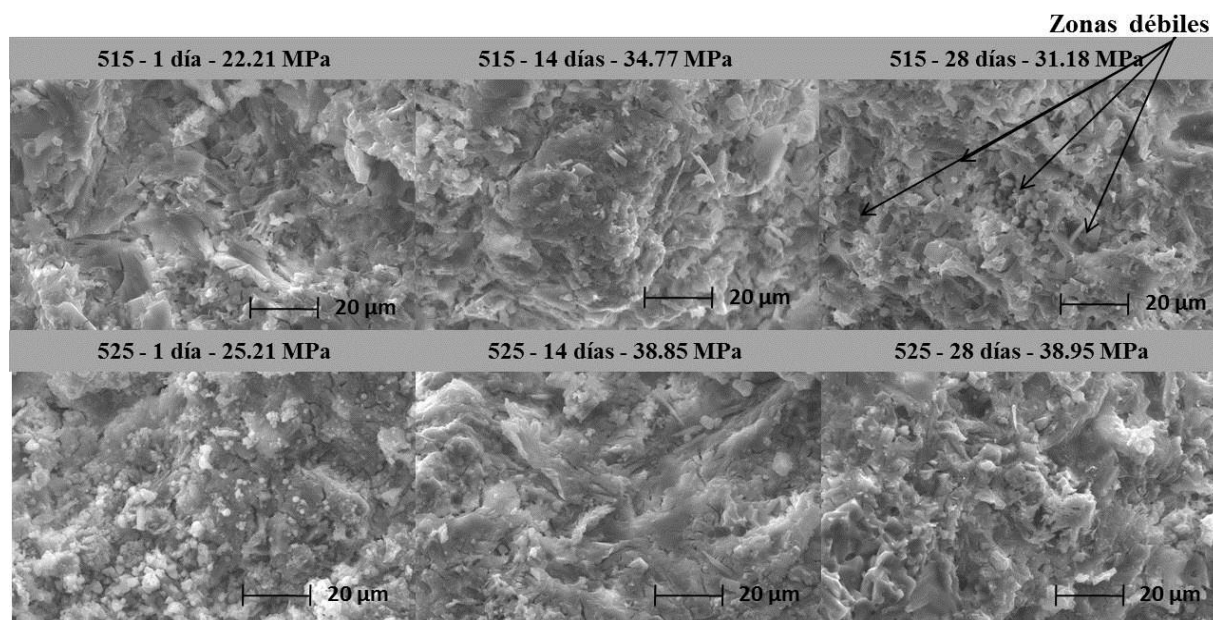


Figura 5. Micrografias de superfície de fratura de amostras dos sistemas 515 e 525 curadas a 1, 14 e 28 dias a 40 °C.

Nas microestruturas de superfície do sistema 525 no dia 1 foram observados nódulos brancos imersos em uma matriz de etringita densa. Estes nódulos brancos estão associados a formação de gesso. Aos 14 dias de cura, a matriz se apresentou ainda mais densificada sendo similar a microestrutura observada aos 28 dias, confirmando a semelhança nas propriedades mecânicas aos 14 e 28 dias de cura. O sistema 525 desenvolveu as melhores resistências à compressão, mostrando melhor estabilidade em função do tempo por não apresentar diminuição da resistência. Por conseguinte, foi avaliada a estabilidade deste sistema imerso em soluções agressivas. Amostras desse cimento foram previamente curadas durante 7 dias em água potável (38,95) e posteriormente imersas em soluções corrosivas.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados de resistência à compressão obtidos das amostras após imersão em meios corrosivos durante 7, 14, 28 e 42 dias a 40 °C. As amostras imersas em uma solução de NaSO_4 0,04N desenvolveram uma maior resistência à compressão aos 42 dias de cura (34,63 MPa). As amostras imersas em soluções de H_2SO_4 e MgCl_2 desenvolveram resistências à compressão aos 42 dias de 28,10 e 29,2 MPa, respectivamente. Foi observada uma diminuição da resistência à compressão de 28,6% e 25,83% nas amostras imersas em solução de H_2SO_4 e MgCl_2 respectivamente. Estas variações podem ser atribuídas à interação das amostras como íons Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Na^+ presentes nas soluções corrosivas. As amostras imersas em água potável não apresentaram diminuição da resistência à compressão em qualquer tempo de cura (dias 1-28).

