

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONSTRUÇÃO CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL**

LETÍCIA VOLKWEIS

**O USO DO METACAUULIM COMO FONTE DE ALUMINA EM
CIMENTOS SUPERSULFATADOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2018

LETÍCIA VOLKWEIS

**O USO DO METACAULIM COMO FONTE DE ALUMINA EM
CIMENTOS SUPERSULFATADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Civil.

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

PATO BRANCO

2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONTRUÇÃO CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL



TERMO DE APROVAÇÃO

O USO DO METACALIM COMO FONTE DE ALUMINA EM CIMENTOS SUPERSULFATADOS

LETÍCIA VOLKWEIS

No dia 25 de junho de 2018, às 10h20min , na Sala L107 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, este trabalho de conclusão de curso foi julgado e, após arguição pelos membros da Comissão Examinadora abaixo identificados, foi aprovado como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná– UTFPR, conforme Ata de Defesa Pública nº30-TCC/2018.

Orientador: Prof^a. Dr^a. CAROLINE ANGULSKI DA LUZ (DACOC/UTFPR-PB)

Membro 1 da Banca: Prof. Msc. JEFFERSON TEIXEIRA OLEA HOMRICH (DACOC/UTFPR-PB)

Membro 2 da Banca: Prof^a. Dr^a. JANAÍNA SARTORI BONINI (PPGTP/UTFPR-PB)

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais, Marlei e Miguel, e ao meu querido irmão, Lucas, por todo carinho e apoio durante essa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela proteção, iluminação e saúde dada durante toda essa trajetória.

À minha família, em especial aos meus pais Marlei e Miguel, meu irmão Lucas e minha avó Clelia (in memoriam), por todo apoio e carinho dado, principalmente nos momentos difíceis. Ao meu namorado e companheiro, Cassiano, presente em todos os momentos desde o início da graduação.

À minha orientadora, professora Dra. Caroline Angulski da Luz que me acompanha desde a Iniciação Científica e sempre se mostrou preocupada em repassar ensinamentos importantes e sanar dúvidas e questionamentos.

Também agradeço aos demais professores que tive durante a graduação e todo conhecimento repassado durante as disciplinas.

Aos amigos que fiz durante a graduação, que se tornaram como uma família, e nunca me deixaram sozinha, em especial Gabriela Ferraz, Guilherme Lechado, Izadora Souto, Júlia Lattmann, Letícia Lima e Marina Facci.

Aos colegas de laboratório que fiz durante os dois anos frequentando-o, com agradecimento especial as amizades que conquistei e que colaboraram em diversas etapas da pesquisa, contribuindo muito para o desenvolvimento do trabalho, Paulo Henrique Bortolozzo e Darlan Mantelli.

À técnica e aos estagiários do laboratório de materiais, Cláudia, Jesiane, Karolyne e Igor por toda disposição e auxílio no desenvolvimento dos trabalhos.

Gostaria de agradecer aos professores da banca examinadora, Msc. Jefferson Teixeira Olea Homrich e Dra. Janaina Bonini pelas contribuições feitas a este trabalho e pelos ensinamentos durante o tempo da pesquisa no laboratório de materiais.

RESUMO

VOLKWEIS, Letícia. **O uso do metacaulim como fonte de alumina em cimentos supersulfatados**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2018.

O metacaulim é um material derivado da calcinação das argilas caulínicas (caulim) cuja composição predominante é silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Enquanto o caulim é amplamente empregado pela indústria cerâmica, o uso do metacaulim vem crescendo na indústria cimenteira, como material pozolânico em cimentos Portland. Atualmente, é dada considerável atenção aos cimentos especiais, capazes de diminuir a emissão de CO_2 e de, conseqüentemente, minimizar os impactos causados pela indústria cimenteira, sendo um deles o cimento supersulfatado (CSS). Esse é composto de escória de alto-forno (90-80%), sulfato de cálcio (10-20%) e um ativador alcalino, podendo ser o cimento Portland ou hidróxido. Cimentos produzidos com escória tem seu desempenho influenciado pelo percentual de alumina presente. Escórias com maior teor de alumina (superior a 13%) tendem a formar mais produto hidratado e menos poros, resultando em maiores resistências à compressão. No Brasil, as escórias encontradas possuem médio teor de alumina (7 a 11%). O objetivo deste estudo é avaliar o metacaulim como fonte de alumina em cimentos supersulfatados visando alcançar maior resistência mecânica. Para isso foram moldadas pastas de cimento de referência na proporção inicial de 85% de escória de alto forno, 15% sulfato de cálcio, 5% de CPV. O metacaulim foi empregado como substituição à escória em 5, 10, 15 e 20%. A resistência mecânica e a formação dos compostos hidratados foram avaliadas aos 7 e 28 dias. Apesar das proporções com 15 e 20% possuírem maiores teores de alumina essas pastas apresentaram as menores resistências à compressão e também as reações de hidratação mais rápidas. As pastas com proporções de 5 e 10% apresentaram resultados satisfatórios para a resistência mecânica, superiores à referência, e também maior formação de etringita.

Palavras chave: metacaulim, teor de alumina, cimento supersulfatado.

ABSTRACT

Metakaolin is a material derived from the calcination of kaolinite clays (kaolin) whose predominant composition is hydrated aluminum silicate ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). While kaolin is widely employed by the ceramics industry, the use of metakaolin has been growing in the cement industry as pozzolanic material in Portland cements. Considerable attention has been given to special cements, which can reduce CO_2 emissions and, consequently, reduce the impacts caused by the cement industry, one of which is supersulfated cement (SSC). This is composed of blast furnace slag (80-85%), calcium sulphate (10-15%) and an alkaline activator, which may be Portland cement or hydroxide. SSCs have their performance influenced by the percentage of alumina present in blast furnace slag. Slags with higher alumina content (greater than 13%) tend to form more hydrated product and less pores, resulting in higher compressive strengths. In Brazil, the slag has a medium content of alumina (7 to 11%). The goal of this study was to investigate the metakaolin as source of alumina in supersulfated cements to achieve greater compressive strength. For this, reference cement pastes were formulated in the initial proportion of 85% blast furnace slag, 15% calcium sulphate and 5% of Portland cement (as activator). The metakaolin was used as a replacement of slag in 5, 10, 15 and 20%. The compressive strength and the formation of the hydrated compounds were investigated at 7 and 28 days. Although the proportions with 15 and 20% have higher alumina contents, these pastes had the lowest compressive strengths and the fastest hydration reactions. This fact may be related to the high fineness of the metakaolin, which had low workability in the mixture. The pulps with proportions of 5 and 10% showed satisfactory results for compressive strength, higher to reference, and more formation of ettringite.

Key words: metakaolin, alumina source, Supersulfated cement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Características das escórias no mundo quanto à quantidade de alumina.	18
Figura 2 – Análises DRX em CSS após 1, 7 e 28 dias de hidratação. E: Etringita; G: Gipsita; Ht: Hidrotalcita; M: Mervinita; A: Anidrita; D: Dolomita.	22
Figura 3 - Análises DRX em pastas de CSS com as escórias A e B submetidas a regime de cura 1, aos 7 dias.....	23
Figura 4 - Quantidade de fases hidratadas do CSS em função da porcentagem de escória dissolvida de alta reatividade (A) e baixa reatividade (B).....	24
Figura 5 – MEV dos compostos hidratados no cimento supersulfatado com um dia de hidratação.....	25
Figura 6 - Vista das instalações de uma fábrica de Metacaulim.....	26
Figura 7 – Difração de raios-x do metacaulim anidro. H: Hematita, C: Caulinita, M: Muscovita, Q: Quartzo.....	28
Figura 8 - Difratoograma do metacaulim da indústria Metacaulim do Brasil.	29
Figura 9 - Diâmetro das partículas de Metacaulim da Indústria Metacaulim HP.	30
Figura 10 - Diagrama de atividades realizadas no estudo.	31
Figura 11 - Moinho de bolas marca Servitech.	32
Figura 12 - Escória a ser utilizada nesse trabalho (a) antes e (b) após ser moída....	32
Figura 13 - Curva granulométrica da escória de alto forno utilizada.	33
Figura 14 - Gipsita utilizada nesse trabalho (a) natural e (b) calcinada.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 15 - Difratoograma de Raio X da A) escória de alto forno, B) Gipsita antes e após a calcinação e C) Metacaulim.....	37
Figura 16 - Pasta de cimento pronta para ser colocada nos moldes.....	39
Figura 17 - Moldes utilizados no ensaio de resistência à compressão das pastas....	39
Figura 18 - Moldes com a pasta de cimento.	40
Figura 19 - Corpos de prova após a desmoldagem.	40
Figura 20 - Rompimento das pastas.....	41
Figura 21 - Calorímetro marca Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC utilizado.....	42
Figura 22 - Resistência à compressão aos 7 e 28 dias nas diferentes proporções...	45
Figura 23 - Curvas calorimétricas da taxa de calor liberado e do calor acumulado das pastas com diferentes proporções de metacaulim.	47

Figura 24 - DRX para todas as pastas estudadas aos 7 dias. A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita; Q: Quartzo.....	48
Figura 25 - DRX para todas as pastas estudadas aos 28 dias. A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita; Q: Quartzo.....	49
Figura 26 - Intensidade de etringita formada ao longo da hidratação.	50
Figura 27 - MEV panorâmica das pastas com ampliação de 100X. A) 0% de metacaulim; B) 5% de metacaulim; C) 10% de metacaulim; D) 20% de metacaulim.	51
Figura 28 – MEV pasta com 20% de metacaulim, com ampliação de 2000X.....	52
Figura 29 - MEV pasta com 0% de metacaulim sob aumento de A) 10000 X e B) 5000X.....	52
Figura 30 – MEV pasta com 5% de metacaulim com ampliação de A)5000 e B)20000X.	53
Figura 31 - MEV pasta com A) 10 e B) 20% de metacaulim com ampliação de 5000X.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das escórias de alto forno e comparativo com o Cimento Portland. (%)	17
Tabela 2 - Levantamento bibliográfico do teor de alumina relacionado à resistência à compressão obtida nos CSS.	18
Tabela 3 – Composição química típica do metacaulim	27
Tabela 4 – Requisitos químicos e físicos exigidos pela NBR 15894.	27
Tabela 5 - Análise das partículas do Metacaulim HP	30
Tabela 6 - Proporções iniciais para definir a composição do CSS e resultados de resistência à compressão das pastas (%).	35
Tabela 7 - Propriedades dos materiais utilizados.	36
Tabela 8 - Teor de alumina presente nas pastas de acordo com a proporção de metacaulim e escória existente.	38
Tabela 9 - Dados de tempo de início e fim de pega e pico máximo das pastas de CSS.	47
Tabela 10 - Proporções dos materiais utilizados no preparo das argamassas.	61
Tabela 11 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 0% de metacaulim.	63
Tabela 12 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 5% de metacaulim.	63
Tabela 13 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de metacaulim.	63
Tabela 14 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 15% de metacaulim.	64
Tabela 15 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de metacaulim.	64
Tabela 16 - Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos-de-prova cilíndricos para o ensaio da NBR 15894-2/2010.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFm	Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado
Al ₂ O ₃	Alumina
BaO	Óxido de bário
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH) ₂	Cal hidratada
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CO ₂	Gás carbônico
CP	Cimento Portland
CP's	Corpos de Prova
CSS	Cimento Supersulfatado
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Análise Térmica Diferencial
EN	European Standard
Fe	Ferro
FeO	Óxido Ferroso
Fe ₂ O ₃	Óxido Férrico
K ₂ O	Óxido de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
MgO	Óxido de Magnésio
MnO	Óxido de Manganês
MPa	Megapascal
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
Na ₂ O	Óxido de Sódio
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
S	Enxofre
SiO ₂	Dióxido de Silício
SO ₃	Óxido Sulfúrico
SrO	Óxido de Estrôncio
TG	Termogravimetria
TiO ₂	Dióxido de Titânio

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	12
1.1.1 Objetivo Geral	12
1.1.2 Objetivo Específico	13
1.2 JUSTIFICATIVA	13
2.REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 CIMENTO SUPERSULFATADO	15
2.1.1 Histórico	15
2.1.2 Composição	16
2.1.2.1 Escória de alto-forno.....	16
2.1.2.2 Sulfato de cálcio	19
2.1.2.3 Ativador Alcalino	20
2.1.3 Mecanismos de hidratação	21
2.2 METACAULIM	25
2.2.1 Composição química	26
2.2.2 Composição física.....	29
3.MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 DIAGRAMA DE ATIVIDADES	31
3.2 MATERIAIS.....	31
3.2.1 Escória de alto forno	31
3.2.2 Sulfato de Cálcio.....	33
3.2.3 Ativador Alcalino	34
3.2.4 Metacaulim.....	35
3.2.5 Composições químicas.....	35
3.3 MÉTODOS.....	37
3.3.1 Preparação das pastas	38
3.3.2 Resistência à compressão simples.....	39
3.3.3 Calorimetria de condução térmica	41
3.3.4 Investigação dos compostos formados.....	42
3.3.4.1 Difractometria de raios X (DRX)	43
3.3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES.....	45
4.2 AVALIAÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO	46
4.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	48
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
5.CONCLUSÕES.....	54
REFERÊNCIAS.....	55
APÊNDICE A: QUANTIDADE DE MATERIAL UTILIZADA NA ELABORAÇÃO DAS PASTAS DE CSS.....	59
APÊNDICE B: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE CSS COM DIFERENTES TEORES DE METACAULIM.....	61
APÊNDICE C: DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE DESEMPENHO DO METACAULIM COM CIMENTO PORTLAND AOS 7 DIAS (NBR 15894/2010).....	64

1. INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil é um dos setores que mais impulsiona a economia brasileira, participando, segundo a Câmara Brasileira da Indústria da Construção (2017), de aproximadamente 6% do Produto Interno Bruto (PIB) de 2016. Conseqüentemente, o consumo de material de construção é muito grande, com destaque significativo ao Cimento Portland, gerando muitas conseqüências ao meio ambiente. Devido a isso, é grande a pressão para que a indústria cimenteira reduza os impactos ambientais e uma das soluções é a reutilização ou reciclagem de resíduos industriais para utilizá-los em cimentos com adições.

Pesquisas vêm estudando cimentos especiais como alternativas para reduzir o grande impacto causado pelas indústrias cimenteiras, um deles, é o chamado cimento supersulfatado (CSS), objeto desse estudo. O CSS pode ser composto, segundo Gruskovnjak *et al.* (2008), de 80-85% de escória de alto forno, 10-15% de sulfato de cálcio e um ativador alcalino, sendo o mais utilizado o Cimento Portland. São destacadas como vantagens desse cimento o baixo gasto energético, a redução da emissão de CO₂, o baixo calor de hidratação e o aumento da resistência e da durabilidade em ambientes quimicamente agressivos (WOLTRON, 2009). No Brasil costuma-se encontrar escórias com médio teor de alumina, com porcentagens de 7 a 11% (ANGULSKI DA LUZ, 2013).

A escória de alto-forno, constituinte básico do CSS, é um subproduto oriundo da indústria siderúrgica, gerado na produção do ferro gusa em alto forno, podendo ser classificada como ácida ou básica, dependendo da sua composição química. Os componentes essenciais da escória são o óxido de cálcio, a sílica e a alumina onde em ambientes alcalinos geram uma reação pozolânica, produzindo um cimento eficiente (KUO *et al.*, 2014). O desempenho de cimentos produzidos com escória é altamente influenciado pelo percentual de alumina presente na mesma.

Estudos realizados por Gruskovnjak *et al.* (2008) e por Angulski da Luz e Hooton (2015) apresentam que escórias com maior teor de alumina (Al₂O₃) tiveram maior formação de etringita e menos aparecimento de poros e conseqüentemente, uma maior resistência à compressão após 28 dias. Portanto, uma alternativa para obter maior resistência em compostos feitos com CSS pode ser a presença de maiores teores de alumina em sua composição.

