

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOQUÍMICOS**

SAMUEL FERNANDES PIMENTA

**USO DE METACALIM COMO FONTE DE ALUMINA EM ESCÓRIAS
DE ALTO-FORNO VISANDO À PRODUÇÃO DE CIMENTO
SUPERSULFATADO**

DISSERTAÇÃO

**PATO BRANCO
2020**

SAMUEL FERNANDES PIMENTA

**USO DE METACAILIM COMO FONTE DE ALUMINA EM ESCÓRIAS
DE ALTO-FORNO VISANDO À PRODUÇÃO DE CIMENTO
SUPERSULFATADO**

Dissertação de mestrado apresentada 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.

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

**PATO BRANCO
2020**

P614u Pimenta, Samuel Fernandes.
Uso de metacaulim como fonte de alumina em escórias de alto-forno visando à produção de cimento supersulfatado / Samuel Fernandes Pimenta. – 2020.
70 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2020.
Inclui bibliografia

1. Cimento Portland. 2. Escória (Metalurgia). 3. Materiais compostos. 4. Resistência de materiais. I. Luz, Caroline Angulski da, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

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



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



TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 111

A Dissertação de Mestrado intitulada “**Uso de metacaulim como fonte de alumina em escórias visando à produção de cimento supersulfatado**”, defendida em sessão pública pelo candidato **Samuel Fernandes Pimenta**, no dia 10 de agosto de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Caroline Angulski da Luz – Presidente – UTFPR

Prof. Dr. Fernando Pelisser – UFSC

Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Pato Branco, 08 de setembro de 2020.

Assinatura do Coordenador do Programa.

Dedico este trabalho aos meus pais, Edson e Florinda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser o melhor amparo e conforto.

Aos meus pais, Edson e Florinda. Muito obrigado pela a motivação, por todo o apoio e principalmente pelo amor compartilhado. Tenho muito orgulho de vocês.

Ao Diorgenes Bertolin Jr. Foram dias e dias de apoio, compreensão e ajuda. Obrigado por motivar a alcançar meus objetivos.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Caroline Angulski da Luz por ser essa pessoa tão compreensível e acessível aos seus orientandos. Sou grato pelos ensinamentos, conselhos e principalmente pelo apoio.

À Prof^a. Dr^a. Janaína. Muito além de uma professora, uma grande amiga que o mestrado me trouxe. Tenho muito a agradecer por todo o apoio, compreensão e principalmente amizade.

Aos professores que aceitaram e avaliaram meu trabalho: Prof. Dr. Felipe Pelisser e Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon. Muito obrigado pelas contribuições.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da UTFPR-PB.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR – Curitiba e à Central de Análises da UTFPR – Pato Branco, pela realização das análises químicas.

À técnica do Laboratório de Materiais de Construção Civil da UTFPR Pato Branco, Claudia Regina Bernardi Baldin pelas ajudas com os ensaios.

À Mariana por todas as ajudas no laboratório.

Aos amigos que a química e o mestrado me aproximaram: Leticia, Francisnara, Henrique e Carla. Ter vocês para compartilhar todas as tensões e desesperos das disciplinas, foi fundamental.

Aos amigos de sempre: Patricia Marafon, Mylena Goelzer e Marcelo Bellan. Amo vocês, meus enfermeiros lindos.

As políticas públicas que permitiram os jovens de baixa renda adentrar nas universidades públicas. Com isso agradeço a UTFPR, a CAPES e CNPQ.

Aos demais familiares, amigos e professores que direta ou indiretamente me apoiaram. Muito obrigado!

Nunca se esqueça de quem é, porque é certo que o mundo não se lembrará. Faça disso sua força. Assim, não poderá ser nunca a sua fraqueza.

George RR Martin (Tyrion Lannister).

RESUMO

A produção do cimento Portland (CP) é responsável por cerca de 5 a 8% de CO₂ emitido no planeta, uma porcentagem considerável quando pensado que o cimento é um dos materiais mais utilizados no mundo. Além desse panorama nada favorável, é preciso destacar que para a obtenção do CP demanda grande quantidade de matéria prima não renovável e alto gasto energético. Diante desse olhar da ciência para práticas menos agressivas ao ambiente, a utilização de outros cimentos ganha destaque, entre eles, o cimento supersulfatado (CSS). Constituído de 70-90% de escória de alto-forno (subproduto da indústria siderúrgica), 10-20% de sulfato de cálcio e até 5% de um ativador alcalino (geralmente o CP), o CSS tem como vantagem a utilização de subprodutos de outros segmentos industriais, seu baixo gasto energético e grande resistência a ambientes quimicamente agressivos. Estudos anteriores demonstram que uma escória de alto-forno com um teor alto de Al₂O₃ (>13%) podem apresentar melhor reatividade e maior formação de etringita, proporcionando um melhor desempenho mecânico nas idades iniciais, entretanto, as escórias brasileiras apresentam teor médio de Al₂O₃ (7 a 11%), podendo comprometer a resistência do CSS. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi utilizar o metacaulim (MK) como fonte alternativa de Al₂O₃ no CSS. Para tanto, foram preparadas pastas de CSS com substituições parciais da escória de alto-forno por MK (0, 5, 10, 15 e 20%) e foram realizados ensaios de resistência mecânica, calorimetria, absorção de água, difratometria de raios X (DRX) e termogravimétricas (TG-DTG). Os melhores resultados de resistência mecânica foram apresentados pela amostra com 5% de MK em todas as idades, contudo as amostras com 10% se compararam a amostra referência (0% de MK). As amostras com 15 e 20% tiveram resultados inferiores a amostra referência. Através da análise em microestrutura (DRX e TG-DTG) foi possível avaliar a caracterização das pastas e identificar a presença de etringita (objeto de estudo) em todas as amostras e em todas as idades. Entretanto, foi possível observar uma maior intensidade do hidrato nas pastas com 5 e 10% de MK. Dessa forma, é possível constatar que o MK é uma alternativa viável para o melhoramento da resistência mecânica do CSS, quando utilizado em até 10%, sendo é possível considerar que o MK está restrito a um teor ótimo.

