



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



SÍLVIA RUBERT

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE CIMENTOS SUPERSULFATADOS:
FORMULAÇÃO E MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2015

SÍLVIA RUBERT

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE CIMENTOS SUPERSULFATADOS:
FORMULAÇÃO E MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO**

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 de concentração: Química de materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Caroline Angulski da Luz.

PATO BRANCO

2015

R895c Rubert, Sílvia.
Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação
e mecanismos de hidratação / Sílvia Rubert. -- 2015.
114 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos.
Pato Branco, PR, 2015.
Bibliografia: f. 103 – 107.

1. Escória. 2. Cimento - Composição. 3. Cimento Portland. I.
Luz, Caroline Angulski da, orient. II. Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Processos
Químicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 23

Título da Dissertação

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE CIMENTOS SUPERSULFATADOS: FORMULAÇÃO E MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO

Autora

SÍLVIA RUBERT

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 31 de março de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química de 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.

Prof^a. Dra. Caroline Angulski da Luz - UTFPR
Presidente

Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Junior -
UTFPR
Examinador

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz –
UTFPR
Examinadora

Prof. Dr. Fernando Pelisser – UFSC
Examinador

Visto da Coordenação

Prof.^a Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha
Coordenadora do PPGTP

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

DEDICATÓRIA

*A minha pequena e amada filha Alice,
pelo amor incondicional.*

AGRADECIMENTOS

É com tamanha alegria que agradeço a Deus pela experiência proporcionada, e a todas as pessoas que de uma maneira ou de outra ajudaram no decorrer da elaboração desta pesquisa. Agradeço.

A minha orientadora Professora Dra. Caroline Angulski da Luz, por proporcionar e incentivar na elaboração do trabalho, pelas horas dedicadas na interpretação dos dados e correção da dissertação.

Ao professor Dr. Vanderlei Aparecido de Lima cuja ajuda desempenhada com os tratamentos estatísticos foi essencial. A professora Dra Elídia Aparecida Vetter Ferri pela ajuda e realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao departamento de pesquisas Lamir da UFPR-Curitiba por ter permitido a realização das análises de difração aos raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), granulometria a laser e análises de MEV. Além dos Técnicos de laboratório que contribuíram com conhecimento e tempo para a realização dos ensaios. A técnica da central de análises, Mariéli Karling pela grande contribuição com as leituras de análise térmica.

Aos alunos de iniciação científica que passaram pelo laboratório no passar destes dois anos de pesquisa, Maisa, Jéssica, Thayna, Cheila, Islas, Maryah e Andreza. Em especial gostaria de agradecer ao aluno e colega de trabalho Maxwell Varela, em que sempre quando mais precisei se apresentou disposto e prestativo.

Aos amigos que fiz no PPGTP pelas horas de descontrações e trocas de experiências.

A minha família que sempre esteve do meu lado, cuidando da pequena Alice em minha ausência. Obrigada aos meus pais Olmardiles e Nilva, ao meu irmão Cesar, meu cunhado Jyann, e minha irmã Marceléia que me inspirava e motivava profissionalmente nas diversas conversas que tivemos. A meu amor pelo apoio e compreensão demonstrados principalmente nos momentos difíceis.

Por fim, a Capes e coordenação do PPGTP pela bolsa de pesquisa e pela CNPq pelo auxílio com demais despesas utilizadas em análises.

EPIGRAFE

"A educação é a arma mais poderosa
que temos para mudar o mundo."

(Nelson Mandela)

RESUMO

RUBERT, Sílvia. Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido dada para o desenvolvimento de cimentos especiais, capazes de reduzir as emissões de CO₂ e de energia, bem como o consumo de calcário. Cimentos supersulfatados são compostos principalmente de escória de alto forno (80-90%), sulfato de cálcio (10-20%) e um ativador alcalino, tal como o cimento Portland (cerca de 5%) ou hidróxidos de metais alcalinos. Os cimentos supersulfatados (CSS) foram usados nos anos entre 1950-1960 na Europa, especialmente para aplicações em concretos, mas o seu menor ganho de resistência em idades iniciais limitava a sua aplicação comercial. Mais tarde, mudança no processo de fabricação do ferro gerou implicou na geração de escórias que deixaram de apresentar o conteúdo mínimo de Al₂O₃ exigido para CSS, levando a sua utilização alternativa em misturas com cimento Portland (Cimento de alto forno). Recentemente, a norma para o cimento supersulfatado na Europa foi substituída pela norma EN 15743 (2010), no entanto, o mecanismo de hidratação bem como a sua composição ótima não são bem compreendidos. Nesta pesquisa, o efeito do tipo e teor de ativador alcalino (hidróxidos) e das proporções de escória e anidrita foi estudado. Os hidróxidos de cálcio e potássio foram estudados em teores de 0,2, 0,5 e 0,8% em formulações de CSS contendo entre 80 - 90% de escória de alto-forno e 10-20% de sulfato de cálcio (anidrita). Através de análise de resistência à compressão verificou-se que os teores de ativadores alcalinos apresentaram maior influência em comparação às proporções de anidrita e escória. Argamassas moldadas com KOH como ativador alcalino, com 0,2 e 0,5% apresentaram os maiores valores para resistência à compressão enquanto que as argamassas elaboradas com Ca(OH)₂ apresentaram maior valor 0,8%. Todos os cimentos elaborados com utilização de 0,5% de KOH como ativador alcalino, e as proporções com 85% de escória e 15% de anidrita encontram-se dentro das exigências da EN 2010. Entretanto, nenhum dos cimentos elaborados com 0,8% de KOH atingiram o limite, apenas aqueles elaborados com 0,8% de Ca(OH)₂. As medidas calorimétricas confirmaram que a utilização de KOH fornece maiores fluxos de calor e maior calor acumulado quando comparado com Ca(OH)₂. Para ambos os ativadores, maiores teores aumentaram o fluxo de calor e o calor acumulado. As análises microestruturais (DRX, TG/DTG, MEV) comprovam que os principais produtos de hidratação dos cimentos supersulfatados são as fases de etringita, gipsita e C-S-H, e também que o teor de ativador alcalino influencia na disposição de anidrita (sulfato de cálcio) na matriz sólida de cimento. A anidrita que deveria ser consumida para formação de etringita, quando muito solúvel, propicia a maior formação da fase hidratada gipsita

Palavras-chave: Escória de alto forno, anidrita, ativador alcalino, cimento supersulfatado.

ABSTRACT

RUBERT, Silvia. Contribution to the study of supersulphated cement: formulation and hydration mechanisms. 2015. 114 f. Dissertation (Master's in Chemical and Biochemical Processes Technology) - Graduate Program in Chemical and Biochemical Processes Technology, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2015.

In recent years, considerable attention has been given to the development of special cements that can reduce CO₂ emissions and energy and the consumption of limestone. Supersulfated cement are mainly composed of blast furnace slag (80-90%), calcium sulfate (10-20%) and an alkaline activator such as Portland cement (around 5%) or alkali metal hydroxides. The supersulfated cements (SSC) were used in the years between 1950 to 1960 in Europe, especially for applications in concrete, but its lower gain strength at initial age limited their commercial application. Later changes in iron manufacturing processes generated slag which Al₂O₃ no longer met the requirement of minimum content required for SSC, leading to its alternative use mixtures of Portland cement (blast furnace cement). Recently, the standard for Europe supersulfated cement was replaced by EN 15743 (2010), however, the hydration mechanism and its optimum proportion are not well understood. In this study, the effects of the type and content of the alkali activator (hydroxides) and the content of slag and anhydrite were studied. The calcium and potassium hydroxide were studied in 0.2, 0.5 and 0.8% with SSC formulations containing 80 - 90% blast furnace slag and 10-20% sulfate calcium (anhydrite). Compressive strength tests showed that the content of alkaline activators influenced more than slag/anhydrite content. Mortars made with KOH with of 0.2 and 0.5% presented the highest compressive strength values; however, mortars made prepared with Ca(OH)₂ presented the highest values with 0.8%. All cements prepared with 0.5% KOH as alkaline activator containing 85% of slag and 15% of anhydrite reached the EN 15743 requirements. The calorimetric measurements confirmed that the KOH provided higher heat flow rate and increased the total heat in relation to Ca(OH)₂. The microstructural analysis (XRD, TG/DTG, SEM) confirmed ettringite, gypsum and C-S-H as main phases. The anhydrite should be consumed for the formation of ettringite, however when very soluble, provided a higher formation of gypsum phase

Keywords: blast furnace slag, anhydrite, alkali activator, supersulfated cement

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ÓXIDOS CONSTITUINTES DO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO.	24
TABELA 2 - PRINCIPAIS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND.....	25
TABELA 3 - PRINCIPAIS SUBPRODUTOS UTILIZADOS COMO ADIÇÕES EM CIMENTO PORTLAND.	28
TABELA 4 - TIPOS DE CIMENTOS PORTLAND	29
TABELA 5 - PRODUÇÃO DE AÇO BRUTO NA AMÉRICA LATINA.....	31
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO DAS ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO NO BRASIL, COMPARATIVAMENTE AO CIMENTO.....	34
TABELA 7 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DOS ATIVADORES ALCALINOS UTILIZADOS.....	37
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA.	48
TABELA 9 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA ESCÓRIA.....	50
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA GIPSITA.....	50
TABELA 11 - FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS AREIA (MATERIAL RETIDO).....	52
TABELA 12 - PROPORÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS NO ESTUDO.....	53
TABELA 13 - PROPORÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS NAS MATRIZES SÓLIDAS.....	54
TABELA 14 - PROPORÇÃO DOS MATERIAS NAS PASTAS DE CIMENTO	58
TABELA 15 - TESTE DE COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE MÉDIAS (TESTE DE TUKEY) DAS RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO (MPA) PARA AS AMOSTRAS COM 80% DE ESCÓRIA E 20% DE ANIDRITA.....	67
TABELA 16 - TESTE DE COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE MÉDIAS (TESTE DE TUKEY) DAS RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO (MPA) PARA AS AMOSTRAS COM 85% DE ESCÓRIA E 15% DE ANIDRITA.....	70
TABELA 17 - TESTE DE COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DE MÉDIAS (TESTE DE TUKEY) DAS RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO (MPA) PARA AS AMOSTRAS COM 90% DE ESCÓRIA E 10% DE ANIDRITA.....	73
TABELA 18 - EXIGÊNCIAS MECÂNICAS E FÍSICAS DADAS COMO VALORES CARACTERÍSTICOS.	74
TABELA 19 - AVALIAÇÃO DO TEOR DE ANIDRITA COM UTILIZAÇÃO DE 0,2% DE ATIVADOR ALCALINO.	75

TABELA 20 - AVALIAÇÃO DO TEOR DE ANIDRITA COM UTILIZAÇÃO DE 0,5% DE ATIVADOR ALCALINO.	76
TABELA 21 - AVALIAÇÃO DO TEOR DE ANIDRITA COM UTILIZAÇÃO DE 0,8% DE ATIVADOR ALCALINO	77
TABELA 22 - TESTE DE TUKEY PARA AMOSTRAS COM $Ca(OH)_2$	79
TABELA 23 - ANOVA - ANÁLISE DE VARIÂNCIAS PARA A AMOSTRA CONTENDO 80% DE ESCÓRIA E 20% DE ANIDRITA.	109
TABELA 24 - ANOVA - ANÁLISE DE VARIÂNCIAS PARA A AMOSTRA CONTENDO 85% DE ESCÓRIA E 15% DE ANIDRITA.	110
TABELA 25 - ANOVA - ANÁLISE DE VARIÂNCIAS PARA A AMOSTRA CONTENDO 90% DE ESCÓRIA E 10% DE ANIDRITA.	111
TABELA 26 - ANOVA - ANÁLISE DE VARIÂNCIAS PARA A AMOSTRA CONTENDO 0,2% DE ATIVADOR ALCALINO.....	112
TABELA 27 - ANOVA - ANÁLISE DE VARIÂNCIAS PARA A AMOSTRA CONTENDO 0,5% DE ATIVADOR ALCALINO.....	113
TABELA 28 - ANOVA - ANÁLISE DE VARIÂNCIAS PARA A AMOSTRA CONTENDO 0,8% DE ATIVADOR ALCALINO.....	114

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	26
FIGURA 2 - ENERGIA DEMANDADA POR TONELADA DE CIMENTO PRODUZIDO.....	29
FIGURA 3 - EMISSÃO DE CO ₂ POR TONELADA DE CIMENTO PRODUZIDA.	30
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ALTO-FORNO.....	33
FIGURA 5 - PORCENTAGEM EM VOLUME CALCULADO DOS SÓLIDOS PRESENTES EM ESCÓRIA DE ALTA REATIVIDADE EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE ESCÓRIA DISSOLVIDA.	41
FIGURA 6 - PORCENTAGEM EM VOLUME CALCULADO DOS SÓLIDOS PRESENTES EM ESCÓRIA DE BAIXA REATIVIDADE EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE ESCÓRIA DISSOLVIDA.	41
FIGURA 7 - ANÁLISES DRX EM CSS APÓS 1, 7 E 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO. E:ETRINGITA, G: GESSO, HT: HIDROTALCITA, M: MERWINITA, A: ANIDRITA, D: DOLOMITA.....	42
FIGURA 8 - ANÁLISES DE TG E DTG EM AMOSTRA DE CSS. HT: HIDROTALCITA, DO: DOLOMITA, CC: CALCITA.....	43
FIGURA 9 - IMAGENS DE MEV DO CIMENTO SUPERSULFATADO.....	44
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA METODOLÓGICO DA PESQUISA.....	47
FIGURA 11 - DRX DA ESCÓRIA.	49
FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA PARA A ESCÓRIA.	49
FIGURA 13 - METODOLOGIA DA PREPARAÇÃO DE ANIDRITA.....	51
FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS GIPSITA/ANIDRITA.....	51
FIGURA 15 - PROCEDIMENTO PARA ELABORAÇÃO DA ARGAMASSA.....	54
FIGURA 16 - EQUIPAMENTO PARA TESTES DE COMPRESSÃO.....	56
FIGURA 17 - A) MOLDES PRISMÁTICOS. B) CORPOS DE PROVA.....	56
FIGURA 18 - A) DIFRATÔMETRO DE RAIOS X. B) DETECTOR.....	60
FIGURA 19 - A) PORTA AMOSTRA. B) COLETORA PORTA AMOSTRAS.....	60
FIGURA 20 - APARELHO DE CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO.....	63

FIGURA 21 - MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	65
FIGURA 22 - AMOSTRAS MEV A) AMOSTRA NORMAL; B) AMOSTRA RECORBERTA COM CARBONO.....	65
FIGURA 23 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA AMOSTRAS 80% DE ESCÓRIA E 20% DE ANIDRITA, EM DIFERENTES IDADES E TEORES DE ATIVADOR ALCALINO.....	66
FIGURA 24 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA AMOSTRAS COM 85% DE ESCÓRIA E 15% DE ANIDRITA, EM DIFERENTES IDADES E TEORES DE ATIVADOR ALCALINO.....	69
FIGURA 25 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA AMOSTRAS 90% DE ESCÓRIA E 10% DE ANIDRITA, EM DIFERENTES IDADES E TEORES DE ATIVADOR ALCALINO.....	72
FIGURA 26 - COMPARAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE ATIVADOR ALCALINO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	78
FIGURA 27 - DRX PARA AMOSTRA 80.20, EM IDADES DE 24 H, 3; 7; 28; 56 E 90 DIAS, COM VARIAÇÕES DE TEORES DE ATIVADOR ALCALINO. E: ETRINGITA; G: GIPSITA; A: ANIDRITA.....	81
FIGURA 28 - DRX PARA AMOSTRA 85.15, EM IDADES DE 24 H, 3; 7; 28; 56 E 90 DIAS, COM VARIAÇÕES DE TEORES DE ATIVADOR ALCALINO. E: ETRINGITA; G: GIPSITA; A: ANIDRITA; HT: HIDROTALCITA.....	83
FIGURA 29 - DRX PARA AMOSTRA 90.10, EM IDADES DE 24 H, 3; 7; 28; 56 E 90 DIAS, COM VARIAÇÕES DE TEORES DE ATIVADOR ALCALINO. E: ETRINGITA; G: GIPSITA; A: ANIDRITA;.....	85
FIGURA 30 - DRX DE PASTAS COM 0,2, 0,5 E 0,8% DE KOH E $Ca(OH)_2$ AOS 7 DIAS E 28 DIAS. E: ETRINGITA; A: ANIDRITA; G: GIPSITA.....	86
FIGURA 31 - GRÁFICO DE TG E DTG PARA O TRAÇO COM 80% DE ESCÓRIA E 20% DE ANIDRITA, NA IDADE DE SETE E 28 DIAS DE CURA.....	88
FIGURA 32 - GRÁFICO DE TG E DTG PARA O TRAÇO COM 85% DE ESCÓRIA E 15% DE ANIDRITA, NA IDADE DE SETE E 28 DIAS DE CURA.....	89
FIGURA 33 - GRÁFICO DE TG E DTG PARA O TRAÇO COM 90% DE ESCÓRIA E 10% DE ANIDRITA, NA IDADE DE SETE E 28 DIAS DE CURA.....	90
FIGURA 34 - TG/DTG COMPARAÇÃO DAS AMOSTRAS COM UTILIZAÇÃO DE KOH X $Ca(OH)_2$	92

FIGURA 35 - CURVAS DE CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO SUPERSULFATADO, COM UTILIZAÇÃO DE KOH COMO ATIVADOR ALCALINO.....	93
FIGURA 36 - MEDIÇÕES CALORIMÉTRICAS ISOTÉRMICAS: TAXA DE FLUXO DE CALOR E DE LIBERTAÇÃO DE CALOR TOTAL COM 0,2, 0,5 E 0,8% DE KOH E Ca(OH) ₂ ATÉ 7 DIAS	95
FIGURA 37 - MEV PANORÂMICA DAS PASTAS 90.10 FORMULADAS, COM AMPLIAÇÃO DE 250X. A) 0,2% DE ATIVADOR EM 24H; B) 0,8% DE ATIVADOR EM 24H; C) 0,2% DE ATIVADOR EM 28D; D) 0,8% DE ATIVADOR EM 28; E) 0,2% DE ATIVADOR EM 90D; F) 0,8% DE ATIVADOR EM 90D.	96
FIGURA 38 - MEV AMOSTRAS 90.10 COM 0,2% DE KOH. A) 24H B) 28 D, DE HIDRATAÇÃO.....	97
FIGURA 39 - MEV PASTA COM 28 DIAS NA PRESENÇA DE 0,8% DE KOH.	98
FIGURA 40 - MEV AMOSTRA COM 0,2% DE Ca(OH) ₂ , EM 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO.....	99
FIGURA 41 - MEV, C-S-H PARA AS PASTAS COM 0,8% DE Ca(OH) ₂ AOS 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO.....	100

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	27
EQUAÇÃO 2	31
EQUAÇÃO 3	31
EQUAÇÃO 4	31
EQUAÇÃO 5	31
EQUAÇÃO 6	32
EQUAÇÃO 7	32
EQUAÇÃO 8	39

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%	Por cento;
°C	Grau Celsius;
°C/min	Graus Celsius por minuto;
µm	Micrômetros ;
80.20	Amostra com 80% de escória e 20% de anidrita.
85.15	Amostra com 85% de escória e 15% de anidrita.
90.10	Amostra com 90% de escória e 10% de anidrita.
A/Ag	Relação água e aglomerante.
ABCP	Associação brasileira de cimento Portland
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas.
Afm	Monossulfato hidratado
ANOVA	Análise de variância.
C/S	Relação cálcio silício.
CP I	Cimento Portland comum
CP II E	Cimento Portland composto com adição de escória granulada de alto forno.
CP II F	Cimento Portland composto com adição de material carbonático filler.
CP II Z	Cimento Portland composto com adição de material pozolânico.
CP III	Cimento Portland de alto forno.
CP IV	Cimento Portland pozolânico
CP V	Cimento Portland de alta resistência inicial
C-S-H	Silicatos de cálcio hidratado
CSS	Cimento supersulfatado.
DTA	Análise térmica diferencial;
DRX	Difração de raios X;
DTG	Termogravimétrica derivada;
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva;
EN	Norma Europeia
FRX	Fluorescência de raios X
g	Gramas
g/L	Gramas por litro

IBS	Instituto brasileiro de siderurgia
IEMA	Instituto estadual de meio ambiente
Lamir	Laboratório de minerais e rochas.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma brasileira.
PF	Perda ao fogo.
pH	Potencial de hidrogênio;
t/ano	Tonelada por ano;
TB	Teor de basicidade.
TG	Termogravimétrica;

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVO GERAL.....	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2	CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	A PRODUÇÃO DO CIMENTO.....	23
2.1.1	Cimento Portland: principais constituintes e produtos de hidratação.	24
2.1.2	Adições ao cimento Portland.....	26
2.2	PRODUÇÃO DE FERRO-GUSA E GERAÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO	30
2.2.1	Fatores do processo de alto forno que influenciam na escória produzida....	33
2.2.2	Ativação das escórias	36
2.3	CIMENTOS SUPERSULFATADOS	38
2.3.1	Mecanismos de hidratação do CSS.	39
2.3.2	Vantagens dos Cimentos Supersulfatados (CSS).....	44
3	CAPÍTULO 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1	MATERIAIS	48
3.1.1	Escória	48
3.1.2	Anidrita	50
3.1.3	Ativadores alcalinos	52
3.1.4	Areia.....	52
3.2	MÉTODOS	53
3.2.1	Estudo da argamassa	53
3.2.2	Estudo microestrutural da pasta.....	57
4	CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	66
4.1	ESTUDO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS ARGAMASSAS.....	66
4.1.1	Resistência á compressão: Teor de ativador alcalino	66
4.1.2	Resistência á compressão: Teor de anidrita/escória.....	75
4.1.3	Resistência á compressão: tipo de ativador alcalino KOH x Ca(OH) ₂	78
4.2	ESTUDO MICROETRUTURAL DA PASTA DE CIMENTO	80

4.2.1	Análise de difração de Raios X (DRX)	80
4.2.2	Análise de (DRX) comparação: KOH X Ca(OH) ₂	86
4.2.3	Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG)	88
4.2.4	Calorimetria de condução isotérmica	93
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	96
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
	REFERÊNCIAS.....	103
	APÊNDICES	109

1 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Atualmente a preservação de recursos naturais e a redução de impactos ambientais, estão sendo as maiores preocupações de grandes indústrias, como exemplo das siderúrgicas e cimenteiras.

Uma das principais causas da degradação ambiental é a produção de resíduos industriais. As alternativas para minimizar tal impacto gerado por estes seriam: diminuir a geração de resíduos, reutilizá-los ou reciclá-los, consequentemente agregando valor a materiais anteriormente dispensáveis.

Segundo Cincotto (1988), subproduto é quando um resíduo industrial ou agrícola adquire valor comercial, passando a ser amplamente aceito e utilizado pelo meio técnico.

A reciclagem é de extrema importância para o desenvolvimento sustentável, uma vez que é impossível pensar em uma sociedade que não gere resíduos. Dentro do contexto o setor da indústria civil tornou-se o maior reciclador da economia, podendo aumentar ainda mais a empregabilidade destes subprodutos em função da quantidade de materiais consumidos (JOHN 2000).

A mais visível das contribuições ambientais da reciclagem é a preservação de recursos naturais, as matérias primas para produção de cimento Portland quando substituídas por resíduos, podem prolongar a vida útil das reservas, reduzindo a destruição do meio ambiente (JOHN 2000).

A produção do cimento Portland, contribui com aproximadamente 2,5 a 5 % das emissões mundiais de CO₂ provenientes do processo de calcinação do calcário e na queima dos combustíveis no forno, neste processo de decomposição uma alta demanda de energia é empregada levantando uma grande preocupação ambiental. (KAVALEROVA 2007).

De acordo com a Associação Brasileira de cimento Portland (ABCP) o consumo apreciável de energia durante o processo de fabricação de cimento motivou mundialmente a busca, pelo setor, de medidas para diminuição do consumo energético. Bons resultados foram obtidos quando utilizadas escórias granuladas de alto-forno e materiais pozolânicos na composição dos chamados cimentos Portland de alto-forno e pozolânicos respectivamente (ABCP 2002).

Os cimentos de escória são baseados em subprodutos industriais de fabricação de aço. Este tipo de cimento contribui na redução do consumo de matérias primas diminuindo assim a energia total necessária para produzir um material de cimento, bem como reduzir as emissões de dióxido de carbono.

A mistura da escória granulada moída com o clínquer Portland vem sendo uma das formas mais antigas de reciclagem da escória. Dados de 1995 demonstravam que a reciclagem na produção de cimento consome boa parte das escórias geradas no Brasil, mas ainda existem sobras significativas e enormes pilhas de estoque, onde estas representam 44,3% dos resíduos totais de uma siderúrgica integrada a coque (JOHN 1995; PEREIRA 1994).

Dados de 2013 apresentam que para cada tonelada de aço produzido gerou-se 594 kg de coprodutos e resíduos, perfazendo um total de 17,7 milhões de toneladas. A geração de escória de alto-forno representou 37%, e escória de aciaria, 29%. O restante foram pós, lamas e outros, resultantes dos processos e sistemas de tratamento existentes. Desse total, 88% foram reaproveitados (Intituto Brasileiro de Siderurgia - IBS 2014).

As *escórias de alto-forno* são obtidas durante a produção de ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas e se assemelham aos grãos de areia. Antigamente as escórias de alto-forno eram consideradas como um material sem maior utilidade, até ser descoberto que elas também tinham a propriedade de ligante hidráulico muito resistente, ou seja, que reagem em presença de água desenvolvendo características aglomerantes de forma muito semelhante a do clínquer. Essa descoberta tornou possível adicionar a escória de alto-forno à moagem do clínquer com gesso, guardadas certas proporções, e obter como resultado um tipo de cimento que, além de atender plenamente aos usos mais comuns, apresenta melhoria de algumas propriedades, como maior durabilidade e maior resistência final. (ABCP 2002).

Atualmente no mercado brasileiro a maior empregabilidade da escória de alto forno está na fabricação do cimento Portland de alto forno (CP III) que pode levar até 70%. Estudos apresentados recentemente retomam a fabricação de um material aglomerante composto por até 90% em massa de escória de alto forno, conhecido por cimento supersulfatado (CSS), estes cimentos são ligantes livres (ou quase livre) de clínquer de cimento Portland, geralmente compostos de escória de alto forno (até 90%), sulfato de cálcio (até 20%) e um ativador alcalino (até 5%), que muitas vezes é o próprio cimento Portland (JUENGER *et al.* 2011).

Este aglomerante está atraindo a atenção pelo grande potencial para aplicações industriais, principalmente devido ao debate sobre o clima, mas, também devido a seu baixo calor de hidratação e sua boa durabilidade em ambientes quimicamente agressivos (JUENGER *et al.* 2011). A possibilidade de incorporar maiores quantidades de sulfato de cálcio (até 20%) na sua composição permite valorizar matérias-primas alternativas, como o fosfogesso (BIJEN e NIEL 1980) (MUN *et al.*, 2007) também se apresenta como uma importante vantagem ambiental. A formação da etringita como principal produto de hidratação também favorece o uso deste aglomerante na valorização ou tratamento de subprodutos que contenham metais pesados em sua constituição, em especial, o cromo hexavalente (LUZ *et al.* 2007; PEYSSONS, PÉRA e CHABANNET 2005).

A formulação dos cimentos supersulfatados (CSS), entretanto, é complexa e seus mecanismos de hidratação são pouco conhecidos. De forma geral, escórias com maior teor de alumina são mais adequadas para CSS e requerem maior quantidade de sulfato de cálcio; se forem básicas, reagem sozinhas, dispensando o ativador alcalino. Somente escórias com baixo teor de CaO precisam de ativador alcalino para reagir com sulfato de cálcio Gruskovnjak *et al.*, (2008). Escórias com maior teor de alumina (maior que 11%) encontram-se na Ásia e Oceania, a de baixo teor (menor que 7%) na África, América do Norte e Rússia, enquanto que no Brasil se encontram as de médio teor de alumina (entre 7 e 11%) (LUZ 2013).

Estudos recentes, entretanto, tem mostrado que é possível a obtenção de cimentos supersulfatos a partir de escórias com baixo teor de alumina (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008).

Neste sentido, o presente trabalho visa contribuir ao estudo de formulações de cimentos supersulfatados a partir de escória brasileira, caracterizada pelo teor médio de alumina e, principalmente, contribuir para o entendimento dos mecanismos de hidratação.

1.1 OBJETIVO GERAL

Contribuir ao estudo de formulação e dos mecanismos de hidratação de cimentos supersulfatados.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a escória brasileira com médio teor de alumina na elaboração de cimentos supersulfatados;
- Avaliar a influência do teor de ativador alcalino e da relação escória/sulfato de cálcio nas propriedades mecânicas e formação de compostos hidratados;
- Avaliar a eficiência do KOH a Ca(OH)_2 na ativação da escória;
- Identificar os mecanismos de hidratação nas formulações de melhor desempenho

2 CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A PRODUÇÃO DO CIMENTO

O cimento Portland foi criado por um construtor inglês, Joseph Aspdin que o patenteou em 1824. Nessa época era comum a utilização de pedras de Portland, ilha situada no sul da Inglaterra, para a construção. Como o resultado da invenção de Aspdin se assemelhou com a cor e também dureza desta pedra presente em Portland, ele registrou esse nome em sua patente. É por isso que o cimento é chamado **cimento Portland** (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de CIMENTO PORTLAND - ABCP, 2002).

No Brasil os primeiros estudos relativos à produção do cimento Portland ocorreram por volta de 1888, a partir daí diversas tentativas fracassaram, foi então que em 1924, com a implantação, pela Companhia Brasileira de Cimento Portland, de uma fábrica em Perus, estado de São Paulo, cuja construção pode ser considerada o marco da implantação da indústria brasileira de cimento. As primeiras toneladas do aglomerante foram fabricadas e colocadas no mercado em 1926. Até então o consumo do cimento Portland no país dependia exclusivamente de importação (BATTAGIN, 2011).

Cimento Portland é um cimento hidráulico produzido pela pulverização de clínqueres constituídos essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos cristalinos e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e até 5% de calcário como adição de moagem. Clínqueres são nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro de material sinterizado que é produzido por uma mistura de calcário e argila (METHA e MONTEIRO 2001).