Os principais produtos de hidratação formados no CSS são a etringita, gipsita, hidrotalcita e C-S-H. A anidrita fornece CaO e SO₃ e a escória Al₂O₃, CaO e SiO₂ ao sistema e com o ativador alcalino, a escória é diluída formando as fases de etringita e silicato e cálcio hidratado (C-S-H). Em comparação ao cimento Portland, no CSS forma-se mais etringita, fase responsável pela resistência nas idades iniciais (GRUSKOVNJAK *et al.* (2008), JUENGER *et al.* 2011).

Barin (2008) afirma que adições minerais podem ser utilizadas em substituição parcial ao cimento para melhorar as características e durabilidade. Uma dessas adições é o metacaulim. Segundo Da Rocha (2005) o metacaulim é uma pozolana de alto desempenho, sendo proveniente da calcinação da argila caulínica, constituída essencialmente por silicato de alumínio hidratado. Após a calcinação, o metacaulim passa a reagir com os compostos do cimento, formando produtos hidratados e conferindo melhores desempenhos mecânicos no estado endurecido (MEDINA, 2011).

Como o metacaulim é constituído, basicamente, de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) e as escórias brasileiras tem médio teor de alumina, vê-se como alternativa o emprego do metacaulim em substituição parcial à escória de alto forno, para conferir maiores resistências aos cimentos supersulfatados, objetivo geral desse estudo. Com a possibilidade de maiores resistências ao CSS será possível suprir a necessidade de materiais que reduzam o impacto ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso do metacaulim como fonte de alumina visando ao melhoramento das propriedades dos cimentos supersulfatados (CSS).

1.1.2 Objetivo Específico

- Avaliar o potencial do metacaulim como fonte de alumina quanto à formação de etringita;
- Relacionar o aumento da formação de etringita com a resistência mecânica;
- Identificar o teor ótimo de metacaulim em substituição à escória de alto forno na formulação do CSS.

1.2 JUSTIFICATIVA

O concreto é essencial para atender obras de infraestrutura na atualidade sendo, conseqüentemente, o material de construção mais utilizado no mundo (DAMTOFT, 2008). Apenas no Brasil, de acordo com o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2016), foram consumidos 58 milhões de toneladas de Cimento Portland no ano de 2016.

Uma das grandes preocupações é o impacto ambiental causado pela indústria cimenteira, e que é responsável, segundo Juenger *et al.* (2011) por cerca de 5% da emissão mundial de CO₂. Devido a isso, pesquisas vêm sendo realizadas para encontrar alternativas que minimizem a produção de clínquer.

Uma opção são os cimentos alternativos, como o cimento supersulfatado, objetivo deste estudo. Esse cimento utiliza como materiais, resíduos de processos industriais, como a escória granulada de alto forno, proveniente da indústria siderúrgica. Devido o CSS ser um ligante livre (ou quase livre) de clínquer de cimento Portland ele colabora ainda mais para a redução de liberação de CO₂ e dos impactos ambientais.

Para utilizar uma escória em materiais cimentícios é necessário avaliar a sua reatividade e isso depende, principalmente, da composição química e o teor de vitrificação. Reações mais rápidas e resistências à compressão mais elevadas são garantidas por materiais com grande proporção de Al₂O₃ e CaO (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008). Segundo Angulski da Luz (2013), no Brasil se encontram escórias com médio teor de alumina (entre 7 e 11%), na África, América do Norte e Rússia a de

baixo teor (menor que 7%) e na Ásia e Oceania se encontram as de maior teor de alumina (maior que 11%).

Para que o CSS possa ter maior teor de alumina, vê-se como possível alternativa o emprego de metacaulim. O metacaulim é uma pozolana sílico-aluminosa, empregada como adição mineral na produção de concretos. Ele é constituído basicamente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) na fase amorfa, garantindo, com seu emprego, melhoria das propriedades ligantes e desempenhos superiores aos materiais cimentícios (MEDINA, 2011).

Portanto, torna-se importante, avaliar a aplicação de metacaulim como substituição parcial à escória de alto forno, visando assim melhorar as propriedades do CSS.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CIMENTO SUPERSULFATADO

2.1.1 Histórico

A cada tonelada de Cimento Portland produzido, uma tonelada de CO₂ é liberado na atmosfera e dessas emissões 90% ocorrem durante a produção de clínquer, sendo que, 50% emitido no processo de calcinação da matéria prima e 40% da queima de combustíveis dos fornos (AITCIN e MINDESS, 2011) (MDIC,2008).

Para reduzir o uso de matérias-primas naturais vem sendo estudado cimentos à base de escória de alto forno (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008). Um desses cimentos, que utiliza a escória como principal componente, é o cimento supersulfatado (CSS). Em 1909, Hans Kühn descobriu a possibilidade de ativar escória de alto forno com sulfato de cálcio e assim, foi documentado pela primeira vez o CSS. Ele teve uma maior aplicação na Europa após a Segunda Guerra Mundial devido à falta de clínquer, resultando algumas décadas depois na padronização alemã pela norma DIN 4210 em 1970. Entretanto, em 1960 o ferro teve algumas alterações em sua fabricação, resultando em uma escória de alto forno com composição diferente e alterando os teores mínimos de alumina (Al₂O₃) exigido pela norma alemã. Sendo assim, as escórias foram incorporadas como adição em cimentos Portland (JUENGER *et al.*, 2011).

Devido à grande preocupação ambiental da atualidade, o cimento supersulfatado voltou a ser tratado como uma opção para a redução de emissões de CO₂ e a reutilização de resíduos. Também, o CSS apresenta algumas vantagens como calor de hidratação baixo, boa durabilidade em ambientes quimicamente agressivos e baixo gasto energético (WOLTRON, 2009).

Na Europa, a norma EN 15743/2010 regulamenta os cimentos supersulfatados e não especifica mais um teor mínimo de Al₂O₃ para a escória, como a norma alemã exigia, possibilitando assim a obtenção de CSS com escórias

que tenham baixo teor de alumina. Ela relata que o CSS deve ter em sua constituição escória de alto forno e uma fonte de sulfato de cálcio, exigindo que a soma dos teores dos óxidos ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$) que constituem a escória seja $\geq 66,7\%$ e a relação $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ apresente valor maior que um.

2.1.2 Composição

2.1.2.1 Escória de alto forno

A escória é um subproduto do tratamento de minério de ferro em alto forno, na forma granulada obtido em resfriamento brusco, constituída em maior parte de silicatos e aluminos-silicatos de cálcio (NBR 5735/1991 – Cimento Portland de Alto Forno CP III).

As impurezas e os óxidos de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3), que se misturam durante o processo de fabricação do ferro gusa, juntamente com o CaCO_3 formam o silicato de cálcio e aluminato de cálcio, resultando os componentes gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)$), os principais constituintes da escória de alto forno (SILVA, 2009).

Para possuir alguma atividade hidráulica, alcançado pelo rápido resfriamento de 1500°C até 200°C , a escória deve estar no estado amorfo. Assim é evitado o processo de cristalização e garantido o poder aglomerante do material (JACOMINO, 2002).

Na produção das escórias pode-se utilizar dois combustíveis diferentes: coque ou carvão vegetal, que irão resultar em composições diferentes de escória (SOUZA JÚNIOR, 2007).

A Tabela 1 apresenta a composição das escórias de alto forno produzidas pelos dois processos diferentes, carvão mineral/coque e carvão vegetal, comparando com o cimento Portland. As diferentes composições químicas das escórias, apresentadas na Tabela 1 estão ligadas à quantidade do minério de ferro, ao tipo do fundente, ao tipo do combustível utilizado no alto forno, à viscosidade e diversos outros fatores (JOHN, 1995).

Tabela 1 - Composição das escórias de alto forno e comparativo com o Cimento Portland. (%)

Componente	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)	1,31	0,68	3

Fonte: (JOHN, 1995).

O óxido de cálcio (CaO) é um óxido básico e o dióxido de silício (SiO₂) é um óxido ácido. Portanto, sendo a relação $CaO/SiO_2 < 1$ a escória é classificada como ácida e essa mesma relação > 1 , como básica (JOHN E AGOPYAN, 2002).

O poder aglomerante da escória depende, principalmente, da composição química e mineralógica, da organização atômica, do grau de vitrificação e da finura. Todas essas características influenciam a reatividade da escória, que é o principal fator da adequação para uso como material cimentício, com destaque maior a composição química. Escórias com maior proporção de Al₂O₃ e CaO reagem mais rápido e garantem maiores resistências de compressão (GRUSKOVNJAK et al., 2008).

Conforme já comentado, a escória possui diferentes composições químicas e isso é alterado principalmente em cada continente, conforme pode ser visto na Figura 1.

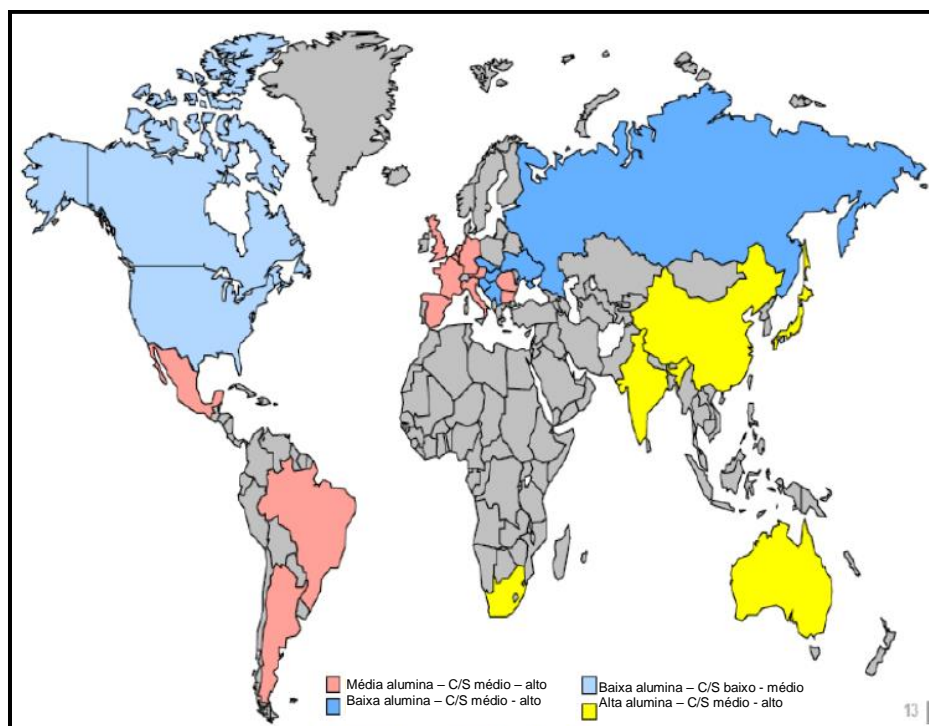


Figura 1 - Características das escórias no mundo quanto à quantidade de alumina.

Fonte: Holcim Group Support LTDA, 2012 apud Angulski da Luz, 2013.

Pode-se observar pela Figura 1 que, no Brasil encontram-se escórias com médio teor de alumina. Na África, América do Norte e Rússia se encontram as de baixo teor (menor que 7%) e na Ásia e Oceania encontram-se as de maior teor (maior que 11%) (ANGULSKI DA LUZ, 2013).

A Tabela 2 apresenta a resistência mecânica alcançada em estudos de CSS com escórias de diferentes teores de alumina.

Tabela 2 - Levantamento bibliográfico do teor de alumina relacionado à resistência à compressão obtida nos CSS.

Teor de Al_2O_3 (%)	Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)	Fonte
8,2	39 - 30	GRACIOLI, 2016
8,2	34 - 19	RUBERT, 2015
13,7	28 – 16	ANGULSKI DA LUZ E HOOTON, 2015
8,1	13 – 6	ANGULSKI DA LUZ E HOOTON, 2015
12,7	38,6	DING et al., 2014
7,7	32	GRUSKOVNJAK et al., 2008
11,5	38	GRUSKOVNJAK et al., 2008
12,1	38	MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005
27,3	30	DUTTA; BORTHAKUR, 1990

Fonte: Autoria própria (2018).

Pela tabela percebe-se que em estudos do mesmo autor o teor de alumina é determinante na resistência mecânica. Porém em estudos de autores diferentes percebe-se que o teor não é decisivo e isso ocorre, possivelmente pelos diferentes métodos de ensaio.

A pesquisa realizada por Angulski da Luz e Hooton (2015) foi em argamassas de CSS produzidas com escória com maior (13,74%) e menor (8,15%) teor de alumina, submetendo a diferentes regimes e temperaturas de cura, e constataram que, independente da cura, as argamassas com maior teor de alumina apresentaram melhor desempenho mecânico e maior formação de etringita.

Gruskovnjak et al. (2008) também realizou estudos com escória que tinham maior (11,5%) e menor (7,7%) teor de alumínio e constatou diferenças na resistência, na dissolução da escória e nos mecanismos de aparecimento de etringita, composto responsável pelo desenvolvimento da resistência inicial. A escória com maior teor de Al_2O_3 formou mais etringita e menos poros, resultando em maior resistência à compressão após 28 dias.

Já o estudo de Ding et al. (2014) foi realizado em concreto de CSS composto de escória de alto forno, escória de aço, fosfogesso e clínquer como ativador. Essa pesquisa mostrou maior formação de etringita no concreto feito com CSS em comparação ao feito com cimento Portland e ao com cimento Portland de escória.

Matschei, Bellmann e Stark (2005) pesquisaram a influência de escória alemã em argamassas de CSS e obtiveram resultados próximos a 38 MPa. Enquanto os estudos de Dutta e Borthakur (1990) foram em pastas de CSS compostas de escória indiana, rica em alumina, as quais resultaram em resistência à compressão de aproximadamente 30 MPa.

Pode-se verificar que o teor de alumina é diferente para cada escória, variando assim o desempenho mecânico dos compostos de cimento.

2.1.2.2 Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio pode ser encontrado na natureza sob forma de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e anidrita ($CaSO_4$), tendo esse último pouca utilização e expressão econômica (LYRA SOBRINHO *et al.*, 2011). A gipsita pode ter diversas aplicações,

entretanto, desde a antiguidade, o uso predominante é como material de construção (SHARPE, 2006).

As rochas que dão origem a esses minerais foram formadas por depósitos evaporíticos naturais originados em antigos oceanos, devido a precipitação, posterior evaporação e concentração dos sais (JORGENSEN, 1994).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (2011), os principais depósitos de gipsita estão localizados nas bacias sedimentares, com destaque ao estado do Pernambuco, responsável por 95% da produção nacional. Apenas em 2010, o Brasil produziu mais de 2,7 milhões de toneladas de gipsita.

O sulfato de cálcio, conhecido pelo sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, possui três fases cristalinas diferentes, alteradas pelo grau de hidratação:

- Gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- Bassanita (sulfato de cálcio hemihidratado): $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- Anidrita (sulfato de cálcio anidro): CaSO_4 .

O que determina as reações de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio são as condições de temperatura a que é submetido e uma maneira de submeter a desidratação é a calcinação do sulfato de cálcio, onde ocorre aquecimento térmico a diferentes temperaturas (SCHAEFER, 2013; CANUT et al., 2008). Bauer (2001) reconhece que a calcinação em temperaturas mais elevadas ou durante um tempo maior, produz um material de pega mais lenta, entretanto com maior resistência.

Bijen e Niël (1981) utilizaram o fosfogesso, fonte alternativa de sulfato de cálcio oriunda da indústria dos fertilizantes, *in natura* e anidrita, e comprovaram melhores resultados quando encontrado na forma anidra, pois o uso da fase di-hidratada gera um atraso no processo de hidratação. Alguns autores utilizam a fase anidra nos estudos, indicando como a mais adequada para a utilização do sulfato de cálcio no CSS (Gruskovnjak et al., 2008; Rubert, 2015).