Palavras-Chave: Cimento Supersulfatado. Escória de alto-forno. Metacaulim.

ABSTRACT

The production of Portland cement (PC) is responsible for about 5 to 8% of CO₂ emitted on the planet, a considerable percentage when thought that cement is one of the most used materials in the world. In addition to this unfavorable outlook, it should be noted that in order to obtain the PC, it requires a large amount of non-renewable raw material and high energy expenditure. Given this view of science for practices that are less aggressive to the environment, the use of other cements is highlighted, among them, supersulfated cement (SSC). Consisting of 70-90% of blast furnace slag (by-product of the steel industry), 10-20% of calcium sulfate and up to 5% of an alkaline activator (usually PC), SSC has the advantage of using by-products other industrial segments, its low energy expenditure and great resistance to chemically aggressive environments. Previous studies have shown that blast furnace slag with a high content of Al₂O₃ (>13%) may show better reactivity and greater formation of ettringite, providing better mechanical performance at early ages, however, Brazilian slags have an average content of Al₂O₃ (7 to 11%), which may compromise the resistance of the SSC. In this sense, the objective of this work was to use metakaolin (MK) as an alternative source of Al₂O₃ in SSC. For this purpose, SSC pastes were prepared with partial blast furnace slag replacements by MK (0, 5, 10, 15 and 20%) and tests were performed for mechanical strength, calorimetry, water absorption, X-ray diffractometry (XRD) and thermogravimetric (TG-DTG). The best results of mechanical resistance were presented by the sample with 5% of MK at all ages, however the samples with 10% were compared to the reference sample (0% of MK). Samples with 15 and 20% had results lower than the reference sample. Through microstructure analysis (XRD and TG-DTG) it was possible to evaluate the characterization of the pastes and to identify the presence of ettringite (object of study) in all samples and at all ages. However, it was possible to observe a higher intensity of hydrate in pastes with 5 and 10% MK. Thus, it is possible to verify that MK is a viable alternative for improving the mechanical resistance of SSC, when used by up to 10%, but it is possible to consider that MK is restricted to an optimum content.

Keywords: Supersulfated cement. Blast furnace slag. Metakaolin.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos teóricos do teor de alumina relacionado com a resistência à compressão obtida nos CSS.....	21
Tabela 2 – Exemplos teóricos de fontes de sulfato de cálcio empregados na elaboração de CSS	22
Tabela 3 – Exemplos teóricos de ativadores alcalinos.....	23
Tabela 4 – Requisito químicos e físicos exigidos pela NBR 15894-1/2010.....	30
Tabela 5 - Requisitos gerais para o uso de aditivos químicos em cimentos e concretos.....	37
Tabela 6 - Composição Química da escória de Alto-Forno.....	40
Tabela 7 - Composição química do CP-V ARI	42
Tabela 8 - Propriedades do MK utilizado	42
Tabela 9 - Características do aditivo superplastificante.	43
Tabela 10 - Proporção dos materiais utilizado no preparo das pastas.....	44
Tabela 11 - Teores de Alumina nas pastas de CSS+MK	44
Tabela 12 - Procedimento para o preparo das pastas	45
Tabela 13 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) das Resistências à compressão com 7, 28, 56 e 90 dias.	50
Tabela 14 - Tempo de início e fim de pega.	52
Tabela 15 - Absorção de água das amostras com 7, 28, 56 e 90 dias.....	57
Tabela 16 - Resumo dos resultados.....	58
Tabela 17 - Proporção dos materiais utilizados para o preparo das pastas.....	67
Tabela 18 - Resistência à compressão das amostras 0% de MK	69
Tabela 19 - Resistência à compressão das amostras 5% de MK	69
Tabela 20 - Resistência à compressão das amostras 10% de MK	70
Tabela 21 - Resistência à compressão das amostras 15% de MK	70
Tabela 22 - Resistência à compressão das amostras 20% de MK	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de hidratação do CSS.....	24
Figura 2 - Cálculo da composição das fases presentes em a) HR-SSC e b) LR-SSC.	25
Figura 3 - MEV dos compostos hidratados no CSS..	26
Figura 4 - Difratoograma da escória (até 7 dias de cura) com: a 8,1% e b: 13,7% de Al_2O_3	26
Figura 5 - Curvas de TG-DTG do CSS com diferentes escórias. (Aft) etringita.	27
Figura 6 - Intensidade da Etringita na amostra com 15% de SC.....	28
Figura 7 - Curvas TG-DTG das pastas com 15% de sulfato de cálcio aos 7 e 28 dias	28
Figura 8 - Representação geométrica da caulinita.....	29
Figura 9 - DRX do MK anidro. H: Hermatita, C: Caulinita,.....	31
Figura 10 – Curva TG/DTG do Metacaulim.....	31
Figura 11 - Resistência mecânica do CSS com substituições parciais de cinza volante.....	32
Figura 12 - DRX das pastas F1 (10%), F3 (30%) e F5 (50%). (1) etringita; (2) mulita; (3) quartzo.....	33
Figura 13 - Curvas de TG-DTG da amostra F1 (10% de cinza volante).....	34
Figura 14 - Resistência mecânica nas idades de 7 e 28 dias.	34
Figura 15 - Difratoograma das Pastas com 0, 5, 10, 15 e 20% (7 e 28 dias).	35
Figura 16 - Intensidade de etringita.....	36
Figura 17 - Representação esquemática da adição de um aditivo químico em um sistema de água e cimento.....	37
Figura 18 - Diagrama das atividades desenvolvidas..	38
Figura 19 - Moinho de bolas marca Servitech.....	39
Figura 20 - (a) escória antes de trituração e (b) escória depois de trituração.....	39
Figura 21 - Difratoograma da escória de alto-forno.....	40
Figura 22 - (a) gipsita e (b) anidrita..	41
Figura 23 – Difratoograma da gipsita e Anidrita. (A) anidrita; (G) gipsita.	41
Figura 24 - Difratoograma do MK HP.....	43
Figura 25 - Moldes utilizados no ensaio de resistência à compressão das pastas. ..	45
Figura 26 - Corpos de provas cúbicos de CSS + MK com 90 dias.....	46