O processo de fabricação do cimento Portland consiste essencialmente na moagem das matérias-primas cruas (calcário e argila) até obtenção de um pó bastante fino, procedesse a mistura das proporções predeterminadas, essa mistura é queimada em forno rotativo até uma temperatura de cerca de 1400 °C. No forno, ocorre a sinterização do material e sua fusão parcial em forma de clínquer, que após resfriado pode receber uma adição de até 5% de gipsita (sulfato de cálcio), que tem a finalidade de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento (METHA e MONTEIRO, 2001; NEVILLE e BROOKS, 2013).

2.1.1 Cimento Portland: principais constituintes e produtos de hidratação.

Os silicatos de cálcio são os principais constituintes do cimento Portland, as matérias-primas para a produção do cimento devem suprir a quantidade de cálcio e sílica em formas e proporções adequadas. As principais fontes de cálcio presente na natureza e utilizadas pela indústria de cimento são as pedras calcárias, giz, mármore e conchas do mar, tendo argilas e dolomitas como principais impurezas.

As argilas são as principais fontes de alumina (Al_2O_3), e frequentemente fornecem também óxidos de ferro (Fe_2O_3) e álcalis para a produção do clínquer de cimento Portland. A presença de (Al_2O_3), (Fe_2O_3) e MgO e álcalis na mistura das matérias-primas tem o efeito mineralizante na formação dos silicatos de cálcio, pois facilitam na formação dos silicatos em temperaturas mais baixas do que seria possível de outro modo (METHA e MONTEIRO 2001).

Quando não estão presentes em quantidades desejadas os (Al_2O_3), (Fe_2O_3) nas matérias-primas estes são propositalmente adicionados à mistura, por adições secundárias, como bauxita e minério de ferro. Como resultado final, após o processo de clínquerização, além dos silicatos de cálcio, o produto final também contém aluminatos e ferroaluminatos de cálcio (METHA e MONTEIRO 2001).

As reações de clínquerização que ocorrem no sistema de fornos de cimento podem aproximadamente ser representadas como as seguintes:

Principais matérias-primas:

A pedra calcária é decomposta em temperaturas superiores a 1400°C e seus produtos então reagem com os fornecidos na utilização de argilas.

Tabela 1 - Óxidos constituintes do processo de clínquerização.

Fonte	Óxidos fornecidos
Pedra calcária (CaCO_3)	CaO CO ₂
Argila	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃

Fonte: pessoal.

Principais fases anidras:

Os principais produtos provenientes do processo de clínquerização são apresentados na Tabela 2, estes são formados a partir da reação entre calcário e argila.

Tabela 2 - Principais compostos do cimento Portland.

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C ₃ S)
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C ₂ S)
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	(C ₃ A)
Ferro aluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	(C ₄ AF)

Fonte: (METHA e MONTEIRO 2001)

Os silicatos (C₃S) e (C₂S) são os mais importantes compostos, pois são responsáveis pela resistência da pasta de cimento hidratada. A presença de (C₃A) no cimento é indesejável, sua contribuição é pouca para a resistência do cimento, exceto em idades precoces. Quando a pasta enrijecida é atacada por sulfatos a formação de sulfoaluminato de cálcio (etringita) pode causar degradação do concreto. Apesar disso a presença do aluminato de cálcio na composição do cimento facilita a combinação do óxido de cálcio com a sílica (NEVILLE e BROOKS 2013).

A Figura 1, apresenta uma representação esquemática demonstrando como ocorre a formação das principais fases hidratadas do cimento. O composto utilizado para representar a hidratação do cimento é o C₃S, devido à reação de C₃A ser muito violenta, quando em contato com água. Como a gipsita (CaSO₄ · 2H₂O) é adicionada para retardar a reação do aluminato, a hidratação do silicato é favorecida e, posteriormente os outros componentes anidros do cimento também são hidratados.

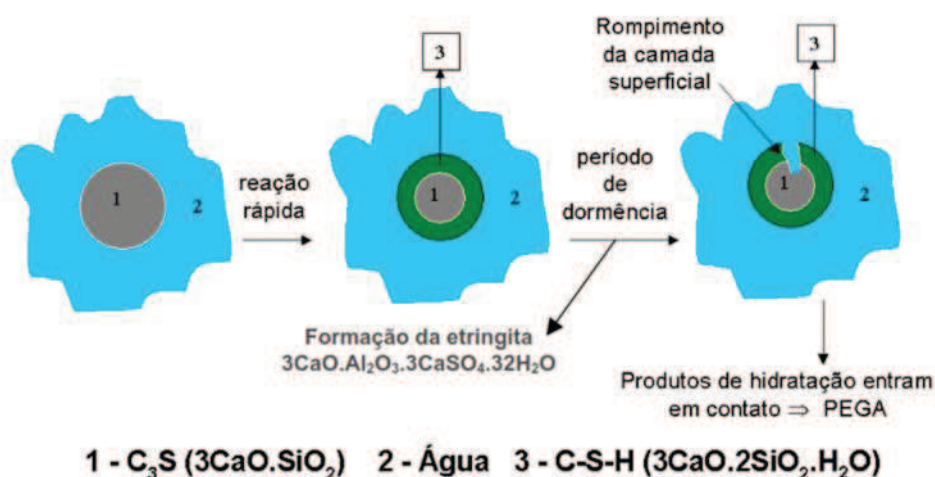


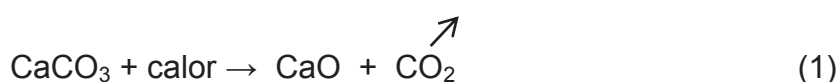
Figura 1 - Representação esquemática da hidratação do cimento Portland. Fonte: BREHM 2004.

Num primeiro estágio o (C_3S) quando em contato com a água forma uma camada de C-S-H ao redor dos grãos de silicato; esse fato propicia um estágio de dormência na reação. Neste momento há formação da fase hidratada etringita ($3CaO.Al_2O_3.3Ca(SO_4).32H_2O$), tendo sua concentração máxima alcançada próxima as 24 horas, a partir do início da hidratação do cimento. Posteriormente a sua concentração decresce a zero, pelo consumo do sulfato da solução, quando a concentração dos aluminatos se eleva novamente devido a renovação de hidratação do (C_3A) e (C_4AF), a etringita se torna instável e é gradualmente transformada em monossulfato (BREHM 2004).

Com o rompimento da película superficial do C-S-H as reações hidratadas recomeçam e ocorre a pega do cimento, termo utilizado para se referir à mudança do estado físico da pasta do cimento que passa do estado fluido para o estado rígido, adquirindo certa resistência (BREHM 2004).

2.1.2 Adições ao cimento Portland

A decomposição do calcário é uma das fases da produção do clínquer onde uma grande quantidade de dióxido de carbono (CO_2) é emitida para a atmosfera, a equação (1) mostra o processo chamado descarbonatação ou calcinação, onde o calcário ($CaCO_3$) é decomposto em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) (INSTITUTO ESTADUAL do MEIO AMBIENTE - IEMA, 2013).



A emissão de gases de efeito estufa é reconhecida como um dos grandes desafios ambientais presentes na sociedade. A indústria do cimento tem sido apontada como uma das contribuintes para este fato, sendo responsável por 5% das emissões totais de CO₂ no cenário mundial. Para cada tonelada de clínquer produzido mais de uma tonelada do gás é gerada (BILODEAU; MALHOTRA, 2000; ROURKE *et al.*, 2009).

Em escala mundial, a produção do clínquer é responsável por aproximadamente 90% das emissões de CO₂ oriundas da fabricação de cimento, provenientes da calcinação do calcário ou da queima de combustíveis no interior dos fornos (IEMA 2013).

Uma alternativa das indústrias cimenteiras de diminuir a emissão de gases na atmosfera e também o consumo de combustíveis no processo de clínquerização, é a produção e comercialização de cimentos com adições. O aproveitamento de subprodutos de outras atividades é realizado há mais de 50 anos no país (IEMA 2013).

As adições são outras matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento Portland hoje disponíveis no mercado. Essas outras matérias-primas são o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e os materiais carbonáticos. Essas adições são geralmente provenientes de incorporações de outros subprodutos de produções industriais na composição do cimento (ABCP 2002).

A Tabela 3 apresenta as principais alternativas para utilização de subprodutos industriais como adições no cimento Portland.

Tabela 3– Principais subprodutos utilizados como adições em cimento Portland.

Substituto do clínquer	Fonte	Características positivas	Características Limitantes	Estimativa anual de produção
Cinzas	Gases dos fornos provenientes da combustão dos carvões.	Melhor durabilidade, trabalhabilidade e aumento da força em maiores idades.	Diminuição da resistência em idades iniciais. Disponibilidade pode ser afetada com a troca de combustível.	500 milhões de toneladas (2006).
Pozolanas naturais	Produção vulcânica, rochas sedimentares.	Melhora a trabalhabilidade do cimento, aumento da resistência em longo prazo e ataques químicos.	Reduzem a resistência do cimento em idades iniciais.	300 milhões de toneladas (2003)
Escória de alto forno	Produção de ferro gusa	Melhora a resistência a ataques químicos, e aumento da resistência em longo prazo.	Maior demanda energética para moagem. Tipo de resfriamento adequado.	200 milhões de toneladas (2006)

Fonte: Adaptado (BINA, CASTRO e YOSHIMURA 2002)

Por muitos anos no Brasil, apenas, um único tipo de cimento Portland era produzido e comercializado. Com a evolução dos conhecimentos técnicos sobre o assunto, foram sendo fabricados novos tipos. A maioria dos tipos de cimento Portland hoje existente no mercado serve para o uso geral. Entretanto, alguns deles têm certas características e propriedades que os tornam mais adequados para determinados usos, permitindo que se obtenha um concreto ou uma argamassa com a resistência e durabilidade desejadas, de forma bem econômica (ABCP 2002).

O consumo apreciável de energia durante o processo de fabricação de cimento motivou mundialmente a busca, pelo setor, de medidas para diminuição do consumo energético. Uma das alternativas de sucesso foi o uso de escórias granuladas de alto-forno e materiais pozolânicos na composição dos chamados cimentos Portland de alto-forno e pozolânicos, respectivamente (ABCP 2002).

Na Tabela 4, são apresentados os tipos de cimento Portland comercializados no Brasil. As adições dos cimentos irão depender da maior disponibilidade do subproduto na região de fabricação do aglomerante.

Tabela 4 - Tipos de cimentos Portland

Tipo	Sigla	Classe resistência (MPa)	Composição (%)				Norma Brasileira
			Clínquer + gesso	Escória alto forno	Pozolana	Fíler	
Comum	CP I-S	32	90-95		1-5		NBR 5732
	CP I-S	40					
Composto	CP II-E	32	56-94	6-34	--	0-10	NBR 11578
	CP II-Z	40					
	CP II-F	32	90-94	--	--	6-10	
	CP II-F	40					
Alto forno	CP III	32	30-65	35-70	--	0-5	NBR 5735
		40					
Pozolânico	CP IV	32	45-85	--	15-50	0-5	NBR 5736
Alta resistência inicial	CP ARI	--	95-100			0-5	NBR 5733

Fonte: (ABCP 2002)

Um exemplo de reutilização de subprodutos industriais é o emprego da escória granulada de alto-forno na fabricação de cimentos. De acordo com o estudo desenvolvido por Ehrenberg e Geiseler (1999), a utilização deste rejeito contribui tanto no ponto de vista econômico, através da economia de energia demandada no processo de clínquerização de cimento (Figura 2), quanto no ambiental através da redução na emissão de CO₂ (Figura 3).

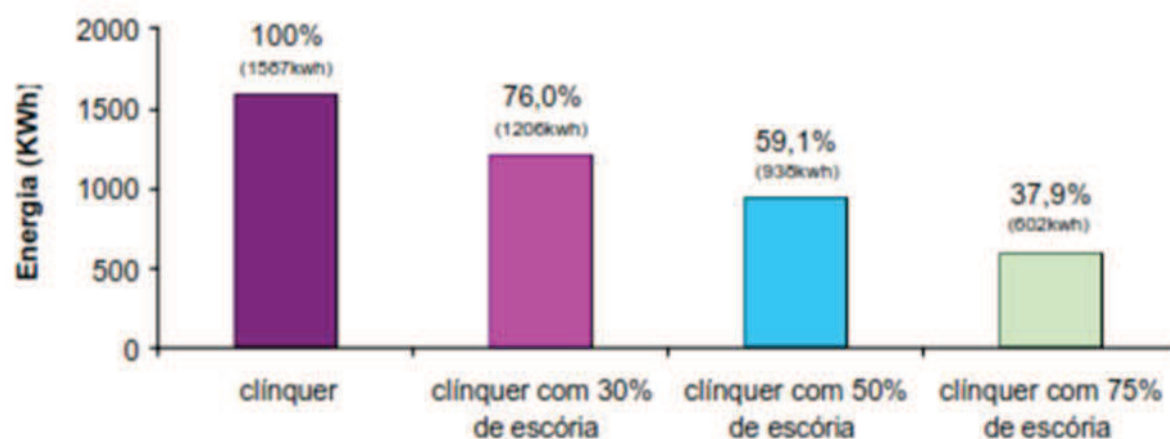


Figura 2- Energia demandada por tonelada de cimento produzido. Fonte: (EHRENBERG e GEISELER 1999)

Verifica-se que quanto maior a utilização de escória na composição do cimento menor é a demanda energética envolvida no processo. Um cimento com adição de 75% de escória diminui a energia do processo em cerca de 62% quando comparado com uma amostra que contém apenas clínquer. O cimento com maior concentração de escória, comercializado atualmente no Brasil, pode conter no máximo 70% deste subproduto em sua composição.

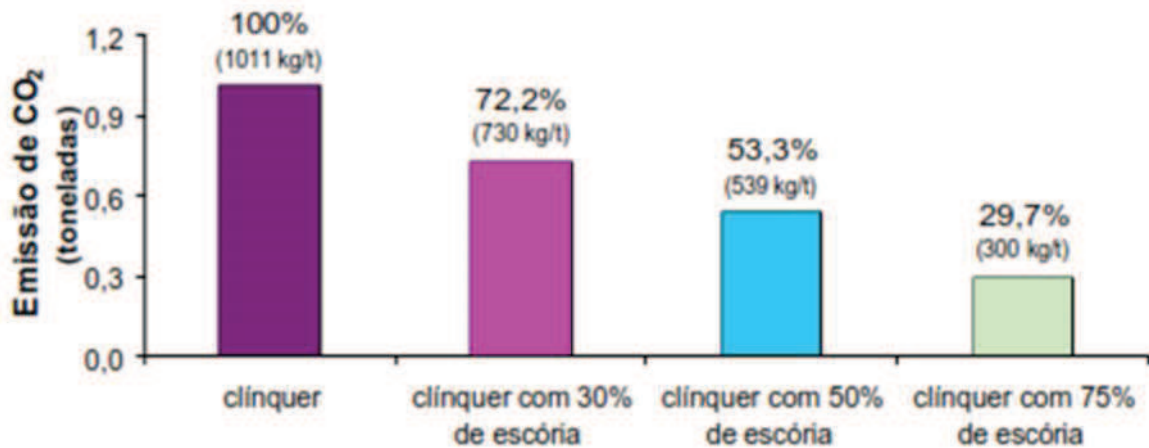


Figura 3 - Emissão de CO₂ por tonelada de cimento produzida. . Fonte: (EHRENBERG e GEISELER 1999)

Outro fato de extrema importância em âmbito global é que o emprego de até 75% de escória como adição em cimento Portland, pode diminuir em aproximadamente 70% a emissão de CO₂ envolvida no processo de fabricação de clínquer.

A reutilização de resíduos industriais, além de diminuir a disposição dos mesmos em aterros industriais, agrega valor ao produto tanto para o próprio gerador quanto para interessados, podendo ser utilizado de forma adequada, por consequência gera economia de matéria-prima no processo em que é empregado (BINA, CASTRO e YOSHIMURA 2002).

2.2 PRODUÇÃO DE FERRO-GUSA E GERAÇÃO DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Segundo dados do relatório de sustentabilidade de 2014, a produção de aço bruto em 2013 totalizou 34,2 milhões de toneladas, com redução de 1% comparada

à do ano anterior. Já a produção de produtos laminados foi de 26,3 milhões de toneladas, um avanço de 2,2%, em relação a 2012 (IBS 2014).

Em um cenário latino americano o Brasil se destaca por ser o maior produtor de aço bruto, no ano de 2011, como representado na Tabela 5.

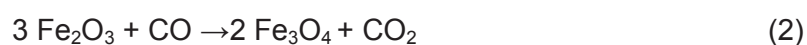
Tabela 5 - Produção de aço bruto na América Latina.

PAISES	JAN/OUT (10 ³ t)		11/10	OUTUBRO (10 ³ t)		11/10
	2011	2010	Variação (%)	2011	2010	Variação (%)
BRASIL	29.732	27.858	6,7	2.891	2.972	2,7
MÉXICO	15.324	13.918	10,1	1.677	1.449	15,7
ARGENTINA	4.678	4.277	9,4	497	468	6,2
VENEZUELA	2.838	1.717	65,3	312	284	9,9
CHILE	1.365	754	81,0	101	96	5,2
COLÔMBIA	1.050	1.016	3,3	109	115	(5,2)
PERU	745	730	2,1	84	73	15,1
TRINIDAD-TOBAGO	513	486	5,6	45	32	40,6
EQUADOR	426	298	43,0	45	35	28,6
AMÉRICA CENTRAL	430	272	58,1	52	31	67,7
CUBA	247	228	8,3	24	21	14,3
URUGUAI	68	53	28,3	9	7	28,6
PARAGUA	24	52	53,8	4	4	0,0
TOTAL	57.440	51.659	11,2	5.850	5.587	4,7

Fonte: (IBS 2011)

Existem, basicamente, duas rotas para produção de aço, com algumas possíveis combinações ou variações entre elas: integrada (preparação da carga, redução, refino, lingotamento e laminação) e semi-integrada (refino, lingotamento e laminação). A diferença básica entre estes dois tipos de processo está na matéria-prima utilizada na produção do aço. Na rota integrada predomina o minério de ferro, podendo ter uma pequena quantidade de sucata de aço, já nas usinas semi-integradas (fornos elétricos a arco - EAF) usam principalmente sucata (IBS 2014).

A primeira fase do processo de refino do minério de ferro acontece no alto forno. Os reagentes iniciais, minério de ferro; coque ou carvão vegetal e calcário são colocados pela entrada do alto do forno, as equações 2, 3 e 4 apresentam as reações de redução que acontecem com minério de ferro:





O produto final dessas reações é conhecido como ferro-gusa, uma liga formada por ferro metálico com a presença de até 5% de carbono.

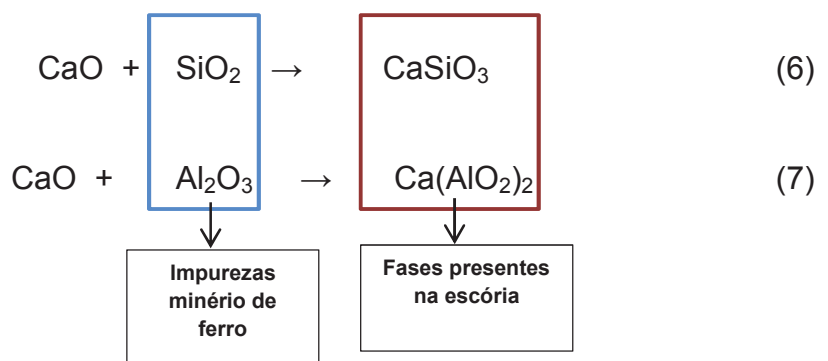
No minério de ferro e nos combustíveis, coque ou carvão vegetal, estão presentes diversas impurezas, que no processo de fusão, se juntam e formam uma camada com um alto ponto de fusão, tornando o processo antieconômico. Com o intuito de minimizar este acontecimento é utilizado como fundente o CaCO_3 , que quando em contato com estes óxidos diminui a temperatura de fusão destas “fase de impurezas” (SILVA, 2009).

As equações 5, 6 e 7 representam a formação da escória de alto forno.

Primeiramente o carbonato de cálcio (CaCO_3) se decompõe em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2).



As impurezas mais presentes no minério de ferro são os óxidos de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3).



Os óxidos de alumínio e silício reagem com o óxido de cálcio formando silicato de cálcio e aluminato de cálcio, precursores dos componentes principais da escória, conhecidos como, gehlenita, ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$). merwinita, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)$ (SILVA, 2009).

A Figura 4 apresenta o alto forno, local onde se procedem todas as reações anteriormente citadas. Os principais produtos formados no sistema são: ferro-gusa e escória de alto forno.



Figura 4 - Representação esquemática de um alto-forno. Fonte: (FRANCINO 2008)

Observa-se que na parte inferior do forno, os dois líquidos separam-se por diferença de densidade: o ferro-gusa com densidade acima de 7 g/cm^3 e a escória com densidade em torno de $2,8 \text{ g/cm}^3$. Desta forma, a escória sobrenada no topo do ferro-gusa e pode ser separada do minério (BATTAGIN e ESPER 1988).

Em 2013 cada tonelada de aço produzido gerou 594 kg de coprodutos e resíduos, perfazendo um total de 17,7 milhões de toneladas. A geração de escória de alto-forno representou 37%, e escória de aciaria 29%. O restante foram pós, lamas e outros, resultantes dos processos e sistemas de tratamento existentes. Desse total, 88% foram reaproveitados (IBS 2014).

2.2.1 Fatores do processo de alto forno que influenciam na escória produzida

A pureza do minério de ferro ou o tipo de carvão utilizado, assim como o resfriamento pós- alto forno em que a escória é submetida, influenciam tanto na composição química, como também na cristalinidade da escória, fatores estes responsáveis pela empregabilidade final deste subproduto.

No processo de alto forno pode-se utilizar dois tipos de combustíveis, carvão mineral/coque e carvão vegetal. Ao se utilizar o carvão a coque as indústrias de siderurgia geram aproximadamente 300 toneladas de escória por tonelada de ferro

gusa produzida. Já as que operam a base de carvão vegetal, a geração de escória é inferior a este valor (JOHN 1995).

Apesar da menor geração de escória de alto forno quando utilizado carvão vegetal, o subproduto fornecido apresenta quantidades de óxidos inferiores para empregabilidade destas como adições em cimentos especiais.

O carvão empregado no processo de alto forno tem grande influência na composição química da escória formada. A Tabela 6 apresenta as composições químicas de escórias produzidas pelos diferentes processos, carvão mineral/coque e carvão vegetal, em comparação com o cimento Portland.

Tabela 6 - Composição das escórias de alto-forno no Brasil, comparativamente ao Cimento.

Componente	Teores (%)		
	Escória (carvão mineral)	Escória (carvão vegetal)	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) média	1,31	0,68	3

Fonte: (JOHN, 1995)

Como pode ser visto os principais componentes presentes nas escórias de alto forno, também fazem parte da composição do cimento Portland. Alguns teores de óxidos são relevantes nas composições químicas das escórias, como o óxido de cálcio na escória básica, e o óxido de silício na escória ácida.

De acordo com a composição química das escórias, estas podem ser classificadas como ácidas ou básicas. Esta classificação leva em consideração a relação chamada cálcio/ silício (CaO/SiO₂). Em escórias ácidas, produzidas em processos a carvão vegetal este valor é menor que um, já as básicas que utilizam carvão a coque, apresentam valores para a relação maior que um (JOHN 1995).

Segundo Gruskovnjak *et al.* (2008), a principal empregabilidade da escória como material cimentício depende principalmente de sua reatividade. Os principais fatores que influenciam a reatividade da escória são a sua composição química e seu teor de vitrificação. Materiais que apresentam uma elevada porcentagem de Al₂O₃ e CaO reagem mais rapidamente e produzem resistências à compressão mais

elevadas. O módulo mais simples e mais amplamente utilizado para distinguir a utilidade da escória é através do teor de basicidade, representado pela fórmula:

$$\frac{(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)}{\text{SiO}_2},$$

Esta relação deve apresentar valor maior que um para que a escória tenha aplicabilidade como material aglomerante.

A escória de alto forno segundo a NBR 5735 deve atender a mesma relação anteriormente citada para ser empregada como adição mineral nos cimentos e concretos comumente comercializados. Se esta relação é atendida a escória é classificada como básica, caso contrário, é classificada como ácida (MASSUCATO 2005).

Outro fator que influencia na reatividade da escória, é o tipo e a velocidade de resfriamento em que este material passa. Um resfriamento lento produzirá escórias altamente cristalinas. Nesta categoria encontram-se todos os tipos de escória de aciaria, que são empregadas como agregados. Nos resfriamentos rápidos a escória se solidifica como um produto vítreo, apresentando características hidráulicas latentes, o exemplo mais comum desta categoria são as escórias de alto-forno (MASUERO 2001).

Para que a escória possua atividade hidráulica, ela deve estar no estado amorfo, ou seja, deve ser resfriada rapidamente desde o estado líquido a 1500 °C até a temperatura de 200 °C, evitando associações dos átomos para formação de cristais, evento conhecido como cristalização. A ação de resfriamento brusco da escória líquida é denominada granulação (JACOMINO 2002).

O processo de granulação é o mais desenvolvido na maioria das grandes indústrias siderúrgicas brasileiras. De acordo com o apresentado na literatura, foi por volta de 1853 que Lange inseriu o processo de granulação de escória de alto forno na Alemanha (JOHN 1995).

Nesta tecnologia, a escória fundida, em queda livre encontra-se com um jato de água fria com pressão de 0,6 MPa, na quantidade de 3 toneladas de água por tonelada de escória, sendo depositada em reservatório cheio de água. A colisão destes dois materiais acarreta o resfriamento brusco da escória e a sua redução a um material granular, de distribuição granulométrica similar à da areia de quartzo natural, porém de forma mais angular. Processo este que desenvolve no material um teor de vitrificação normalmente acima de 97% (JOHN e AGOPYAN 1998).

A escória final contém óxidos, semelhantes aos encontrados no cimento Portland, o qual, com o apropriado tratamento, lhe conferem propriedades cimentícias. Após resfriamento, o granulado de escória é moído para posterior mistura ao cimento (BATAGIN e ESPER, 1988).

2.2.2 Ativação das escórias

A produção de cimentos sem clínquer é uma possibilidade que já vem sendo explorada em países como Rússia, Ucrânia, Polônia e Canadá. Neste processo, a escória granulada moída é misturada a produtos químicos, conhecidos como ativadores. Inúmeros produtos podem ser utilizados para ativar a escória, gerando cimentos com características interessantes com diferentes aplicações (JOHN 1995).

Uma escória com grau de vitrificação e composição química adequada, quando misturada com água poderá hidratar-se formando matrizes cristalinas, apresentando então a característica de material aglomerante, desde que adequadamente ativada (PEREIRA 2010).

Dois pontos são importantes para que tal feito aconteça. Do ponto de vista físico, quanto menor a granulometria da escória, propiciará uma maior área de contato dos grânulos tornando mais eficiente o processo de hidratação dos mesmos. Do ponto de vista químico, quando a escória entra em contato com a água começa a dissolver-se, mas uma película superficial é formada rapidamente sobre os grãos. Esta película é deficiente em Ca^{2+} e inibe o avanço da reação de hidratação; para que a reação continue, é necessário que o pH seja mantido em valor alto (PEREIRA 2010).

Os ativadores químicos têm duas funções importantes: a primeira é solubilizar-se rapidamente em água para que o pH da solução se eleve para valores acima de 12, facilitando a dissolução da película que protege os grãos, acelerando a dissolução da escória. Já a segunda função é a de antecipar a precipitação de produtos hidratados, seja porque participam das fases hidratadas, ou por reduzir a solubilidade de espécies dissolvidas forçando a sua precipitação. A natureza dos ativadores alcalinos irá influenciar efetivamente nas fases hidratadas, assim como a composição das mesmas (JOHN e AGOPYAN 1998).

Entre os ativadores químicos mais comuns estão a cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), os sulfatos de cálcio hidratados como a gipsita, hemidrato e a anidrita, hidróxidos de

metais alcalinos como KOH e NaOH, os silicatos alcalinos de sódio ou potássio ($R_2O.n SiO_2$), o cimento Portland ou mesmo mistura destes compostos. A preferência pelo uso de álcalis na ativação da escória ocorre em função da capacidade de elevar o pH do meio que é o fator correspondente para o aparecimento das fases hidratadas (NETO 2002).

As escórias que apresentam alto teor de basicidade podem reagir na presença exclusiva de gipsita (fonte de sulfato de cálcio). Porém, as de baixo teor de CaO precisam de um ativador adicional, por exemplo, cal hidratada, clínquer, hidróxido alcalino (GRUSKUVNJAK *et al.* 2008).

Escórias de alto forno com acentuados teores de alumina, em geral, exigem maiores adições de sulfato de cálcio. O sulfato de cálcio pode ser utilizado na forma didratado, hemidrato ou na forma anidra. O uso de fontes secundárias de sulfato de cálcio como o fosfogesso, proveniente da dessulfurização do gás de gesso ou fluoroanidrita são também possíveis (JUENGER *et al.* 2011).

A Tabela 7 apresenta uma breve descrição do tipo e quantidade de ativadores alcalinos utilizados pelos autores em trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 7– Levantamento bibliográfico dos ativadores alcalinos utilizados.

Tipo de ativador	Teor	Fonte
KOH	0,5 % KOH	(GRUSKOVNJAK 2008)
Cimento Portland comum (OPC)	5%	(GROUNDS <i>et al.</i> 1994) (DUTTA e BORTHAKUR 1990) (MEHROTRA <i>et al.</i> 1982) (EN 15743 2010)
NaOH	4 mol/L de NaOH	(WANG e SCRIVENER 1995)
Cal Resíduo de cal	1% ou 2-10%	(MUN <i>et al.</i> , 2007)
Ca(OH) ₂ cal hidratada	2%	(MAJUMDAR, SINGH e EVANS 1981)

Fonte: Pessoal.

A hidratação da escória ocorre pelo produto via dissolução de suas partículas, seguido pela precipitação de fases hidratadas em solução de poro supersaturada. Neste processo a dissolução do material anidro é o momento determinante. Quanto

maior a dissolução, mais rápida é a reação do material para produzir as fases hidratadas (BELLMANN e STARK 2009).