2.1.2.3 Ativador Alcalino

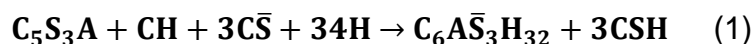
No momento que a escória entra em contato com a água ela começa a se dissolver, entretanto forma-se uma película superficial sobre os grãos que é deficiente em Ca_{2+} e bloqueia o avanço da reação da hidratação, sendo necessário

e elevar o pH para a reação continuar (PEREIRA, 2010). Os ativadores alcalinos ao se dissolverem elevam o pH da solução, acelerando o processo de hidratação do cimento.

A composição e a natureza dos ativadores têm grande influência nas fases hidratadas. Os ativadores mais utilizados são o cimento Portland, o clínquer do cimento Portland, o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e o carbonato de sódio (Na_2CO_3) (JUENGER et al., 2011).

2.1.3 Mecanismos de hidratação

A Reação 1 apresenta a reação simplificada do CSS. Inicialmente, o principal componente da escória, formado por íons de alumínio, cálcio e sílica, reagem com o sulfato de cálcio na presença de água.



Os principais produtos formados são a etringita ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). No início da reação, imediatamente, é identificado a formação de etringita ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), composto responsável pela resistência nas primeiras idades. O C-S-H é detectado após 2 ou 3 dias e aumenta conforme a hidratação vai prosseguindo, sendo responsável pelo aumento da resistência à compressão em idades tardias (GROUNDS, 1994).

Também pode ocorrer, juntamente, a formação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e monossulfato (AFm) ($[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]$), não sendo principais produtos de hidratação (JUENGER et al. (2011)).

Em estudo realizado por Gruskovnjak et al. (2008), os autores analisaram a escória com alta reatividade, com cerca de 11,5% de Al_2O_3 , e baixa reatividade, com cerca de 7,7% de Al_2O_3 . Na Figura 2, pode-se constatar a formação dos compostos, por análise de raios X. É possível confirmar que as principais fases hidratadas são: etringita e gipsita. A escória de baixa reatividade apresenta maior formação de gipsita nas primeiras idades com posterior consumo ao longo do tempo. E a escória de alta reatividade apresenta picos de etringita já nas idades iniciais. Com o passar do tempo a quantidade de anidrita diminui nas duas amostras. Devido a fase C-S-H não formar fase cristalina, ela não é detectável por DRX e em DTG se sobrepõe nas

fases de etringita e gipsita. Enquanto as fases de hidrotalcita sobrepõe as fases de AFm em DTG e com gipsita em DRX.

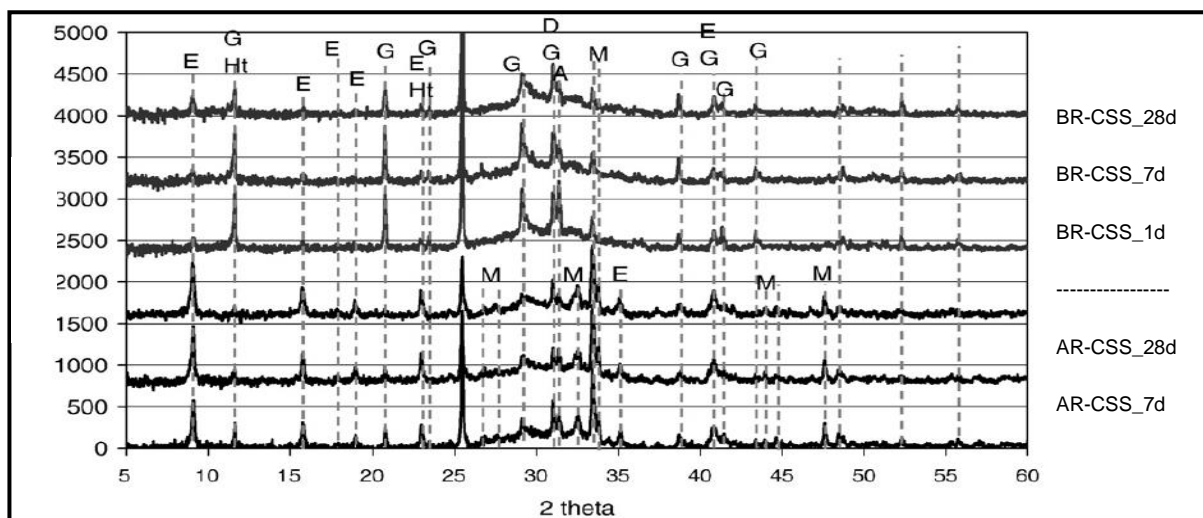


Figura 2 – Análises DRX em CSS após 1, 7 e 28 dias de hidratação. E: Etringita; G: Gipsita; Ht: Hidrotalcita; M: Mervinita; A: Anidrita; D: Dolomita.
Fonte: Gruskovnjak et al., 2008.

Angulski da Luz e Hooton (2015) também realizaram, como já comentado, estudos com escórias de alta reatividade, com teor de 13,7% de Al_2O_3 , e baixa reatividade, com cerca de 8,1% de Al_2O_3 . Eles avaliaram o comportamento do CSS, composto por escórias diferentes e submetidos a diferentes temperaturas de cura. Sob o regime de cura 1 os corpos de prova foram todos submetidos, nas primeiras 24 horas, a temperatura de 23°C e umidade relativa em 95%. Após as primeiras 24 horas, foram desmoldados e imersos em solução de água de cal a diferentes temperaturas de 13, 23, 38 e 50°C até os 7 dias de idade. A Figura 3 apresenta as análises de difração de raio X, aos 7 dias, para a escória A (8,1% de Al_2O_3) e para a escória B (13,7% de Al_2O_3). É perceptível que a escória com maior teor de alumina apresenta maior presença de etringita.

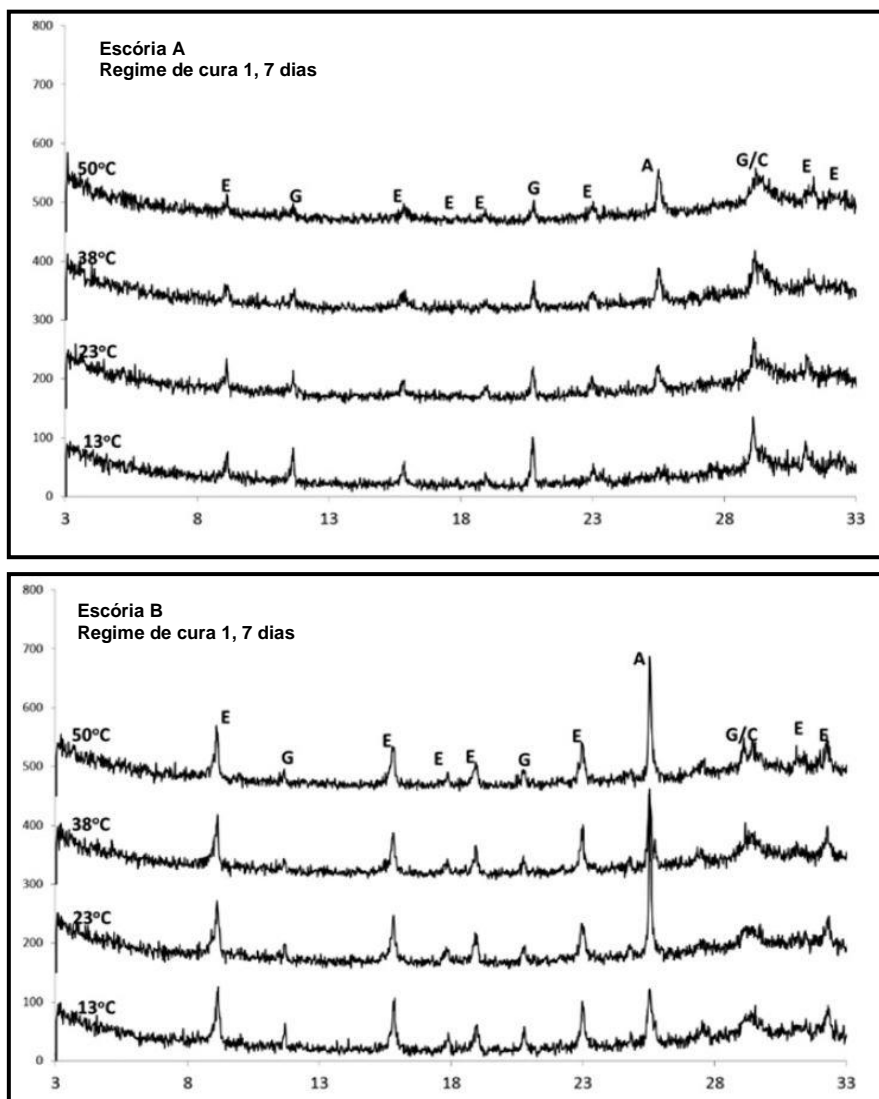
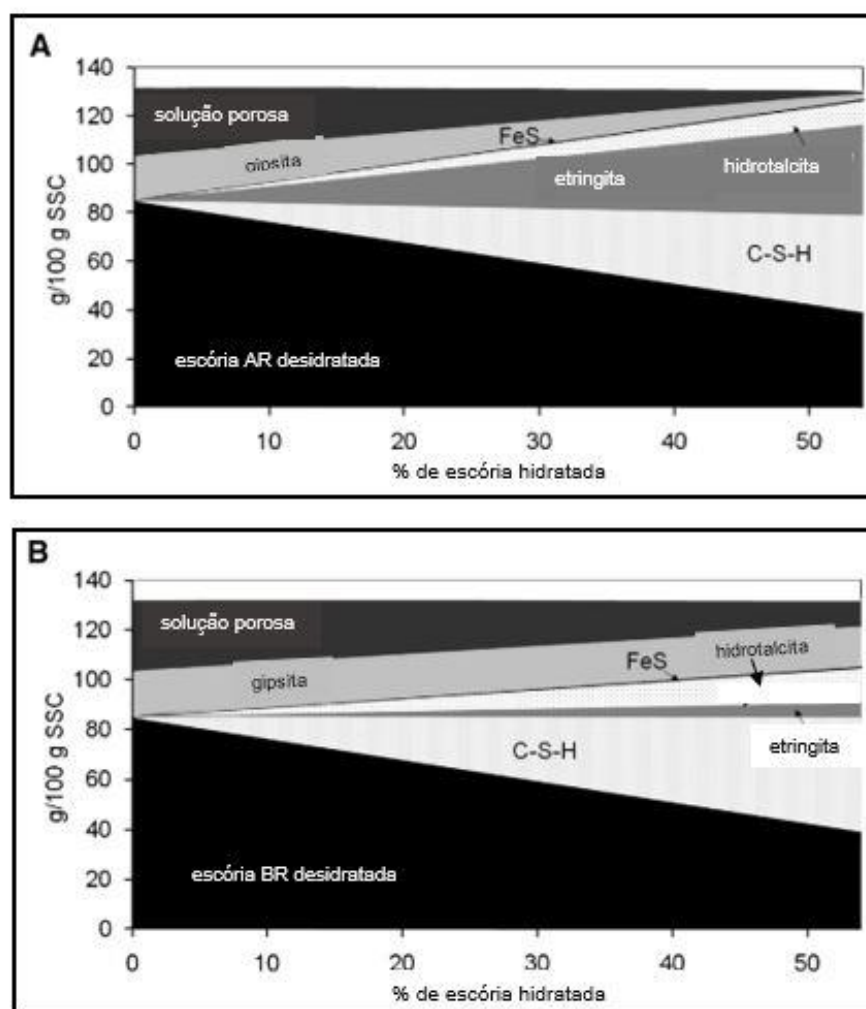


Figura 3 - Análises DRX em pastas de CSS com as escórias A e B submetidas a regime de cura 1, aos 7 dias.

Fonte: Angulski da Luz e Hooton (2015).

Gruskovnjak et al. (2008), ainda analisou, para os dois tipos de escória os compostos hidratados formados do CSS em função do grau de hidratação da escória. Conforme a escória é dissolvida a quantidade de compostos hidratados aumenta. O C-S-H é encontrado de maneira semelhante para as duas escórias. Entretanto, a escória com baixa reatividade apresenta menor quantidade de etringita devido ao menor teor de alumina. A baixa reatividade da escória acarreta em reação mais lenta, favorecendo a formação dos silicatos de cálcio hidratado. Já escórias com alta reatividade resultam em um maior consumo de gipsita para a maior formação de etringita.



**Figura 4 - Quantidade de fases hidratadas do CSS em função da porcentagem de escória dissolvida de alta reatividade (A) e baixa reatividade (B).
Fonte: Gruskovnjak et al. (2008).**

A análise de microscopia eletrônica de varredura possibilita a visualização, nas amostras de CSS, dos compostos hidratados formados. Porém, é preciso conhecer e saber identificar cada ponto apresentado nas imagens. A etringita se apresenta na forma de longos e finos prismas hexagonais, como agulhas, na superfície das partículas de escória. As fases C-S-H é formada entre os cristais de etringita e apresentadas em forma de placas entre os grãos de escória ou em forma de fases reticuladas. (GRUSKOVNJAK et al., 2008; JUENGER et al., 2011). A Figura 5 apresenta imagens do MEV em cimento supersulfatado com um dia de hidratação.

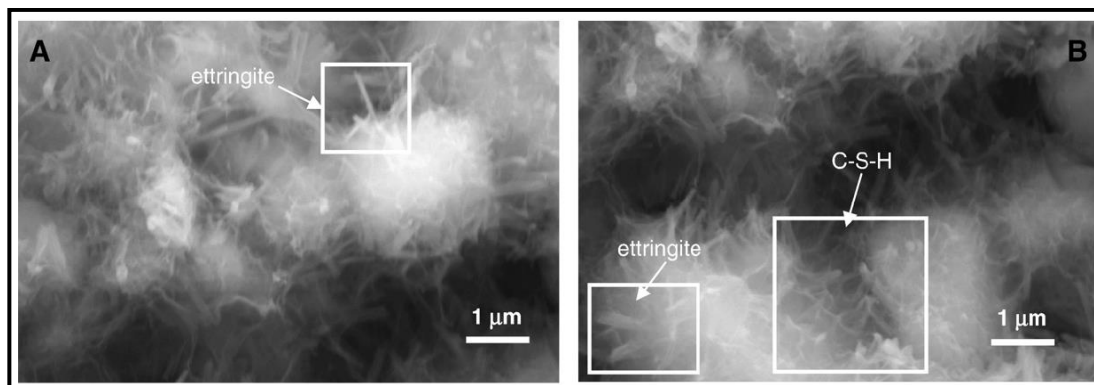


Figura 5 – MEV dos compostos hidratados no cimento supersulfatado com um dia de hidratação.

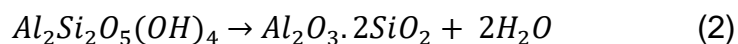
Fonte: Gruskovnjak et al., 2008.

2.2 METACAULIM

O termo caulim é proveniente do chinês 'kauling', que significa colina alta, se referindo ao local que foi descoberto, ao norte da China, na colina de Jauchau Fu. Já o prefixo meta, de origem grega, é utilizado para indicar mudanças, significando algo que vem pós o estado inicial. No caso de metacaulim, a mudança referida é a desidroxilação da molécula da caulinita proveniente da calcinação (MEDINA, 2011).