Figura 27 - Célula de carga EMIC - Laboratório de materiais (UTFPR-PB).....	46
Figura 28 - Equipamento de calorímetro. Laboratório de Materiais (UTFPR-PB)..	47
Figura 29 - Filtração à vácuo.....	48
Figura 30 - Resistência à compressão das pastas com 7, 28, 56 e 90 dias.....	50
Figura 31 - (a) taxa de calor liberado. (b) Calor de hidratação.....	52
Figura 32 - Difratoograma das pastas com 7, 28, 56 e 90 dias. (A) anidrita, (E) Etringita, (G) gipsita.....	54
Figura 33 - Intensidade de etringita aos 7, 28, 56 e 90 dias.....	55
Figura 34 - Curvas TG-DTG das pastas de CSS com MK. .	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFm	Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado
Al₂O₃	Óxido de alumínio, Alumina
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH)₂	Hidróxido de cálcio
CaSO₄	Sulfato de cálcio
CO₂	Gás carbônico
CP	Cimento Portland
CSS	Cimento Supersulfatado
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Análise Térmica Diferencial
EN	Norma Europeia
Fe	Ferro
FeO	Óxido Ferroso
Fe₂O₃	Óxido Férrico
K₂O	Óxido de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
MgO	Óxido de Magnésio
MK	Metacaulim
MnO	Óxido de Manganês
MPa	Megapascal
Na₂CO₃	Carbonato de Sódio
Na₂O	Óxido de Sódio
P₂O₅	Pentóxido de Fósforo
S	Enxofre
SiO₂	Dióxido de Silício
SO₃	Óxido Sulfúrico
SrO	Óxido de Estrôncio
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 HIPÓTESES DO TRABALHO	19
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
4.1 CIMENTO SUPERSULFATADOS (CSS).....	20
4.1.1 Composição do CSS	20
4.1.1.1 Escória de alto-forno	20
4.1.1.2 Sulfato de Cálcio	22
4.1.1.3 Ativador alcalino	23
4.1.2 Mecanismos de Hidratação	23
4.2 METACAULIM (MK).....	29
4.2.1 Composição Química e Mineralógica do Metacaulim (MK).....	30
4.3 ADTIVOS QUÍMICOS REDUTORES DE ÁGUA	36
5 MATERIAIS E MÉTODOS	38
5.1 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES.....	38
5.2 MATERIAIS	38
5.2.1 Escória de Alto-Forno.....	39
5.2.2 Sulfato de Cálcio	40
5.2.3 Ativador Alcalino.....	41
5.2.4 Metacaulim (MK)	42
5.2.5 Aditivos Químicos Redutores de Água	43
5.3.1 Preparação da pasta	44
5.3.2 Resistência à compressão	45
5.3.3 Determinação do Calor de Hidratação	46
5.3.4 Estudos em Microestrutura das Pastas Cimentícias.	47
5.3.4.1 <i>Análise de Difratomia de raios-X (DRX)</i>	48
5.3.4.2 <i>Análise térmicas TG-DTG</i>	48
5.4.5 Análise De Absorção De Água	49
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
6.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	50
6.2 CALOR DE HIDRATAÇÃO.....	52

6.3 ESTUDOS EM MICROESTRUTURA DAS PASTAS CIMENTÍCIAS	53
6.3.1 Difractometria de raios X.....	53
6.3.2 Análise Térmica (TG-DTG).....	55
6.4 ANÁLISE DE ABSORÇÃO	57
7 CONCLUSÃO	59
7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
REFERÊNCIAS	61
APÊNDICE A – QUANTIDADE DE MATERIAIS UTILIZADO NAS PASTAS DE CSS COM MK.....	66
APÊNDICE B – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS COM CSS E MK	68

1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais com propriedades cimentícias na construção civil é bastante antiga contudo, por volta de 1756 John Smeaton em sua tentativa de achar um material capaz de endurecer e permanecer sólido mesmo em presença de água, verificou que uma mistura calcinada de calcário e argila ganhavam uma consistência, tão ou igual, as pedras utilizadas nas construções civis da época. Entretanto o mesmo material só foi patenteado em 1824 por Joseph Aspdin, sendo denominado Cimento Portland (CP), devido a semelhança com as pedras calcárias típicas da Ilha no sul da Inglaterra, Portland (ISAIA, 2011).