2.3 CIMENTOS SUPERSULFATADOS

Os cimentos hoje conhecidos e comercializados que apresentam escória em sua composição são os CP II-E e CP III, sendo que neste último a porcentagem de escória pode chegar até 70%.

Outra maneira de utilizar a escória de alto forno, não apenas como adição, mas como principal componente, é a produção dos chamados, cimentos supersulfatados (CSS). A produção deste tipo de cimento auxilia no decréscimo da demanda de matérias primas naturais, atenuando a energia total necessária para produzir um material aglomerante, e também as emissões de dióxido de carbono (GRUSKOVNJAK 2008).

Segundo Juenger *et al.* (2011), os CSS estão atraindo a atenção pelo grande potencial para aplicações industriais, devido a grande preocupação com o meio ambiente, e também, o seu baixo calor de hidratação e boa durabilidade em ambientes quimicamente agressivos, onde há presença de sulfatos, por exemplo, águas do mar.

Após a segunda guerra Mundial, devido a uma escassez de clínquer de cimento Portland, houve um aumento na utilização do cimento supersulfatado onde resultou na padronização do ligante em vários países, como a Alemanha e no Reino Unido. Mais tarde, na Alemanha, o processo de fabricação de ferro sofreu algumas mudanças, resultando em escórias que não apresentavam o mínimo de 13% de alumina (Al_2O_3) exigida pela norma. Isso levou a retirada do aglomerante supersulfatado da ex-norma alemã DIN 4210. Desta forma as escórias em sua totalidade eram utilizadas como misturas ao cimento Portland, produzindo os chamados cimentos de escória de alto-forno (JUENGER *et al.* 2011).

A atual norma europeia (EN 15743 2010) não especifica uma quantidade mínima de alumina que deve conter na escória empregada em cimentos supersulfatados, apenas exige que a soma dos teores dos principais óxidos ($CaO+MgO+SiO_2$) constituintes da escória seja $\geq 66.7\%$, e a relação $(CaO+MgO)/SiO_2$ deve apresentar valor maior que um.

O cimento supersulfatado é composto por uma mistura de escória de alto forno granulada (até 90%), sulfato de cálcio (até 20%) e uma pequena quantidade de um ativador alcalino (até 5%). Reagentes álcalis como o hidróxido de cálcio ou de potássio, até mesmo o cimento Portland, podem ser exemplos de ativadores alcalinos utilizados no processo (MAJUMDAR, SINGH e EVANS 1981).

Quando utilizado cimento Portland como ativador alcalino a pequena porção constituinte deste aglomerante é hidratada inicialmente para fornecer hidróxido de cálcio responsável pela ativação da escória, em combinação com sulfato de cálcio. As reações totais são complexas, mas os principais produtos hidratados são a etringita e silicatos de cálcio como demonstrados na equação simplificada (equação 8).



Na reação acima o principal componente da escória, a gehlenita (C_5S_3A)¹ reage com hidróxido de cálcio (CH)² proveniente da hidratação do cimento Portland juntamente com a anidrita ou sulfato de cálcio (\overline{CS})³ na presença de água (H)⁴. O produto inicial é a etringita ($C_6\overline{AS}_3H_{32}$)⁵, que começa a se formar quase imediatamente onde finda após sete dias. Os silicatos hidratados de cálcio ($C-S-H$)⁶ são detectados após dois ou três dias e apresentam crescimento progressivo com o decorrer do processo de hidratação (GROUNDS, NOWELL e WILBURN 1994).

2.3.1 Mecanismos de hidratação do CSS.

Segundo o estudo desenvolvido por Gruskovnjak *et al.* (2008), como principais produtos de hidratação para CSS são formados, etringita, gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) e C-S-H. Para tais reações a anidrita fornece ao sistema CaO e SO_3 e a escória Al_2O_3 , CaO e SiO_2 para formar etringita e

¹ $C_5S_3A = Ca_2Al_2Si_2O_7$.

² $CH = Ca(OH)_2$.

³ $\overline{CS} = CaSO_4$.

⁴ $H = H_2O$.

⁵ $C_6\overline{AS}_3H_{32} = Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$.

⁶ $C-S-H = CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$

C-S-H. Além disso, as formas de hidrotalcita, consomem magnésio e uma parte do alumínio.

A presença de um ativador, propicia um ambiente com caráter alcalino promovendo a dissolução da escória. Os íons dissolvidos de alumínio, cálcio e de silício reagem com o sulfato de cálcio adicionado para formar as fases de etringita e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Em comparação com o cimento Portland, uma maior quantidade de etringita é formada, sendo esta a principal fase responsável para o início de desenvolvimento da força. Além dos principais produtos de hidratação, sendo as fases de etringita e C-S-H, fases como AFm e hidrotalcita também podem ocorrer (JUENGER *et al.* 2011).

A cinética de reação dos cimentos supersulfatados está extremamente ligada à composição química e finura da escória assim como o tipo e a quantidade do ativador alcalino. Normalmente o grau de hidratação da escória é menor quando comparado com os sistemas de cimento Portland. O grau de hidratação das escórias de alto-forno em vários cimentos supersulfatados, determinadas a partir de amostras em idade entre 28 e 90 dias, é cerca de 15-25% (JUENGER *et al.* 2011).

De acordo com estudos desenvolvidos por Bijen e Niel (1980), foi observado que o desenvolvimento da força inicial era mais lento para escórias com menores teores de Al_2O_3 (abaixo de 7% em peso), para tanto não investigou-se os mecanismos de hidratação.

Um estudo realizado por Gruskovnjak *et al.* (2008), explica as fases de hidratação para dois CSS. O trabalho é desenvolvido com uma escória de alta reatividade (HR-slag), que contém cerca de 11,5% de Al_2O_3 , e com uma segunda denominada de escória de baixa reatividade (LR-escória), apresentando um teor de Al_2O_3 de 7,7% em massa. A escória com alta reatividade apresentou uma elevada dissolução intrínseca quando comparada com a de baixa reatividade, devido à sua composição química. Também pode ser verificado que a quantidade de fase vítrea presente na escória é menos relevante para a reatividade do que a sua composição química.

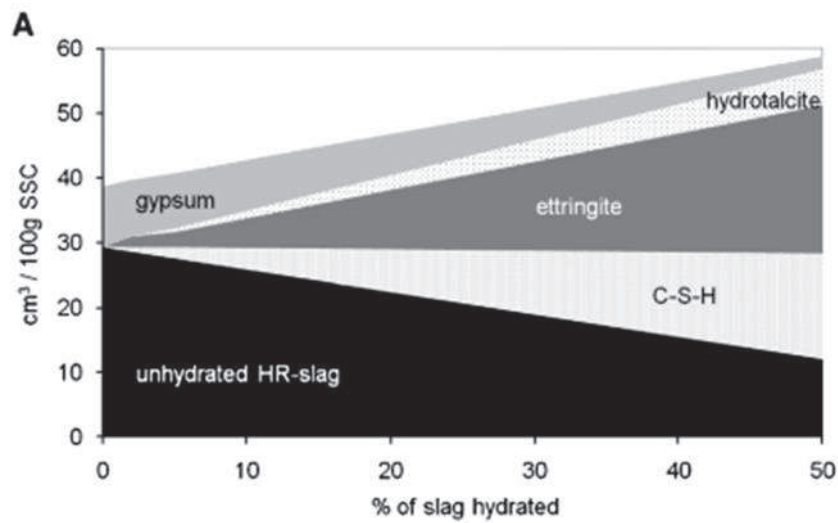


Figura 5 - Porcentagem em volume calculado dos sólidos presentes em escória de alta reatividade em função da quantidade de escória dissolvida. Fonte: (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008)

A Figura 5, mostra um gráfico de dissolução dos principais produtos formados na hidratação do CSS com utilização da escória de alta reatividade. Quando comparado com a Figura 6, que mostra o mesmo processo para a escória de baixa reatividade, observa-se que quanto maior o teor de Al_2O_3 presente na escória, maior é a formação de etringita na matriz sólida. Já uma baixa porcentagem de alumina favorece a formação de gipsita (Gypsum) também chamada de gipsita secundária.

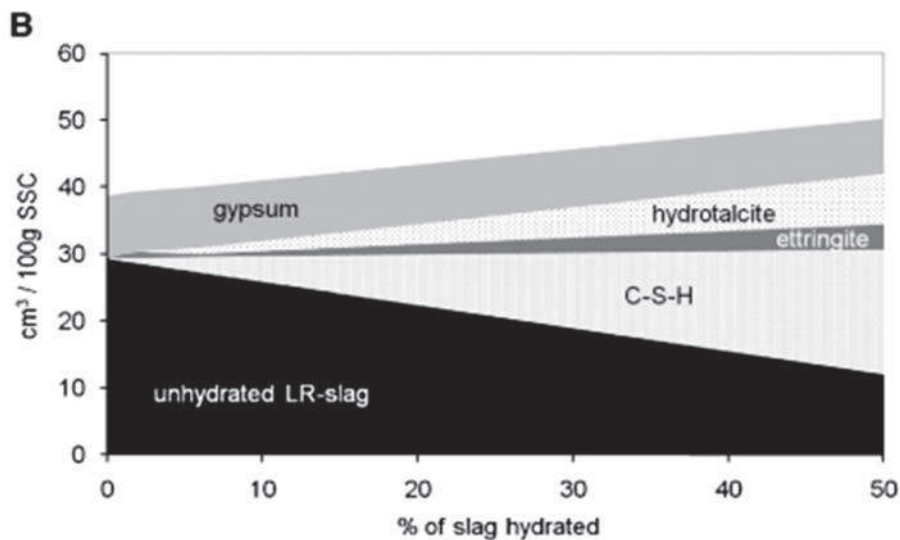


Figura 6 - Porcentagem em volume calculado dos sólidos presentes em Escória de baixa reatividade em função da quantidade de escória dissolvida. Fonte: (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008)

Ainda no mesmo estudo desenvolvido, em análises de DRX, apresentadas na Figura 7, verifica-se que as principais as fases hidratadas são; etringita e gipsita. Com a utilização do hidróxido de potássio como ativador, a escória de baixa reatividade (LR-slag) apresenta uma maior formação de gipsita nas idades iniciais, porém é consumida com o passar do tempo. Já na escória de alta reatividade verifica-se a presença dos picos característicos de etringita para as fases iniciais. A quantidade de anidrita diminui com o tempo em ambas as amostras. Ainda fases como merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) principal fase cristalina da escória, e hidrotalcita também são detectados nas DRX. (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008).

A fase de C-S-H não é detectável por DRX, por não formar fase cristalina, e se sobrepõe nas fases de etringita e gipsita em DTG. As fases de hidrotalcita se sobrepõe a fases de AFm em DTG e com gesso na análise DRX.

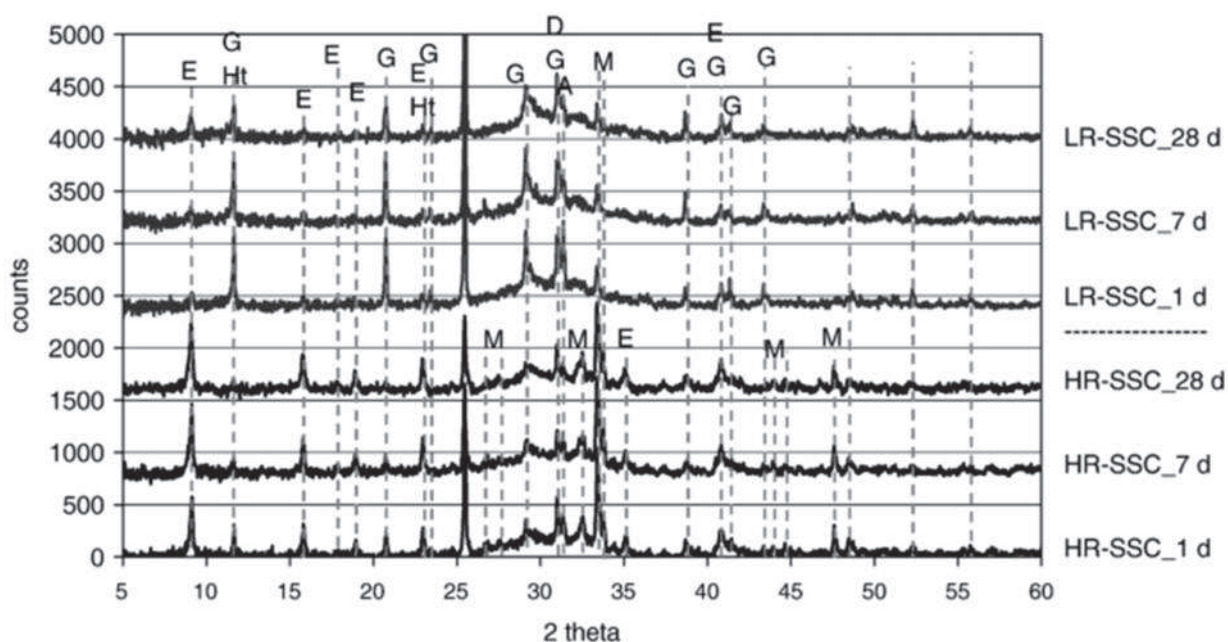


Figura 7 - Análises DRX em CSS após 1, 7 e 28 dias de hidratação. E:etringita, G: gesso, Ht: hidrotalcita, M: merwinita, A: anidrita, D: dolomita. Fonte: (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008)

Resultados de análises térmicas, para diferentes momentos de hidratação são demonstrados na Figura 8, onde as curvas mostram a presença de substâncias como etringita, gipsita, AFm ($[\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot \text{xH}_2\text{O}$, em que X denota uma unidade de fórmula de um único ânion de carga, ou de metade de uma unidade de fórmula um ânion duplamente carregado) e / ou (sobreposição), hidrotalcita, calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) já estavam presentes na matéria-prima como fases menores; traços de calcita estão presentes da escória e calcita e dolomita são

provenientes da anidrita natural. Pode-se perceber também que quanto maior a idade do CSS maior é a faixa de decomposição térmica no gráfico de TG, fato este explicado pela formação de compostos hidratados (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008).

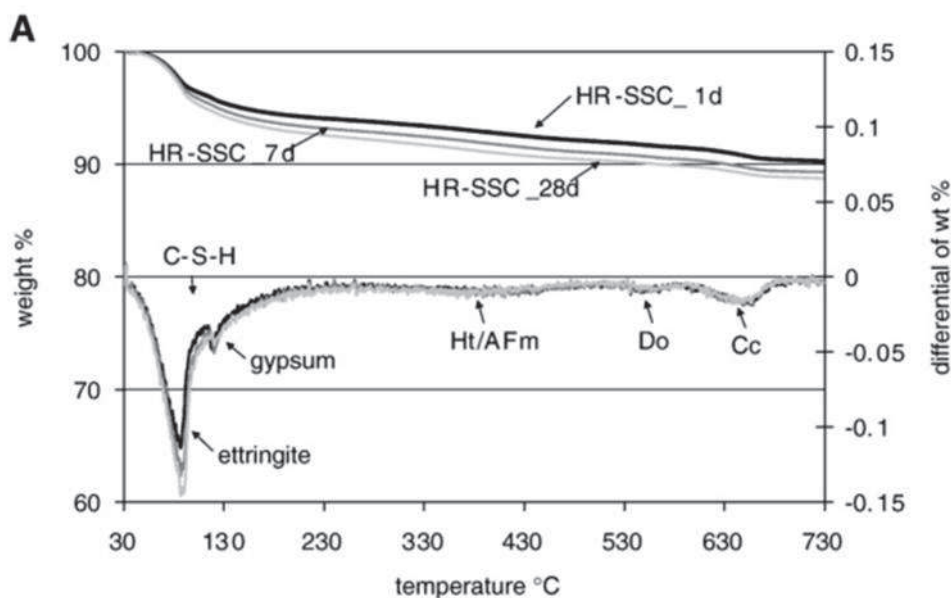


Figura 8 - Análises de TG e DTG em amostra de CSS. Ht: hidrotalcita, Do: dolomita, Cc: calcita. Fonte: (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008)

A morfologia do C-S-H varia de fibras pouco cristalinas formando um retículo cristalino. Devido às suas dimensões coloidais e à tendência a aglomerar, os cristais de C-S-H podem ser observados em imagens de microscópio eletrônico. O material é frequentemente citado como **C-S-H gel** em literatura tradicional. A estrutura cristalina interna do C-S-H não é totalmente distinguível. Sua estrutura anteriormente foi comparada como semelhante à do mineral tobermorita, por isso muitas vezes estes silicatos podem ser chamados de **gel de tobermorita** (METHA e MONTEIRO 2001).

A Figura 9 apresenta a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicando claramente a presença das agulhas de etringita assim como as fases de C-S-H e gipsita secundária. A etringita forma longos e finos prismas hexagonais após um dia de hidratação que têm um comprimento de aproximadamente 1 μ m. Os prismas crescem perpendicularmente à superfície das partículas de escória, já os CSH são reticulares. As duas fases estão intimamente misturadas nas matrizes sólidas (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008).

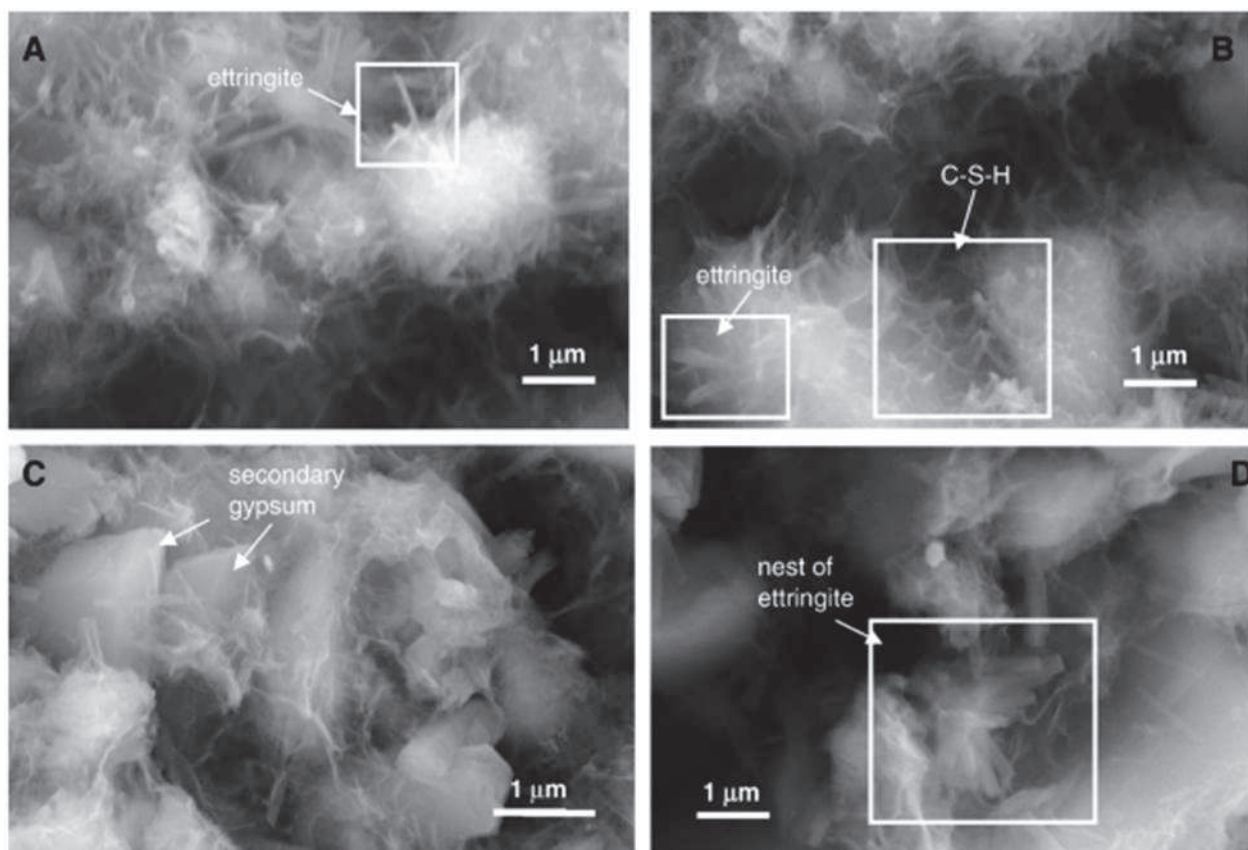


Figura 9 - Imagens de MEV do cimento supersulfatado. Fonte: (GRUSKOVNJAK 2008).

Entre os cristais de etringita, as fases de C-S-H ocorrem nas superfícies dos grãos de escória em forma de placa ou de forma fibrosa, formando aros em torno das partículas de escória (JUENGER *et al.* 2011).

2.3.2 Vantagens dos Cimentos Supersulfatados (CSS)

Os cimentos supersulfatados foram muito utilizados no Reino Unido e na Europa, por anos, demonstrando ser mais resistentes à água do mar, a sulfatos e a ambientes de ácidos fracos, quando comparados com o cimento Portland comum. Este cimento apresenta uma menor quantidade de hidróxido de cálcio livre em sua matriz, dificultando a degradação da matriz sólida nos ambientes agressivos. Além disso, a fase de solução intersticial em CSS são menos alcalinas do que a de cimentos Portland comum (MAJUMDAR, SINGH e EVANS 1981).

O interesse se tornou renovado pela utilização de cimento supersulfatado no mercado, já que a Norma europeia para cimentos supersulfatados (EN 15743 2010) já está disponível desde 2010 (JUENGER *et al.* 2011).

Estes aglomerantes supersulfatados quando comparados com o cimento Portland comum (CP), apresentam um calor de hidratação mais baixo. Em idades precoces desenvolvem uma resistência baixa à compressão, porém, com adequada cura pode chegar à mesma força que o concreto de cimento Portland em 28 dias, tendo uma excelente durabilidade (JUENGER *et al.* 2011).

Outro fato relevante é que cimentos supersulfatados também apresentam a vantagem de ser feitos quase inteiramente a partir de materiais de resíduos. Quando comparado com cimento Portland (CP) ou com cimento de alto forno (CP III), os CSS usam menos clínquer e mais escória e sulfato de cálcio em sua composição. Além da utilização as escórias de alto-forno que são resíduos da siderurgia, outros resíduos podem ser empregados em sua elaboração, como o fosfogesso, fonte de sulfato de cálcio, formada a partir da produção de fertilizantes agrícolas (DING *et al.* 2014).

Em comparação com cimento Portland, cimentos supersulfatados apresentam uma porosidade capilar inferior, determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio, que é benéfico no que diz respeito à durabilidade. Estes apresentam, porém, uma maior propensão à carbonatações na matriz sólida, provocando a decomposição de etringita. Isso pode ser corrigido com uma cura adequada (por exemplo, através de cura úmida), ou usando aditivos tais como dispersões de polímeros (JUENGER *et al.* 2011).

Um estudo desenvolvido por Majumdar, Singh e Evans (1981), em matriz de CSS, os autores tinham a intenção de aumentar a resistência à flexão do material cimentício, foram então adicionadas fibras de vidro nas argamassas elaboradas, os mesmos comprovaram que a substituição do cimento Portland por cimento supersulfatado foi satisfatória, fato pelo qual a matriz sólida do CSS é menos alcalina quando comparada a do cimento Portland, não afetando na degradação da fibra adicionada.

Uma vantagem que os cimentos supersulfatados também apresentam é na imobilização de resíduos com presença de metais pesados. Devido a grande quantidade das fases hidratadas de etringita e de C-S-H, estas podem facilitar a mobilização dos resíduos. De acordo com Collier (2014) quando comparadas as do cimento Portland, as matrizes sólidas de CSS necessitam de uma maior quantidade de água de amassamento apresentando assim uma alta porosidade, facilitando a permeabilidade, essa ideia se contradiz as já mencionadas por Juenger *et al.* (2011).

Collier (2014) ressalta que o uso de matrizes de CSS é vantajoso para resíduos nucleares aquosos, tais como lamas ou resíduos floculados.

3 CAPÍTULO 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados o preparo e caracterização dos materiais utilizados, as formulações estudadas, assim como as análises empregadas, com o intuito de comparar as influências causadas nas matrizes sólidas dos cimentos supersulfatados produzidos, pela variação dos teores das matérias-primas.

O fluxograma apresentado na Figura 10, representa as metodologias empregadas na pesquisa.

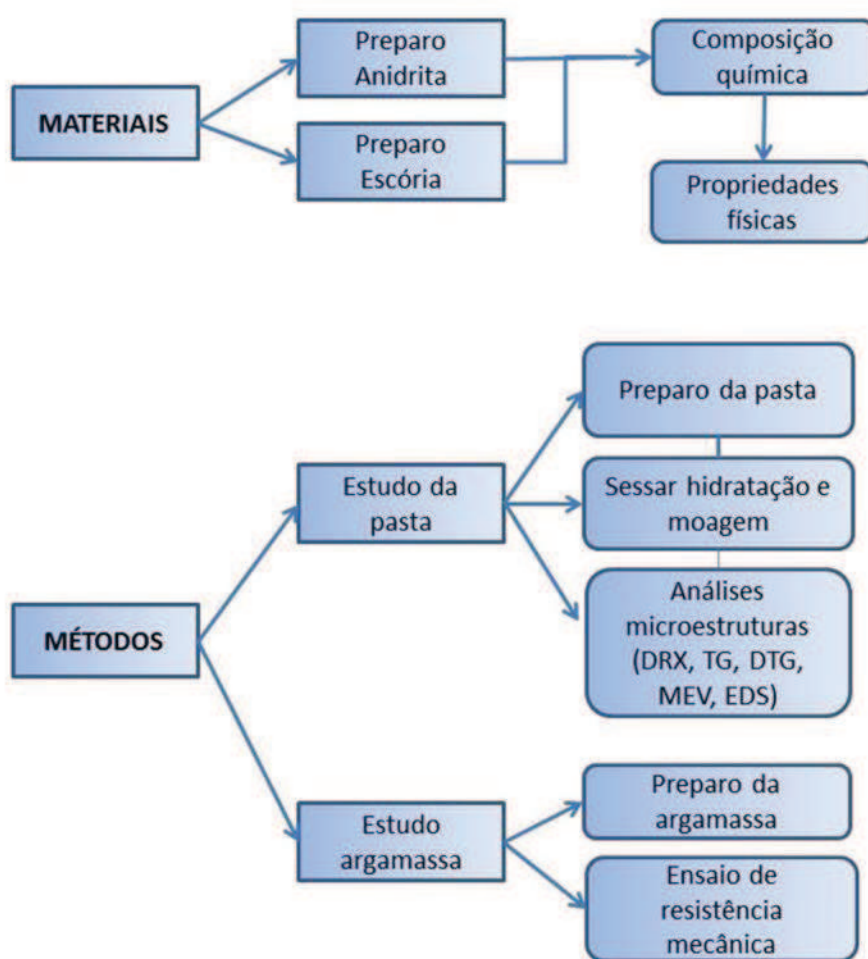


Figura 10 - Fluxograma metodológico da pesquisa. Fonte: pessoal.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Escória

A escória empregada no estudo é proveniente do processo de alto forno com utilização de carvão mineral. Através de uma análise de fluorescência de raios X (FRX), a composição química da escória está apresentada na Tabela 8. Nota-se que a escória utilizada apresenta um teor médio de alumina, e está de acordo com os parâmetros especificados na norma europeia (EN 15743 2010) para a utilização em CSS.

Tabela 8 - Composição química da escória (%).

Óxidos	Escória	EN 15743
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+MgO+SiO ₂	86,7	≥66,7
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,7	≥1,0

Fonte: pessoal.

Com a utilização da técnica de difração de raios X (DRX), obteve-se o difratograma (Figura 11) da escória empregada no trabalho. Verifica-se que não há presença de picos de cristalinidade característicos. A constatação de material não cristalino aumenta a empregabilidade da escória para a produção de cimento supersulfatado.

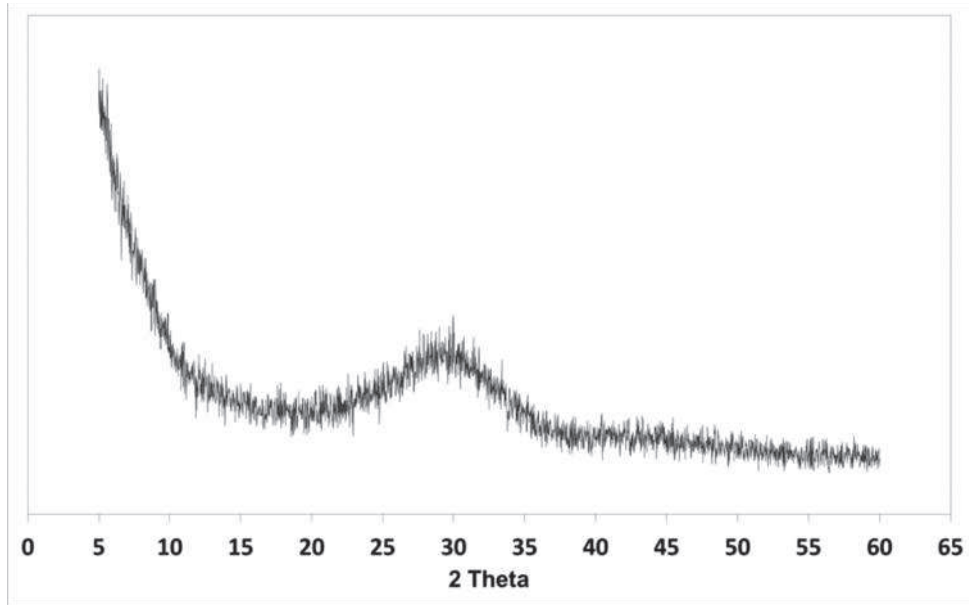


Figura 11 - DRX da escória. Fonte: Pessoal.

Preparo da escória

Inicialmente a escória foi secada em estufa por aproximadamente 24 horas, na temperatura controlada de 105 °C. Após secagem, em decorrência de análises prévias, foi padronizado um tempo de moagem de duas horas em moinho de bolas da (marca Servitech, modelo CT 242), sem necessidade de peneirar o material ao final do processo. A distribuição granulométrica do material está disposta na Figura 12.