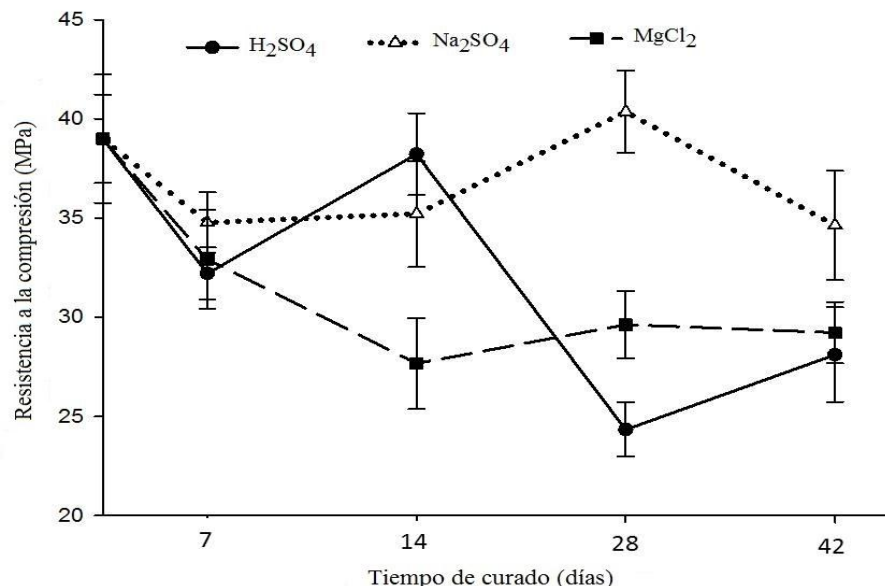


Figura 6. Resistência à compressão do sistema 525 curado em soluções agressivas a 40 °C.

Os resultados obtidos na caracterização por DRX das amostras imersas em soluções agressivas aos 42 dias de cura estão apresentados na Figura 7. Foram observadas reflexões de alta intensidade correspondentes ao gesso em amostras imersas em uma solução de H₂SO₄, indicando degradação da etringita, causada pela difusão de íons SO₄²⁻ no interior da microestrutura, resultando numa dissolução do material. As amostras imersas em MgCl₂ e Na₂SO₄ apresentaram um padrão semelhante ao descrito anteriormente, exceção feita as reflexões correspondentes ao gesso que apresentaram uma baixa intensidade indicando um ataque moderado ao material.

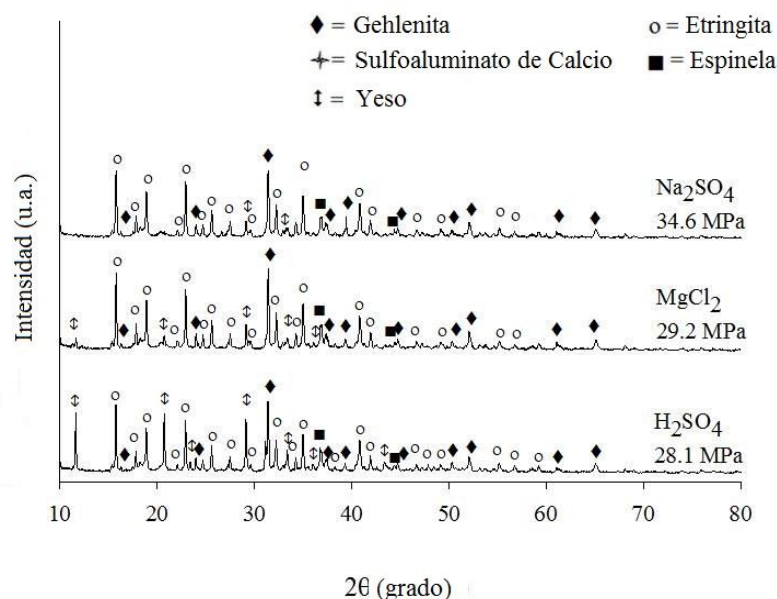


Figura 7. Padrões de DRX do sistema 525 imerso em soluções agressivas durante 42 dias a 40 °C.