Atualmente o processo de obtenção do CP parte da moagem do calcário e argila com posterior queima em forno rotativo a 1450°C para se obter o clínquer, principal componente do CP. Em seguida é adicionado outros produtos como sulfato de cálcio (gipsita) que ao reagir com o clínquer forma compostos hidratados, importantes para o desempenho mecânico do cimento. Na composição química do clínquer é possível identificar os óxidos de cálcio, de silício, de alumínio e de ferro (NEVILLE e BROOKS, 2013).

A construção civil é uma das indústrias que mais impulsiona a economia de diversos países, entre eles o Brasil. Com isso, a produção de CP torna-se um indicativo nesse contexto, sendo produzido em grande escala. Paralelo a esse panorama econômico favorável, impactos ambientais são observados durante a fabricação do CP, como a extração desenfreada de matérias-primas não – renováveis, alto gasto energético em sua produção e grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) emitidos na atmosfera (BOLTE *et al.*, 2019; WEI e CEN, 2019). Segundo os dados publicados na plataforma online *GNR Project Reporting CO₂*, em 2018 a indústria de materiais cimentícios emitiu 637 kg CO₂/t (cerca de 5 a 8% de todo o CO₂ emitido no planeta).

Diante do contexto descrito anteriormente, pesquisadores buscam alternativas para amenizar tais impactos ambientais. Dentre os objetivos buscados destaca-se a utilização de cimentos especiais tais como o cimento supersulfatado (CSS).

O CSS foi relatado pela primeira vez em 1909 por Hans Kuhl. Na época, Hans Kuhl conseguiu ativar a escória de alto-forno com sulfato de cálcio e assim obteve esse cimento (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

Após sua formulação, o CSS ganha grande destaque nos países europeus, tendo padronizações na Alemanha em 1937 e posteriormente no Reino Unido, França, Itália e países do Benelux (WOLTRON, 2009). O CSS teve grande utilização na Europa, principalmente após a segunda guerra mundial devido à escassez de matérias-primas para se obter o clínquer. Com o passar do tempo, o beneficiamento do ferro-gusa teve alterações em sua fabricação que afetaram os teores mínimos de Al_2O_3 , exigidos pela norma alemã, fazendo o uso de CSS diminuir (JUENGER *et al.*, 2011).

Atualmente o CSS é regido pela norma europeia EN 15743:2010 que não delimita os teores de Al_2O_3 que devem estar presentes na escória de alto-forno, o que pode proporcionar diversos estudos com escórias com alto, médio e baixo teor de alumina (ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2019). Woltron (2009), destaca que o CSS é um cimento de alta classe devido suas vantagens a ataques químicos. Outro fator relativamente positivo ao CSS, são suas vantagens ambientais destacadas por Juenger *et al.* (2011).

Durante o processo de formação e hidratação do CSS, os principais produtos formados são a etringita e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), ambos fundamentais para resistência mecânica do cimento. Segundo Gracioli *et al.* (2017), o desenvolvimento das propriedades mecânicas está diretamente ligado à composição e características da escoria de alto-forno, sulfato de cálcio e o ativador alcalino empregado. Masoudi e Hooton (2019), destacam que uma escória rica em alumina apresenta melhor formação de etringita e conseqüentemente uma resistência melhor.

Além dos materiais utilizados na produção do cimento, adições minerais também vêm sendo empregadas com grande êxito nesse aglomerante, atribuindo melhores propriedades aos produtos cimentícios. A exemplo dessas adições, destaca-se o uso da cinza da casca do arroz, cinza volante e do metacaulim (MK) (BARIN, 2008; GARCIA *et al.*, 2015).

Nguyen *et al.* (2019), em seu trabalho, utilizaram cinza volante como fonte alternativa de Al_2O_3 em CSS, substituindo parcialmente a escória de alto-forno em 10, 30 e 50%. Seus resultados foram satisfatórios quando utilizado a cinza volante em até 30%. Volkweis *et al.* (2018), trabalharam com o MK em substituição à escória de alto-forno para aumentar o teor de Al_2O_3 do CSS, para isso, os autores substituíram a escória de alto-forno por 5, 10, 15 e 20% de MK. Os melhores resultados foram com

as proporções de 5% e 10% de MK, já em proporções maiores os resultados foram insatisfatórios mostrando pouca formação de etringita e C-S-H, principais produtos que atribuem resistência ao material. Ambos os estudos apresentaram baixa resistência mecânica nas maiores proporções de substituição da escória por uma fonte alternativa de Al_2O_3 . Nguyen *et al.* (2019), abordaram a dificuldade de reação da escória de alto-forno com grandes proporções de cinza e Volkweis *et al.* (2018), atribuíram os baixos resultados mecânicos as dificuldades de compactação das pastas e a granulometria do MK, que pode ter aumentado a porosidade dos materiais.

Com isso, buscando o melhoramento da resistência mecânica do CSS nas primeiras idades e para compreender à complexidade quanto ao uso do MK em substituição parcial à escória, o presente trabalho buscou estudar a utilização de MK em pastas de cimentos supersulfatados (CSS) com diferentes proporções (0%, 5%, 10%, 15 e 20%).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o metacaulim (MK) como fonte de alumina (Al_2O_3) em cimentos supersulfatados (CSS), buscando um aumento de resistência mecânica, bem como, maior formação de compostos hidratados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a adequabilidade do metacaulim (MK) quanto à formação de etringita no cimento supersulfatado;
- Correlacionar a produção de etringita com o aumento da resistência do cimento supersulfatado.