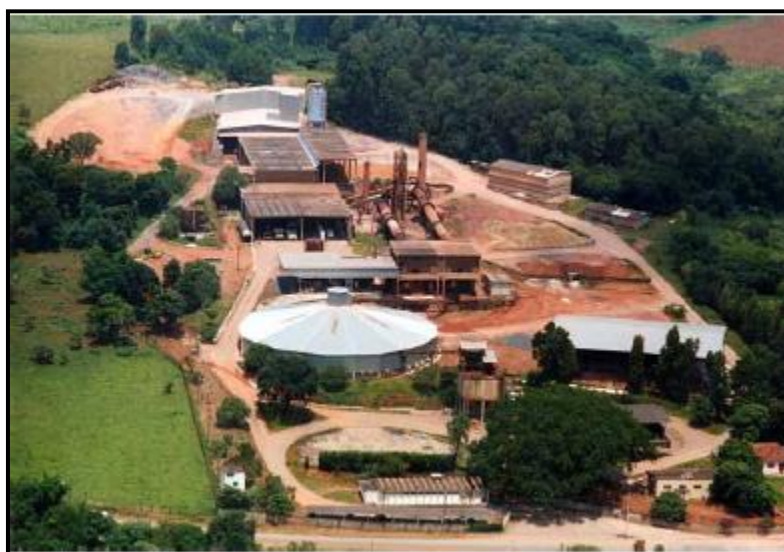
Caulim são argilas constituídas do argilomineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou que beneficiada, possui minerais do grupo caulinita. Existem dois tipos de caulim: o caulim residual e o caulim sedimentar. O primeiro é encontrado no local onde é formado pela ação do intemperismo sobre rochas, que é o caso da maioria das jazidas de caulins de São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Paraíba e Rio grande do Norte. Já o segundo foi transportado do seu local de origem e depositado em outros locais pela ação do vento e das águas, sendo o caso do caulim encontrado no estado do Pará (SANTOS, 1992).

O metacaulim é um material pozolânico amorfo, derivado normalmente da calcinação, entre 600°C e 850°C , de argilas caulínicas e os caulins, que possuem em sua constituição, predominantemente, silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Na calcinação esse composto perde os íons hidroxila da estrutura e transforma-se em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), composto de estrutura não cristalina e com elevada finura (Cunha et al., 2010). A reação de transformação do caulim em caulinita pode ser apresentada na Reação 2 (NASCIMENTO, 2009).



Para se obter o Metacaulim, Da Rocha (2005) comenta que, a produção é dada em etapas: prospecção de argila caulínica, beneficiamento e eliminação de impurezas, secagem, calcinação, moagem e micronização. O desempenho e qualidade do metacaulim é afetado pelas condições de calcinação, como: temperatura, tempo e equipamento (DA SILVA, 2012). Em temperaturas superiores a 900°C forma-se compostos cristalinos, a “mulita”, os quais não possuem capacidade pozolânica (SILVA, 2007).

Devido ao crescente uso de metacaulim em adições de concreto e produtos à base de cimento Portland ele tem passado a ser cada vez mais industrializado, mantendo assim a homogeneidade e o atendimento aos parâmetros e especificações requeridos. A Figura 6 representa as instalações de uma fábrica de Metacaulim.



**Figura 6 - Vista das instalações de uma fábrica de Metacaulim.
Fonte: Da Rocha (2005).**

2.2.1 Composição química

Os constituintes básicos do metacaulim são a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3). A presença de Al_2O_3 é relacionada aos maiores teores desse argilomineral, que são os componentes ativos por tratamento térmico. Já o maior teor de SiO_2

ocasiona na maior presença de maior quantidade de material com pouca atividade pozolânica, como o quartzo (BATTAGIN, 1987).

Mehta e Monteiro (2000) constataam que o maior teor de alumina em pozolanas resulta em um aumento das reações nas primeiras idades, semelhante à hidratação do cimento, onde os aluminatos se hidratam mais rapidamente que os silicatos.

Apesar da composição química não ser um requisito adequado para avaliar a pozolanicidade, devido à impossibilidade de diferenciar a sílica cristalina e a sílica não cristalina, é uma forma de controle de produção ou recebimento de uma argila (SOUZA (2003). Ambroise, Maximilien e Pera (1994) relatam a composição química típica do Metacaulim na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química típica do metacaulim

Componente	% em massa
SiO ₂	51,52
Al ₂ O ₃	40,18
Fe ₂ O ₃	1,23
CaO	2,0
MgO	0,12
K ₂ O	0,53
SO ₃	0,0
TiO ₂	2,27
Na ₂ O	0,08
Perda ao fogo	2,01

Fonte: Adaptado de Ambroise, Maximilien e Pera (1994).

No Brasil, a partir de 2010, o metacaulim passou a ser regido pela NBR 15894-1/2010 – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos. Nessa norma é apresentado os requisitos mínimos exigidos pelo metacaulim que estão descritos na Tabela 4. Cabe ressaltar, que essa norma é específica para uso de metacaulim em cimento Portland, não havendo relação com o uso no CSS.

Tabela 4 – Requisitos químicos e físicos exigidos pela NBR 15894.

Componente	Limite (%)
SiO ₂	≥44,0 e ≤ 65,0
Al ₂ O ₃	≥32,0 e ≤ 46,0
CaO + MgO	≤ 1,5
SO ₃	≤ 1,0
Na ₂ O	≤ 0,5

Equivalente alcalino em Na₂O	≤ 1,5
Umidade	≤ 2,0
Perda ao fogo	≤ 4,0
Resíduo na peneira com abertura de malha de 45 µm	≤ 10,0
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	≥ 105

Fonte: Adaptado de NBR 15894-1/2010.

A Figura 7 apresenta a análise de difratometria de raios-X, onde se identifica as fases cristalinas do material.

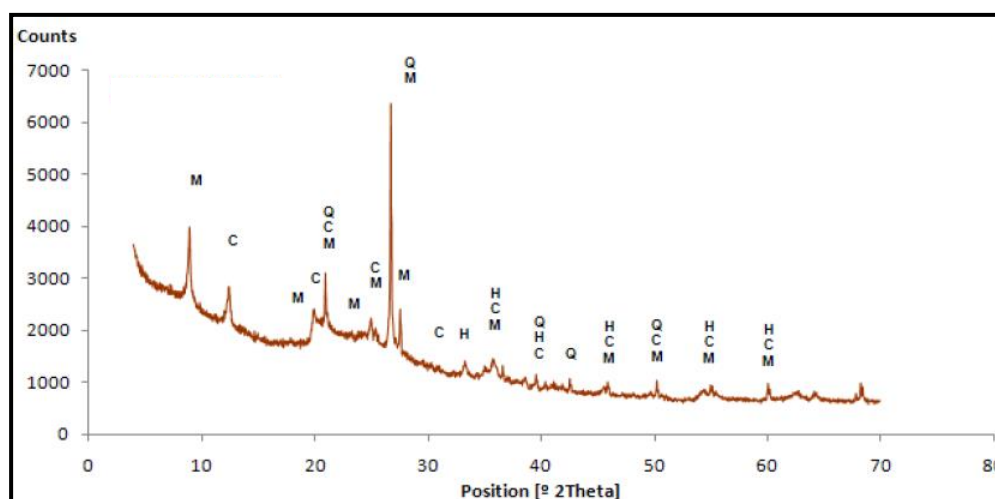


Figura 7 – Difração de raios-x do metacaulim anidro. H: Hematita, C: Caulinita, M: Muscovita, Q: Quartz.
Fonte: Medina (2011).

O metacaulim apresentou picos de hematita (H), caulinita (C), muscovita (M) e quartzo (Q). Devido à presença de caulinita é possível perceber que a argila não sofreu total calcinação para a formação do metacaulim (MEDINA, 2011).

Medina (2011) ainda destaca que a presença de halo amorfo no difratograma é uma característica de materiais pozolânicos e pode ser visualizada no difratograma do metacaulim, representado na Figura 8. O halo amorfo está situado na região de 23,5° 2θ, de acordo com a literatura que comenta que o halo deve estar situado na faixa de 20° a 30° 2θ, indicando a presença de material amorfo na amostra.

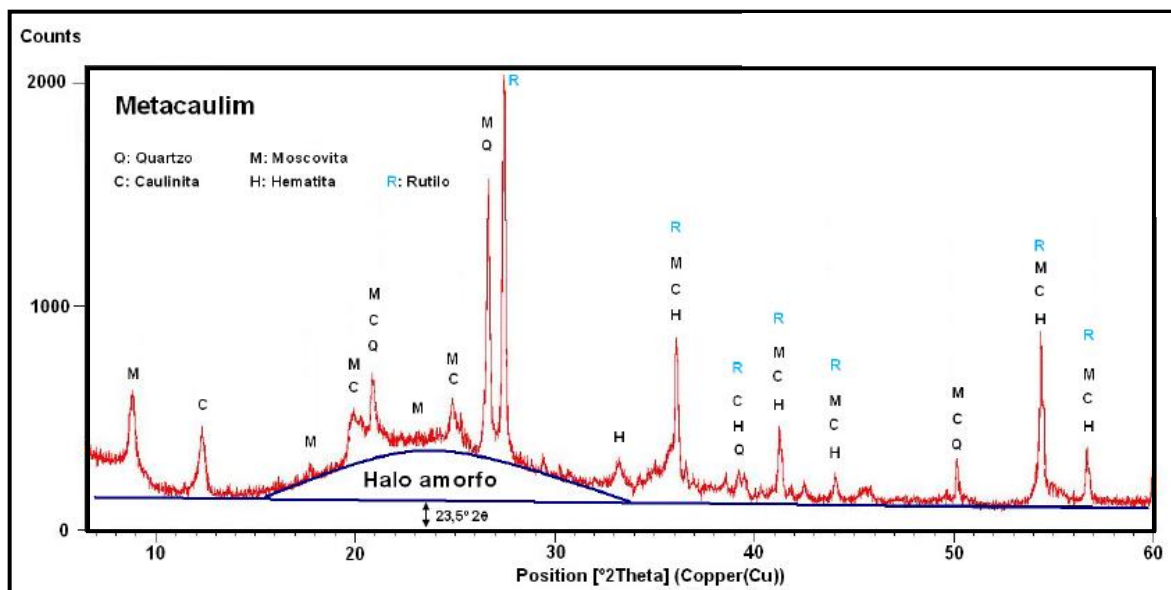


Figura 8 - Difratoograma do metacaulim da indústria Metacaulim do Brasil.
Fonte: Helene, 2004.

2.2.2 Composição física

O tamanho das partículas e a superfície específica são características que garantem uma alta atividade pozolânica (MALHOTRA e MEHTA, 1996). A ABNT NBR 15894:2010 – Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – apresenta os requisitos físicos que o metacaulim deve atender, conforme já visto na Tabela 3. É especificado o valor máximo de 10% para resíduos retidos na peneira com abertura de malha de 45 μm .

Durante o tratamento térmico do metacaulim as partículas podem se aglomerar, o que ocasiona no aumento da granulometria, havendo a necessidade de realizar a moagem para que o metacaulim obtenha todo o potencial da atividade pozolânica (CHRISTOFOLI, 2010). Esse processo deve ser criterioso pois as partículas do metacaulim tem a função de reduzir a porosidade da matriz e as reações com o hidróxido de cálcio livre para formar os compostos de origens secundárias.

Para se ter um maior efeito do metacaulim na matriz o seu diâmetro médio deve ser inferior ao diâmetro médio do cimento, resultando em reatividade elevada (DA ROCHA, 2005). A Figura 9 apresenta a distribuição discreta dos diâmetros das partículas e a distribuição acumulada de metacaulim comercial da indústria Metacaulim HP.

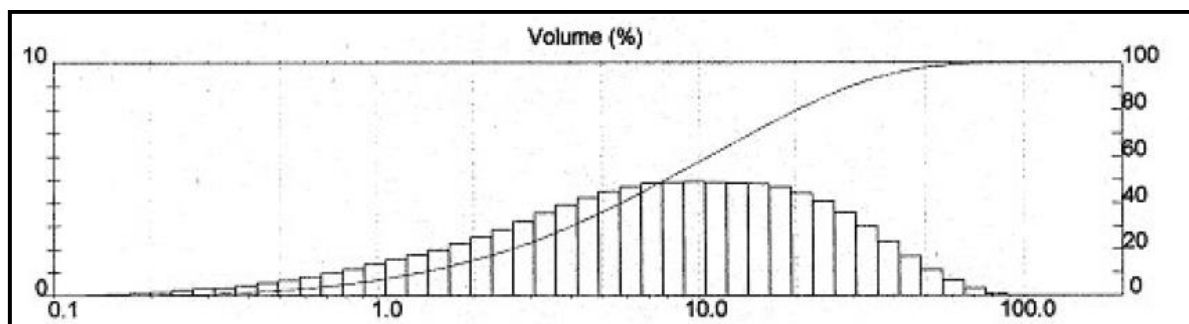


Figura 9 - Diâmetro das partículas de Metacaulim da Indústria Metacaulim HP.

Fonte: Helene, 2004.

Os valores médios encontrados de diâmetro e densidade podem ser encontrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise das partículas do Metacaulim HP

Diâmetro Médio	12,4μm
Densidade	2650 kg/m ³

Fonte: Helene, 2004.

Pode-se perceber, pelos resultados acima, que o material apresenta finura superior aos clínqueres moídos de cimentos Portland nacionais.

Medina (2011) salienta que uma importante característica física é a superfície específica das partículas. Quanto maior a área específica superficial do material, mais elevada a taxa de reação pozolânica devido maior área para dissolução e maior região de precipitação de compostos hidratados, concedendo maior estabilidade e coesão ao concreto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DIAGRAMA DE ATIVIDADES

A Figura 10 abaixo apresenta o diagrama de atividades a serem realizadas neste trabalho.

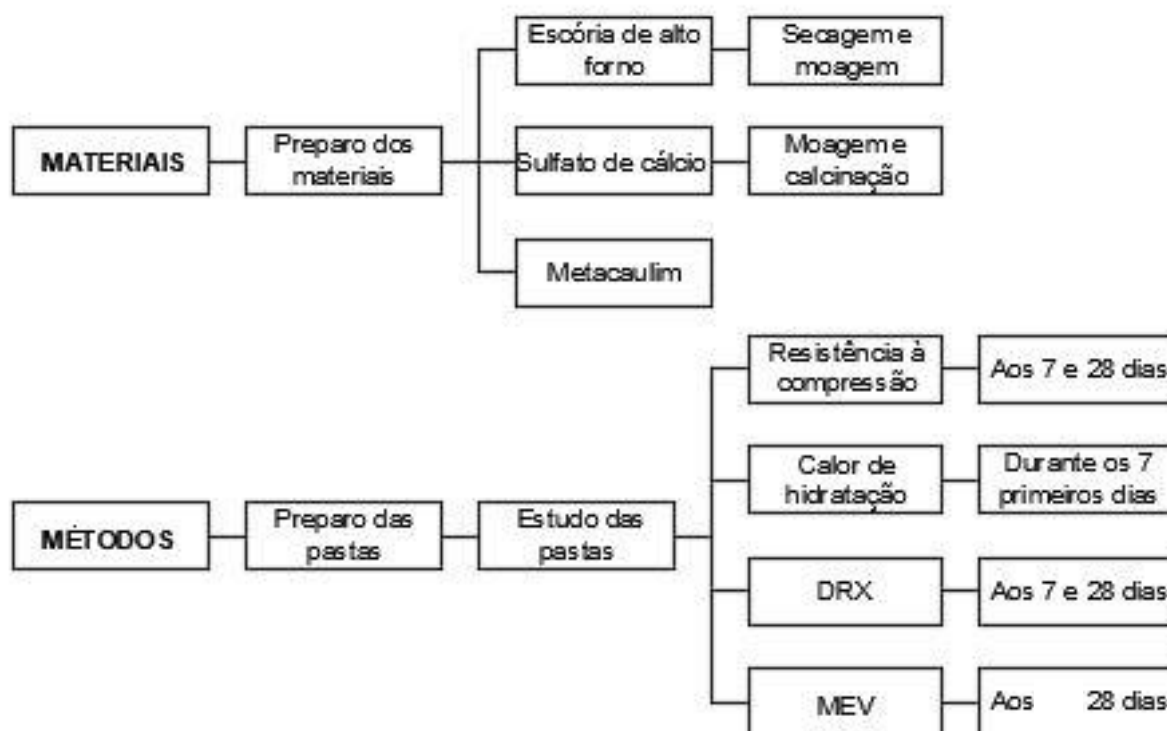


Figura 10 - Diagrama de atividades realizadas no estudo.
Fonte: Autoria própria (2018).