Alguns danos se destacaram durante uma análise visual, onde foi observado um amolecimento da superfície, sendo este mais expressivo nas amostras imersas na solução ácida indicando maior agressividade desta solução.

A Figura 8 apresenta uma micrografia correspondente a uma amostra imersa em solução de H_2SO_4 0.5N a 40 °C. Observou-se, a partir da superfície da amostra, um ataque químico com profundidade de aproximadamente 129 μm , nota-se visualmente nesta região uma tonalidade mais escura de cinza que no resto da amostra. A análise por EDS (espectrometria de energia dispersiva de raios X) indicou a migração de íons de Al^{+3} provocada pelo ataque da solução ácida. Originou-se uma fissura de 22 μm de espessura devido à alteração do volume, causada pela migração de íons de cálcio e sulfatos para o exterior, aumentando o ataque nas novas superfícies expostas à solução corrosiva. Sob a fissura se observou uma matriz densa e compacta sugerindo que se trata de uma zona onde o meio corrosivo não penetrou.

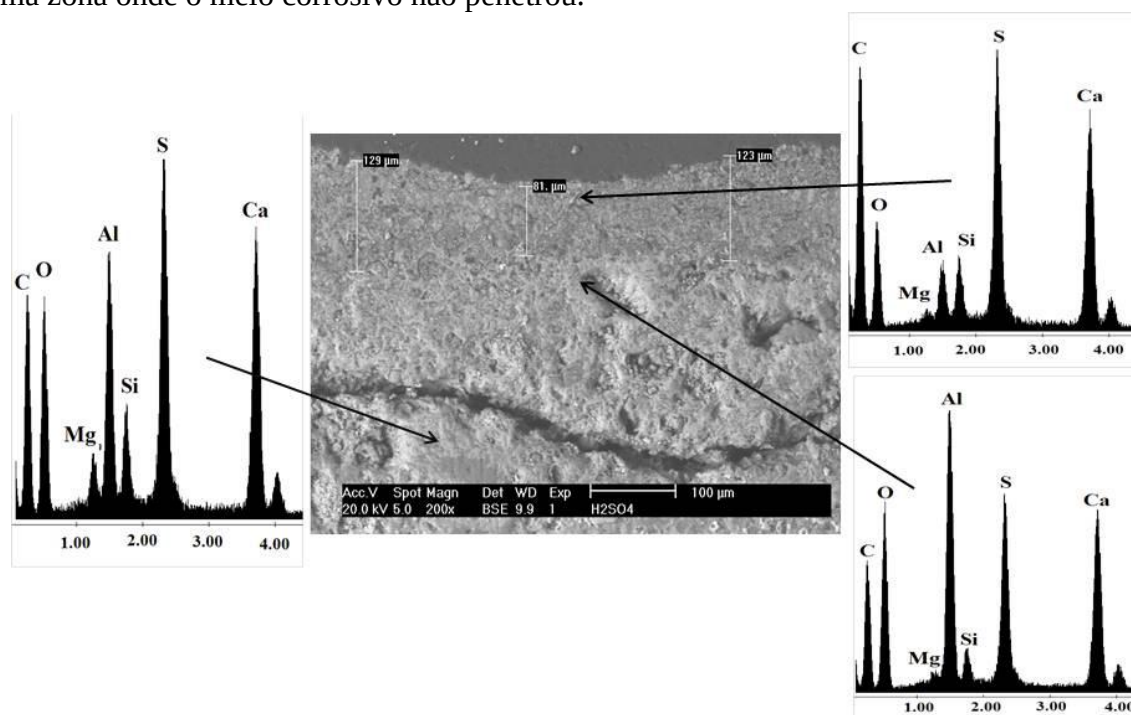
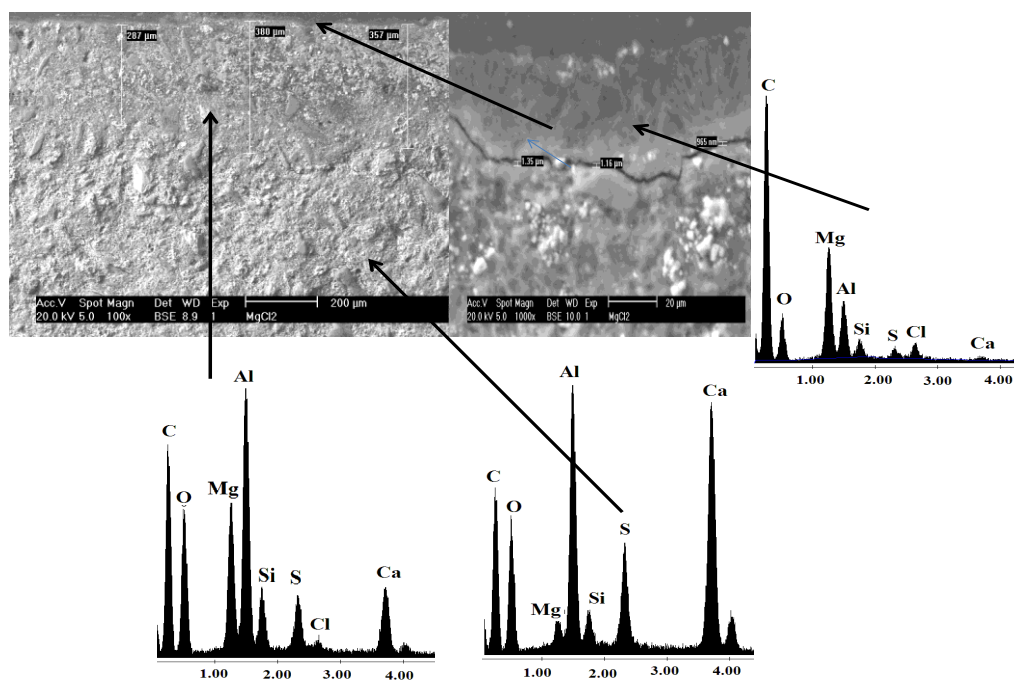


Figura 8. Micrografia do cimento após 42 dias de imersão em uma solução de H_2SO_4 0.5 N.