3 HIPÓTESES DO TRABALHO

O presente estudo tem como hipótese que a utilização de uma fonte alternativa de Al_2O_3 na composição do CSS contribua para maior formação de etringita e consequentemente maior resistência mecânica.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 CIMENTO SUPERSULFATADOS (CSS)

O CSS é composto de 70-90% de escória de alto-forno, 10-20% de sulfato de cálcio e até 5% de ativador alcalino (GIJBELS *et al.*, 2020). Esse cimento apresenta algumas vantagens em relação ao CP, como baixo gasto energético, redução na emissão de CO₂, baixo calor de hidratação, ganho de resistência e durabilidade em ambientes quimicamente agressivos e grande utilização de resíduo industrial como a escória de alto-forno (GRACIOLI *et al.*, 2017).

4.1.1 Composição do CSS

4.1.1.1 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno é um subproduto derivado do beneficiamento do ferro-gusa tendo em sua composição principalmente silicatos e aluminos-silicatos de cálcio (SADEK, 2014). No Brasil a utilização da escória de alto-forno na produção de cimentos é regida pela norma NBR 5735:1991, entretanto para utilização da escória no CSS é seguido a norma europeia EN 15743:2010 que é específica sobre esse cimento.

O resíduo do ferro-gusa contém, entre outros compostos, SiO₂, Al₂O₃ e CaO que ao reagirem entre si formam silicato de cálcio, aluminato de cálcio, e principalmente as fases gehlenita (Ca₂Al₂Si₂O₇) e a merwinita (Ca₃Mg(SiO₄)), fases mineralógicas ideais para atividade hidráulica (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; PUERTAS, 1999).

A reatividade da escória está associada, principalmente, a sua composição química, mineralógica, organização atômica, grau de vitrificação e granulometria (RUBERT *et al.*, 2018). Segundo Masoudi e Hooton (2019), as escórias com maior proporção de Al₂O₃ e CaO, reagem mais rapidamente e garantem maiores resistências à compressão. A Tabela 1 apresenta um levantamento bibliográfico referente ao teor de alumina relacionado à resistência a compressão.

Tabela 1 – Exemplos teóricos do teor de alumina relacionado com a resistência à compressão obtida nos CSS

Teor de Al ₂ O ₃ (%)	Resistência a compressão (MPa)		Referência
	7 dias	28 dias	
13,07	20-38	24-47	MASOUDI e HOOTON, 2019
7,43	6-18	8-25	MASOUDI e HOOTON, 2019
8,2	24	34	RUBERT <i>et al.</i> , 2018
13,7	16-28	-	ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2015
8,1	6-13	-	ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2015
7,7	19	32	GRUSKOVNJAK <i>et al.</i> , 2008
11,5	30	38	GRUSKOVNJAK <i>et al.</i> , 2008
12,1	21	38	MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005
27,3	18,6	30,0	DUTTA; BORTHAKUR, 1990

Fonte: Autor.

Salienta-se que os dados apresentados na Tabela 1, foram obtidos em diferentes situações e métodos. Entretanto, fica claro um melhor desempenho na resistência mecânica obtido quando o teor de Al₂O₃ é mais alto.

Masoudi e Hooton (2019), utilizaram diferentes teores de Al₂O₃ (13,07% e 7,43%) e do ativador alcalino. Como pode ser observado na Tabela 1, o traço com maior teor de Al₂O₃, apresentou melhor resistência mecânica nas idades de 7 e 28 dias. Esse estudo também relata resultados quando utilizados diferentes proporções de ativador alcalino 1% e 10% respectivamente. As amostras com maior teor de alcalinidade também apresentaram um desempenho mecânico melhor.

No trabalho de Rubert *et al.* (2018), foi obtido CSS com KOH como ativador alcalino, nas proporções 0,2%, 0,5% e 0,8%, e com escória com porcentagem de Al₂O₃ de 8,2%. O melhor resultado foi com 0,5% que aos 28 dias apresentou resistência mecânica de 34 MPa.

A pesquisa realizada por Angulski da Luz e Hooton (2015), se procedeu com dois diferentes teores de Al₂O₃ sendo 13,74% e 8,15%. As amostras foram submetidas a diferentes regimes e temperaturas de cura nas quais foi constatado que, independente da cura, as amostras com maior teor de Al₂O₃ apresentaram uma maior formação de etringita e conseqüentemente melhor resistência mecânica.

Noutro estudo, onde também foi obtido o CSS com diferentes porcentagens de Al₂O₃ na escória (11,5% e 7,7%), Gruskovnjak *et al.* (2008) verificaram diferenças na resistência, na dissolução da escória e nos mecanismos de aparecimento de etringita, composto responsável pelo desenvolvimento da resistência inicial. A escória que

tinham maior teor desse óxido, formou mais etringita e menos poros, resultando em maior resistência à compressão nas idades de 7 e 28 dias.

Matschei, Bellmann e Stark (2005), pesquisaram a influência de escória alemã em argamassas de CSS e obtiveram resultados próximos a 38 MPa utilizando escória com teor de Al_2O_3 em 12,1%.

O estudo realizado por Dutta e Borthakur (1990), foi em pastas de CSS compostas de escória indiana rica em alumina, apresentando um teor de 27,3% de Al_2O_3 , as quais resultaram em resistência à compressão de aproximadamente 30 MPa aos 28 dias.