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Escória de alto-forno

A escória de alto forno utilizada, para compor o cimento supersulfatado, é oriunda de uma empresa brasileira que utiliza o carvão mineral como combustível.

O procedimento de preparo da escória foi baseado em Rubert (2015).

Inicialmente, ela foi seca em estufa por 24 horas com temperatura controlada à 105°C. Então moída em moinho de bolas marca Servitech, modelo CT 242, por um período de 3 horas, conforme Figura 11. Rubert (2015) moía a escória por duas horas, porém, por se tratar de escória de lote diferente ao moê-la pelo mesmo período não se obteve a mesma finura. Então a escória passou a ser moída por um período total de 3 horas para que a superfície específica fosse próxima ao trabalho de Rubert (2015), que foi de 4409,63 cm²/g.



Figura 11 - Moinho de bolas marca Servitech.
Fonte: Autoria Própria (2017).

A Figura 12 apresenta a escória antes e após ser moída no moinho de bolas.



Figura 12 - Escória a ser utilizada nesse trabalho (a) antes e (b) após ser moída.
Fonte: Autoria Própria (2017).

A escória utilizada nesse estudo foi a básica, podendo ser comprovado pela composição química apresentada na Tabela 7, pois a relação CaO/SiO₂ é igual a

1,37, maior que 1,0. Devido a relação $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 \geq 1,0$ ela está dentro dos limites estabelecidos pela EN 15743.

A análise granulométrica também foi realizada, por granulometria a laser via úmido, e pode ser visualizada na Figura 13. Essa Figura mostra que 90% das partículas são passantes em malha de 62,23 μm e um diâmetro médio de 26,16 μm .

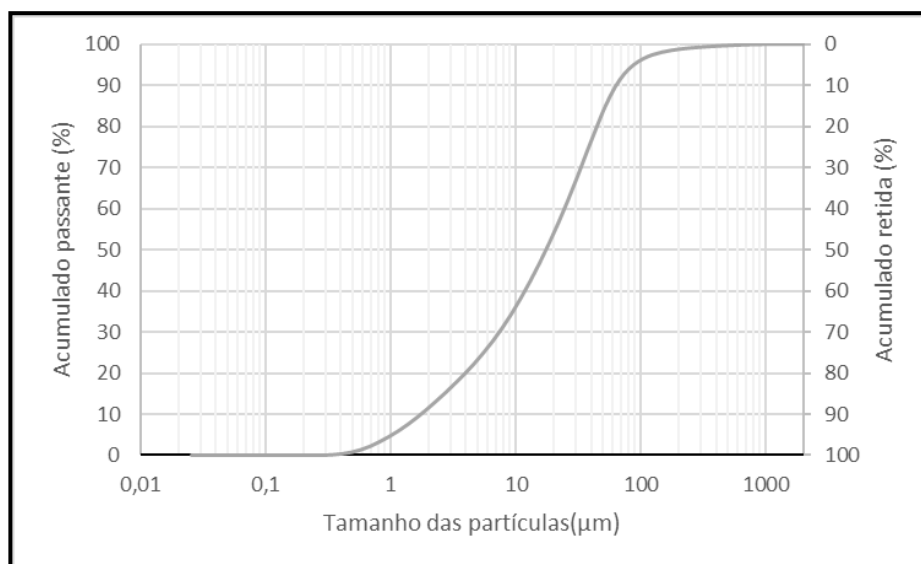


Figura 13 - Curva granulométrica da escória de alto forno utilizada.
Fonte: Autoria própria (2018).

3.2.2 Sulfato de Cálcio

A fonte de sulfato de cálcio utilizada nesse trabalho foi a gipsita. Inicialmente as pedras de gipsita foram moídas em moinho de bolas por uma hora. Então, a gipsita foi peneirada na peneira 0,150 μm . Posteriormente a gipsita foi calcinada em mufla a uma temperatura de 650°C a uma taxa de aquecimento de 50°C/min para atingir a forma anidra. O procedimento de preparo da gipsita também foi baseado em Rubert (2015). A Figura 14 apresenta a gipsita antes e após o processo de calcinação.



**Figura 14 - Gipsita utilizada nesse trabalho (a) natural e (b) calcinada.
Fonte: Autoria Própria (2017).**

Pelo DRX, apresentado a seguir na Figura 15, é possível perceber o desaparecimento dos picos de gipsita e a formação dos picos de anidrita após a calcinação.

3.2.3 Ativador Alcalino

Para definir o tipo de ativador alcalino utilizado nos ensaios desse trabalho, inicialmente foram adotadas duas proporções de referência com teor e tipo de ativador alcalino diferentes (CP V e Hidróxido de Potássio), baseados em estudos realizados por Rubert (2015) e Homrich (2018). As duas proporções foram testadas em ensaios mecânicos para decidir qual seria o ativador utilizado e estão dispostas na Tabela 6, juntamente com os resultados de resistência à compressão.

Tabela 6 - Proporções iniciais para definir a composição do CSS e resultados de resistência à compressão das pastas (%).

Tipo de Ativador	% em massa			Resistência à compressão (MPa)	
	Escória	Sulfato de Cálcio	Ativador Alcalino	7 dias	28 dias
Cimento Portland	85	15	5	11,3	17,1
Hidróxido de Potássio	85	15	0,5	10,1	16,9

Fonte: Aatoria Própria (2018).

As pastas feitas com o ativador CP V apresentaram resistência um pouco superior às moldadas com KOH como ativador. Também as pastas que possuíam CP V como ativador conseguiam ser desmoldadas com 48 horas após a moldagem, enquanto as que possuíam o KOH precisavam de 7 dias para desmoldagem. Devido a esses dois motivos, foi escolhido o CP V ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial – Marca Votantin, como ativador para o restante dos estudos.

3.2.4 Metacaulim

O Metacaulim utilizado é da empresa Metacaulim HP com composição química típica já apresentada na Tabela 6, realizada por análise semi-quantitativa por fluorescência de raios X.

A determinação do índice de desempenho do metacaulim com cimento Portland aos 7 dias foi realizado conforme especificação da NBR 15894/2010: Parte 2– Metacaulim para uso com Cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. O método de ensaio encontra-se no Apêndice C e resultado na Tabela 7.

3.2.5 Composições químicas

As composições químicas dos materiais utilizados nesse estudo estão apresentadas na Tabela 7 e os difratogramas na Figura 15.

Tabela 7 - Propriedades dos materiais utilizados.

Componentes	% em massa				Limites NBR 15894
	Escória	Limites EN 15743	CP V ARI*	Metacaulim	
CaO	47,5		54,7	0,1	
SiO ₂	34,7		22,4	52,9	≥44,0 e ≤65,0
Al ₂ O ₃	8,9		6,4	36,9	≥32,0 e ≤46,0
MgO	4,3		4,7	0,9	
SO ₃	1,6		2,7	0,01	≤1,0
MnO	0,9		3,4	0,01	
Fe ₂ O ₃	0,6		-	2,3	
TiO ₂	0,5		-	1,5	
K ₂ O	0,4		-	2,5	
SrO	0,3		-	-	
Na ₂ O	0,1		-	0,08	≤0,5
BaO	0,1		-	-	
P ₂ O ₅	-		-	0,05	
CaO + MgO + SiO ₂	86,5	≥66,7	-	-	
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,49	≥1,0	-	-	
CaO/SiO ₂	1,37		-	-	
Superfície específica (cm ² /g)	4453		4743	10248	
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	-	-		136	≥105

Fonte: Aatoria Própria (2018).

*Dados obtidos do fabricante.

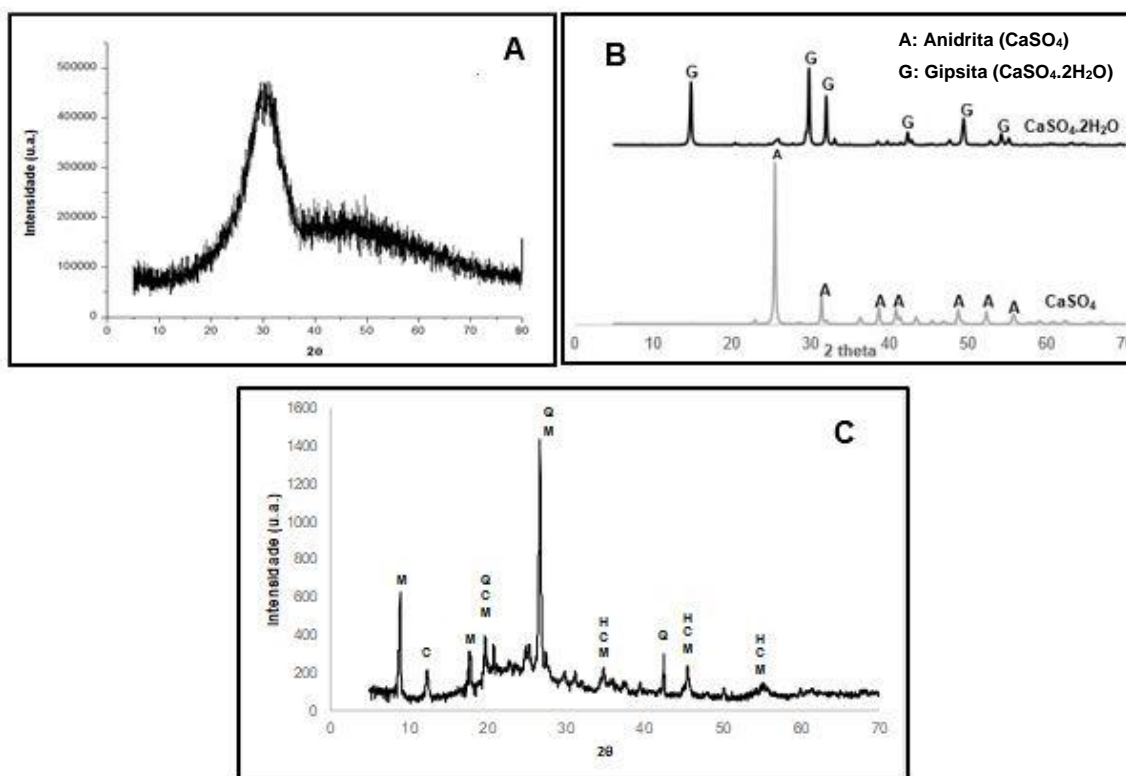


Figura 15 - Difratoograma de Raio X da A) escória de alto forno, B) Gipsita antes e após a calcinação e C) Metacaulim.
Fonte: Autoria própria (2018).

3.3 MÉTODOS

O traço com 85% de escória, 15% de sulfato de cálcio e 5% de CP V serviu como referência para todo trabalho. Nessa composição foram aplicados cinco teores de metacaulim em substituição parcial à escória de alto forno. Os diferentes teores utilizados para identificar o teor ótimo de substituição estão apresentados na Tabela 8. Para facilitar a nomenclatura no restante do trabalho, as pastas serão identificadas segundo a proporção de metacaulim presente em cada uma delas.

Com a escolha dessas proporções e os teores de alumina presentes na escória e no metacaulim, identificados na composição química, calculou-se o teor de Al_2O_3 presente em cada uma das pastas, conforme pode ser visto também na Tabela 8.

Tabela 8 - Teor de alumina presente nas pastas de acordo com a proporção de metacaulim e escória existente.

Proporção de Escória (%)	Proporção de Metacaulim (%)	Teor de Al_2O_3 (%)
85	0	8,9
80	5	9,0
75	10	10,4
70	15	11,8
65	20	13,2

Fonte: Autoria própria (2018).

Através disso, percebe-se que as pastas que foram moldadas com 0, 5 e 10% de metacaulim são pastas com médio teor de alumina e as pastas com 15 e 20% com alto teor de alumina, de acordo com a classificação apresentada por Angulski da Luz (2013).

3.3.1 Preparação das pastas

A relação água/cimento para o preparo de todas as pastas foi de 0,4. A quantidade de material utilizada em cada mistura encontra-se no apêndice A.

O procedimento de preparo foi o mesmo para as pastas de todos os testes e aconteceu da seguinte maneira:

1. Em um recipiente acrescentou-se a escória, gipsita, metacaulim e o ativador alcalino.
2. Mexeu-se essa massa de cimento previamente para uma mistura.
3. No mesmo recipiente que continha a massa de cimento, adicionou-se a água de modo constante durante 30 segundos.
4. Mexeu-se a mistura por 30 segundos.
5. Descansou-se a mistura por 2,5 minutos.
6. Mexeu-se por mais 30 segundos.

A Figura 16 mostra uma das pastas no recipiente de mistura.



**Figura 16 - Pasta de cimento pronta para ser colocada nos moldes.
Fonte: Aatoria própria (2018).**

3.3.2 Resistência à compressão simples

Para determinação da resistência à compressão foram utilizados moldes cúbicos nas dimensões 30x30x30 mm, os quais podem ser visualizados na Figura 17. Os moldes já com a pasta, estão mostrados na Figura 18.



**Figura 17 - Moldes utilizados no ensaio de resistência à compressão das pastas.
Fonte: Aatoria Própria (2017).**



Figura 18 - Moldes com a pasta de cimento.
Fonte: Aatoria Própria (2018).

Os corpos de prova foram acondicionados em recipientes com lâmina d'água, para manter a umidade relativa de aproximadamente 95%, em uma sala climatizada, com temperatura de 23°C até o desmolde com 48 horas. Posteriormente seguiram em cura úmida nas mesmas condições, até a data do rompimento.

Os corpos de prova ao serem desmoldados acabavam quebrando as arestas devido à grande dificuldade de realizar a desmoldagem, como pode ser visto na Figura 19.



Figura 19 - Corpos de prova após a desmoldagem.
Fonte: Aatoria própria (2018).

Os rompimentos foram feitos aos 7 e 28 dias no aparelho da marca EMIC presente no laboratório de materiais da UTFPR – Câmpus Pato Branco, como mostra a Figura 20.

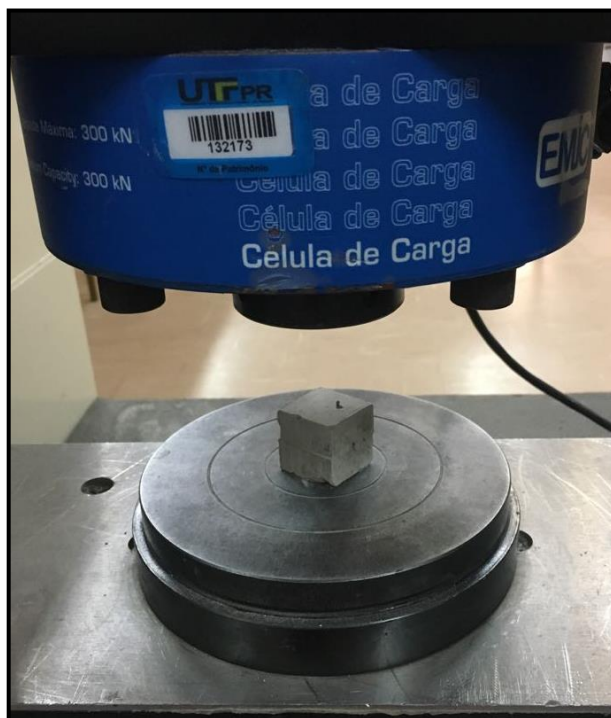


Figura 20 - Rompimento das pastas.
Fonte: Autoria própria (2018).

3.3.3 Calorimetria de condução térmica

Para análise do calor de hidratação total liberado e da taxa de liberação de calor de cada pasta produzida nesse trabalho, foi realizado o ensaio de calorimetria por condução térmica, que permite a investigação da reatividade e do efeito da superfície específica do cimento, e também a investigação do fenômeno de pega (RUBERT, 2015).