Na Figura 9 está apresentada a microestrutura de uma amostra imersa na solução de MgCl_2 0,6 N durante 42 dias a 40 °C. A profundidade do ataque químico foi de aproximadamente 380 μm sendo maior do que a observada no cimento atacado com uma solução de H_2SO_4 . Observou-se a formação de uma fissura na superfície com aproximadamente 1,16-1,25 μm . Na região superior à fissura se observou uma interface de elevado teor de Mg, pela difusão lenta de íons de Mg^{+2} na amostra. Indicando uma troca iônica com íons de cálcio. A região não corroída apresentou uma microestrutura compacta.



N.

Figura 9. Micrografia do cimento após 42 dias de imersão em uma solução de $MgCl_2$ 0.6 N.

Na Figura 10 está apresentada a microestrutura de uma amostra imersa na solução de Na_2SO_4 0,04 N durante 42 dias a 40 °C. Observou-se uma profundidade de ataque de 46,7 μm , com aparência granular, possivelmente estes nódulos são de gesso, produto de uma descalcificação do material. Foram observadas partículas de alumina no interior da matriz, indicando uma migração de íons de cálcio e sulfato para o exterior. O cimento imerso na solução apresentou maior resistência ao ataque e sua resistência à compressão foi de 34,63 MPa aos 42 dias de imersão, possivelmente os íons Na^+ substituíram os íons Ca^{+2} e formaram parte da rede cristalina.