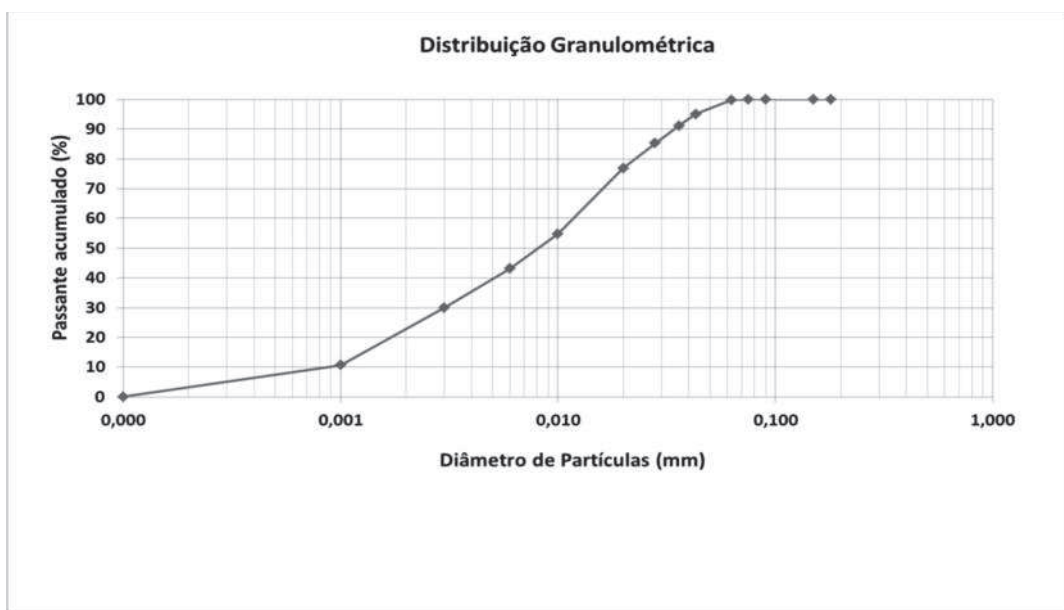


Figura 12 - Distribuição granulométrica para a escória. Fonte: Pessoal

A Tabela 9 apresenta que 90% das partículas são passantes em malha de 34,35 μm de abertura, tendo um diâmetro médio de 13,03 μm .

Tabela 9- Distribuição granulométrica escória.

Micrômetros (μm)			
Diâmetro 10%	0,954	Diâmetro 90%	34,35
Diâmetro 50%	8,36	Diâmetro médio	13,03

Fonte: Pessoal.

3.1.2 Anidrita

A anidrita ($\text{Ca}(\text{SO})_4$) utilizada como constituinte inicial para a produção do cimento em estudo, é proveniente da calcinação da gipsita, sendo esta uma fonte mineral (DUTTA *et al.*, 1990). A composição química da gipsita utilizada está disposta na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição química da gipsita.

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

*PF = perda ao fogo. Fonte: Pessoal.

Preparo da anidrita

O fluxograma apresentado na Figura 13, demonstra as atividades desenvolvidas para obtenção da anidrita a partir da gipsita.

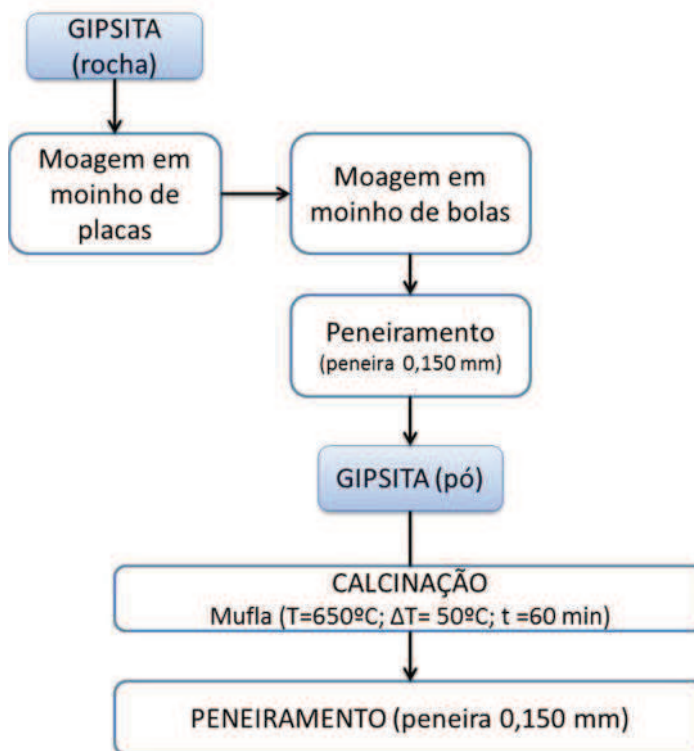


Figura 13 - Metodologia da preparação de Anidrita. Fonte: Pessoal.

Para a constatação da formação de anidrita pós-calcinação, foi realizada uma análise por DRX com a fonte precursora, gipsita, e a anidrita. Os difratogramas estão dispostos na Figura 14, nota-se que os picos característicos de gipsita desapareceram, mostrando a presença dos picos referentes à anidrita.

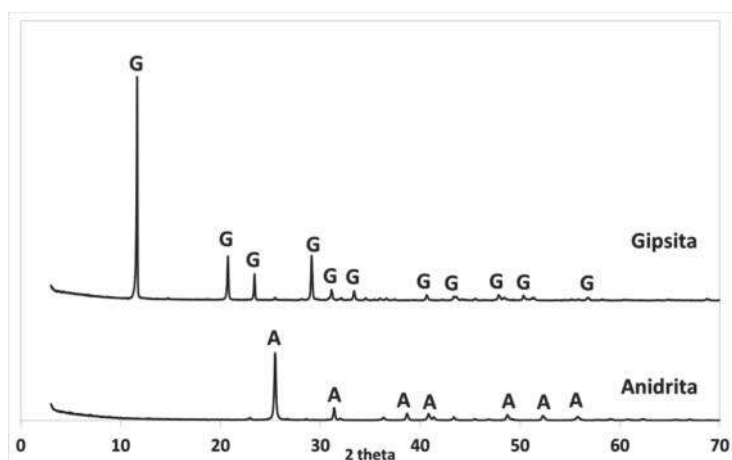


Figura 14 - Difratogramas Gipsita/Anidrita Fonte: pessoal

3.1.3 *Ativadores alcalinos*

Os hidróxidos de potássio (KOH) e cálcio (Ca(OH)₂) foram utilizados como ativadores alcalinos para a elaboração dos cimentos supersulfatados. Os álcalis empregados nas pastas e argamassas não sofreram nenhum tipo de pré-tratamento.

As concentrações dos hidróxidos foram definidas de acordo com o trabalho realizado por Gruskovnjak *et al.* (2008), os autores utilizaram o teor de 0,5%, obtendo resultados satisfatórios. Para este trabalho padronizou-se então, o uso dos teores de 0,2; 0,5 e 0,8%, para verificar qual a influência do teor e do tipo de ativador alcalino nas matrizes sólidas.

3.1.4 *Areia*

Para as composições das argamassas destinadas ao ensaio de resistência à compressão, foi utilizada areia normalizada pela NBR 7214 (1982), a qual está dividida em iguais frações granulométricas de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11 - Frações granulométricas areia (material retido).

Denominação	Malha da peneira
Grossa	2,4 mm e 1,2 mm
Média grossa	1,2 mm e 0,6 mm
Média Fina	0,6 mm e 0,3 mm
Fina	0,3 mm e 0,15 mm

Fonte: NBR 7214 (1982).

3.2 MÉTODOS

As elaborações desenvolvidas para o estudo, em argamassas ou em pasta de cimento, apresentaram as concentrações pré-definidas de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12 - Proporção de materiais utilizados no estudo.

Amostra	Proporção materiais (%)		
	Escória	Anidrita	Ativador alcalino
80.20.0,2	80	20	0,2
80.20.0,5	80	20	0,5
80.20.0,8	80	20	0,8
85.15.0,2	85	15	0,2
85.15.0,5	85	15	0,5
85.15.0,8	85	15	0,8
90.10.0,2	90	10	0,2
90.10.0,5	90	10	0,5
90.10.0,8	90	10	0,8

Foram elaborados três traços para as matrizes sólidas: 80.20 (80% de escória e 20% de anidrita), 85.15 (85% de escória e 15% de anidrita) e 90.10 (90% de escória e 10% de anidrita), em todas as formulações foram estudados três teores de ativadores alcalinos (0,2; 0,5 e 0,8%).

3.2.1 Estudo da argamassa

O estudo em argamassa teve o intuito de avaliar as resistências mecânicas dos cimentos supersulfatados desenvolvidos. A relação aglomerante, areia e água utilizada foi de 1:2,75:0,49.

A Tabela 13 apresenta as nove matrizes desenvolvidas para realização dos testes. As mesmas matrizes foram moldadas em três diferentes teores de ativadores álcalis (0,2; 0,5 e 0,8%), variando também as proporções de escória e anidrita presente nas amostras.

Para não ter perda de materiais, a massa total de aglomerante considerada para os cálculos das proporções foi de 480 g, massa necessária para moldar três corpos de provas prismáticos.

Tabela 13 - proporção de materiais utilizados nas matrizes sólidas.

Amostra	PROPORÇÃO MATERIAIS (g)				
	Escória	Anidrita	KOH	Areia	Água
80.20.0,2	384	96	0,96	1320	235,2
85.15.0,2	408	72	0,96	1320	235,2
90.10.0,2	432	48	0,96	1320	235,2
80.20.0,5	384	96	2,40	1320	235,2
85.15.0,5	408	72	2,40	1320	235,2
90.10.0,5	432	48	2,40	1320	235,2
80.20.0,8	384	96	3,84	1320	235,2
85.15.0,8	408	72	3,84	1320	235,2
90.10.0,8	432	48	3,84	1320	235,2

Fonte: Pessoal.

3.2.1.1 Preparo da argamassa

O preparo das argamassas seguiu metodologia descrita pela NBR 7215 de 1996, na Figura 15 são representadas as etapas experimentais.



Figura 15 - Procedimento para elaboração da argamassa. Fonte: Pessoal.

A desmoldagem dos corpos de prova foi efetuada após 24 horas de elaboração. Os mesmos eram então submersos em água de cal saturada, com concentração de 3 g/L, até a idade de ruptura da amostra.

3.2.1.2 *Avaliação da resistência mecânica*

Considerações gerais sobre a técnica:

A resistência à compressão do cimento depende da combinação de vários fatores que afetam a porosidade da pasta e da zona de transição. Tais fatores incluem propriedades e proporções dos materiais que compõem o cimento, grau de compactação e cura (METHA e MONTEIRO 2001).

A resistência à compressão é um dos principais critérios de especificações de argamassas onde pode apresentar diferenças significativas nos resultados em decorrência das diferentes variáveis empregadas no material de estudo.

Procedimento experimental:

Para realização dos testes de resistência à compressão utilizou-se aparelho da marca EMIC modelo DL-30, com presença de uma célula de carga de 30000 kgf, sendo adotado como velocidade de carregamento 1,0 mm/min, Figura 16, este aparelho tem a carga máxima de 30 toneladas e está disposto no laboratório de materiais da UTFPR – campus Pato Branco.



Figura 16 - Equipamento para testes de compressão. Fonte: Pessoal.

As elaborações das argamassas foram de acordo com o descrito no subitem 3.2.1.1. As argamassas foram depositadas em moldes prismáticos com dimensões, 40x10x16 mm (Figura 17) a cura dos corpos de prova foi em solução saturada de cal, com concentração de 3 g/L.

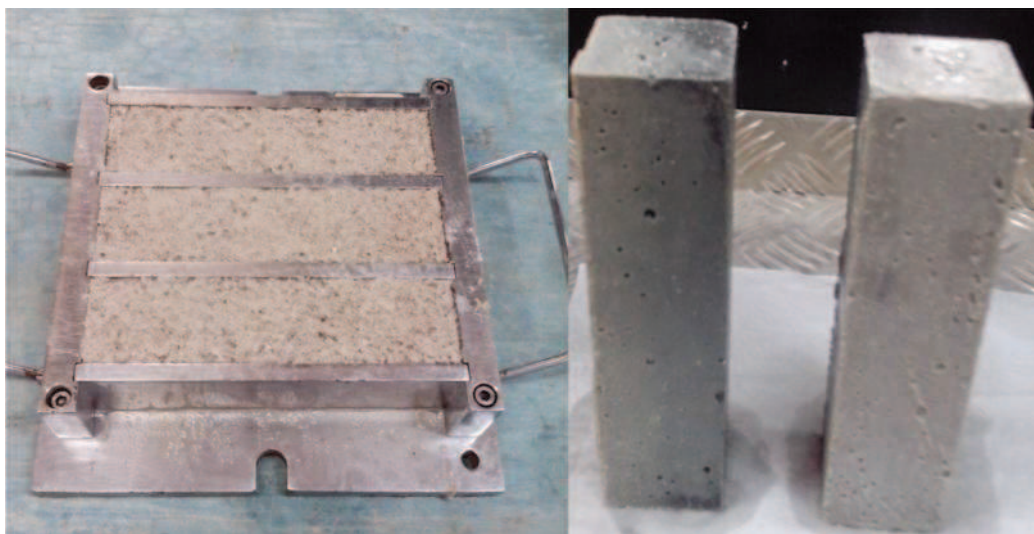


Figura 17 - A) Moldes prismáticos. B) Corpos de prova. Fonte: Pessoal.

A resistência à compressão foi avaliada de acordo com a NBR 7215 (1996), para as idades de cura de 24 horas; três; sete; 28; 56 e 90 dias, todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Um tratamento estatístico foi utilizado para verificar se há diferenças estatísticas sobre as médias dos traços de Cimento Supersulfatado (CSS) no estudo em questão. Todos os dados foram inicialmente testados por homogeneidade de Levene ou normalidade por Shapiro-Wilk.

Com um intervalo de confiança de 95%, aplicou-se o teste paramétrico análise de variância (ANOVA), com um posterior teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey).

Os testes de homogeneidade e/ou normalidade dos dados, assim como as tabelas de ANOVA estão dispostas no APÊNDICE deste trabalho.

3.2.2 *Estudo microestrutural da pasta*

O estudo microestrutural realizado em pasta teve como objetivos avaliar a influência do teor de ativador alcalino e anidrita frente à formação de compostos hidratados. Para tanto foram realizados experimentos como: Análise Termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para as idades de 24 horas; três; sete; 28; 56 e 90 dias.

3.2.2.1 *Preparo das pastas de cimento*

Para a elaboração das pastas de cimento utilizou-se uma massa de aglomerante total de 80 g, esta massa é dividida entre as proporções de escória, que varia de 80 a 90%, e anidrita, variando de 10 a 20%. As concentrações de ativador alcalino estudadas foram de, 0,2; 0,5; e 0,8% em relação ao aglomerante (escória + anidrita). A relação água/aglomerante (A/Ag) foi constante, e igual a 0,4. Na Tabela 14 as quantidades de materiais utilizados estão expressas em gramas.

Tabela 14 - Proporção dos materiais nas pastas de cimento

Código amostra	Escória(g)	Anidrita(g)	KOH (g)	Água (g)
80.20.0,2	64	16	0,16	32
85.15.0,2	68	12	0,16	32
90.10.0,2	72	8	0,16	32
80.20.0,5	64	16	0,40	32
85.15.0,5	68	12	0,40	32
90.10.0,5	72	8	0,40	32
80.20.0,8	64	16	0,64	32
85.15.0,8	68	12	0,64	32
90.10.0,8	72	8	0,64	32

Fonte: pessoal.

O preparo das pastas para os estudos microestruturais de Calorimetria de Hidratação, DTG, TG, DRX, MEV e EDS seguiu as seguintes etapas:

Etapa 1 - Mistura dos componentes secos: pesagem e homogeneização das proporções pré-definidas de escória e anidrita.

Etapa 2 – preparo da solução de KOH: mistura da porção de hidróxido de cálcio utilizada, e dissolução da mesma na água de amassamento.

Etapa 3 – mistura fase sólida e líquida: após pesagem dos reagentes, a porção sólida (escória e anidrita) foi cuidadosamente adicionada à porção líquida (água e álcali) com agitação manual por 60 segundos.

Etapa 4 – moldagem e desmoldagem: após completa homogeneização, as pastas foram moldadas e identificadas, em copos de plásticos com quatro cm de diâmetro e 3 cm de altura, estes recipientes foram acondicionados em câmara úmida, e ambiente climatizado sob temperatura constante de 23 °C. Passadas 24 horas as amostras foram desmoldadas e armazenadas em solução saturada de Hidróxido de cálcio, com concentração de 3 g/L, até atingirem as idades esperadas, sendo elas, 24 horas, três; sete; 28; 56 e 90 dias. A temperatura em 23 °C foi mantida em todo o processo.

Etapa 5 – Interrupção da hidratação: Ao atingirem as idades esperadas (24h, três; sete; 28; 56 e 90 dias) as amostras foram fragmentadas e submersas em solução de acetona P.A. por duas horas. Passado o tempo as mesmas foram filtradas com a ajuda de uma bomba à vácuo, e secas em estufa com temperatura de 50 °C por 30 min, para total evaporação do solvente volátil. O material foi dividido

em duas porções, a primeira porção em fragmentos foi acondicionada em recipiente lacrado e destinada às análises de MEV e EDS.

A segunda porção do material foi triturada manualmente com o auxílio de almofariz e pistilo, e passada em peneira com abertura de 0,150 mm. As amostras em pó foram utilizadas para as análises de DRX, TG e DTG.

3.2.2.2 *Difratometria de raios X (DRX)*

Considerações gerais sobre a técnica:

Grande parte do conhecimento sobre o interior dos sólidos vem da difração de raios X. Esta técnica é de extrema importância e é utilizada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos, assim como os comprimentos e ângulos de ligação (ATKINS e JONES 2012).

Na técnica de difração em pó, um feixe de raios X monocromático (de uma só frequência) é direcionado para uma amostra que é pulverizada e acondicionada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O difratograma obtido é característico da amostra de material e pode ser comparado com padrões de uma base de dados, com o intuito de identificar os possíveis compostos cristalinos presentes na amostra. De um modo geral a difração de raios X por pó tira uma “impressão digital” do material em análise (ATKINS e JONES 2012).

A técnica de difração de raios X é muito utilizada para identificação do consumo das fases anidras do cimento, assim como a formação das formas hidratadas, verificando se estas fases sofreram interferência do meio onde se encontram.

Procedimento experimental:

Para o estudo a difração de raios X, foi realizada, no Laboratório de Minerais e Rochas (Lamir), da Universidade Federal do Paraná- PR, com os seguintes parâmetros de análises:

- Comprimento de onda = 1,54Å;
- Intervalo de análise de $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 70^\circ$;
- Passo de $0,05^\circ$ e tempo de um segundo.

O equipamento utilizado é da marca Panalytical, modelo EMPYREAN (Figura 18 A) com detector X'Celerator e tubo de cobre (Figura 18 B);



Figura 18 - A) Difratorômetro de Raios- X. B) Detector. Fonte: Pessoal.

As amostras de pó de cimento foram homogeneizadas e compactadas em moldes apropriados (Figura 19 A), após foram colocadas em porta amostra (Figura 19 B) com capacidade para até 15 leituras simultâneas.

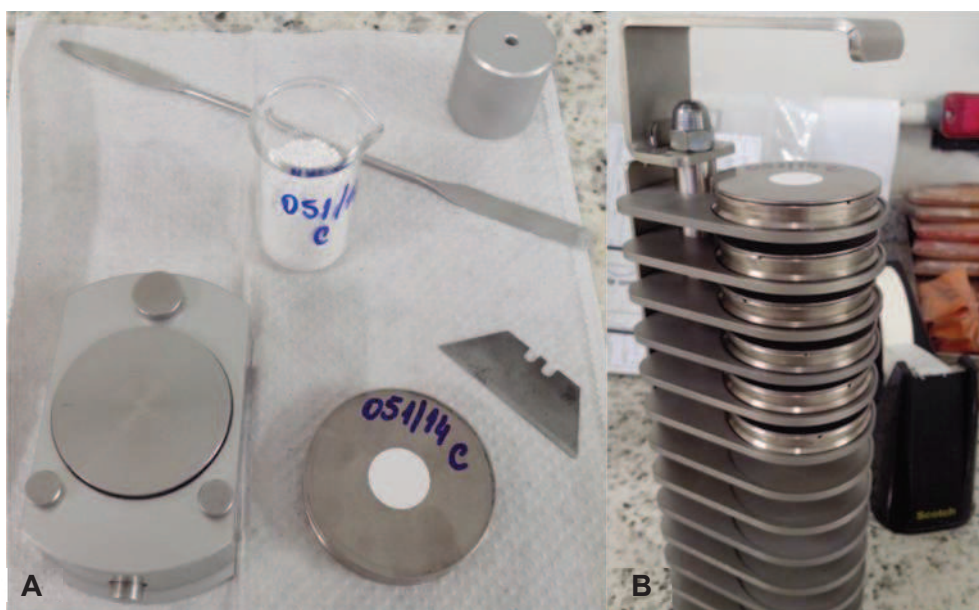


Figura 19 - A) Porta amostra. B) Coletora porta amostras. Fonte: Pessoal

3.2.2.3 Análises térmicas TG e DTG

Considerações gerais sobre a técnica:

A análise térmica de um modo geral é definida como uma série de técnicas que medem propriedades físicas ou químicas dos materiais em função da temperatura e atmosfera específica, quando estes são submetidos a um ciclo térmico. As propriedades físicas dos materiais incluem massa, entalpia, temperatura, características dinâmicas e outras (CAPONERO e TENÓRIO 2014).

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) é uma análise utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento, resfriamento ou quando mantida uma temperatura específica. Os principais itens medidos pela técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução, adsorção e dessorção de gás. A curva DTG fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. Portanto, uma mudança na inclinação da curva TG é refletida com um pico da DTG. Desta forma, é facilitada a leitura dos eventos relacionados com a desidratação, desidroxilação ou decarbonatação e ocorridos numa pasta de cimento hidratado (ALARCON-RUIZ *et al.* 2004; CAPONERO e TENÓRIO 2014)

Procedimento experimental:

As análises térmicas foram realizadas na central de análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Pato Branco, sob as seguintes condições de análise:

- Porta amostra de α alumina;
- Fluxo de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$;
- Atmosfera de gás inerte de N_2 (100 mL min^{-1}) ultrapuro;
- Faixa de temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O equipamento utilizado para as análises DTG e TG é da marca TA Instruments, modelo SDT Q600.

3.2.2.4 Calorimetria de condução

Considerações gerais sobre a técnica

As reações de hidratação do cimento são exotérmicas. A medida deste calor de hidratação pode fornecer informações sobre as reações químicas que ocorrem na matriz sólida, durante a hidratação do cimento, incluindo, por exemplo, a influência do efeito de adições.

São três as técnicas mais empregadas para a determinação do calor de hidratação do cimento: i) calor de dissolução; ii) calorimetria semi-adiabática; iii) calorimetria isotérmica ou de condução. Na primeira técnica, mede-se o calor de solução do cimento hidratado de determinada idade e também de cimento não hidratado em uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico. A diferença entre as duas determinações é igual ao calor de hidratação do cimento em uma determinada idade. Apesar de envolver um aparato relativamente barato, esta técnica caiu em desuso por ser muito trabalhosa, por requerer grande habilidade do operador e por não fornecer informações confiáveis no caso de cimento com adições (SILVA 2001).

Na calorimetria semi-adiabática ou de Langavant, a amostra é colocada no interior de um calorímetro isolado, calibrado e mantido em ambiente climatizado. No decorrer da hidratação, a elevação da temperatura da amostra é registrada. A grande vantagem do método é possibilitar a determinação do calor de hidratação do cimento em argamassas e concretos, pois o calorímetro acomoda agregados com diâmetro de até 10 mm (LIVESEY, *et al.* 1991).

A calorimetria isotérmica – ou calorimetria de condução – consiste na determinação do fluxo de calor (ou seja, da taxa de calor liberado) durante a hidratação do cimento. O calorímetro, onde é colocada a amostra, é mantido a uma temperatura constante por um banho termostatizado, e uma célula de condução permite que o calor gerado flua para fora do calorímetro. Pode-se determinar a taxa de evolução de calor de qualquer tipo de cimento a qualquer momento, desde os primeiros minutos de mistura do cimento com água. O ensaio permite, também, a determinação do calor total liberado até uma idade estipulada (SILVA 2001)

A calorimetria de condução tem se mostrado muito útil no estudo da hidratação do cimento, permitindo a investigação da reatividade e do efeito da superfície específica do cimento, e também a investigação do fenômeno de pega. A técnica é especialmente útil no estudo da influência de aditivos na hidratação do

cimento, pois os efeitos de retardo e aceleração das reações de hidratação são prontamente identificados nas curvas obtidas nos ensaios (BENSTED 1987)

Procedimento experimental:

As análises de calorimetria de condução foram desenvolvidas no laboratório de materiais e estruturais, situado na UTFPR- PB, com utilização do equipamento de marca Calmetrix, modelo I-cal 2000 HPC, mostrado na Figura 20.

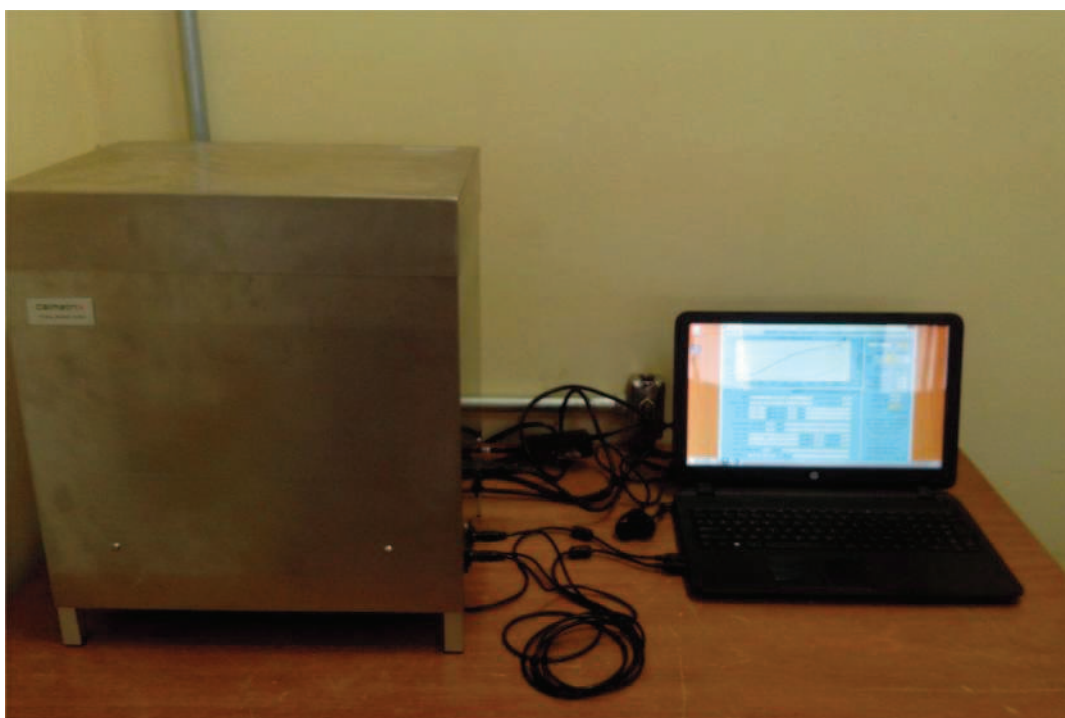


Figura 20 - Aparelho de calorimetria de condução. Fonte: Pessoal.

As pastas foram elaboradas de acordo com o subitem 3.2.2.1 até a etapa três, em uma porção de 20 g de material seco. As leituras foram realizadas em uma temperatura controlada de 23 °C por um período de 168 horas, correspondente a sete dias de hidratação.

3.2.2.5 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*

Considerações gerais sobre a técnica

A microscopia eletrônica de varredura possibilita captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron/amostra. Estas interações podem

revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra (MALISKA 2005).

O seu princípio de funcionamento está relacionado à irradiação de uma determinada área por um fino feixe de elétrons, onde as interações entre este feixe e a superfície irradiada, forneceram emissões de elétrons secundários que quando captados mostram informações características da amostra analisada.

Dessa forma a primeira necessidade do MEV é uma iluminação, para a qual é necessário um filamento, geralmente tungstênio, que quando é aquecido emite um feixe de elétrons. Este feixe de elétrons passa através de um orifício incidindo em lentes eletromagnéticas que convergirão na amostra. Em geral o sistema de lentes é composto por, duas lentes condensadoras; e uma objetiva. O feixe de elétrons é focalizado na amostra causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, sendo esses coletados por detectores e amplificados para fornecer um sinal elétrico, dando assim origem à imagem do MEV (BREHM 2004).

Além das observações visuais é possível acoplar ao microscópio um detector de elétrons retroespalhados, o qual será responsável por análises químicas pontuais através da técnica dispersiva de raios X. A análise no modo EDS possibilita a observação de todo o espectro de raios X de modo simultâneo, permitindo uma análise qualitativa rápida dos principais elementos presentes na região analisada (MALISKA, 2005).

Procedimento experimental:

As análises de MEV e EDS foram realizadas no Lamir, situado na Universidade Federal do Paraná, utilizando microscópio Eletrônico de Varredura da Marca JEOL, modelo 6010LA (Figura 21) e acessório para análise química por EDS da marca Jeol modelo EX-94410T1L11, sobre as seguintes condições:

- Corrente de 15 Kv;
- Aumentos entre 150 a 10.000 X;

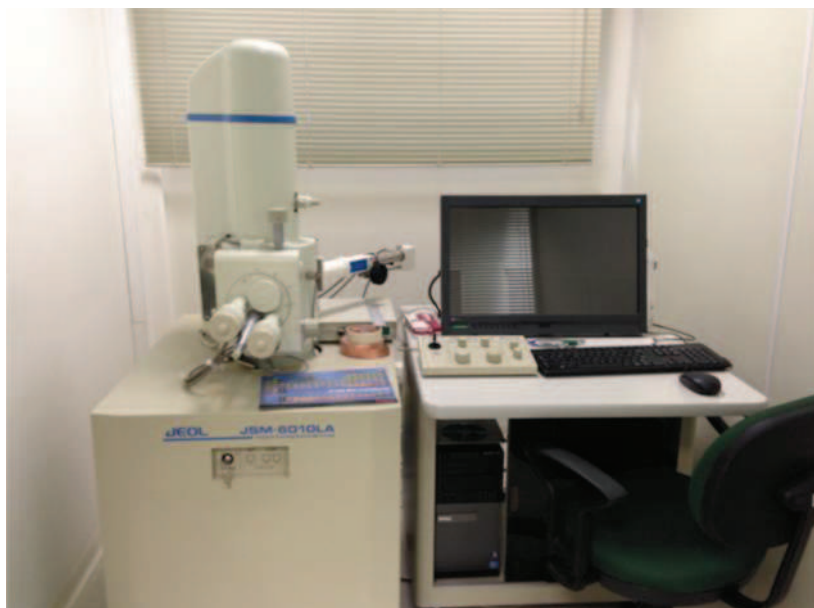


Figura 21 - Microscópio eletrônico de varredura. Fonte: Lamir.