Essas análises foram desenvolvidas com um calorímetro da marca Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC, conforme mostrado na Figura 21.

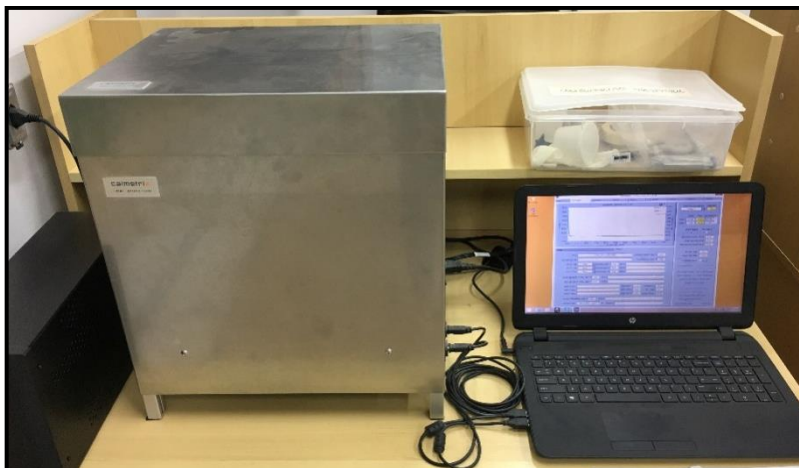


Figura 21 - Calorímetro marca Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC utilizado.

Fonte: Autoria própria (2017).

As leituras foram realizadas em uma temperatura de 23°C por um período de 168 horas, equivalentes a sete dias de hidratação. As pastas adotaram as proporções apresentadas nas Tabela 10 e a quantidade de material seco utilizada foi de 50g e 20g de água.

3.3.4 Investigação dos compostos formados

Análises químicas foram realizadas para avaliar os compostos formados. As análises realizadas foram difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As pastas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento apresentado no item 3.3.1, pois essas análises foram realizadas nas mesmas pastas utilizadas para o ensaio de resistência à compressão.

A interrupção da hidratação ocorreu nas pastas aos 7 e 28 dias e seguiu da seguinte maneira:

1. As amostras foram fragmentadas e imersas em solução de acetona P.A durante 2 horas;
2. Com a bomba a vácuo as amostras foram filtradas;
3. Na estufa, em temperatura de aproximadamente 75°C, as amostras foram secas por 15 minutos;

4. Dividiu-se as amostras em duas partes. Uma porção foi triturada, com almofariz e pistilo até ser passante em peneira de 0,150 mm, para análise de DRX. E a outra porção foi mantida em fragmentos para análise de MEV.
5. Todas as amostras foram armazenadas em recipientes plásticos lacrados e identificados.

3.3.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

A análise de difratometria de raios X, realizada através de radiação eletromagnética emitida em específicos comprimentos de onda, é amplamente utilizada com o objetivo de caracterizar e identificar os materiais cristalinos que uma estrutura apresenta.

Em materiais cimentícios, pela difração de raios X pode-se identificar as fases anidras e os produtos de hidratação em idades determinadas. Os compostos principais identificados através desta técnica são a etringita, com pico principal em aproximadamente $9,1^\circ 2\theta$, gipsita em aproximadamente $11,6^\circ 2\theta$ e anidrita, em aproximadamente $25,4^\circ 2\theta$.

As amostras foram analisadas de acordo com os seguintes parâmetros de ensaio:

- Comprimento de onda de 1,54 Å;
- Intervalo de leitura de 5° a $70^\circ (2\theta)$;
- Passo de $0,02^\circ$ e tempo de 0,4 segundos para cada passo;
- Radiação de $\text{CuK}\alpha$ e voltagem da corrente de 40kV.

A análise por difração de raios X foi realizada nas amostras com 7 e 28 dias de hidratação com o objetivo de identificar a composição mineralógica dos materiais, assim como verificar os compostos hidratados formados nas reações de hidratação do CSS.

3.3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma análise que possibilita a identificação de diferentes componentes ou fases através de imagens de alta resolução (DUARTE, 2008).

O princípio de funcionamento dessa análise é a irradiação de uma determinada área por um fino feixe de elétrons, onde as interações entre esse feixe e a superfície irradiada fornecem emissões de elétrons secundários que, quando captados e amplificados fornecem um sinal elétrico, dando origem a imagem do MEV (DEDAVID, A. BERENICE; GOMES, I. CARMEM; MACHADO, 2007).

É possível acoplar ao microscópio um detector de elétrons retroespalhados que realiza análises químicas pontuais através da análise dispersiva de raios X, conhecido como EDS. Sendo assim se torna possível uma análise qualitativa dos principais compostos presentes na amostra.

A análise de MEV foi realizada em amostras de pastas de cimento 28 dias, sob aumentos entre 100 e 20000 vezes e uma corrente de 20 kV.

Com essa análise é possível mostrar de maneira mais visual a formação das fases anidras e hidratadas das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em pastas de cimento para as 5 diferentes amostras, sendo uma delas a referência (0% de metacaulim) e as outras com teores de 5, 10, 15 e 20% de metacaulim em substituição parcial à escória.

Os resultados de resistência mecânica à compressão nas idades de 7 e 28 dias são apresentados no Apêndice B.

A Figura 22 apresenta os gráficos com a média dos resultados de resistência à compressão aos 7 e 28 dias de hidratação.

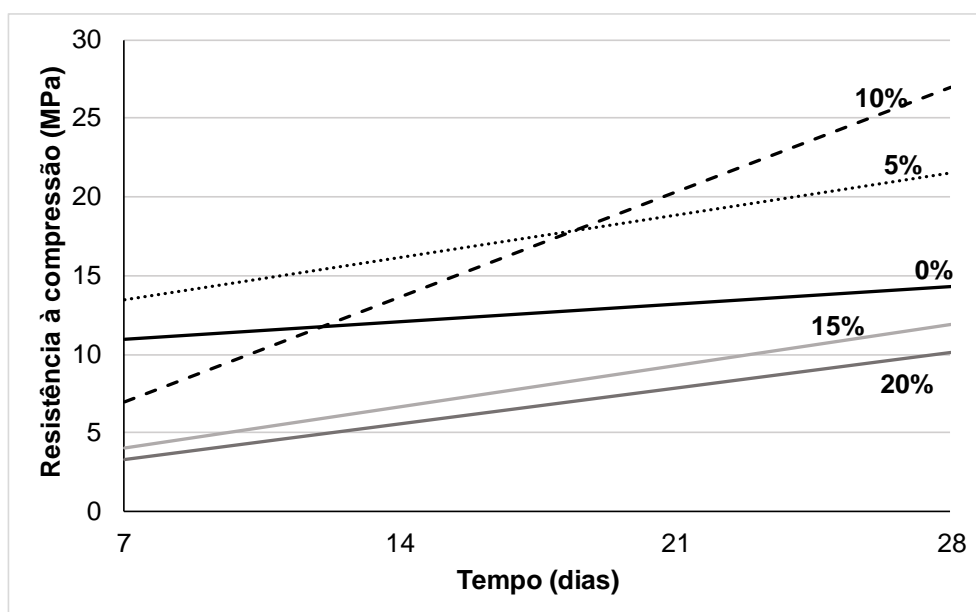


Figura 22 - Resistência à compressão aos 7 e 28 dias nas diferentes proporções.
Fonte: Autoria própria (2018).

Aos 7 dias de hidratação a amostra que apresentou maior resistência foi a que tem em sua composição 5% de metacaulim, com 13,4 MPa, sendo a única superior a referência, que atingiu 10,9 MPa. As amostras com 15 e 20% de metacaulim apresentaram resistências inferiores à 5 MPa.

Todas as amostras apresentaram crescimento de resistência aos 28 dias. As amostras com 5 e 10% de metacaulim tiveram resultados superiores à referência

nessa idade. Destaque para a amostra com 10% de metacaulim, que aos 7 dias tinha atingido uma resistência média de 6,9 MPa foi a que apresentou maior resistência aos 28 dias, chegando a 27 MPa. As pastas com 15 e 20% de metacaulim continuaram com baixas resistências, atingindo 11,9 e 10,0 MPa, respectivamente.

Uma das hipóteses para a baixa resistência nas pastas com 15 e 20% de metacaulim é devido à dificuldade na hora de realizar a mistura das pastas. Como essas amostras possuíam maiores proporções de metacaulim, que é um material com finura muito superior ao cimento Portland, ao colocar água na mistura a fluidez era muito menor em comparação as outras pastas, pois acabava exigindo mais água de amassamento. Isso ocasionou o não espalhamento correto dos materiais e também a dificuldade na compactação na hora da moldagem, prejudicando as propriedades no estado endurecido da pasta.

Foram moldadas pastas com 20% de metacaulim e uma relação A/C de 0,45 para ver o comportamento. Apesar da trabalhabilidade da pasta ter melhorado a resistência mecânica diminuiu, chegando apenas a 2,2 MPa aos 7 dias e 6,7 MPa aos 28 dias.

Outro problema enfrentado, já comentado anteriormente, e que pode ter influenciado na resistência de todas as pastas foi a dificuldade de realizar a desmoldagem das pastas, o que acabava resultando na quebra das arestas dos corpos de prova, como já apresentado na Figura 19.

Em relação ao levantamento bibliográfico realizado na Tabela 2, os resultados obtidos nesse estudo estão próximos as resistências obtidas por diferentes pesquisadores como Gracioli (2016), Rubert (2015), Angulski da Luz e Hooton (2015), Gruskovnjak *et al.* (2008), Dutta; Borthakur (1990).

4.2 AVALIAÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO

As pastas foram analisadas por calorimetria isotérmica desde a mistura até os sete dias de hidratação. As curvas de calor liberado e calor total acumulado estão apresentados na Figuras 23. Para melhor visualização os resultados da taxa de calor liberado estão mostrados apenas até as 100 horas de hidratação, pois após isso não teve modificações significativas.

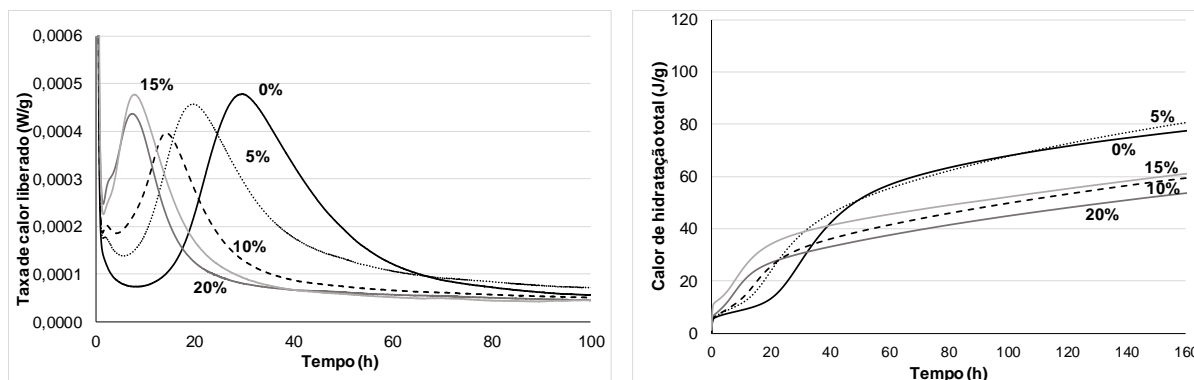


Figura 23 - Curvas calorimétricas da taxa de calor liberado e do calor acumulado das pastas com diferentes proporções de metacaulim.

Fonte: Autoria própria (2018).

Pelo gráfico da taxa de calor liberado nota-se que todas as amostras apresentaram picos máximos de hidratação nas primeiras 36 horas.

As amostras com 15 e 20% de metacaulim apresentaram taxa de calor mais elevada nas primeiras horas, representando reações mais rápidas, com os picos máximos em aproximadamente 8 horas de hidratação. Já a pasta com 10% teve um atraso de pico em relação as anteriores em 6 horas e apresentou reações menos intensas, com menor taxa de calor liberada.

A amostra com 5% de metacaulim teve seu pico máximo em aproximadamente 20 horas de hidratação, enquanto a amostra de referência foi a que apresentou as reações mais lentas, com o pico máximo em aproximadamente 30 horas.

A Tabela 9 apresenta os valores referentes ao tempo de início e fim de pega e o fluxo máximo atingido para cada amostra.

Tabela 9 - Dados de tempo de início e fim de pega e pico máximo das pastas de CSS.

% de metacaulim	Fim do período de indução (Início de pega) (horas: minutos)	Pico principal	
		Fluxo máximo (W/g) ($\times 10^{-4}$)	Tempo para atingir fluxo máximo (Fim de pega) (horas: minutos)
0	09:08	4,79	29:33
5	05:12	4,57	19:21
10	04:29	3,96	14:06
15	01:36	4,77	07:42
20	01:35	4,37	07:15

Fonte: Autoria própria (2018).

Pode-se notar que as velocidades das reações de hidratação ocorreram de forma mais rápida nas pastas com maiores proporções de metacaulim, indo de

acordo ao que Cunha *et al.* (2010) apresentou, que o metacaulim acelera o processo de hidratação do cimento.

Em relação aos resultados do calor de hidratação acumulado, as pastas com proporções 5 e 0% apresentaram os maiores acúmulos de calor no tempo de decorrência da análise, respectivamente. Essas duas amostras tiveram metade do seu calor total liberado próximo aos 2 dias de hidratação.

Enquanto as amostras com 20, 10 e 15% tiveram a metade do calor total liberado em apenas 1 dia de hidratação, indicando reações mais rápidas, conforme os resultados da taxa de calor liberado também apontaram.

As pastas com maiores proporções de metacaulim apresentaram menores calores acumulados ao longo dos sete primeiros dias de hidratação. Da Rocha (2005) afirma que o metacaulim vem sendo utilizado para minimizar e controlar a liberação de calor em reações de endurecimento do concreto, em substituição parcial do cimento com percentuais que variam de 10 a 20%.

4.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

O objetivo principal da análise por difração de raios X (DRX) é a identificação dos compostos formados durante o processo de hidratação das amostras. A Figura 24 e 25 apresentam o DRX para todas as pastas com diferentes proporções de metacaulim aos 7 e 28 dias de hidratação.

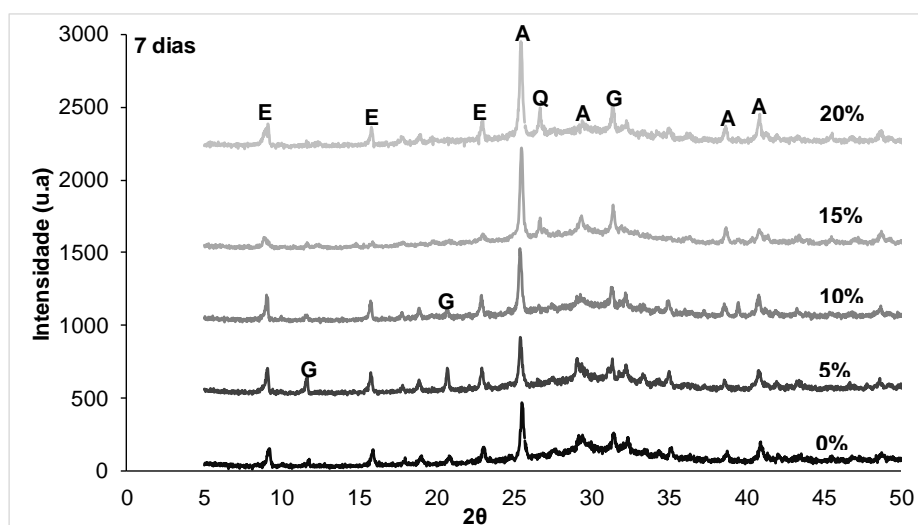
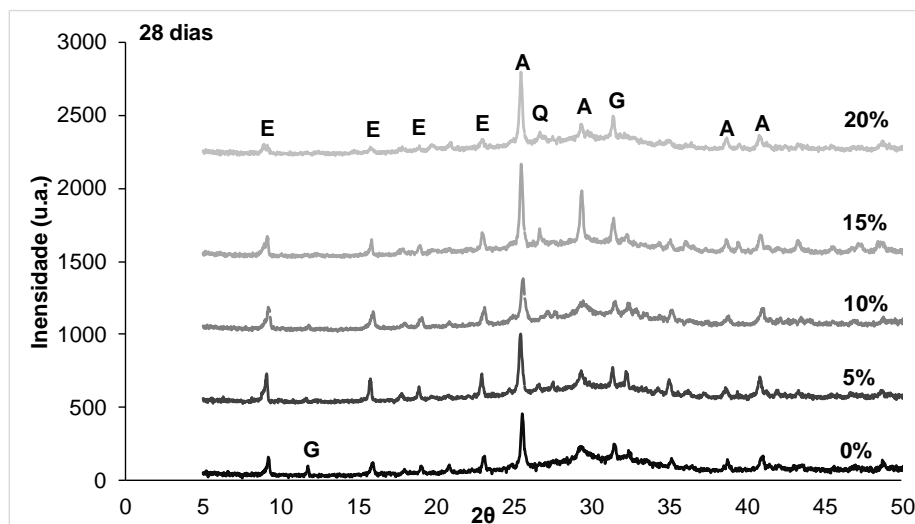


Figura 24 - DRX para todas as pastas estudadas aos 7 dias. A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita; Q: Quartzo.
Fonte: Autoria própria (2018).