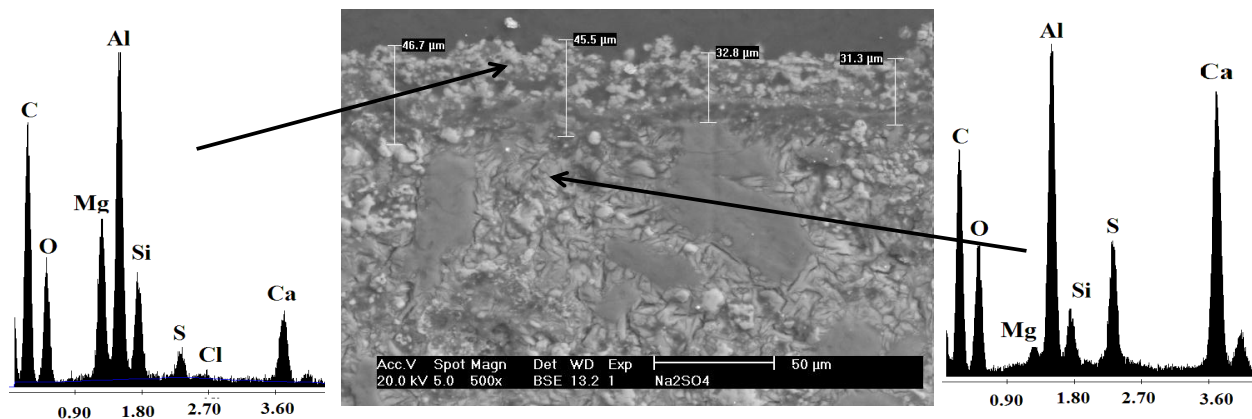


Figura 10. Micrografia do cimento após 42 dias de imersão em uma solução de Na_2SO_4 0.6 N.

4. CONCLUSÕES

Obteve-se um clínquer de sulfoaluminato de cálcio a partir da sinterização de uma mistura de escória de alumínio, cinza volante e fluor-gesso. O clínquer apresentou em sua composição fases como sulfoaluminato de cálcio, guelenita, aluminato de cálcio, maienita e belita.

Os cimentos produzidos com sulfoaluminato de cálcio sinterizado a partir de resíduos industriais desenvolveram resistências à compressão de 38,95 MPa, sendo estas semelhantes às desenvolvidas por pastas de cimento Portland comum curados sob as mesmas condições.

As pastas imersas em uma solução de (Na₂SO₄) apresentaram uma elevada resistência ao ataque por sulfatos, desenvolvendo uma resistência à compressão de 34,63 MPa, após 42 dias de imersão.

A degradação das pastas por ataque de H₂SO₄ e MgCl₂ ocorre por processos desaluminação e descalcificação. As amostras imersas em H₂SO₄ e MgCl₂ desenvolveram uma resistência de 28,10MPa e 29,2MPa, respectivamente, após 42 dias de cura.

5. REFERÊNCIAS

Arjunan, P., Silsbee, M. R., Roy, D. M. (1999) *Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products*. Cement and Concrete Research, Vol. 29: pp. 1305-1311.

ASTM C109/C109-M95, (1995), *Standar test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50 mm] cube specimens)*, Vol 04.01 Cement, Lime, gypsum.

ASTM C-204, (1995), *Fineness of Hydraulic Cement by Air Permeability Apparatus, Annual*, Book of ASTM Standards. Section 4. Construction. Volume 04.01. Cement, Lime, Gypsum.

Burciaga-Diaz, O. and Escalante-García J.I. (2012) *"Strength and durability in acid media of alkali silicate activated metakaolin geopolymers"*, Journal, Vol 97, 7: pp.2307-2313

Gallardo M., Almanza J. M., Cortés D. A., Escobedo J.C., Escalante-García J. I. (2014) *"Synthesis and mechanical properties of a calcium sulphoaluminate cement made of industrial wastes"*, Materiales de Construcción, Vol 64, 315, e023: pp. 1-8.