As amostras foram preparadas conforme descrito no item 3.2.2.1, e tiveram suas superfícies recobertas com uma fina camada de carbono (Figura 22), com a intenção de aumentar a condutividade elétrica superficial do material.

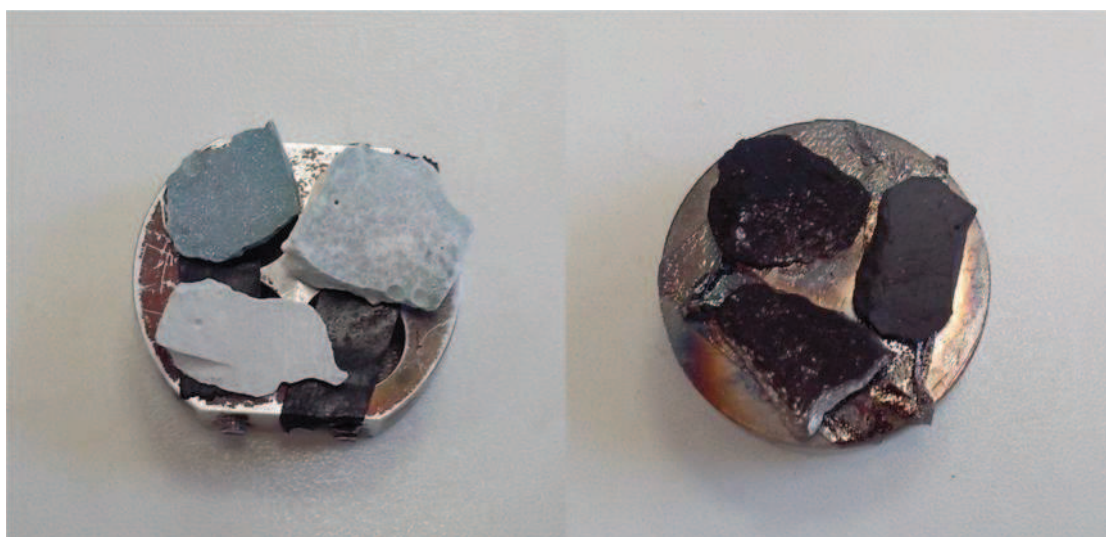


Figura 22 - Amostras MEV a) Amostra normal; b) Amostra recoberta com carbono. Fonte: Pessoal.

Com o intuito de verificar a influência do subproduto (escória) utilizado na elaboração dos CSS, foram analisadas apenas as amostras com 90% de escória e 10% de anidrita, nos teores de 0,2 e 0,8% de ativador alcalino.

4 CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 ESTUDO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS ARGAMASSAS

O estudo da resistência à compressão em argamassas foi desenvolvido com a intenção de avaliar a influência de diferentes proporções das matérias primas, sendo estas:

- - teor de ativador alcalino
- - teor de anidrita/escória
- - tipo de ativador alcalino KOH X Ca(OH)₂;

4.1.1 Resistência á compressão: Teor de ativador alcalino

As resistências desenvolvidas pelas amostras contendo 80% de escória e 20% de anidrita, aqui chamadas de 80.20, estão representadas no gráfico da Figura 23. Foram avaliadas as influências para os teores de 0,2; 0,5 e 0,8% de KOH como ativador alcalino, em idades de 24 horas, três; sete; 28; 56 e 90 dias.

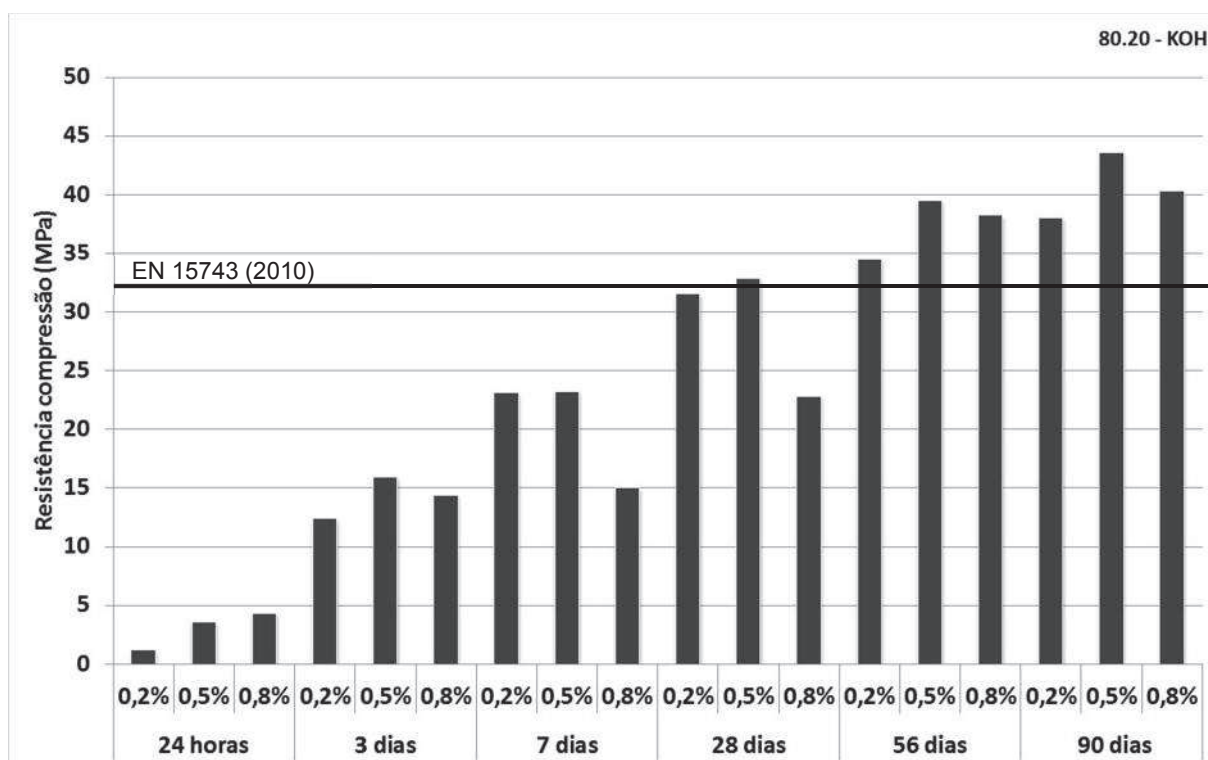


Figura 23 - Resistência à compressão para amostras 80% de escória e 20% de anidrita, em diferentes idades e teores de ativador alcalino.

A Tabela 15, apresenta a comparação entre as médias das amostras, em um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 15 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) das Resistências à Compressão (MPa) para as amostras com 80% de escória e 20% de anidrita.

Idade de Cura (Dias)	Teor KOH (%)		
	0,2	0,5	0,8
1	1,18±0,04 ^c	3,57±0,03 ^b	4,29±0,28 ^a
3	12,38±0,16 ^c	15,92±0,31 ^a	14,39±0,14 ^b
7	23,12±0,41 ^a	23,23±0,29 ^a	15,01±0,38 ^b
28	31,54 ± 0,57 ^a	32,84 ± 1,49 ^a	22,77 ± 0,34 ^b
56	34,51 ± 0,57 ^b	39,51 ± 1,49 ^a	38,23 ± 0,34 ^{a,b}
90	38,02 ± 1,49 ^b	43,58 ± 0,39 ^a	40,29 ± 2,33 ^{a,b}

***Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente (p ≤ 0,05).**

Ao analisar a Tabela 15, verifica-se que ao nível de significância estabelecido, todas as médias das amostras analisadas apresentam diferenças estatísticas significativas. Para a idade de um dia a amostra contendo 0,8% de ativador alcalino apresenta o maior valor de resistência mecânica, em comparação com as amostras de 0,2 e 0,5%. O valor de 4,29 MPa é aproximadamente 20% maior do que a média apresentada para a amostra contendo 0,5% de ativador, e sendo 264% superior quando comparada com o valor para a amostra de 0,2% de ativador.

Para a idade de três dias as médias também apresentam diferenças estatísticas significativas, onde a argamassa contendo 0,5% de ativador alcalino apresentou a maior média de resistência para a idade. Apesar da amostra contendo 0,2% de ativador alcalino apresentar o menor valor para resistência aos três dias, seu crescimento foi superior a 900% para força desenvolvida para a mesma em um dia de hidratação.

Ainda ao analisar a Tabela 15, na idade de sete dias as médias resultantes para as amostras contendo 0,2 e 0,5% de ativador alcalino não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si, exibindo valores próximos de 23 MPa. A amostra com 0,8% de ativador apresentou a menor média para esta idade, tendo

um aumento pouco considerável, de aproximadamente 5% dos três para os sete dias.

Aos 28 dias de cura as médias resultantes para as argamassas com concentrações de 0,2 e 0,5% de ativador alcalino, não apresentam diferenças estatísticas significativas, mostrando os maiores valores de resistência à compressão para esta idade. Aos sete e 28 dias a amostra contendo 0,8% de ativador alcalino apresenta os valores de resistência à compressão 17% menores quando comparados com as médias das outras amostras.

Aos 56 dias de hidratação do cimento, verifica-se que apenas as amostras com 0,2 e 0,5% de ativador alcalino apresentam diferenças estatísticas significativas em um nível de 95% de confiança. Já a média apresentada para a amostra com 0,8% não difere das demais. A argamassa contendo 0,2% de ativador alcalino apresenta uma queda de 9% da resistência desenvolvida aos 28 dias de idade.

Para a idade tardia de 90 dias as diferenças estatísticas entre as médias foram semelhantes às apresentadas aos 56 dias, há presença de diferença estatística significativa apenas entre as médias com 0,2 e 0,5% de ativador alcalino, sendo a amostra com 0,8% de ativador alcalino semelhante às demais médias.

Ao analisar de uma maneira geral as argamassas elaboradas com 80% de escória e 20% de anidrita, a concentração de ativador alcalino de 0,5% foi a que melhor auxiliou para o ganho de resistência à compressão no decorrer do processo de cura das argamassas. O desempenho para as concentrações de 0,2 e 0,8% apresentaram variações conforme as idades.

A concentração de 0,8% de ativador alcalino favorece o desenvolvimento de fases hidratadas de um até os três dias, o crescimento de sua resistência aos sete e 28 dias são menores do que os verificados para as amostras com 0,2 e 0,5%, porém aos 56 e 90 dias, o ganho de resistência se equivale as demais argamassas. A utilização de 0,2% de ativador alcalino é apenas vantajosa nas idades de sete e 28 dias.

Abaixo, a Figura 24 apresenta os valores referentes às resistências à compressão, desenvolvidos para as argamassas com composição de 85% de escória e 15% de anidrita. Analisou-se qual a influência da concentração de KOH como ativador alcalino, em diferentes idades de cura.

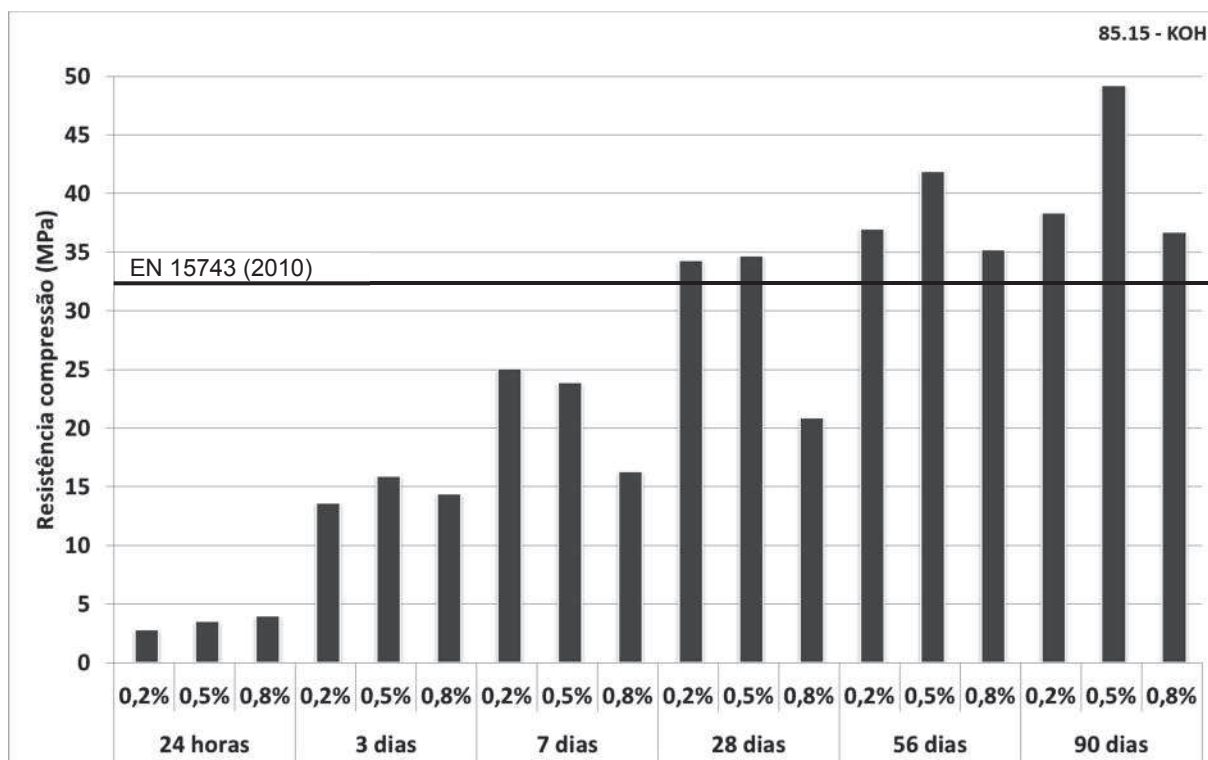


Figura 24 - Resistência à compressão para amostras com 85% de escória e 15% de anidrita, em diferentes idades e teores de ativador alcalino.

A Tabela 16, apresenta a comparação de média para todas as amostras desenvolvidas com 85% de escória e 15% de anidrita (Amostras 85.15), em diferentes idades de cura. Verifica-se que para a idade de um dia todas as médias para as três formulações de argamassas, apresentam diferenças estatísticas significativas. Onde a utilização de 0,8% de ativador álcali favoreceu ao maior valor de resistência, seguido da amostra com 0,5% e por último a amostra contendo 0,2% de ativador.

Tabela 16 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) das Resistências à Compressão (MPa) para as amostras com 85% de escória e 15% de anidrita.

Idade de Cura (Dias)	Teor de KOH (%)		
	0,2	0,5	0,8
1	2,79 ± 0,13 ^c	3,51 ± 0,07 ^b	3,99 ± 0,16 ^a
3	13,63 ± 0,46 ^b	15,91 ± 0,18 ^a	14,41 ± 0,32 ^b
7	25,06 ± 1,10 ^a	23,87 ± 0,25 ^a	16,27 ± 0,40 ^b
28	34,29 ± 1,43 ^a	34,69 ± 0,76 ^a	20,89 ± 1,00 ^b
56	36,99 ± 0,52 ^b	41,87 ± 1,18 ^a	35,20 ± 0,94 ^b
90	38,33 ± 1,24 ^b	49,22 ± 0,33 ^a	36,73 ± 0,97 ^b

*Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ($p \leq 0,05$).

Para a idade de três dias, em análise da Tabela 16, mostra-se que as amostras contendo 0,2 e 0,8% não apresentam diferença significativa entre si, apenas quando comparadas com a argamassa contendo 0,5% de ativador. Apesar da amostra com 0,5% apresentar a maior média para o parâmetro resistência, o aumento em todas as amostras foi superior a 300%, quando comparado com a resistência desenvolvida em um dia de hidratação.

Ao analisar as médias de resistência à compressão aos sete dias de cura, verifica-se que os valores para as argamassas com 0,2 e 0,5% de ativador álcali não apresentam diferença estatística significativa entre si, apenas quando comparados aos apresentados para a amostra com 0,8% de ativador. As argamassas contendo os menores teores de ativador, apresentam valores de compressão aproximadamente 50% superior ao desenvolvido pela amostra com 0,8%.

A diferença entre as médias na idade de cura de 28 dias foi semelhante à verificada aos sete dias, onde as matrizes sólidas com 0,2 e 0,5% de concentração de ativador álcali apresentam os maiores valores de compressão para a idade, não apresentam diferenças estatísticas significativas entre suas médias, apenas quando comparadas com a matriz de 0,8% de ativador. O aumento da resistência a compressão para as amostras de 0,2 e 0,5% de ativador, foi considerável de aproximadamente 10 MPa quando comparados aos sete dias.

Até então, aos sete e 28 dias a amostra com 0,8% de ativador alcalino foi a que apresentou as menores médias para resistência a compressão, seu aumento

entre as idades foi o menos acentuado quando comparado com as outras duas amostras. Porém para a idade de 56 dias, a argamassa com 0,8% de ativador apresentou um ganho de resistência em cerca de 70%.

Aos 56 dias de hidratação as médias das argamassas contendo 0,2 e 0,8% de ativador álcali, não apresentam diferenças estatísticas significativas entre si, apenas quando comparadas com a maior resistência que foi desenvolvida pela argamassa com 0,5% de concentração de ativador sendo de 41,87 MPa,

Na idade de 90 dias, o ganho de resistência para as amostras com 0,2 e 0,8% de ativador foi pouco acentuado. A argamassa com 0,5% de concentração de ativador apresenta o maior valor para resistência à compressão, demonstrando diferença estatística significativa quando comparada com as demais amostras, esse valor de resistência é cerca de 30% superior aos visualizados para as amostras de 0,2 e 0,8%.

De uma maneira geral para as argamassas desenvolvidas com 85% de escória de alto forno e 15% de anidrita, a maior concentração de ativador alcalino (0,8%) favoreceu apenas o desenvolvimento de resistência nas idades iniciais, de um e três dias. Nas idades tardias, de 56 e 90 dias o desempenho das amostras com 0,2 e 0,8% foram iguais e menores do que os apresentados quando utilizado 0,5% de ativador álcali nas matrizes sólidas.

Assim como nas amostras com 80% de escória e 20% de anidrita, a melhor concentração de ativador alcalino utilizada para elaboração do CSS é também de 0,5% para as matrizes contendo 85% de escória e 15% de anidrita.

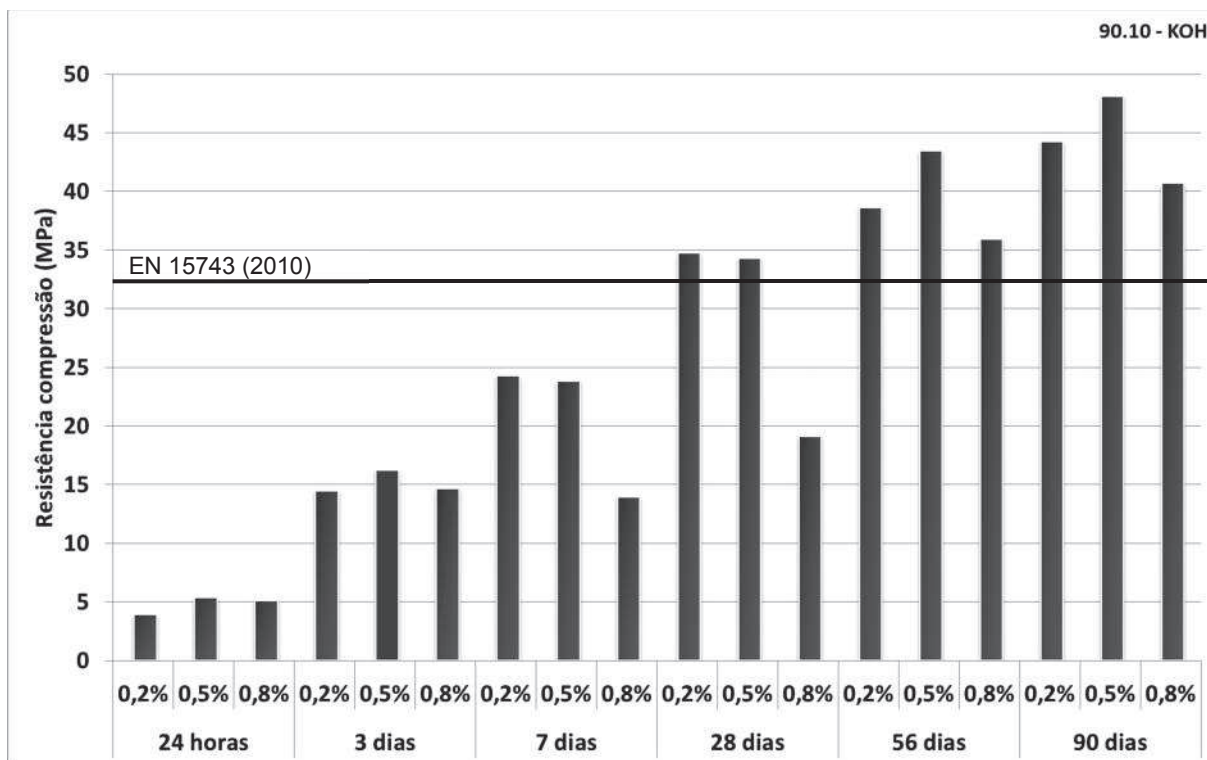


Figura 25 - Resistência à compressão para amostras 90% de escória e 10% de anidrita, em diferentes idades e teores de ativador alcalino.

O gráfico representado pela Figura 25 apresenta os valores médios para as resistências à compressão desenvolvidas pelas amostras com 90% de escória e 10% de anidrita (Amostras 90.10), com variação para as idades de cura e concentração de ativador alcalino.

Ao analisar a Tabela 17, verifica-se que na idade inicial de um dia as argamassas com concentrações de ativadores alcalinos de 0,5 e 0,8% não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si, apenas quando comparados com a amostra contendo 0,2% de ativador. Os valores mostrados para as amostras foram os maiores desenvolvidos para a idade de um dia quando comparados com as demais formulações de CSS desenvolvidas até então.

Tabela 17 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) das Resistências à Compressão (MPa) para as amostras com 90% de escória e 10% de anidrita.

Idade de Cura (Dias)	Teor de KOH (%)		
	0,2	0,5	0,8
1	3,94 ± 0,09 ^b	5,35 ± 0,15 ^a	5,08 ± 0,10 ^a
3	14,46 ± 0,27 ^b	16,27 ± 0,69 ^a	14,64 ± 0,22 ^b
7	24,28 ± 0,87 ^a	23,83 ± 0,34 ^a	13,92 ± 0,73 ^b
28	34,75 ± 0,47 ^a	34,29 ± 0,60 ^a	19,09 ± 0,45 ^b
56	38,62 ± 1,00 ^a	43,48 ± 2,28 ^a	35,95 ± 5,26 ^a
90	44,22 ± 0,72 ^{a,b}	48,12 ± 3,27 ^a	40,69 ± 1,74 ^b

***Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente (p ≤ 0,05).**

Aos três dias de cura o maior valor de média apresentado foi para a amostra com 0,5% de ativador, já as amostras 0,2 e 0,8% não apresentam diferenças estatísticas entre seus valores de compressão.

Ainda ao analisar a Tabela 17, nota-se que aos sete dias de hidratação, as amostras com 0,2 e 0,5% de ativador alcalino apresentam os maiores valores para compressão, não apresentam diferença estatística significativa entre si, somente em comparação com a amostra de 0,8%. Enquanto as amostras contendo 0,2% e 0,5% de ativador apresentaram respectivamente aumentos de 68% e 46% em suas resistências, visualizou-se uma queda de 5% na resistência à compressão para a argamassa com 0,8% de ativador.

Ao verificar as resistências desenvolvidas pelas argamassas aos 28 dias de cura, demonstra-se que as médias para as argamassas contendo 0,2 e 0,5% de ativador álcali em suas composições, não apresentam diferenças estatísticas significativas entre seus valores, sendo estes aproximadamente 80% maiores que o valor de 19,09 MPa conferido para a argamassa de 0,8% de ativador.

Na idade de 56 dias, não são constatadas diferenças estatísticas significativas entre as médias das amostras estudadas em diferentes teores de ativadores alcalinos. Apenas ressalta-se um aumento de 88% desencadeado na resistência à compressão para a amostra com 0,8% de ativador alcalino.

Por fim, a amostra que desenvolveu maior resistência à compressão aos 90 dias foi a com presença de 0,5% de ativador em sua matriz sólida, esta amostra

difere significativamente com a amostra 0,8%, sendo estas duas estatisticamente iguais as de 0,2% de ativador.

No Brasil atualmente não se encontra uma norma que padronize os cimentos supersulfatados (CSS) para comercialização. A norma mais atual para estes cimentos especiais é a Norma Europeia de 2010 (EN 15743 2010), onde a mesma abrange a composição e os critérios para especificações e conformidades.

Na Tabela 18 estão as especificações exigidas para as classificações dos cimentos de acordo com as resistências desempenhadas pelos mesmos em idades de dois, sete e 28 dias.

Tabela 18 - Exigências mecânicas e físicas dadas como valores característicos.

Classe de resistência	Resistência à compressão (MPa)				
	Resistência inicial		Força padrão		
	Dois dias	Sete dias	28 dias		
32,5 L	--	≥ 12,0			
32,5 N	--	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	
42,5 L	--	≥ 16,0			
42,5 N	≥ 10,0	--	≥ 42,5	≤ 62,5	
52,5 L	≥ 10,0	--			
52,5 N	≥ 20,0	--	≥ 52,5	--	

Fonte: (EN 15743 2010)

Em comparação aos cimentos desenvolvidos pelo estudo, sendo as composições 80.20; 85.15 e 90.10, levando em consideração as diferentes concentrações de ativadores alcalinos (0,2; 0,5 e 0,8%), verifica-se que os cimentos que estariam em conformidade com a norma EN 15743 de 2010, são as amostras de 80% de escória e 0,5% de ativador; a amostra contendo 85% de escória nas concentrações com 0,2 e 0,5 de ativador, e a amostra com 90% de escória com a utilização de 0,2 e 0,5% de ativador alcalino, em que todas seriam classificadas como cimentos de resistência inicial comum na classe 32,5 N.

4.1.2 Resistência à compressão: Teor de anidrita/escória.

Para verificar a influência da concentração de anidrita nas matrizes sólidas, foram feitos tratamentos estatísticos fixando o teor de ativador alcalino com variação dos teores de anidrita.

Todos os dados trabalhados demonstraram ser homogêneos ou normais, em um intervalo de confiança de 95%.

A Tabela 19 apresenta os valores das médias de resistência à compressão, desenvolvidas pelas amostras com utilização de 0,2% de KOH como ativador alcalino em suas composições, avaliando a influência dos teores de 20, 15 e 10% de anidrita.

Tabela 19 - Avaliação do teor de anidrita com utilização de 0,2% de KOH

Idade de Cura (Dias)	Teor de Anidrita (%)		
	20	15	10
1	1,18 ± 0,04 ^c	2,79 ± 0,13 ^b	3,94 ± 0,09 ^a
3	12,38 ± 0,16 ^c	13,63 ± 0,46 ^b	14,46 ± 0,27 ^a
7	24,28 ± 0,41 ^a	25,06 ± 1,10 ^a	24,28 ± 0,87 ^a
28	31,54 ± 0,57 ^b	34,29 ± 1,43 ^a	34,75 ± 0,47 ^a
56	34,51 ± 1,26 ^b	36,99 ± 0,52 ^a	38,62 ± 1,00 ^a
90	38,01 ± 1,49 ^b	38,33 ± 1,24 ^b	44,22 ± 0,72 ^a

*Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ($p \leq 0,05$).

Nas idades iniciais de 24 horas e três dias verifica-se que as médias das argamassas apresentam diferenças estatísticas significativas no intervalo de confiança estabelecido. As amostras elaboradas com 10% de anidrita apresentaram o maior valor de resistência mecânica, seguidas das de 15% e 20% de anidrita respectivamente.

Aos sete dias de hidratação nota-se que não há diferença estatística significativa entre as médias. Já aos 28 e 56 dias as amostras com utilização de 10% e 15% de anidrita apresentaram os maiores valores de resistência à compressão, não demonstrando diferença estatística significativa entre si, somente

quando comparadas com os menores valores verificados para as amostras contendo 20% de anidrita.

Na idade de cura de 90 dias a amostra contendo 10% de anidrita apresentou o maior valor de resistência mecânica, demonstrando assim diferença estatística significativa quando comparada com as amostras contendo 15 e 20% de anidrita.

A Tabela 20 apresenta a comparação de médias entre as amostras com variação do teor de anidrita, levando em consideração um mesmo teor de ativador alcalino, que neste caso foi de 0,5%.

Tabela 20 - Avaliação do teor de anidrita com utilização de 0,5% de KOH.

Idade de Cura (Dias)	Teor de Anidrita (%)		
	20	15	10
1	3,57 ± 0,03 ^b	3,51 ± 0,07 ^b	5,35 ± 0,15 ^a
3	15,92 ± 0,31 ^a	15,91 ± 0,18 ^a	16,27 ± 0,69 ^a
7	23,23 ± 0,29 ^a	23,87 ± 0,25 ^a	23,83 ± 0,34 ^a
28	32,84 ± 1,49 ^a	34,69 ± 0,76 ^a	34,29 ± 0,60 ^a
56	43,48 ± 1,80 ^a	41,87 ± 1,18 ^a	39,51 ± 2,28 ^a
90	43,58 ± 0,39 ^b	49,22 ± 0,33 ^a	48,12 ± 3,27 ^{a,b}

*Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ($p \leq 0,05$).