4.1.1.2 Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio di-hidratado (mineral gipsita) ocorre em diversas regiões do mundo, com um grande campo de utilização. A gipsita atrai atenções devido a sua facilidade de desidratação e re-hidratação. Durante o processo de calcinação a gipsita perde em torno de 3/4 da água de cristalização, convertendo-se a um sulfato hemidratado de cálcio ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$) que, quando misturado com água, pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir a consistência mecânica da forma estável re-hidratada (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005).

Os minerais de sulfato de cálcio podem ocorrer na natureza nas formas di-hidratada (gipsita: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), desidratada (anidrita: $CaSO_4$) e, raramente, semi-hidratada (bassanita: $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$). Esta é de difícil identificação e representa apenas cerca de 1% dos depósitos minerais de sulfato de cálcio (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005).

Segundo Canut *et al.* (2008) e Schaefer (2013), as reações de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio ocorrem devido à influência da temperatura em que a amostra é submetida, sendo a calcinação, uma das maneiras de desidratação desse composto.

O sulfato de cálcio pode ser utilizado em amostras de CSS de diversas formas, de acordo com o levantamento realizado por Gracioli (2016), vide Tabela 2.

Tabela 2 – Exemplos teóricos de fontes de sulfato de cálcio empregados na elaboração de CSS

Fonte de Sulfato de Cálcio	Fonte
Gipsita	(ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2015)
Fosfogesso	(GRACIOLI <i>et al.</i> , 2017)
Anidrita	(GRUSKOVNJAK <i>et al.</i> , 2008)

Fonte: Adaptado de Gracioli (2016).

Com base na Tabela 2, é possível observar uso alternativos de sulfato de cálcio, como fosfogesso.

4.1.1.3 Ativador alcalino

Com o aumento do teor de escória na composição da pasta cimentícia, o pH do meio reacional tende a diminuir, comprometendo negativamente a formação dos compostos para aumento da resistência do cimento. Com isso, é importante a utilização de ativadores alcalinos. Dentre as funções do ativador alcalino está a elevação do pH da matriz, degradando a película protetora que reveste os grânulos da escória de alto-forno, facilitando a dissolução da mesma, e também, agilizar a formação dos produtos hidratados (JUENGER *et al.*, 2011; MASOUDI; HOOTON, 2020; SCHUSTER *et al.*, 2019).

A Tabela 3 apresenta estudos que utilizaram diferentes tipos de ativadores alcalinos.

Tabela 3 – Exemplos teóricos de ativadores alcalinos.

Ativador Alcalino	Fonte
Cimento Portland (CP)	(MASOUDI e HOOTON, 2020)
Hidróxido de Potássio (KOH)	(RUBERT <i>et al.</i> , 2018)
Hidróxido de Sódio (NaOH)	(GIJBELS <i>et al.</i> , 2020)
Hidróxido de Cálcio (Ca(OH) ₂)	(RUBERT <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: Autor.

Como pode ser observado na Tabela 3, os ativadores alcalinos mais utilizados são CP, KOH, NaOH e Ca(OH)₂. Entretanto, cada ativador apresenta características específicas que podem influenciar na formação de hidratos e conseqüentemente no desempenho mecânico do produto. Outro fator relativamente importante é a alcalinidade das soluções de KOH, NaOH e CaOH₂ o que demanda muito cuidado na sua utilização devido sua periculosidade (MASOUDI e HOOTON, 2020).

4.1.2 Mecanismos de Hidratação

As espécies presentes no CSS, quando em meio aquoso, tendem a ionizar para produção de compostos hidratados como etringita e C-S-H, mostrado esquematicamente na Figura 1.

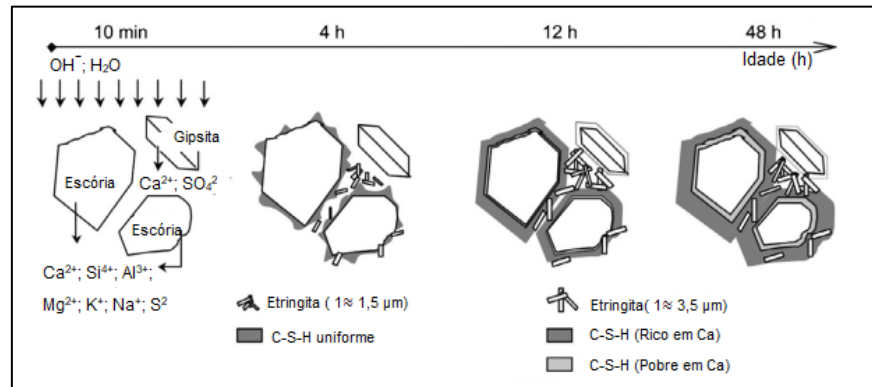
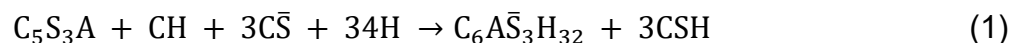


Figura 1 - Esquema de hidratação do CSS. Fonte: Adaptado de Matschei, Bellmann e Stark (2005).

O esquema mostrado pela Figura 1, apresenta os primeiros instantes em que a escória, a gipsita (fonte de sulfato de cálcio) e o CP (ativador alcalino) entram em contato com a água e começam a reagir. É possível observar que nos primeiros 10 minutos, os compostos liberam na solução os íons Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e álcalis, elevando o pH reacional para 11,6. Já nas primeiras 4 horas é possível verificar a formação de agulhas de etringita e o início da formação de C-S-H. Em 12 horas de hidratação pode ser observado um aumento na formação de etringita e de C-S-H, com a diminuição na concentração dos íons Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , OH^- .