García-Maté M., De la Torre A., Leon-Reina L., Losilla E., Aranda M.A.G., Santacruz I. (2015), *"Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement"*, Cement and Concrete Composites, Vol 55: pp.53-61.

Gartner, E. (2004), *"Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements"*, Cement and Concrete Research, Vol. 34, 9: pp. 1489–1498.

Hargis C.W., Telesca A., Monteiro P. J. M., *"Calcium sulfoaluminate (Ye'elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite"*, Cement and Concrete Research, Vol 65: pp.15-20.

Katsioti, M., Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P. (2005), *"Examination of the jarosite–alunite precipitate addition in the raw meal for the production of Portland and sulfoaluminate-based cement s"*, International Journal of Mineral Processing, Vol. 76: pp. 217 – 224.

Li, H., Agrawal, D. K., Cheng, J., Silsbee, M. R. (2001), *"Microwave sintering of sulphoaluminate cement with utility wastes"*, Cement and Concrete Research, Vol. 31: pp 1257- 1261.

Li, J., Ma, H., Zhao, H. (2007), *"Preparation of sulphoaluminate-alite composite mineralogical phase cement from high alumina fly ash"*, Key Engineering Materials, Vol. 334-335: pp. 421-424.

Martin, J. J., Márques G., Alejandro F. J., Hernandez M. E. (2008), *"Durability of API class cement pastes exposed to aqueous solutions containing choride, sulphate and magnesium ion"*, Materiales de construcción, Vol 58,292: pp. 1701-1707.

- Mehta, P. K. (1967) "*Expansion characteristics of calcium sulfoaluminate hydrates*", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 50, 4: pp. 204–208.
- Moore, A., Taylor, H. F. W. (1968), "*Crystal structure of ettringite*", Nature, Vol. 218: pp. 1048 – 1049.
- NMX-C-061-ONNCCE-2001. (2001), *Industria de la construcción-cemento-determinación de la resistencia a la compresión de cementos hidráulicos*, Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México DF.
- NMX-C-085-ONNCCE-2002 (2002), *Industria de la construcción-Cementos hidráulicos-Método estándar para el mezclado de pastas y morteros de cementos hidráulicos*, Organismo Nacional de Normalización y Certificación para la Construcción y Edificación, México DF.
- Older, I. (2005), "*Cements containing calcium sulfoaluminate*", Special Inorganic Cements, Modern Concrete Technology 8, Taylor and Francis Group: pp. 63-81.
- Roy, D. M. (1999), "*Alkali-activated cements opportunities and challenges*", Cement and Concrete Research, Vol. 29, 2: pp 249–254.
- Sersale, R., Frigiones, G., Bonavita, L. (1998), "*Acid depositions and concrete attack: main influences*", Cement and Concrete Research, Vol. 28 pp. 19-24.
- Sharp J. H., Lawrence C. D., Yang R., (1999) "*Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what?*", Advances in Cement Research, Vol 11, 1: pp 3 –13
- Singh, M., Kapur, P.C., Pradip. (2008), "*Preparation of calcium sulphoaluminate cement using fertiliser plant wastes*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 157: pp. 106–113.
- Singh, M., Upadhyay, S.N., Prasad, P.M. (1997), "*Preparation of iron rich cements using red mud*", Cement and Concrete Research, Vol. 27, 7: pp. 1037–1046.
- Taylor, H.F.W., Famy, C., Scrivener, K.L. (2001), "*Delayed ettringite formation*", Cement and Concrete Research, Vol. 31, 5: pp. 683–693.
- Zhou, Q., Milestone, N.B., Hayes, M. (2006) "*An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, 1: pp. 120–129. Zhou, Q., Milestone, N.B., Hayes, M. (2006) "*An alternative to Portland Cement for waste encapsulation—The calcium sulfoaluminate cement system*", Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, 1: pp. 120–129.