**Figura 25 - DRX para todas as pastas estudadas aos 28 dias. A: Anidrita; E: Etringita; G: Gipsita; Q: Quartzo.
Fonte: Autoria própria (2018).**

Observa-se, através da análise dos difratogramas, a presença de picos de anidrita (A), etringita (E), gipsita (G) e quartzo (Q) aos 7 e 28 dias de hidratação.

Pode ser percebido que o consumo de anidrita teve um pequeno decaimento na intensidade, dos 7 para os 28 dias em quase todas as amostras, com exceção da pasta de 5% de metacaulim. Esse decaimento pode ser explicado devido o consumo da mesma na formação da etringita. As pastas com 15 e 20% foram as que apresentaram picos maiores de anidrita, respectivamente. A presença de MK parece inibir o consumo de anidrita, especialmente nas pastas com maior teor de MK (15 e 20%).

Como todas as amostras possuem a mesma proporção de sulfato de cálcio em sua composição era esperado que o consumo de anidrita fosse parecido em todas as pastas, o que efetivamente aconteceu.

A gipsita está presente em intensidades mais baixas, também apresentando decaimento de intensidade dos picos ao longo da hidratação, possivelmente também para a formação de mais etringita.

O aumento das resistências à compressão das pastas aos 28 dias pode ser explicado ao verificar o decréscimo de intensidade dos picos de anidrita e gipsita secundária para formação de etringita nas pastas.

Para conseguir visualizar melhor o comportamento da etringita nas pastas, principal objetivo do estudo, adotou-se os picos máximos de cada proporção na posição 2θ de $8,9^\circ$ e $9,30^\circ$ para verificar a intensidade de formação do composto ao

longo da hidratação. A Figura 26 mostra a intensidade de formação de etringita para todas as proporções de substituições aos 7 e 28 dias.

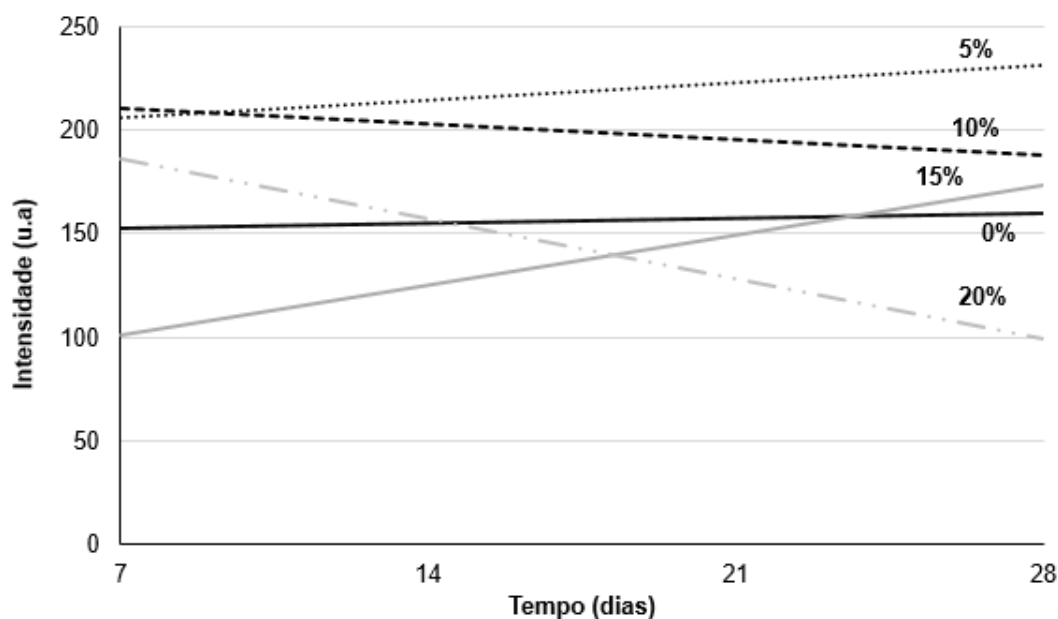


Figura 26 - Intensidade de etringita formada ao longo da hidratação.
Fonte: Autoria própria (2018).

Com exceção da pasta de 20% de metacaulim, as outras apresentaram intensidades de etringita superiores a pasta de referência, aos 28 dias. As pastas com 10 e 5% foram as que apresentaram maior formação de etringita, composto responsável pelo ganho de resistência das amostras. Essas pastas também foram as que apresentaram maior resistência à compressão aos 28 dias. Entretanto, em relação ao maior pico, apresentado aos 7 dias, de etringita, a pasta de 10% teve um decaimento. Esse decréscimo de etringita, segundo Rubert (2018), pode estar ligado à sua reação com o grão de escória isolado convertendo-se em monossulfato. O menor consumo de anidrita observado em pastas contendo maior teor de MK pode sustentar essa hipótese.

Ainda nos compostos com 15 e 20% de metacaulim pode-se perceber a presença de picos característicos de quartzo, composto presente no metacaulim. O aparecimento desse pico apenas nessas amostras deve-se a maior proporção de metacaulim encontrada nas misturas dessas pastas.

Com essa análise, pode-se avaliar que intensidade de etringita aos 28 dias é inversamente proporcional a proporção de metacaulim presente nas pastas. Pois a pasta que tem em sua composição 5% de metacaulim foi a que apresentou maior intensidade de etringita formada.

A difratometria de raios X é importante para poder verificar o consumo das fases anidras para formação das fases hidratadas nos materiais cimentícios.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para visualizar os compostos formados foi realizada a análise de MEV nas amostras com 28 dias de cura. A Figura 27 mostra a imagem das pastas com uma ampliação de 100X.

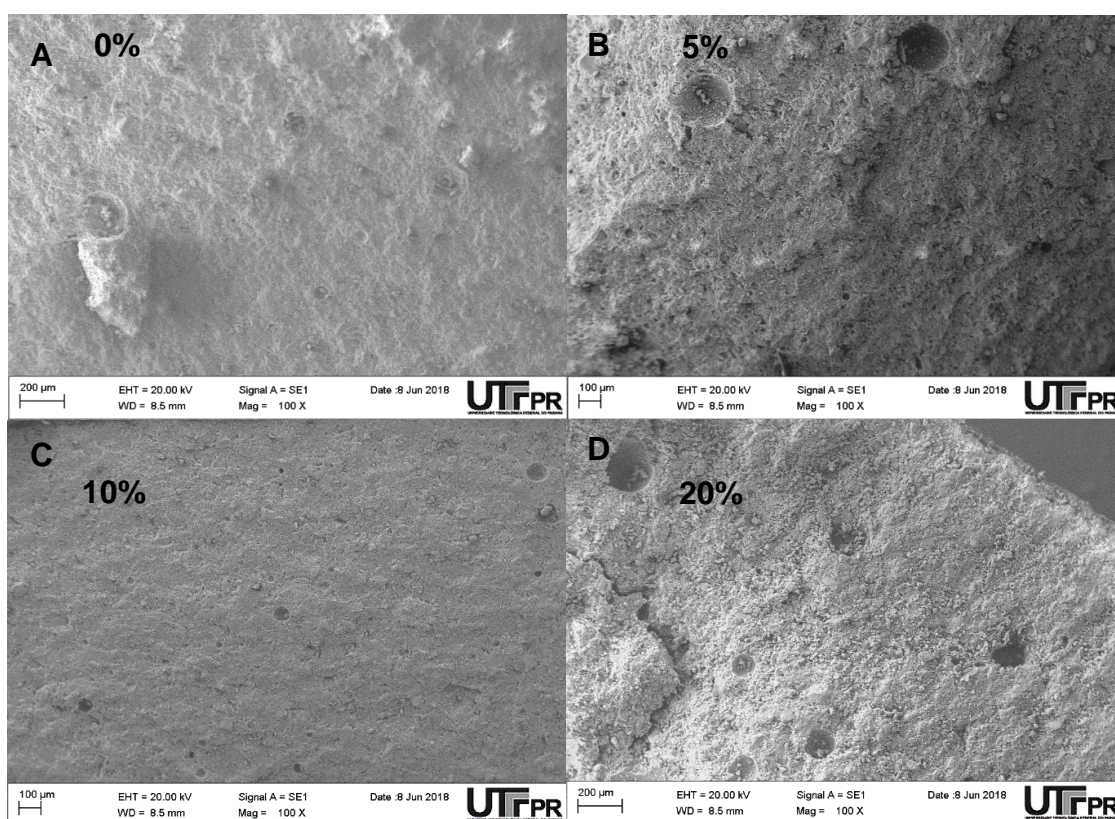


Figura 27 - MEV panorâmica das pastas com ampliação de 100X. A) 0% de metacaulim; B) 5% de metacaulim; C) 10% de metacaulim; D) 20% de metacaulim.

Fonte: Autoria própria (2018).

Pela Figura 27 verifica-se que a pasta com 20% de metacaulim apresenta poros mais visíveis em relação as pastas com menores proporções. A Figura 28 mostra uma grande quantidade de vazios na amostra com 20% de metacaulim, fato que pode estar relacionado à dificuldade na compactação dessa pasta devido ela ser mais seca que as outras.

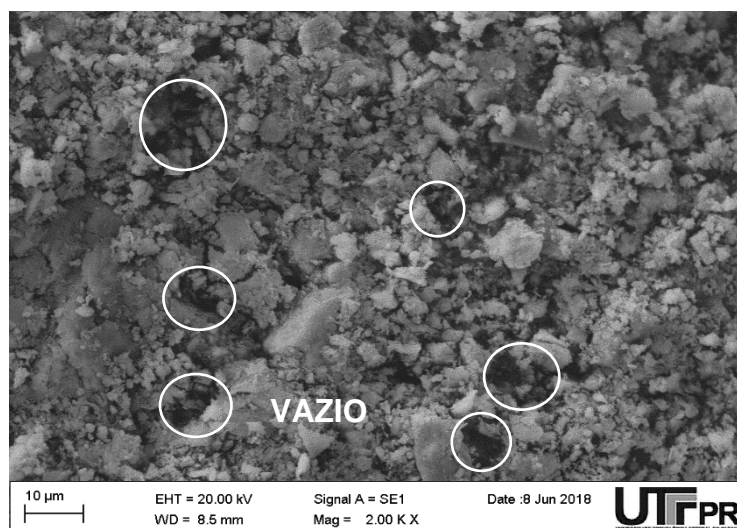


Figura 28 – MEV pasta com 20% de metacaulim, com ampliação de 2000X.

Fonte: Aatoria própria (2018).

A Figura 29 apresenta a imagem das de referência, com 0% de metacaulim, e pode ser constatado a presença de agulhas de etringita com tamanho de aproximadamente $4\mu\text{m}$. É possível constatar a formação de CSH como gel em volta da etringita e também a presença de vazios, na Figura 29 – B.

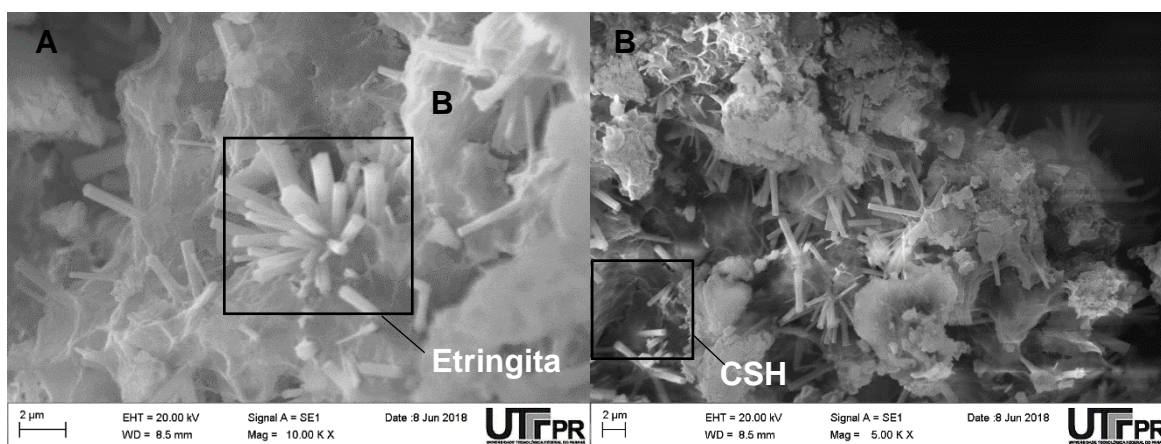


Figura 29 - MEV pasta com 0% de metacaulim sob aumento de A) 10000 X e B) 5000X.

Fonte: Aatoria própria (2018).

Na pasta com 5% de metacaulim é perceptível que a etringita aparece mais agrupada, formando “ninhos” de etringita, que garantem mais resistência, e mais alongadas, com comprimento de aproximadamente $3\mu\text{m}$, como pode ser visualizado na Figura 30.

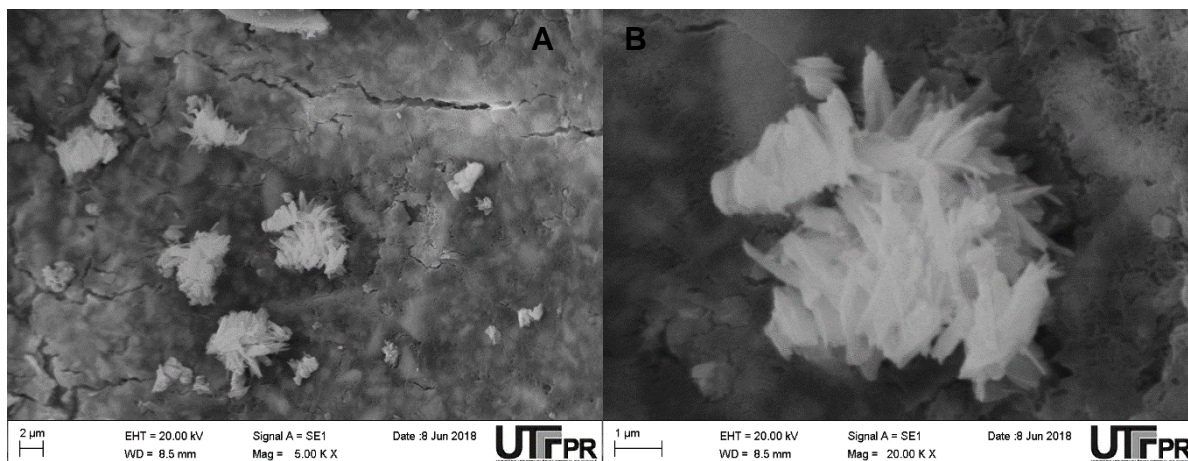


Figura 30 – MEV pasta com 5% de metacaulim com ampliação de A)5000 e B)20000X.
Fonte: Autoria própria (2018).