Ao ocorrer a diminuição na concentração dos íons hidroxila, ocorre simultaneamente um aumento dos íons sulfatos na solução porosa no intuito de equilibrar as cargas. Com isso, a reação de hidratação acelera a dissolução da escória para que o sistema fique em equilíbrio químico entre as fases sólidas e líquidas (MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005). Grounds, Nowell e Wilburn (1994), apresentaram a reação simplificada do CSS.



A gehlenita ($\text{C}_5\text{S}_3\text{A}$), componente principal da escória, reage com hidróxido de cálcio (CH) e sulfato de cálcio ($\text{C}\bar{\text{S}}$), para formar a etringita ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principais produtos de hidratação. A etringita é responsável pelo desenvolvimento da resistência inicial, enquanto o C-S-H, pela resistência em idades avançadas. Produtos como monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) e hidrotalcita também pode ocorrer, entretanto em proporções menores (JUENGER *et al.*, 2011).

Bellmann e Stark (2005), Gruskovnjak *et al.* (2008) e Masoudi e Hooton (2019), destacam que para o CSS apresentar um bom desempenho mecânico é recomendável que a escória apresente um teor de no mínimo 13% de Al_2O_3 . Escórias com uma alta proporção de Al_2O_3 e CaO reagem rapidamente, produzindo CSS com maior resistência à compressão, sem auxílio de ativadores alcalinos.

Gruskovnjak *et al.* (2008), em seu trabalho sobre a hidratação do CSS, utilizaram dois tipos de escória, uma escória de alta reatividade contendo cerca de 11,5% de Al_2O_3 (escória-AR) e a segunda, de baixa reatividade (escória-BR) com um teor de Al_2O_3 de 7,7%. Como já esperado, a escória com alta reatividade apresentou uma elevada dissolução devido a sua composição química.

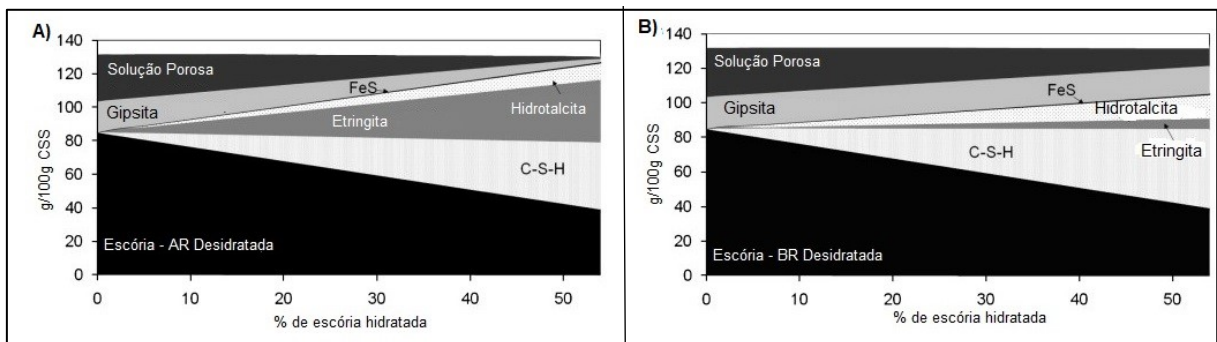


Figura 2 - Cálculo da composição das fases presentes em a) HR-SSC e b) LR-SSC.
Fonte: Adaptado de Gruskovnjak *et al.* (2008).

A Figura 2 representa as fases hidratadas do CSS em função do grau de hidratação da escória, ou seja, representa o consumo de escória e sulfato de cálcio anidro para a formação de C-S-H, etringita e hidrotalcita. É possível notar que a quantidade de compostos hidratados aumenta à medida que a escória é dissolvida. A presença de C-S-H é encontrada de forma semelhante para as duas escórias. Contudo, a presença de etringita é consideravelmente menor na escória de baixa reatividade podendo ser referente a sua composição química (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

As micrografias, apresentadas pelo mesmo trabalho, puderam identificar as fases de Etringita e C-S-H, entretanto se faz necessário conhecer a estrutura das espécies. Segundo Gruskovnjak *et al.* (2008), a etringita forma finos prismas hexagonais, parecidos com agulhas, já os C-S-H apresentam-se em forma reticular entre os grãos de escória ou fases reticuladas, como mostrado na Figura 3.

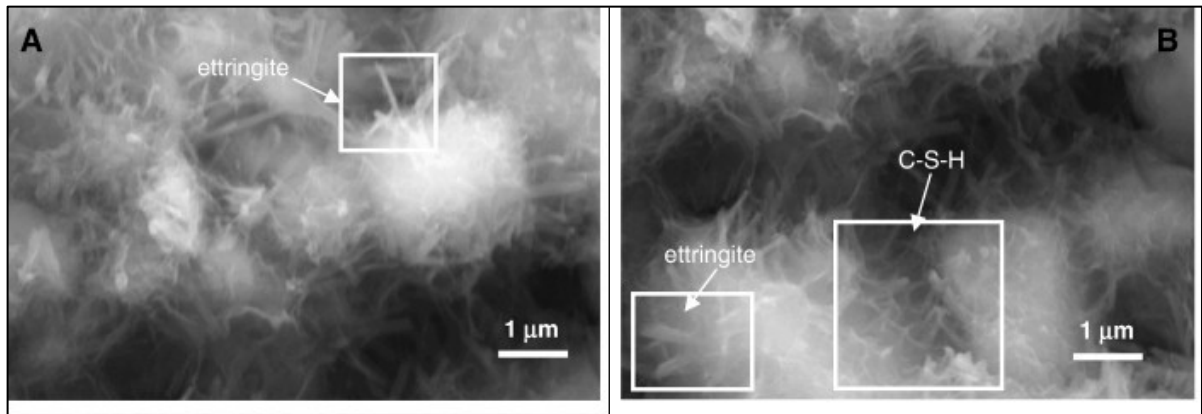


Figura 3 - MEV dos compostos hidratados no CSS. Fonte: Adaptado de Gruskovnjak *et al.* (2008).