Em análise da Tabela 20 nota-se que para a idade inicial de 24 horas a amostra contendo 10% de anidrita apresenta o maior valor de resistência à compressão, demonstrando diferença estatística significativa quando comparada com as amostras contendo 15 e 20% de anidrita.

Nas idades de hidratação dos três as 56 dias as amostras não apresentaram diferenças estatísticas significativas nas comparações dos diferentes teores de anidrita. Já aos 90 dias a amostra contendo 15% de anidrita apresentou o maior valor de resistência à compressão, sendo diferente estatisticamente da amostra contendo 20% de anidrita, a amostra com 10% de anidrita apresentou-se igual às demais.

Na Tabela 21 estão dispostas as médias referentes às comparações das diferentes concentrações de anidrita no teor de 0,8% de ativador alcalino.

Tabela 21 - Avaliação do teor de anidrita com utilização de 0,8% de KOH.

Idade de Cura (Dias)	Teor de Anidrita (%)		
	20	15	10
1	4,29± 0,28 ^b	3,99± 0,16 ^b	5,08 ± 0,10 ^a
3	14,39± 0,14 ^a	14,41± 0,32 ^a	14,64 ± 0,22 ^a
7	15,01 ± 0,38 ^{a,b}	16,27 ± 0,40 ^a	13,92 ± 0,73 ^b
28	22,77 ± 0,34 ^a	20,89± 1,00 ^b	19,09± 0,45 ^c
56	38,23 ± 1,71 ^a	35,20± 0,94 ^a	35,95 ± 5,26 ^a
90	40,29 ± 2,33 ^a	36,73 ± 0,97 ^a	40,69 ± 1,74 ^a

*Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente (p≤ 0,05).

Verifica-se que para a idade de 24 horas a utilização de 10% de anidrita favoreceu para a maior média de resistência à compressão, apresentando diferença estatística significativa quando comparada com as amostras contendo 15 e 20% de anidrita. Já aos três dias de hidratação as médias não diferem entre si.

Aos sete dias de cura a amostra contendo 15% de anidrita apresentou o maior valor para a resistência à compressão sendo estatisticamente diferente e superior a média apresentada para a amostra contendo 10%. A argamassa elaborada com 20% de anidrita não apresenta diferença estatística comparada com as demais.

Aos 28 dias todas as amostras diferem entre si, sendo que a que apresenta 20% de anidrita em sua composição apresenta a maior média de resistência à compressão, seguida da amostra contendo 15 e 10% de anidrita, respectivamente.

Aos três, 56 e 90 dias as médias para todas as amostras não apresentaram diferença estatística significativa entre si. Demonstrando que o teor de anidrita não afeta nas resistências à compressão.

De uma maneira geral a concentração de 0,2% de ativador alcalino foi a que mais apresentou influência sobre os diferentes teores de anidrita nas matrizes

sólidas. Para os teores de 0,5% e 0,8% de ativador alcalino as influências foram menos acentuadas.

4.1.3 Resistência à compressão: tipo de ativador alcalino KOH x Ca(OH)₂

Com a intenção de verificar a influência da utilização de outro álcali como ativador alcalino na resistência mecânica do cimento supersulfatado o KOH foi substituído por Ca(OH)₂, na elaboração das argamassas com traço 90.10.

A Figura 26 apresenta os gráficos comparativos para as resistências desenvolvidas com a utilização de hidróxido de potássio e hidróxido de cálcio respectivamente, como ativadores alcalinos para as amostras. Os gráficos demonstram que tanto os tipos como a concentração do ativador alcalino influenciam fortemente nas resistências desenvolvidas pelas amostras.

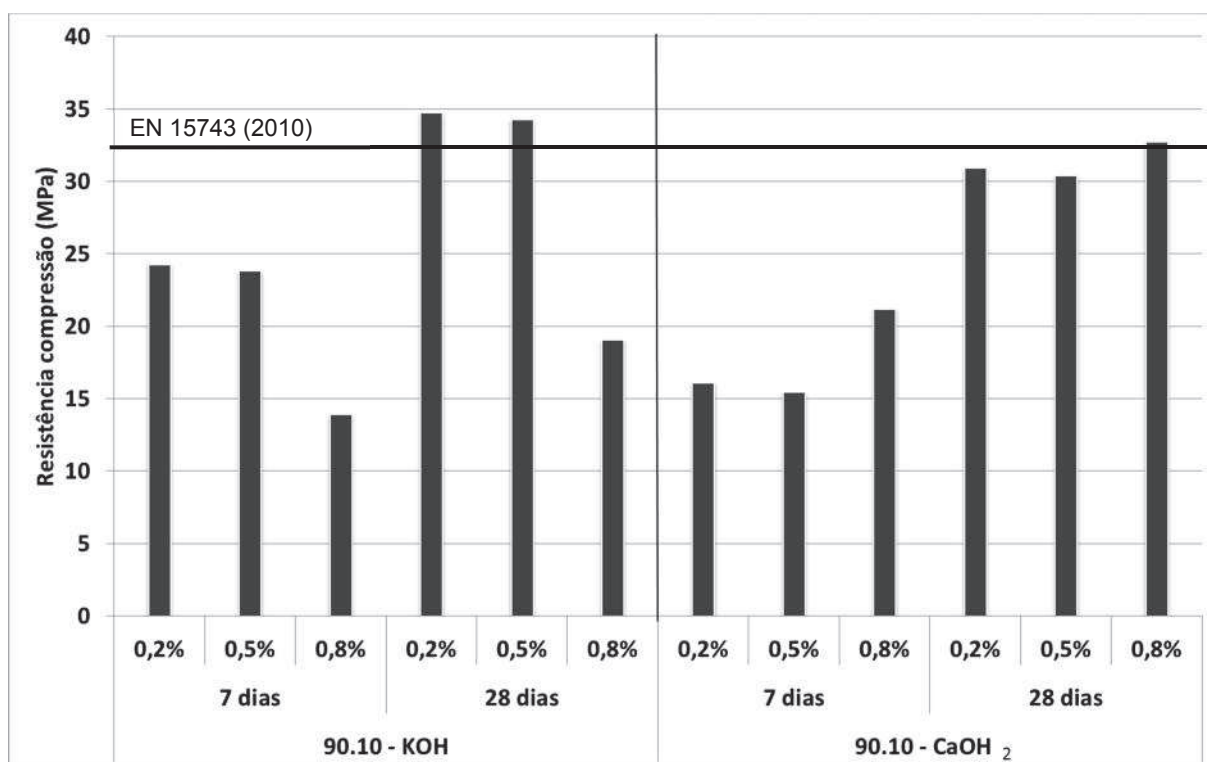


Figura 26 - Comparação da influência do tipo de ativador alcalino na resistência mecânica.

Para as amostras com utilização de Ca(OH)₂ como ativador alcalino, nota-se que a Tabela 22 - Teste de Tukey para amostras com Ca(OH)₂. Tabela 22 apresenta que para os teores de 0,2 e 0,5% de ativador alcalino os valores de resistência à compressão não apresentam diferença estatística significativa entre suas médias,

apenas quando comparadas com a amostra contendo 0,8% de ativador alcalino, apresentando a maior média para o parâmetro.

Tabela 22 - Teste de Tukey para amostras com Ca(OH)₂.

Idade de Cura (Dias)	Teor de ativador Alcalino (%)		
	0,2	0,5	0,8
7	15,47 ± 0,25 ^b	16,12 ± 0,59 ^b	21,20 ± 0,69 ^a
28	30,93 ± 0,89 ^b	30,41 ± 0,51 ^b	32,73 ± 0,62 ^a

***Letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ($p \leq 0,05$).**

Na idade de cura de 28 dias a amostra contendo 0,8% de ativador alcalino apresentou o maior valor de resistência à compressão, 32,73 MPa, demonstrando diferença estatística significativa quando comparada com as amostras com menores teores de ativador alcalino.

Na presença de KOH como ativador alcalino as amostras contendo 0,2 e 0,5% apresentam maiores resistências à compressão tanto aos sete quanto aos 28 dias de hidratação quando comparadas com o teor de 0,8% de ativador. A substituição de Ca(OH)₂ como ativador, favoreceu no desenvolvimento de resistência mecânica para as amostras com o maior teor de ativador alcalino de 0,8%, aos sete e 28 dias respectivamente.

Para argamassas feitas com KOH, apenas aquelas elaboradas com 0,8% de KOH não satisfazem o requisito de resistência à compressão mínima exigida pela norma europeia (EN 15743, 2010), atingindo somente 16 MPa e 32,5 MPa aos 7 e 28 dias, respectivamente. Para argamassas feitas com o Ca(OH)₂ como ativador, apenas as feitas com 0,8% atingiram o mínimo exigido pela EN 15743 (2010).

4.2 ESTUDO MICROETRUTURAL DA PASTA DE CIMENTO

4.2.1 *Análise de difração de Raios X (DRX)*

Os difratogramas serão apresentados de acordo com o traço da amostra, sendo eles 80.20 (80% de escória e 20% de anidrita); 85.15 (85% de escória e 15% de anidrita) e 90.10 (90% de escória e 10% de anidrita). As amostras foram submetidas a diferentes idades de cura e diferentes concentrações de ativadores alcalinos.

A Figura 27 apresenta os difratogramas referentes à amostra 80.20, onde verifica-se que para as idades iniciais de 24 horas e três dias a fase de anidrita aparece com grande intensidade nas amostras, onde a única fase hidratada identificada foi a de etringita. Ainda na idade de 24 horas, percebe-se que a concentração de 0,5% de KOH (ativador alcalino), favorece uma maior dissolução de anidrita na amostra, para possível formação de etringita. Na idade de três dias o pico principal da fase anidrita manteve-se constante, para os três teores de ativador alcalino. Porém nota-se que os picos principais para a fase hidratada de etringita apresentam maiores intensidades na presença de 0,8 e 0,5% de ativador.

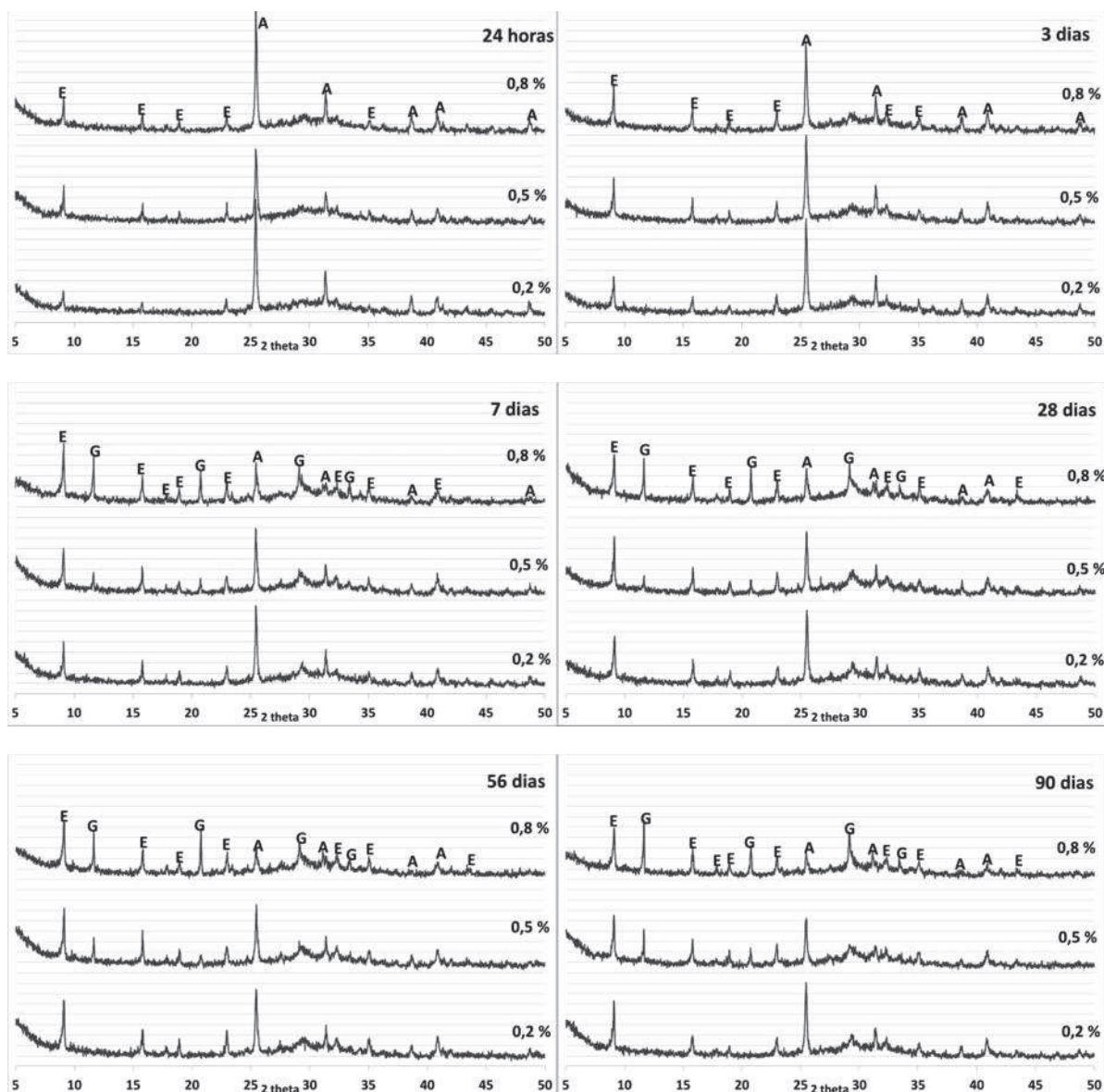


Figura 27 - DRX para amostra 80.20, em idades de 24 h, 3; 7; 28; 56 e 90 dias, com variações de teores de ativador alcalino. E: Etringita; G: Gipsita; A: Anidrita.

Para as idades de 7 e 28 dias constata-se que quanto maior a concentração de ativador alcalino maior é a formação de gipsita secundária na matriz sólida. Os picos referentes a gipsita são encontrados com maior frequência na amostra contendo 0,8% de ativador.

O favorecimento da dissolução da anidrita como precursora da gipsita, por meio do ativador alcalino, explica o ganho menos considerável para a resistência à compressão ocorrida na amostra contendo 0,8% nas idades de sete e 28 dias.

Segundo Ding *et al.* (2014) a grande quantidade de gipsita proveniente da hidratação dos cimentos supersulfatados (CSS), é capaz de atrasar o tempo de endurecimento do concreto. Por isso, a hidratação destes cimentos é lenta em

idades iniciais, e suas resistências são baixas. Com o progresso da hidratação, a escória reage com a gipsita secundária e com o ativador para formar etringita, favorecendo assim o ganho de resistência para as argamassas em idades tardias.

Nas idades tardias de 56 e 90 dias os picos característicos de etringita e gipsita secundária mantiveram-se constantes em todas as amostras. O teor de ativador alcalino que melhor funcionou para amostras 80.20 foi 0,5%, enquanto o teor de 0,8% favoreceu a formação de gipsita, o teor de 0,2% de ativador alcalino demonstrou-se insuficiente para a dissolução e consumo de anidrita nas matrizes.

A Figura 28 representa as DRX referentes as amostras com utilização de 85% de escória e 15% de anidrita, intituladas de 85.15. São apresentados de acordo com a concentração do ativador álcali utilizados, em função do tempo de cura das amostras.

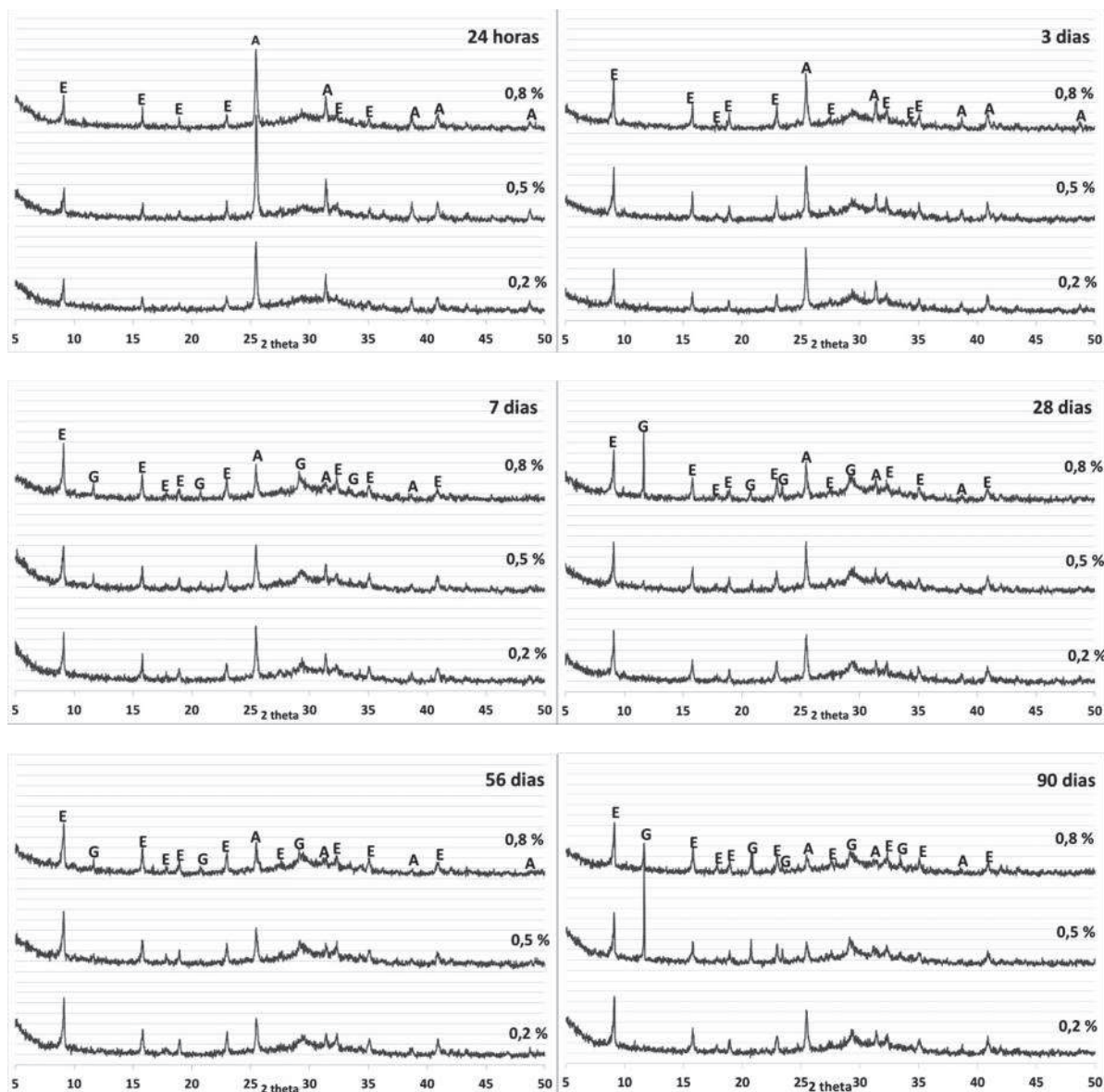


Figura 28 - DRX para amostra 85.15, em idades de 24 h, 3; 7; 28; 56 e 90 dias, com variações de teores de ativador alcalino. E: Etringita; G: Gipsita; A: Anidrita; Ht: Hidrotalcita.

Nas idades iniciais o pico referente à fase de anidrita é intenso, aos três dias a intensidade destes picos vai diminuindo, demonstrando que seu consumo foi responsável pela formação das fases hidratadas de etringita.

A partir dos sete dias de cura verifica-se a formação de gipsita secundária na amostra contendo 0,8% de ativador alcalino, tendo suas intensidades aumentadas aos 28 dias de hidratação.

A intensidade dos picos da fase anidrita, assim como da fase hidratada de etringita mantiveram-se constantes nas amostras contendo 0,2 e 0,5% de ativador, nas idades de sete e 28 dias, onde as fases de gipsita secundária são praticamente inexistentes.

Ainda na Figura 28, nota-se que nas idades tardias de 56 e 90 dias o aumento da resistência à compressão para a amostra contendo 0,8% de ativador alcalino, pode ser explicado pelo decréscimo da fase de gipsita, demonstrando que esta foi consumida para formação de etringita.

Aos 90 dias a amostra com 0,5% de ativador alcalino apresenta um pico intenso na posição de $11,64^\circ$ (2 theta), este pico é referente a formação do composto hidratado de gipsita secundária, mas, segundo Gruskovnjak et al., 2008, a fase de hidrotalcita ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3).4\text{H}_2\text{O}$) pode-se se sobrepor a fase de gipsita em DRX. Como a fase de hidrotalcita não havia aparecido nas demais amostras, e a análise feita é apenas semi qualitativa não se pode afirmar realmente se o pico é referente à fase gipsita ou hidrotalcita.

As amostras contendo 0,2 e 0,8% de ativador alcalino apresentaram resistências à compressão próximas para as idades de 56 e 90 dias, em análise as DRX para estas amostras verifica-se que enquanto a menor concentração de ativador alcalino não favorece a disposição de anidrita na matriz sólida, a maior concentração beneficia a formação de gipsita secundária e não de etringita.

Nota-se que a Figura 29, apresenta os difratogramas para as amostras que apresentam maior quantidade de escória, cerca de 90%, e menor concentração de anidrita, 10%, em relação aos outros traços desenvolvidos, 80.20 e 85.15.

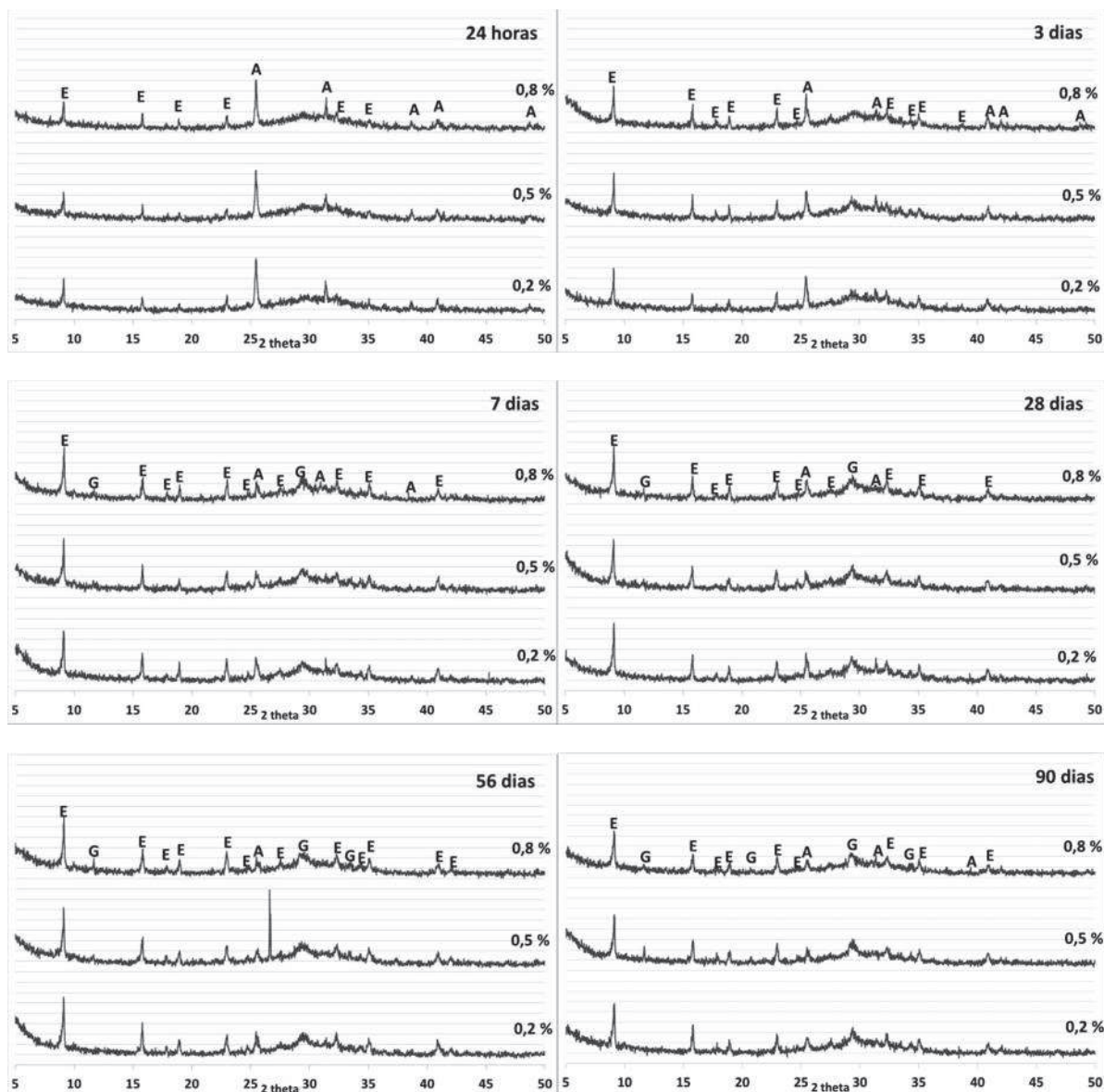


Figura 29 - DRX para amostra 90.10, em idades de 24 h, 3; 7; 28; 56 e 90 dias, com variações de teores de ativador alcalino. E: Etringita; G: Gipsita; A: Anidrita;

O pico de anidrita nas idades de 24 horas e três dias é menos intenso quando comparado com as amostras 80.20 e 85.15, devido a amostra 90.10 apresentar a menor concentração de anidrita dentre os três traços de CSS formulados.

A presença de gipsita secundária é detectável apenas na amostra contendo 0,8% de ativador alcalino, a partir dos sete dias de hidratação, explicando o ganho pouco considerável para a resistência à compressão desenvolvida pela amostra.

Nas idades mais tardias de 56 e 90 dias, o aumento das resistências à compressão é explicado ao verificar o consumo, e conseqüentemente o decréscimo da intensidade dos picos referentes à anidrita e gipsita secundária para formação de etringita na amostra de 0,5% aos 90 dias.

Segundo Gruskovnjak *et al.* 2008, o Mg presente na escória pode ser usado para a formação de hidrotalcita, consumindo parte do Al presente na amostra, diminuindo a concentração de Al disponível para precipitar como etringita.

A difração de raios X é de extrema importância para verificação do consumo das fases anidras para formação das fases hidratadas, em materiais cimentícios. Destaca-se que os principais produtos de hidratação em cimentos supersulfatados (CSS) são as fases de etringita, gipsita e C-S-H, esta última não é detectável em DRX por não apresentar estrutura cristalina (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008) (DING *et al.* 2014). As principais fases cristalinas encontradas pelos autores anteriormente citadas foram encontradas no CSS produzido na pesquisa.

4.2.2 Análise de (DRX) comparação: KOH X $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A Figura 30 apresenta os difratogramas comparativos para as amostra 90.10, levando em consideração as concentrações de 0,2; 0,5 e 0,8% de KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para as idades de cura de sete e 28 dias.

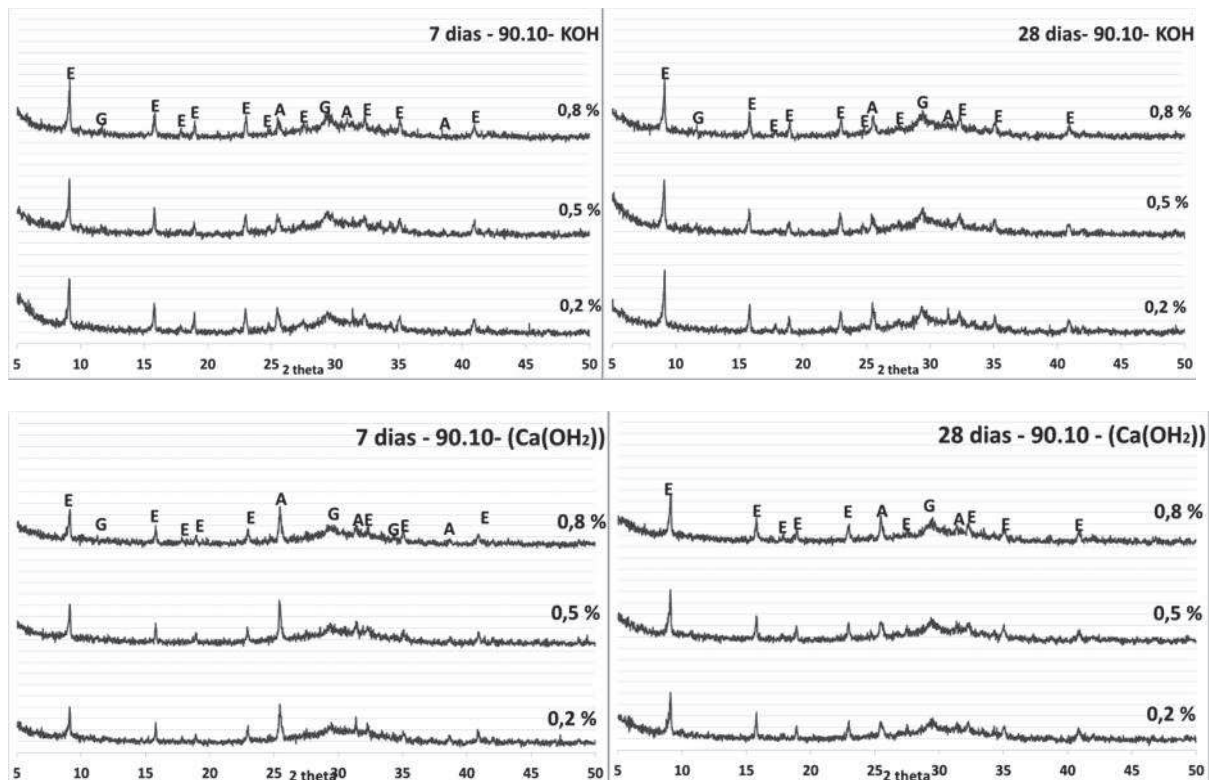


Figura 30 - DRX de pastas com 0,2, 0,5 e 0,8% de KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aos 7 dias e 28 dias. E: etringita; A: anidrita; G: gipsita.