O MEV da pasta com 10% de metacaulim, ao ser comparada as demais, apresenta os ninhos mais agrupados e em maior quantidade, conforme pode ser visualizado na Figura 31 - A. Já a pasta com 20% tem as agulhas de etringita desagrupadas, como mostrado na Figura 31 - B.

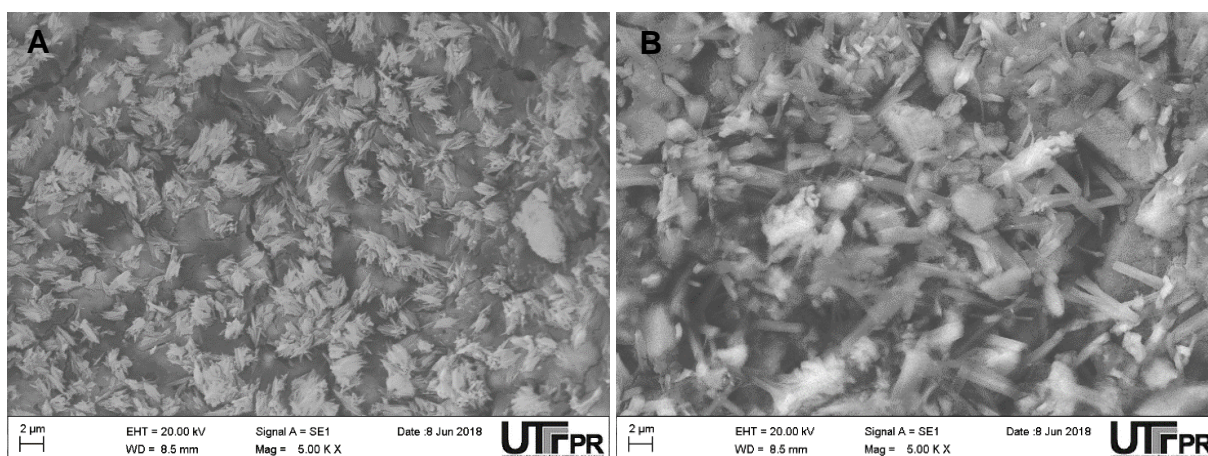


Figura 31 - MEV pasta com A) 10 e B) 20% de metacaulim com ampliação de 5000X.
Fonte: Autoria própria (2018).

5. CONCLUSÕES

O objetivo desse estudo foi avaliar o metacaulim como fonte de alumina dos cimentos supersulfatados (CSS). Para cumprir esse objetivo, o metacaulim foi empregado em substituição parcial à escória de alto forno em pastas de CSS e avaliado a resistência mecânica, o calor de hidratação e a formação dos compostos hidratados durante 28 dias.

Nos ensaios de resistência à compressão, as pastas com proporções de metacaulim em 5 e 10% apresentaram resultados satisfatórios aos 28 dias e superiores à pasta de referência. A pasta com 10% de metacaulim apresentou uma resistência, aos 28 dias, cerca de 4 vezes maior que aos 7 dias, chegando próximo aos 27 MPa. Enquanto as pastas com 15 e 20% apresentaram resistências baixas nas duas idades. Essa baixa resistência em pastas com maiores proporções de metacaulim pode estar relacionada a finura do metacaulim, que tinha baixa trabalhabilidade durante a mistura e era de difícil compactação.

Em relação ao calor de hidratação das pastas, verificou-se que as reações ocorreram de maneira mais rápida em pastas com maiores teores de metacaulim visto que o metacaulim acelera o processo de hidratação do cimento. Também as pastas com maiores proporções de substituição tiveram menores calores acumulados, o que vai de acordo que o metacaulim vêm sendo utilizado para minimizar a liberação de calor em concretos.

Pela análise de DRX pode-se constatar a presença de picos de anidrita, etringita, gipsita e quartzo nas pastas. Os picos de anidrita e gipsita tiveram decréscimo de intensidade dos 7 para os 28 dias para formação de etringita nas pastas.

As pastas de 10 e 20% apresentaram decréscimo de intensidade de etringita dos 7 para os 28 dias. Com exceção da pasta de 20% de metacaulim, as outras tiveram intensidades de formação de etringita maior que a referência aos 28 dias. Pode-se afirmar, devido as análises de DRX e de resistência mecânica, que as pastas com maior formação de etringita foram as pastas que apresentaram maior resistência mecânica, sendo as pastas com 5 e 10% de metacaulim.

Não foi comprovado que a maior presença de metacaulim, fonte de alumina, fornece maior formação de etringita. A intensidade de formação de etringita, nas pastas com presença de metacaulim, foi inversamente proporcional a proporção dessa pozolana.

Pelas imagens de MEV foi constatado a formação de produtos de hidratação, como a etringita e o CSH. A presença de CSH pode ser melhor identificado na amostra de referência, com 0% de metacaulim.

As imagens de MEV da pasta com 20% de metacaulim apresentaram maior presença de poros, corroborado ao fato dessa pasta ter ficado mais seca e com baixa trabalhabilidade no momento da compactação. A pasta com 10% de metacaulim apresentou maior presença de “ninhos” de etringita agrupados em relação as outras, fato ligado a essa pasta ser a com melhor desempenho mecânico.

Apesar das pastas com maiores proporções de metacaulim terem maiores teores de alumina elas não apresentaram maiores resistências à compressão. Esse fato pode estar ligado a finura do metacaulim, já comentado anteriormente, e também a maior inibição de consumo de anidrita nessas pastas.

A proporção que se mostrou mais adequada para substituição parcial da escória de alto forno foi a pasta com 10% de metacaulim, devido a maior resistência mecânica e formação de etringita. Portanto, o metacaulim pode ser uma fonte importante e interessante de alumina para escórias brasileiras na produção do cimento supersulfatado (CSS).

REFERÊNCIAS

AITCIN, P. C.; MINDESS, S. **Sustainability of Concrete**. USA e Canada: Spon Press, 2011.

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

ANGULSKI DA LUZ, C.; HOOTON, R. D. **Influence of curing temperature on the process of hydration of supersulfated cements at early age**. Cement and Concrete Research, v. 77, p. 69–75, 2015.

AMBROISE, Jean; MAXIMILIEN, Sandrine; PERA, Jean. **Properties of metakaolin blended cements**. Advanced Cement Based Materials, v. 1, n. 4, p. 161-168, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-1**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 1: Requisitos. São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-2**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias. São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-3**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta – Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm. São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735**: Cimento Portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991, 6 p.

BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no estado do Pará: Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção do CAD com materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adição de sílica ativa e metacaulim**. Porto Alegre, 1998.

BARIN, Daniel Sacchet. **Carbonatação e absorção capilar em concretos de cimento portland branco com altos teores de adição de escória de alto forno e ativador químico**. 2008. Dissertação (Mestrado)–Santa Maria–RS, Universidade Federal de Santa Maria–171 p.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 5 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

CANUT, M. M. C. et al. **Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries**. Materials Characterization, v. 59, p. 365–373, 2008.

CHRISTÓFOLLI, Jorge Luiz. **Estudo de argilas calcinadas para produção de cimento portland pozolânico na Região de Curitiba, Paraná-Brasil**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2010.

DA ROCHA, Guilherme Gallo Neves. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade**. 2005.

DA SILVA, Francimar José; DE FREITAS MOTA, João Manoel; GALVÃO, Simone Perruci. **Ação da pozolana metacaulim em matriz cimentícia**. 2012.

DAMTOFT, Jesper Sand et al. **Sustainable development and climate change initiatives**. Cement and concrete research, v. 38, n. 2, p. 115-127, 2008.

DEDAVID, A. BERENICE; GOMES, I. CARMEM; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras**. PUC RS, v. 1, p. 1 – 60, 2007.

EN 15743, **Supersulfated cement-composition, specification and conformity criteria, European Committee for Standardization (CEN)**, Brussels, Belgium, 2010.

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

GRACIOLI, B.; VARELA, M.F.V.; RUBERT, S.; LUZ, C.A.; PEREIRA FILHO, J.I.; HOOTON, D.R. **Valorization of phosphogypsum in Supersulfated Cement (SSC): a contribution for binders free of CO2 emissions**. 16^o NOCMat. 2015

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

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

HELENE, PRL; MEDEIROS, MHF. **Estudo da Influência do metacaulim HP como adição de alta eficiência em concretos de cimento Portland**. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004.

HOMRICH, J. T. O. **Avaliação do comportamento do cimento supersulfatado em concreto autoadensável**. 90 f. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

HUMPHREYS K, MAHASENANM. **Toward a Sustainable Cement Industry. Substudy, Climate Change**. World Business Council for Sustainable Development, 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 a 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**. John & Agopyan, n. 1, p. 1–5, 2002.

JORGENSEN, D.B. **Gypsum and anhydrite**. In.: Industrial Minerals and Rocks, 6 th edition. Carr, D. D. (Editor). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado (1994).

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

KUO, W.-T.; WANG, H.-Y.; SHU, C.-Y. **Engineering properties of cementless concrete produced from GGBFS and recycled desulfurization slag**. Construction and Building Materials, v. 63, p. 189–196, 2014.

LYRA SOBRINHO, A. C. P.; AMORIM NETO, A. A. & DANTAS, J. O. C. - Gipsita. In.: Sumário Mineral Brasileiro. **DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasil**, 2011.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**. 1 ed. Amsterdam: Advances in Concrete Technology, 1996. 191p.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, IDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR (MDIC). **Nota Técnica Plano Indústria Subsetor Cimento**, 2008.

MEDINA, Engler. **Pozzolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**, Editora Pini, 1a Edição, São Paulo, 2000.

NASCIMENTO, Rodrigo Manoel do. **Estudo da aditivção do metacaulim de alta reatividade, produzido por meio do método da calcinação Flash em cimento portland**. Universidade Federal do Paraná, 2009.

PERIM, José Roberto et al. **Influência do metacaulim na durabilidade de concretos usuais de mercado sujeitos à carbonatação acelerada**. 2013.

PEREIRA, R. S. **Ativação de Cimento Siderúrgico**. UFMG, n. Especialização, 2010.

PUERTAS, F. **Cementos de escorias activadas alcalinamente: Situación actual y perspectivas de futuro**. *Materiales de Construcción*, v. 45, n. 239, 1995. ISSN 0465-2746.

RUBERT, S. **Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação**. Dissertação – Programa de Pós-graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

RUBERT, S. et al. **Hydration mechanisms of supersulfated cement: The role of alkali activator and calcium sulfate content**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 1-10., 2018

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª Edição, Volumes 1 e 3, 1992.

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

SHARPE, Roger; CORK, Greg. **Gypsum and anhydrite**. *Industrial minerals & rocks*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, Littleton, p. 519-540, 2006.

SILVA, MG da. **Cimentos Portland com adições minerais**. *Materiais de construção civil e princípios de ciências e engenharia de materiais*. Isaia, GC (ed.). São Paulo: Ibracon, p. 761-793, 2007.

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

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. Porto Alegre, 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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

**APÊNDICE A: QUANTIDADE DE MATERIAL UTILIZADA NA
ELABORAÇÃO DAS PASTAS DE CSS**

Tabela 10 - Proporções dos materiais utilizados no preparo das argamassas.

Proporção de metacaulim na pasta	Materiais				
	Escória (g)	Gipsita (g)	Metacaulim(g)	CP V (g)	Água (g)
0%	340	60	-	20	160
5%	320	60	20	20	160
10%	300	60	40	20	160
15%	280	60	60	20	160
20%	260	60	80	20	160

Fonte: Autoria própria (2018).

**APÊNDICE B: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE
CSS COM DIFERENTES TEORES DE METACALIM**

Tabela 11 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 0% de metacaulim.

0% de Metacaulim	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
CP I	11,69	14,71
CP II	10,04	13,20
CP III	11,14	15,02
CP IV	-	-
Média	10,96	14,31
Desvio padrão	0,84	0,97
Coeficiente de variação	0,08	0,07

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 12 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 5% de metacaulim.

5% de Metacaulim	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
CP I	13,36	21,99
CP II	12,49	20,47
CP III	14,48	20,89
CP IV	-	22,92
Média	13,44	21,57
Desvio padrão	1,00	1,11
Coeficiente de variação	0,07	0,05

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 13 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 10% de metacaulim.

10% de Metacaulim	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
CP I	7,19	27,95
CP II	8,28	27,07
CP III	6,18	25,94
CP IV	6,07	-
Média	6,93	26,99
Desvio padrão	1,03	1,01
Coeficiente de variação	0,14	0,04

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 14 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 15% de metacaulim.

15% de Metacaulim	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
CP I	4,31	-
CP II	3,41	13,29
CP III	-	12,64
CP IV	4,47	12,38
Média	4,06	11,91
Desvio padrão	0,57	1,77
Coeficiente de variação	0,14	0,14

Fonte: Autoria própria (2018).

Tabela 15 - Resistência mecânica dos corpos de prova da amostra com 20% de metacaulim.

20% de Metacaulim	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
CP I	3,36	10,13
CP II	3,89	10,29
CP III	2,82	10,52
CP IV	3,30	9,40
Média	3,34	10,09
Desvio padrão	0,44	0,48
Coeficiente de variação	0,13	0,04

Fonte: Autoria própria (2018).

**APÊNDICE C: DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE DESEMPENHO DO
METACALIM COM CIMENTO PORTLAND AOS 7 DIAS (NBR 15894/2010)**

Determinação do índice de desempenho do metacaulim com cimento

Portland aos 7 dias

A NBR 15894/2010 – Metacaulim para uso com Cimento Portland em concreto, argamassa e pasta, na parte 2 especifica o método para determinação do índice de desempenho do metacaulim com cimento Portland aos 7 dias. Segundo a NBR 15894-1/2010 é necessário que esse índice seja $\geq 105\%$.

Para preparar os corpos de prova, é necessário preparar argamassas com duas dosagens diferentes:

- a) Argamassa A: cimento CP II-F-32, areia normal e água;
- b) Argamassa B: 15% em massa de metacaulim, em substituição a igual porcentagem em massa de cimento CP II-F-32, areia normal e água;

A dosagem dos corpos de prova deve ser realizada em seis corpos-de-prova cilíndricos (50 x 100 mm), com quantidades de acordo com a Tabela 7.

Tabela 16 - Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos-de-prova cilíndricos para o ensaio da NBR 15894-2/2010.

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento CP II-F-32	624	530,4
Metacaulim	-	93,6
Areia normal^a	1872	1872
Água	300	300
Aditivo superplastificante	-	b

Fonte: NBR 15894-2 (2010).

a) Quatro frações de 468,0g.

b) Quantidade de aditivo superplastificante necessária para manter o índice de consistência normal da Argamassa B em ± 10 mm do obtido com a argamassa A.

Após a desmoldagem os corpos de prova devem permanecer em cura submersa até a data de rompimento. Portanto, deve ser calculado a resistência à compressão média dos seis corpos de prova cilíndricos e o índice de desempenho do cimento com cimento Portland aos 7 dias é calculado pela equação a seguir:

$$I_{cimento} = \frac{f_{c_B}}{f_{c_A}} \cdot 100$$

Onde:

$I_{cimento}$: é o índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias;

f_{c_B} : é a resistência média, aos 7 dias, dos corpos-de-prova moldados com a argamassa B (cimento e metacaulim);

f_{c_A} : é a resistência média, aos 7 dias, dos corpos de prova moldados com a argamassa A (cimento).

Esse ensaio foi realizado para o metacaulim que utilizado nesse estudo e encontrou-se um índice de desempenho de 136%, estando dentro dos requisitos da norma.