Nota-se que os principais produtos cristalinos de hidratação encontrados foram etringita e um pico muito fraco de gipsita. Foi constatada ainda a presença de anidrita em todas as pastas elaboradas.

Para pastas com KOH, os padrões de DRX foram muito semelhantes aos sete e 28 dias. Além disso, não foi observada diferença significativa entre as pastas com 0,2, 0,5 e 0,8% do ativador.

Para todas as pastas feitas com Ca(OH)_2 , é possível verificar que a intensidade do pico da etringita aumenta e os de anidrita diminuem de sete dias para 28 dias. Para estas pastas, a quantidade de ativador aumentou a formação de etringita, especialmente aos sete dias.

4.2.3 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG)

Os principais produtos de reação dos cimentos supersulfatados (CSS) também são identificados por DTG; com ocorrência de etringita (~ 80 °C), gipsita (~ 120 °C), e hidróxido de cálcio (~ 400 °C) (CHAUNSALI e PEETHAMPARAN 2011).

Os eventos térmicos passam a ser indicados por picos em faixas características de temperatura, com a respectiva perda de massa. Eles não representam de fato a perda de massa de fases individualizadas porque a transformação térmica de cada hidrato se dá numa faixa ampla de temperatura o que resulta numa superposição parcial dos picos (CINCOTTO, M. A. 1988)

Alguns compostos hidratados podem apresentar sobreposição em análises térmicas, como é o caso do C-S-H, que pode ocorrer na mesma faixa de temperatura referentes as decomposições da etringita ou até mesmo da gipsita (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008)

A Figura 31 apresenta os gráficos referentes às análises térmicas efetuadas nas amostras contendo 80% de escória e 20% de anidrita, nas idades de cura de sete e 28 dias.

Verifica-se que para a idade de sete dias (Figura 31) a amostra que apresenta a maior perda mássica é a que contém 0,8% de ativador alcalino seguida da amostra com 0,5% e 0,2%. Através do gráfico de DTG explica-se que a maior perda mássica se dá pela presença de uma maior quantidade de gipsita para a amostra com 0,8% de ativador. A amostra com 0,2% de ativador alcalino não apresenta o pico característico referente à fase gipsita, apenas verifica-se a presença da fase etringita. O mesmo pico também não foi verificado em DRX.

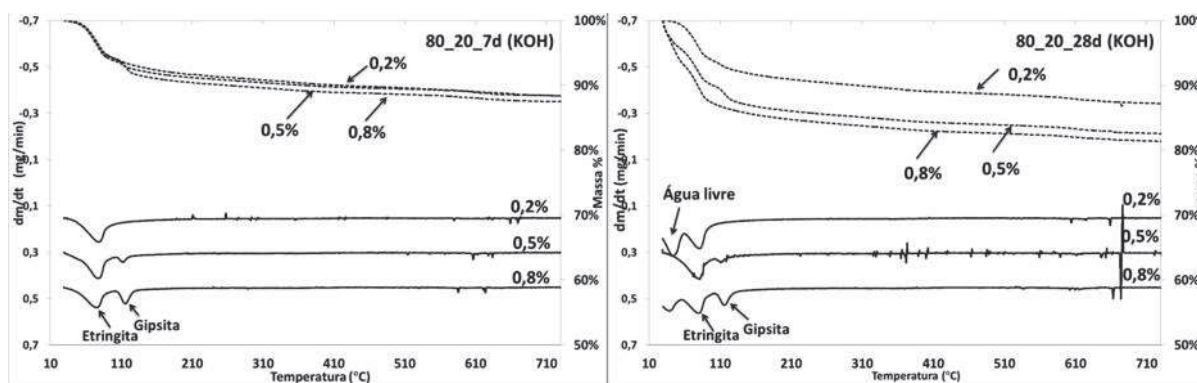


Figura 31 - Gráfico de TG e DTG para o traço com 80% de escória e 20% de anidrita, na idade de sete e 28 dias de cura.

Ao analisar a Figura 31, verifica-se que aos 28 dias amostras com 0,5 e 0,8% de ativador alcalino apresentaram as maiores perdas mássicas nos gráficos de TG. Mostrando que nessas amostras há presença de maiores quantidades de produtos hidratados. Uma grande quantidade de gipsita ainda é identificável na amostra com 0,8% de ativador, o que não é favorável para o ganho de resistência na amostra.

Em análise aos dados presentes na literatura de acordo com Anjos *et al.* 2012 o pico próximo a temperatura de 45°C pode estar relacionado com a perda de água não combinada, que ocorre entre 0-105°C. O autor evidencia que esta água pode ser perdida entre 35°C e 70°C, esta água está presente nos poros maiores que 0,05 µm.

A menor decomposição térmica ocasionada na amostra contendo 0,2% de ativador alcalino demonstra que a quantidade de água não combinada é menor do que a água quimicamente combinada. A maior quantidade de gipsita apresentado no gráfico de DTG para a amostra com 0,8% de ativador alcalino, também explica a menor resistência à compressão desempenhada pela amostra na idade de sete dias.

A Figura 32 apresenta o gráfico de análise térmica desenvolvida na amostra contendo 85% de escória e 15% de anidrita, em sete dias de hidratação. Verifica-se que a amostra que apresenta a maior perda mássica é a que contém 0,8% de ativador alcalino. Quando comparado com o gráfico de DTG verifica-se que além da presença de etringita também encontra-se o pico característico referente a fase gipsita.

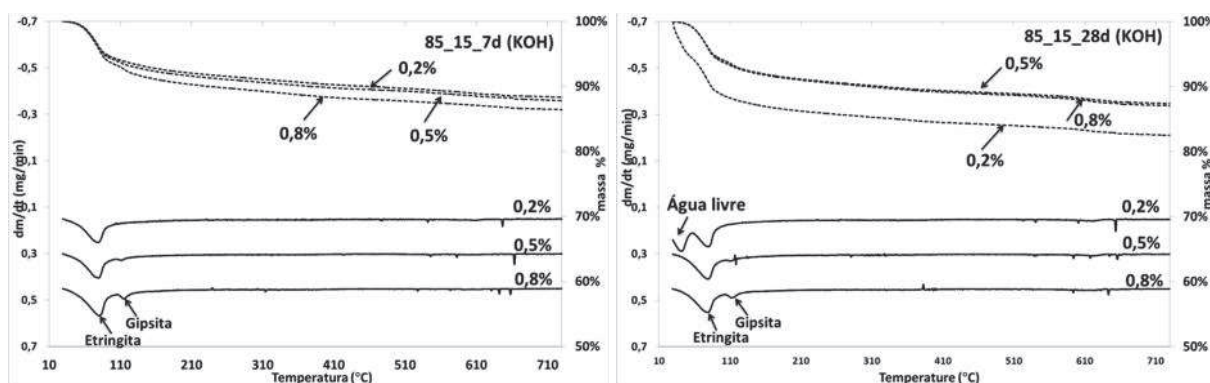


Figura 32- Gráfico de TG e DTG para o traço com 85% de escória e 15% de anidrita, na idade de sete e 28 dias de cura.

Ao analisar os gráficos de DTG para as amostras contendo 0,2 e 0,5% de ativador alcalino, nota-se que as curvas são muito semelhantes para o intervalo

caracterizado pela decomposição da fase de etringita, a amostra com 0,5% de ativador alcalino também apresenta o intervalo de representação da gipsita, porém com menor intensidade quando comparado com a amostra de 0,8% de ativador alcali.

Aos 28 dias de hidratação para a amostra 85.15 apresentado na Figura 32, demonstra-se que a amostra com 0,2% de ativador alcalino apresenta a maior decomposição térmica dentre as amostras.

As amostras com 0,5 e 0,8% de ativador apresentam picos característicos para etringita e gipsita, este último com uma maior intensidade para a amostra com 0,8%. O mesmo pico próximo aos 45°C, ocorrido na amostra 80.20 com 0,2% de ativador, atribuído como sendo água livre, também pode ser verificado na amostra 85.15 para o mesmo teor de ativador alcalino.

Os gráficos apresentados na Figura 33 referem-se ao traço 90.10 (90% de escória e 10% de anidrita) mostra que na idade de sete dias a amostra com 0,2% de ativador alcalino apresenta a maior perda mássica dentre todas as amostras.

Nas curvas de DTG nenhuma das amostras apresenta o pico característico atribuído a fase gipsita, apenas referente à etringita. A intensidade atribuída como sendo água livre, ocorrida próximo aos 45°C, é verificada na amostra com 0,2% de ativador alcalino já aos sete dias de hidratação.

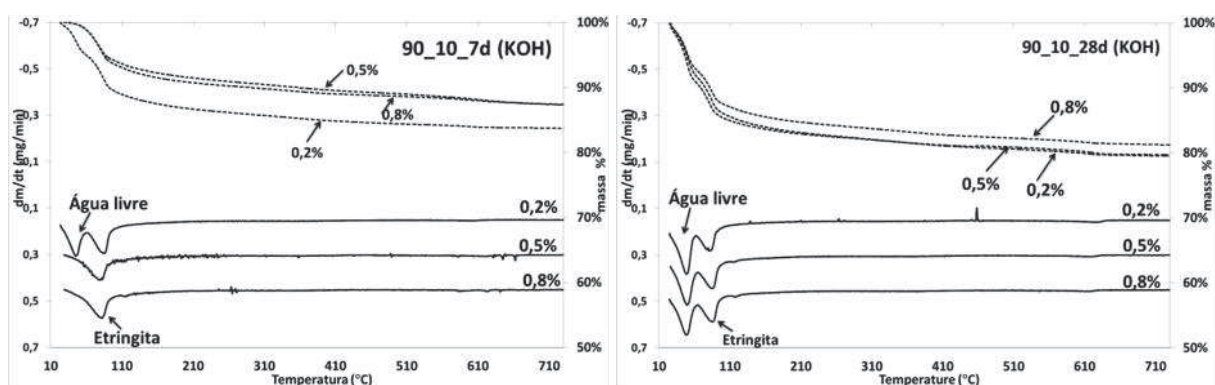


Figura 33 - Gráfico de TG e DTG para o traço com 90% de escória e 10% de anidrita, na idade de sete e 28 dias de cura.

A maior decomposição térmica desenvolvida na amostra contendo 0,2% de ativador alcalino mostra que neste caso a disposição de água não combinada é maior do que a água quimicamente combinada nas amostras contendo 0,5 e 0,8% de ativador alcalino.

A Figura 33 demonstra que aos 28 dias a perda mássica ocasionada nas amostras com 0,2 e 0,5% de ativador alcalino é muito semelhante, onde suas resistências à compressão nesta idade também se mostraram próximas.

O pico referente à água livre, ou água não combinada, ocasionado próximo aos 45°C, é verificado em maiores intensidades nos traços 90.10, para todos os teores de ativadores alcalinos estudados. A água não combinada apresentada em algumas amostras pode estar relacionada com uma menor porosidade nas matrizes sólidas no decorrer do tempo de hidratação, dificultando assim a remoção desta água.

4.2.3.1 *Comparação tipo de ativador: KOH x Ca(OH)₂*

A Figura 34 apresenta os gráficos de análise térmica para as amostras 90.10, comparando utilização de KOH e Ca(OH)₂ como ativadores alcalinos. Verifica-se que aos sete dias de hidratação a amostra que apresentam a maior decomposição mássica é a contendo 0,2% de ativador demonstrando uma maior quantidade de fases hidratadas na amostra. Os picos verificados nas amostras para as análises de DTG são semelhantes para todos os teores de ativador, encontrando a presença da fase etringita e de água livre.

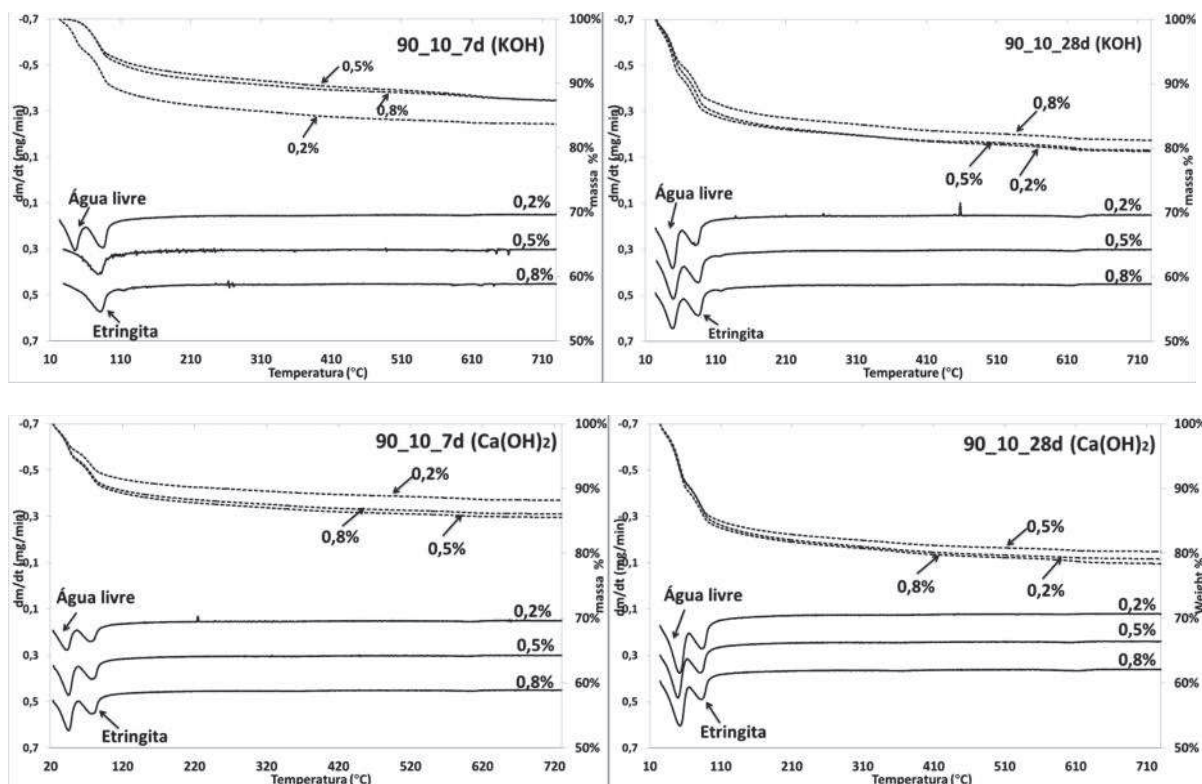


Figura 34 - TG/DTG comparação das amostras com utilização de KOH X Ca(OH)_2

Aos 28 dias de hidratação as perdas mássicas para as amostras contendo 0,2 e 0,8% de Ca(OH)_2 são semelhantes e maiores do que a amostra com 0,5% de ativador. Os picos referenciados como sendo de água livre ($\sim 45^\circ\text{C}$) e de etringita ($\sim 80^\circ\text{C}$) apresentam-se em maiores intensidades com o aumento da idade de cura.

Para todas as amostras com a utilização de ambos os ativadores alcalinos a água livre aumenta significativamente dos sete aos 28 dias demonstrando um decréscimo da porosidade das amostras.

As argamassas com utilização de KOH apenas a amostra contendo 0,2% de ativador alcalino apresentou o pico de água livre na idade de sete dias, com a utilização de Ca(OH)_2 aos sete dias todas as amostras apresentaram o pico característico. As amostras produzidas com Ca(OH)_2 formam uma estrutura menos porosa exemplificada pela maior quantidade de água livre presente já em idades iniciais de sete dias.

4.2.4 Calorimetria de condução isotérmica

O monitoramento da temperatura de hidratação de cada pasta estudada foi realizado por um período de 168 horas, referente aos sete dias de hidratação. A Figura 35 apresenta as curvas para a taxa de calor liberado e também de calor total acumulado nas amostras, com interferência dos teores de ativadores alcalinos.

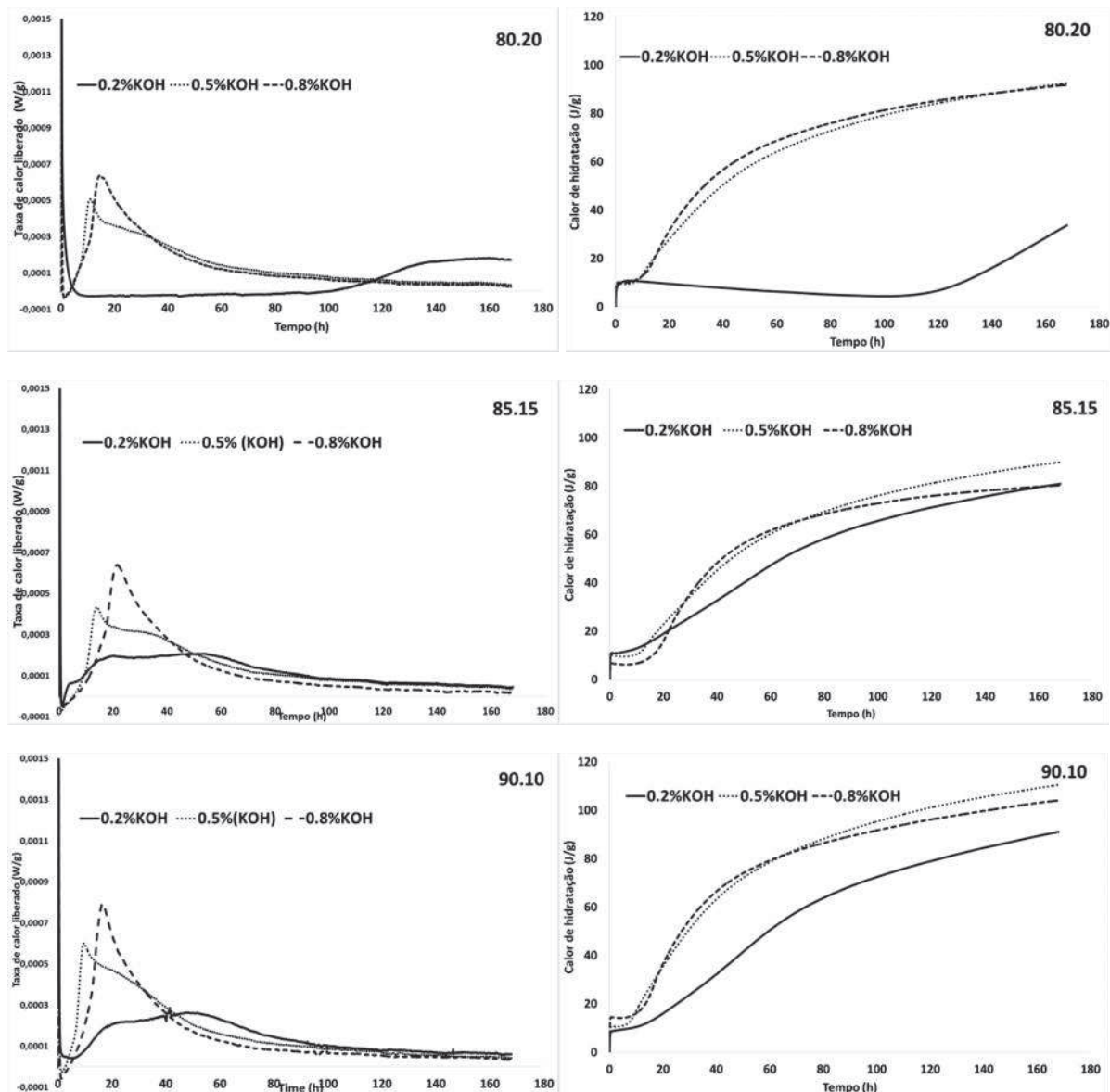


Figura 35 - Curvas de calorimetria de condução de pastas de cimento supersulfatado, com utilização de KOH como ativador alcalino.

Para as amostras contendo 80% de escória e 20% de anidrita verifica-se que a amostra contendo 0,5% de ativador alcalino tem seu pico máximo formado em aproximadamente 10 horas de hidratação, já a amostra com 0,8% de ativador

alcalino apresenta um atraso do seu pico máximo em três horas quando comparada com a amostra anterior, porém apresenta um maior fluxo de calor acumulado.

Ainda em análise do traço 80.20, os gráficos de calor de hidratação demonstram que as amostras contendo 0,5 e 0,8% de ativador alcalino apresentam os maiores acúmulos de calor no tempo de ocorrência da análise, nota-se ainda que a curva resultante para a amostra com teor de ativador alcalino de 0,2% a cinética de hidratação dos compostos desencadeia uma curva com características endotérmicas.

Os gráficos de taxa de calor liberado para as amostras de traço 85.15 demonstram que a amostra com 0,5% de ativador alcalino também apresentou neste caso, a taxa de hidratação máxima no menor tempo, 13 horas, quando comparada com as demais amostras produzidas com o mesmo traço. A amostra contendo 0,8% de ativador apresentou a maior taxa de calor de hidratação, porém seu pico de hidratação máximo sofreu um deslocamento de sete horas com a mudança de traço.

O traço 85.15 com teor de 0,2% de ativador alcalino apresenta um período relativamente longo de dormência, com um baixo fluxo de calor praticamente não apresentando um pico máximo de hidratação.

Para o traço 90.10 o pico de hidratação máxima para o teor de 0,2% de ativador alcalino, foi verificado em aproximadamente 9 horas, já para a amostra contendo 0,8% de ativador o pico ocorreu próximo as 16 horas.

A concentração de 0,2% de ativador alcalino para todos os traços favorece na redução acentuada da energia de condução envolvida no processo de dissolução/precipitação dos hidratos, praticamente não fornecendo um pico para a taxa de hidratação máxima para as amostras. Em todos os casos é constatado um prolongando do período de indução, redução da taxa de liberação de calor e da taxa máxima no pico principal.

Em todas as amostras o calor acumulado total é maior para as amostras contendo 0,5 e 0,8% de ativador alcalino. Segundo Gruskovnjak *et al.* 2008, o desenvolvimento da resistência a compressão depende fortemente do tipo e volume dos hidratos formados e, portanto, sobre as interações ocorridas entre os componentes sólidos e líquidos.

4.2.4.1 Comparação tipo de ativador: KOH x Ca(OH)₂

As massas feitas com cada ativador (hidróxido de potássio e de cálcio) foram testados por calorimetria isotérmica de até sete dias de hidratação (Figura 35).

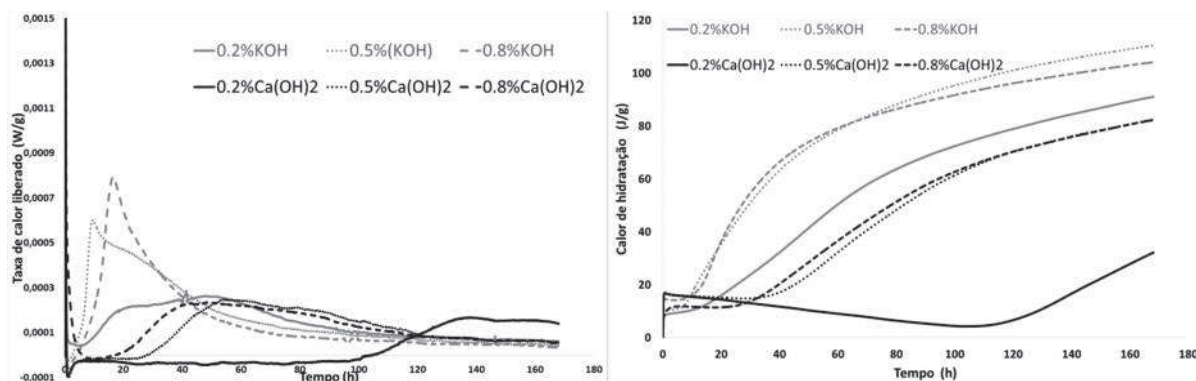


Figura 36 - Medições calorimétricas isotérmicas: Taxa de fluxo de calor e de liberação de calor total com 0,2, 0,5 e 0,8% de KOH e Ca(OH)₂ até 7 dias

A taxa de fluxo de calor para todas as três massas, utilizando Ca(OH)₂ como o ativador foi muito mais baixa do que aqueles feitos utilizando KOH. Para Ca(OH)₂, foi observada uma menor atividade, com um período de indução muito longo e um pequeno pico principal hidratação. As pastas feitas com KOH foram caracterizadas por um período de indução relativamente curto e um pico intenso de hidratação principal entre 10 e 17 horas (para 0,5 e 0,8% de ativador, respectivamente). Para ambos os ativadores, as formulações com 0,2% ativador apresentaram a menor taxa de fluxo de calor, especialmente a pasta com 0,2% de Ca(OH)₂. Foi possível observar que as pastas contendo 0,5% e 0,8% de Ca(OH)₂ apresentaram curvas de taxas de fluxo de calor muito semelhantes, enquanto as pastas feitas com KOH foram mais diretamente influenciada pelo teor de ativador.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 37, representa as imagens das pastas pré-definidas com uma ampliação de 250X.

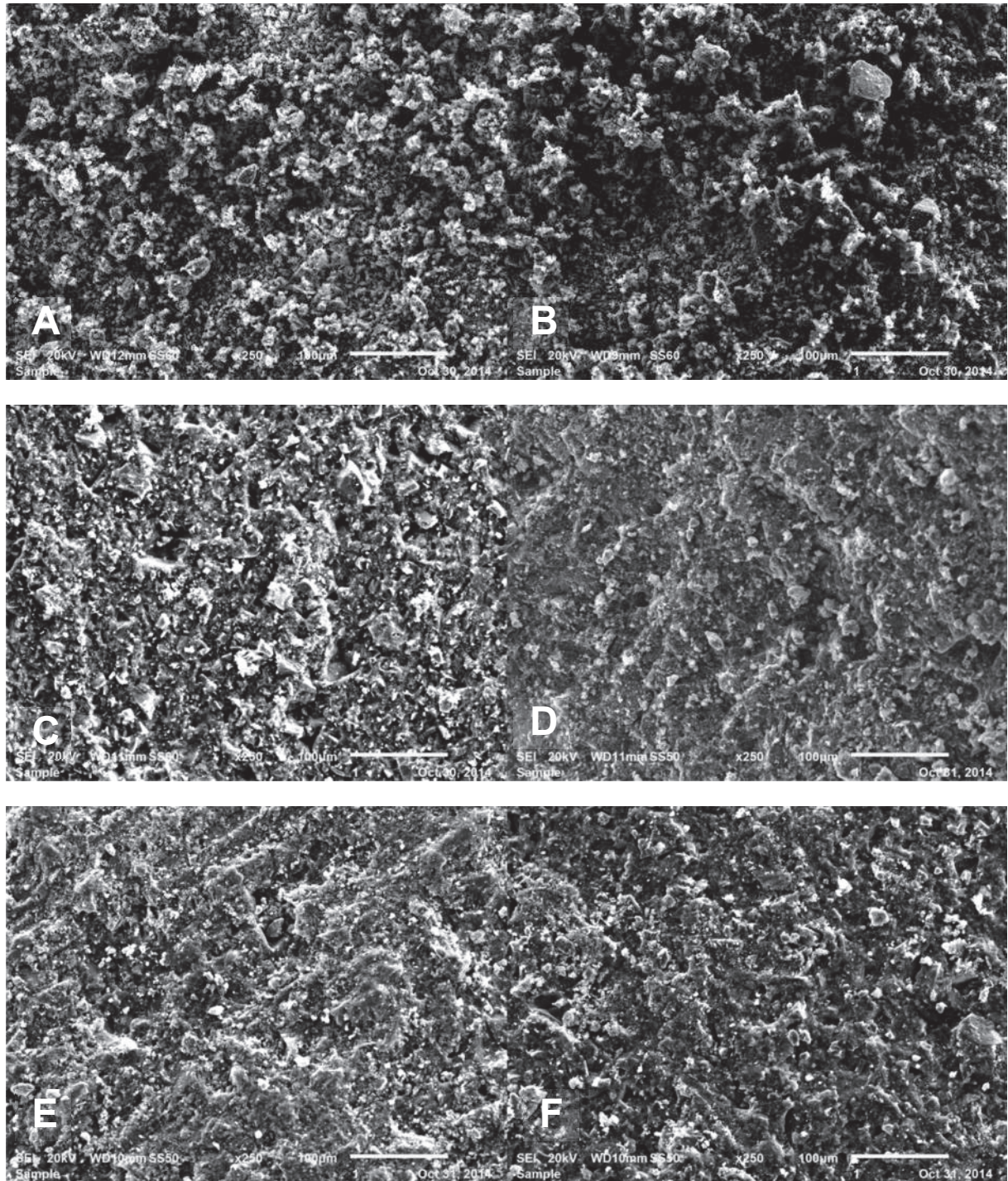


Figura 37 - MEV panorâmica das pastas 90.10 formuladas, com ampliação de 250X. A) 0,2% de ativador em 24h; B) 0,8% de ativador em 24h; C) 0,2% de ativador em 28d; D) 0,8% de ativador em 28; E) 0,2% de ativador em 90d; F) 0,8% de ativador em 90d.

Verifica-se através da análise da Figura 37, que não há presença de fissuras nas amostras. O aumento de cura favorece ao adensamento das matrizes sólidas.

A Figura 38 apresenta a pasta com 0,2% de ativador alcalino nas primeiras 24 horas de hidratação, estruturas referentes a fase hidratada de etringita foram encontradas, distribuídas não homogeneamente na matriz do cimento supersulfatado, com comprimentos de aproximadamente 2 μm . Estruturas semelhantes são encontradas nos estudos desenvolvidos por (MATSCHEI *et al.* 2005) em quatro horas de hidratação, e por (GRUSKOVNJAK *et al.* 2008) em 24 horas de hidratação, em comprimentos aproximados.

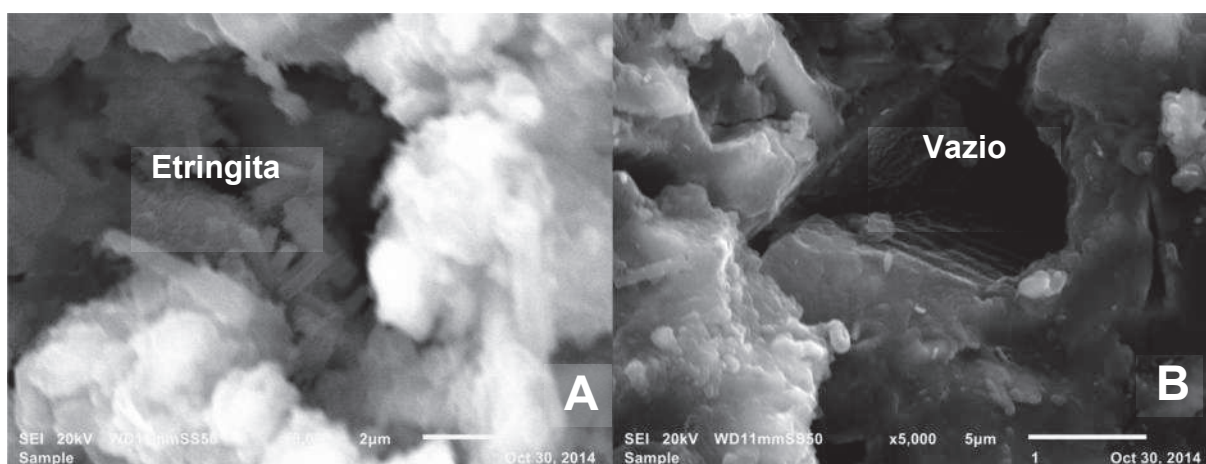


Figura 38 - MEV amostras 90.10 com 0,2% de KOH. A) 24h B) 28 d, de hidratação.

As agulhas de etringita formam-se nos espaços vazios, conhecidos “Ninhos de etringita” crescendo essencialmente perpendicular à superfície das partículas de escória. Nota-se ainda uma grande quantidade de espaços porosos na matriz sólida produzida com utilização de 0,2% de ativador alcalino, em 28 dias de hidratação.

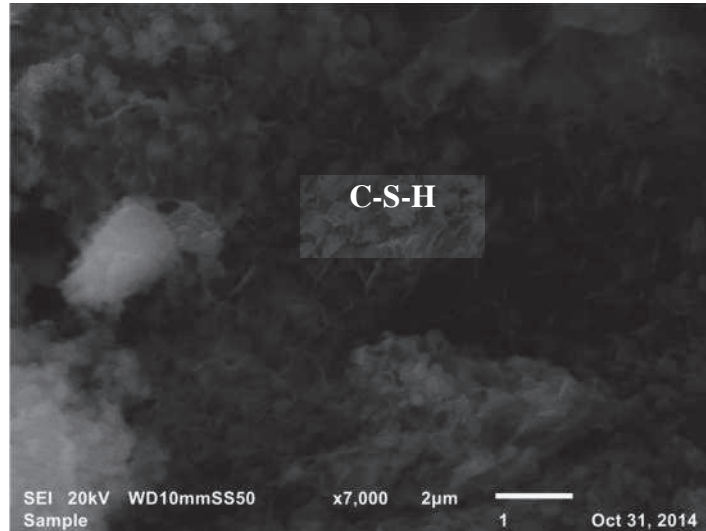


Figura 39 - MEV pasta com 28 dias na presença de 0,8% de KOH.

Aos 28 dias de hidratação (Figura 39), é demonstrado a presença do gel reticulado referente aos C-S-H presentes na estrutura dos cimentos elaborados.

Algumas pastas de cimento foram realizadas com a utilização de Ca(OH)_2 como ativador alcalino, demonstrando uma cristalinidade maior. Nota-se na Figura 40 uma maior quantidade de etringita com estruturas cristalinas mais definidas do que o visualizado com a utilização de KOH. As etringitas formam uma espécie de ninho de agulhas entrelaçadas geralmente situadas em bolsões de espaços vazios.

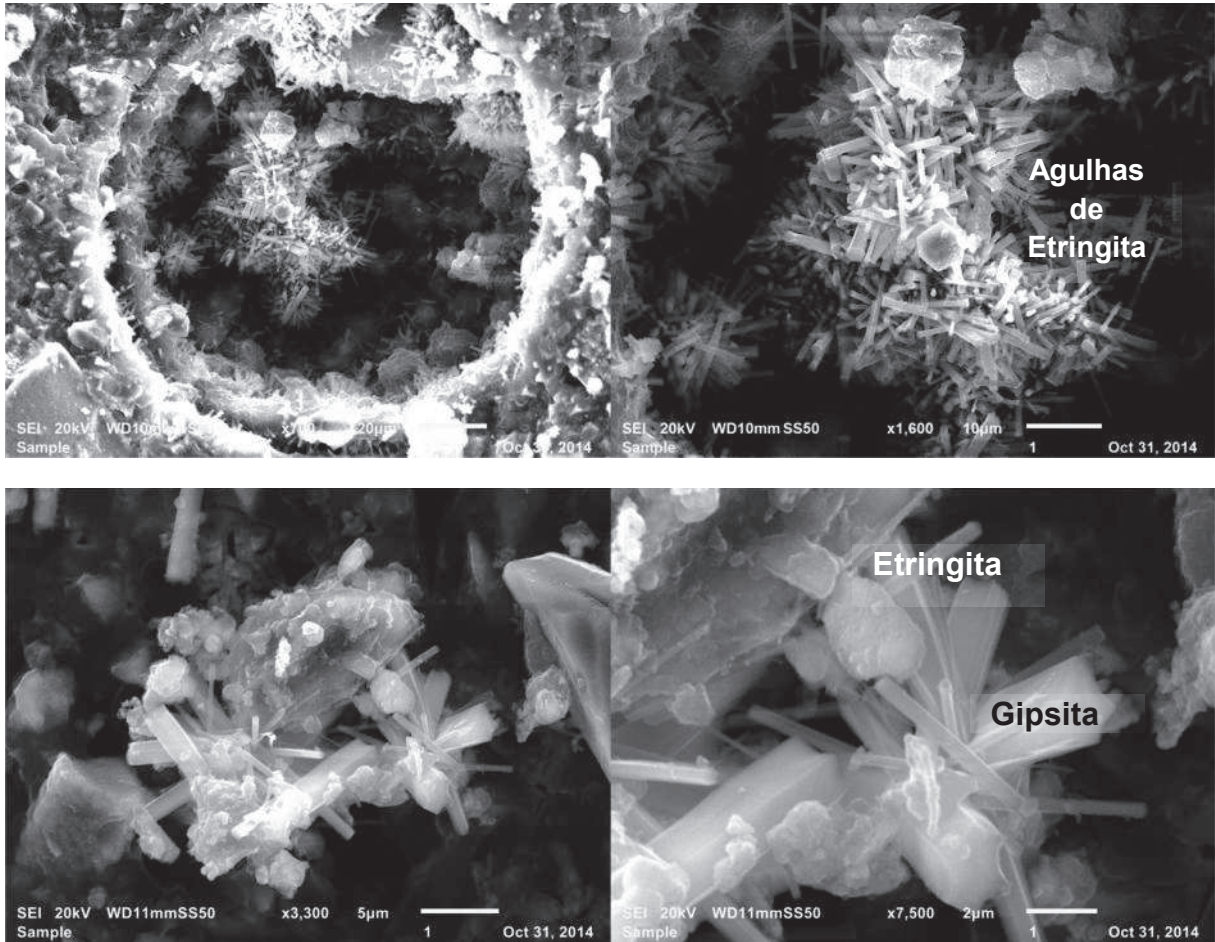


Figura 40 - MEV amostra com 0,2% de Ca(OH)_2 , em 28 dias de hidratação.

As agulhas de etringita encontradas têm os comprimentos entre cinco e 10 µm, suas estruturas são encontradas distribuídas entre as estruturas de gipsita.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das análises mais empregadas para a identificação dos C-S-H. Por não apresentarem forma cristalina definida, eles não são identificados por DRX, e em DTG o intervalo de decomposição térmica dos silicatos hidratados se sobressai ao intervalo da fase etringita.

Na Figura 41 nota-se nitidamente a presença de gel reticulado de C-S-H encontrado na microestrutura das pastas de cimento formuladas com 0,8% de hidróxido de cálcio aos 28 dias de hidratação.

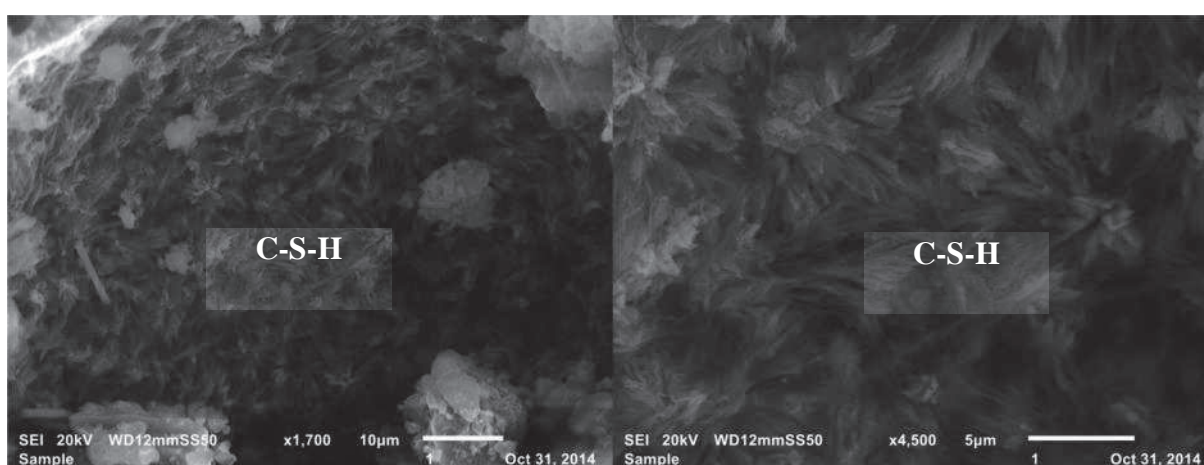


Figura 41 - MEV, C-S-H para as pastas com 0,8% de Ca(OH)_2 aos 28 dias de hidratação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo desenvolvido apresentava como objetivo avaliar as influências das matérias primas utilizadas, na produção dos CSS elaborados, e nas fases hidratadas formadas, com o propósito de favorecer o entendimento dos mecanismos de hidratação do material cimentício.

Verificou-se que a escória empregada para o desenvolvimento do estudo apresentou resultados satisfatórios para utilização como matéria-prima para produção de cimentos supersulfatados. Apesar do uso de uma escória com teor médio de 8,2% de alumina, este não foi o fator determinante para o bom desempenho do CSS, já que algumas amostras apresentaram uma resistência à compressão superior a 32 MPa aos 28 dias.

Quando utilizado KOH como ativador alcalino, notou-se que, de uma maneira geral a concentração de 0,5%, favorece aos melhores resultados de resistência a compressão. Os teores de 0,8% KOH como ativador alcalino favorecem a maior formação de gipsita secundária em idades precoces, porém em idades tardias, como 56 e 90 dias, a gipsita secundária, é consumida para formação de etringita, ocasionando um ganho de força. Já os teores de 0,2% de KOH mostram-se insuficientes para a disposição de anidrita na matriz sólida de cimento, quando comparados com os demais teores.

Tanto o tipo como a concentração do ativador alcalino influenciou fortemente no desenvolvimento de resistência à compressão: argamassas com KOH forneceram forças superiores para o parâmetro. Para os CSS elaborados com KOH de ativador, a redução das quantidades de ativador proporcionaram valores de resistência à compressão mais elevadas. Para $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o oposto foi observado.

As pastas feitas com KOH promoveram um maior consumo de anidrita e formação aumentada de etringita, principalmente aos sete dias, o que indica que o aumento da solubilidade de escória, mesmo com apenas 0,2% de ativador. Maiores quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram necessárias para promoverem o consumo de anidrita e formação de etringita. Testes adicionais são necessários para confirmar se a formação excessiva de etringita resultaria em excesso de expansão de argamassas feitas com 0,8% de KOH.

O teor de ativador alcalino influencia na disposição de anidrita na matriz sólida de cimento. A anidrita que deveria ser consumida para formação de etringita, quando muito solúvel, propicia a maior formação da fase hidratada gipsita.

Todos os cimentos elaborados com utilização de 0,5% de KOH como ativador alcalino, e os traços 85.15 e 90.10 com 0,2% de ativador encontram-se dentro das exigências apresentadas na Norma Europeia (EN 15743 2010), nenhum dos cimentos elaborados com 0,8% de KOH respeitaram a exigências da norma apenas os elaborados com 0,8% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

A variação dos teores de ativadores alcalinos afetam mais as resistências mecânicas das formulações estudadas, do que a variação dos diferentes teores de anidrita. Por mais que diferenças estatísticas foram verificadas para as diferentes concentrações de anidrita, os valores das resistências não apresentam tanta variabilidade.

As medidas calorimétricas confirmaram que a utilização de KOH fornece maiores taxas de reação e maior evolução de calor total quando comparado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Menores teores de KOH aumentaram os valores de evolução de calor enquanto que para $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o oposto foi observado.

Em imagens de MEV a presença de etringita já é verificada em idades iniciais de 24 horas, o gel formado por C-S-H é encontrado claramente nas microestruturas das pastas, confirmando que estes são um dos principais produtos de hidratação para cimentos supersulfatados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado procurou contribuir no estudo dos mecanismos de hidratação dos CSS, verificando as possíveis influências que o teor e tipo de ativador alcalino podem ocasionar nos produtos hidratados. Com o intuito de compreender ainda mais a natureza deste tipo de cimento especial, alguns estudos podem ser desenvolvidos vindo a somar na pesquisa, sendo eles:

Estudar o comportamento do CSS, sendo este um cimento com alto teor de sulfato de cálcio (até 20%), na utilização de aglomerante em estrutura de concreto armado.

Estudar o desempenho de CSS no processo de solidificação e estabilização de resíduos industriais contendo metais pesados.

6 REFERÊNCIAS

ALARCON-RUIZ, L. et al. **The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste.** Cement and Concrete Research. 609-613. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de CIMENTO PORTLAND - ABCP. “**Guia básico de utilização do Cimento Portland.**” Boletim técnico 106, São Paulo, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da resistência à compressão: NBR 7215.** Rio de Janeiro, 1982.

_____ **Areia normal para ensaio de cimento: NBR 7214.** Rio de Janeiro, 1996.

ATKINS, P.; JONES L. PRINCÍPIOS DE QUÍMICA - Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5ª . Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. Porto Alegre - RS : Bookman, 2012.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: CONCRETO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA, por Geraldo C. ISAIA, 185-232. São Paulo: Ipsis, 2011.

BATTAGIN, A. F.; ESPER, M.W. **Contribuição ao conhecimento das propriedades documento portland de alto-forno.** ABCP - Associação brasileira de Cimento Portland, 1988: 123 .

BELLMANN, F., STARK, J. **Activation of blast furnace slag by a new method.** Cement and Concrete Research. 644–650. 2009:

BENSTED, J. **Some applications of conduction calorimetry to cement hydration.** Advances in Cement Research . 35-44. 1987

BIJEN, J, e N NIEL. **Supersulphated cement from blastfurnace slag and chemical gypsum available in the netherlands and neighbouring countries.** Cement and Concrete Reserach. 307-322. 1980.

BILODEAU, A.; MALHOTRA V. A. **High-volume Fly Ash System: Concrete Solution for Sustaintable Development.** ACI Material Journal, 2000.

BINA, P.; CASTRO, P. R. F, YOSHIMURA, H. N. **Metodologia de análise e aprovação de utilização de rejeitos industriais na construção civil: estudo de casos de uso de fundição de descarte na construção civil.** IBRACON- 44º CONGRESSO BRASILEIRO, 2002.

BREHM, Feliciane. A. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil.** 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

CAPONERO, J.; TENÓRIO, J. A. S. **Análises térmicas.** 2014. Disponível em <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_9_ANALISE_TERMICA PMI-2201.pdf> Acesso em 04/abr de 2014.

CHAUNSALI, P.; PEETHAMPARAN, S. **Evolution of strength, microstructure and mineralogical composition of a CKD–GGBFS binder.** Cement and Concrete Research. 197-208. 2011:

CINCOTTO, M. A. **Reações de hidratação e Pozolânicas.** Em: IBRACON - Concreto: Ciência e tecnologia, por Geraldo C. Isaia, 387. São Paulo: Ipsilon, 2011.

CINCOTTO, M. A. **Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil.** INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. Tecnologia de Edificações, 1988: 71-74.

COLLIER, et al. **The suitability of a supersulfated cement for nuclear waste immobilisation.** Journal of Nuclear Materials. 457-464. 2014.

DING, S. et al. **Properties of Supersulphated Phosphogypsum-slag Cement (SSC) Concrete.** Journal of Wuhan University of Technology – Mater. 109-113. 2014.

DUTTA, D.K.; BORTHAKUR, P.C. **Activation of low lime high alumina granulated blast furnace slag by anhydrite.** Cement and Concrete Research 711-722. 1990.

EHRENBERG, A.; GEISELER, J. **Carbon dioxide emissions with cement production.** In IRON AND STEEL SLAG - PROPERTIES AND UTILIZATION.” International Symposium on the Utilization of Metallurgical slag, 1999: 12.

FRANCINO, H. 2008. Telecurso 2000 – CEFET BA – Tecnologia dos Materiais – Mecânica Industrial. **Alto forno.** Disponível em <<https://hugofrancino.wordpress.com/siderurgicas/>> Acesso em: 01 mar. 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. 687-699. 1994.

GRUSKOVNJAK, A. et al. “**Hydration mechanisms of super sulphated slag cement.**” *Cement and Concrete Research*. 983–992. 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO de MEIO AMBIENTE – IEMA. Nota metodológica processos industriais. **Sistema de estimativa de emissão de gases do efeito estufa**, Novembro 2013:

INSTITUTO BRASILEIRO de SIDERURGIA – IBS. Relatório de sustentabilidade 2011. **AÇO BRASIL**, 2011.

_____. Relatório de sustentabilidade 2014. **AÇO BRASIL**, 2014.

ISAIA, G. C. **IBRACON - CONCRETO CIÊNCIA E TECNOLOGIA**. Vol. 1. São Paulo: Editora - Ipsis, 2011.

JACOMINO, V. M. F. et al. **Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal**. 2002.

JOHN, V. M. **Cimento de escória ativada com silicatos de sódio**.1995. 199 p. Tese de Doutorado em Engenharia. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo –USP. São Paulo – SP. 1995.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduo na construção civil: construção à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. 2000. 102 p. Tese (livre docência). Escola politécnica da Universidade de São Paulo. 2000.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. **Reciclagem de escória de alto forno no Brasil**. 26 de 11 de 1998. Disponível em <ftp://ftp.cefetes.br/cursos/MetalurgiaMateriais/Joseroberto/P%D3S/NORMAS,%20ARTIGOS%20E%20EXERC%20CDCIOS/RECICLAGEM%20DE%20ESC%D3RIA%20DE%20ALTO%20FORNO%20NO%20BRASIL.pdf> > Acesso em: 10 mar. 2014.

JUENGER, M.C.G. et al. **Advances in alternative cementitious binders**. *Cement and Concrete Research*. 1232–1243. 2011:

KAVALEROVA, E. **Alkaline cements, and concretes: economical, ecological and legislative aspects**. INTERNATIONAL CONFERENCE ALKALI ACTIVATED MATERIALS – RESEARCH, PRODUCTION AND UTILIZATION. 293-302. 2007:

LIVESEY, et al. **Measurement of the heat of hydration in cement**. *Cement and Concrete Composites* 177-185. 1991.

LUZ, C. A. da. **Contribuição ao desenvolvimento de cimentos supersulfatados, a partir de escórias com diferentes teores de alumina**. Relatório Pós Doutorado no Exterior. University of Toronto, Toronyo/Canadá, 2013.

LUZ, C. A. da; et al. **Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromiun salts**. Cement and Concrete Research. 624-629. 2007.

MAJUMDAR, A.J.; SINGH B.; EVANS T.J. **Glass fibre-reinforced supersulphated cement**. Composites. 177-183. 1981.

MALISKA, M. Microscopia eletrônica de varredura. 98 p. Material de uso didático. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis - SC, 2005.

MASSUCATO, C. J. **Utilização de escória de alto forno à carvão vegetal como adição no concreto**. 2005. 105 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Unesp. Campinas, SP. 2005.

MASUERO, A. B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização com substituição ao cimento**. Tese de Doutorado em Engenharia. 2001. 264 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais - PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS. Porto Alegre – RS. 2001.

MEHROTRA V. P. et al. **Plaster of Paris activated supersulphated slag cement**. Cement and Concrete Research. 463-473. 1982.

METHA, P. K.; MONTEIRO P. J.M.. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. Ed. 4. Editora: Pini Ltda. São Paulo – SP. 2001.

MUN, K. et al. **Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and wast lime at activator**. Contruction and Building Materialls. 1342–1350. 2007.

NETO, A. A. M. **Estudo da retração em argamassas com cimento de escória ativada**. Dissertação de mestrado. 2002. 161 p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo - SP, 2002.

NEVILLE, A. M.; BROOKS J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2ª ed. Tradução: Ruy Alberto Cremonini. Editora: Bookman. Porto Alegre – RS. 2013.

NORMA EUROPEIA - EN 15743. **Supersulfated cement — Composition, specifications and conformity criteria**. 2010.

PEREIRA, E. A. C. **Aspectos técnicos da gestão de resíduos nas siderúrgicas integradas a coque.** SEMINÁRIO DE REDUÇÃO E MATÉRIAS-PRIMAS RESÍDUOS NA SIDERURGIA - Anais: Volta Redonda- RJ, 187-199.1994.

PEREIRA, R. S. **Ativação de cimento siderúrgico.** 2010. 41 p. Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Construção Civil , Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte – MG. 2010.

PEYSSONS, S.; PÉRA, J.; CHABANNET, M. **Immobilization of heavy metal by calcium sulfoaluminate cement.** Cemente and Concrete Research. 2261-2270. 2005.

ROURKE, B. et al. **Development of calcium sulfate–ggbs–Portland cement binders.** Construction and Building Materials. 340–346. 2009.

SILVA, D. A. de. **Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland.** 2001. 263 p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis – SC. 2001.

SILVA, E. **Ferro: Ocorrência, obtenção industrial, propriedades e utilização.** 2009. Disponível em < <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/ferro-ocorrencia-obtencao-industrial-propriedades-e-utilizacao.htm>> Acesso em: 16 jun. 2013.

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L. **Hidration products of alkali activated slag cement.** Cement and Concrete Research. 561-571. 1995.

APÊNDICES

APÊNDICE A – TABELA ANOVA PARA AS AMOSTRAS COM 80% DE ESCÓRIA E 20% DE ANIDRITA

Tabela 23 - ANOVA - Análise de variâncias para a amostra contendo 80% de escória e 20% de anidrita.

	Fonte de variação	SQ	GL	Q ² médio	p-valor
24 horas	Tratamento	15,89	2	7,944	
	Resíduo	0,1591	6	0,0265	$9,75 \times 10^{-7}$
	Total	16,05	8	--	
3 dias	Tratamento	18,95	2	9,475	
	Resíduo	0,2780	6	0,0460	$3,01 \times 10^{-6}$
	Total	19,23	8	--	
7 dias	Tratamento	133,1	2	66,567	
	Resíduo	0,8050	6	0,134	$2,17 \times 10^{-7}$
	Total	133,9	8	--	
28 dias	Tratamento	180,0	2	90,017	
	Resíduo	5,340	6	0,890	$2,40 \times 10^{-5}$
	Total	185,4	8	--	
56 dias	Tratamento	40,52	2	20,26	
	Resíduo	15,52	6	2,59	0,0213
	Total	56,04	8	--	
90 dias	Tratamento	46,89	2	23,45	
	Resíduo	15,58	6	2,60	0,0155
	Total	62,47	8	--	

APÊNDICE B – TABELA ANOVA PARA AS AMOSTRAS COM 85% DE ESCÓRIA E 15% DE ANIDRITA

Tabela 24 - ANOVA - Análise de variâncias para a amostra contendo 85% de escória e 15% de anidrita.

	Fonte de variação	SQ	GL	Q ² médio	p-valor
24 horas	Tratamento	2,190	2	1,095	
	Resíduo	0,0937	6	0,0156	6,91 x 10 ⁻⁵
	Total	2,202	8	--	
3 dias	Tratamento	8,027	2	4,013	
	Resíduo	0,6761	6	0,1127	4,69 x 10 ⁻⁴
	Total	8,703	8	--	
7 dias	Tratamento	136,5	2	68,24	
	Resíduo	2,866	6	0,4777	8,70 x 10 ⁻⁶
	Total	139,4	8	--	
28 dias	Tratamento	370,1	2	185,0	
	Resíduo	7,254	6	1,209	7,11 x 10 ⁻⁶
	Total	377,3	8	--	
56 dias	Tratamento	71,61	2	35,80	
	Resíduo	5,062	6	0,8437	2,88 x 10 ⁻⁴
	Total	76,67	8	--	
90 dias	Tratamento	277,2	2	138,6	
	Resíduo	5,164	6	0,8606	6,11 x 10 ⁻⁶
	Total	282,4	8	--	

APÊNDICE C – TABELA ANOVA PARA AS AMOSTRAS COM 90% DE ESCÓRIA E 10% DE ANIDRITA

Tabela 25 - ANOVA - Análise de variâncias para a amostra contendo 90% de escória e 10% de anidrita.

Com KOH						
	Fonte de variação	SQ	GL	Q ² médio	p-valor	
24 horas	Tratamento	3,361	2	1,680	1,27 x 10 ⁻⁵	
	Resíduo	0,0802	6	0,0134		
	Total	3,441	8	--		
3 dias	Tratamento	5,965	2	2,983	4,61 x 10 ⁻³	
	Resíduo	1,192	6	0,1987		
	Total	6,788	8	--		
7 dias	Tratamento	205,9	2	102,9	2,43 x 10 ⁻⁶	
	Resíduo	2,807	6	0,4679		
	Total	208,8	8	--		
28 dias	Tratamento	476,5	2	238,2	3,62 x 10 ⁻⁸	
	Resíduo	1,583	6	0,2638		
	Total	478,1	8	--		
56 dias	Tratamento	87,42	2	43,71	0,0830	
	Resíduo	67,64	6	11,27		
	Total	155,1	8	--		
90 dias	Tratamento	82,80	2	41,40	0,0168	
	Resíduo	28,49	6	4,748		
	Total	111,3	8	--		
Com Ca(OH) ₂						
	Fonte de variação	SQ	GL	Q ² médio	p-valor	
7 dias	Tratamento	59,18	2	29,59	2,40 x 10 ⁻⁵	
	Resíduo	1,760	6	0,293		
	Total	60,94	8	--		
28 dias	Tratamento	8,882	2	4,441	0,0146	
	Resíduo	2,871	6	0,479		
	Total	11,75	8	--		

APÊNDICE D – TABELA ANOVA PARA AS AMOSTRAS COM 0,2% DE ATIVADOR ALCALINO

Tabela 26 - ANOVA - Análise de variâncias para a amostra contendo 0,2% de ativador alcalino.

	Fonte de variação	SQ	GL	Q ² médio	p-valor
24 horas	Tratamento	11,53	2	5,765	
	Resíduo	0,0513	6	0,0085	8,68 x 10 ⁻⁸
	Total	11,58	8	--	
3 dias	Tratamento	6,581	2	3,290	
	Resíduo	0,6060	6	0,1010	5,99 x 10 ⁻⁴
	Total	7,187	8	--	
7 dias	Tratamento	5,723	2	2,861	
	Resíduo	4,279	6	0,7130	7,82 x 10 ⁻²
	Total	10,00	8	--	
28 dias	Tratamento	18,13	2	9,060	
	Resíduo	5,170	6	0,8600	1,10 x 10 ⁻²
	Total	23,30	8	--	
56 dias	Tratamento	25,78	2	12,89	
	Resíduo	5,720	6	0,950	5,93 x 10 ⁻³
	Total	31,50	8	--	
90 dias	Tratamento	73,23	2	36,62	
	Resíduo	8,57	6	1,430	1,15 x 10 ⁻³
	Total	81,80	8	--	

APÊNDICE E – TABELA ANOVA PARA AS AMOSTRAS COM 0,5% DE ATIVADOR ALCALINO

Tabela 27 - ANOVA - Análise de variâncias para a amostra contendo 0,5% de ativador alcalino.

	Fonte de variação	SQ	GL	Q ² médio	p-valor
24 horas	Tratamento	6,546	2	3,273	7,15 x 10 ⁻⁷
	Resíduo	0,0591	6	0,0098	
	Total	6,605	8	--	
3 dias	Tratamento	0,250	2	0,1250	0,5690
	Resíduo	1,207	6	0,2010	
	Total	1,457	8	--	
7 dias	Tratamento	0,779	2	0,3900	0,0651
	Resíduo	0,524	6	0,0870	
	Total	1,303	8	--	
28 dias	Tratamento	5,67	2	2,840	0,1474
	Resíduo	6,35	6	1,060	
	Total	12,02	8	--	
56 dias	Tratamento	23,89	2	11,95	0,0916
	Resíduo	19,61	6	3,270	
	Total	43,50	8	--	
90 dias	Tratamento	53,72	2	26,86	0,0243
	Resíduo	21,91	6	3,650	
	Total	75,63	8	--	

APÊNDICE F – TABELA ANOVA PARA AS AMOSTRAS COM 0,8% DE ATIVADOR ALCALINO

Tabela 28 - ANOVA - Análise de variâncias para a amostra contendo 0,8% de ativador alcalino.

	Fonte de variação	SQ	GL	Q ² médio	p-valor
24 horas	Tratamento	1,915	2	0,9574	
	Resíduo	0,2227	6	0,0371	1,13 x 10 ⁻³
	Total	2,138	8	--	
3 dias	Tratamento	0,1110	2	0,0560	
	Resíduo	0,3330	6	0,0560	0,4214
	Total	0,4440	8	--	
7 dias	Tratamento	8,296	2	4,148	
	Resíduo	1,674	6	0,2790	4,74 x 10 ⁻³
	Total	9,970	8	--	
28 dias	Tratamento	20,28	2	10,14	
	Resíduo	2,657	6	0,4430	1,55 x 10 ⁻³
	Total	22,94	8	--	
56 dias	Tratamento	14,92	2	7,460	
	Resíduo	62,91	6	10,48	0,5281
	Total	77,83	8	--	
90 dias	Tratamento	28,49	2	14,25	
	Resíduo	18,76	6	3,130	0,0625
	Total	47,25	8	--	