Angulski da Luz e Hooton (2015) utilizam 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 submeteram as amostras em diferentes temperaturas de cura. No regime de cura 1 os corpos de prova foram submetidos por 24 horas em temperatura de 23°C, com umidade relativa de 95%. Destaca-se que os autores também trabalharam com outras temperaturas de cura. A Figura 4 e 5 apresentam as análises de microestruturas realizadas no trabalho.

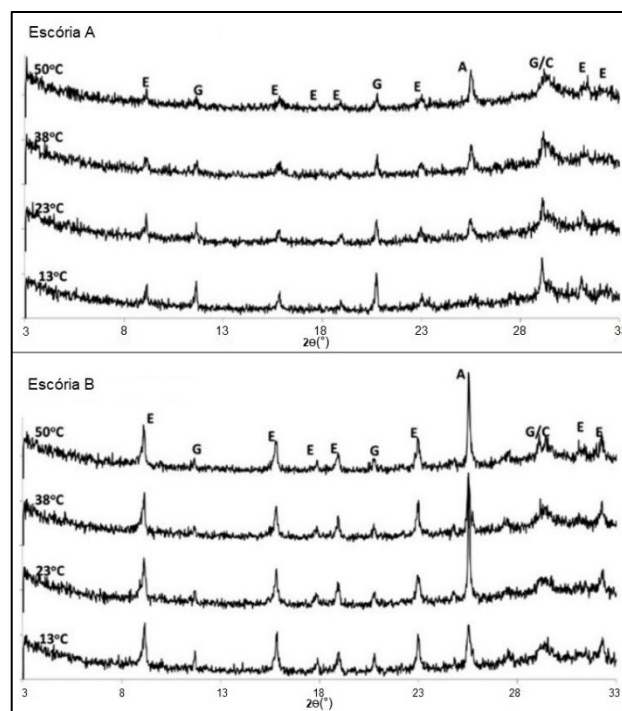


Figura 4 - Difratoograma da escória (até 7 dias de cura) com: a 8,1% e b: 13,7% de Al_2O_3 . Fonte: Adaptado de Angulski da luz e Hooton (2015).

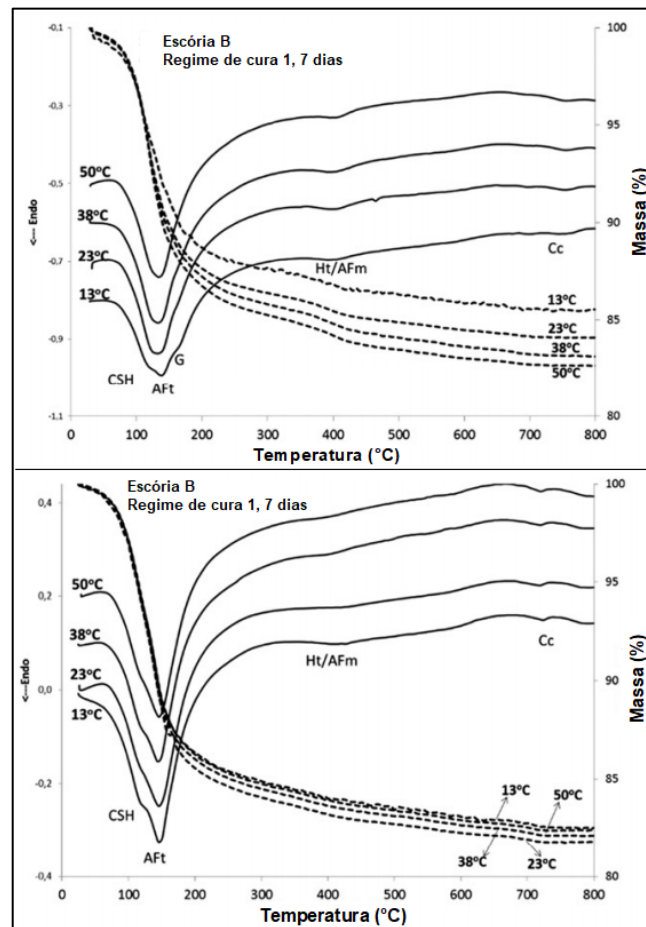


Figura 5 - Curvas de TG-DTG do CSS com diferentes escórias. (AFt) etringita. Fonte: adaptado de Angulski da luz e Hooton (2015).

Através dos difratogramas, apresentados na Figura 4, é possível observar que a amostra com maior teor de Al_2O_3 apresentou maior formação de etringita, composto fundamental para o ganho de resistência mecânica do material cimentício nas primeiras idades. As curvas de TG-DTG (Figura 5) apresentaram picos característicos de C-S-H e etringita (principais compostos hidratados) na faixa de 118 e 140°C respectivamente. Portanto, pode-se considerar que o principal hidrato presente no CSS é a etringita.

Rubert *et al.* (2018) estudaram a hidratação do CSS, para isso os autores utilizaram uma escória com 8,2% de Al_2O_3 , os autores utilizaram hidróxido de potássio (KOH) como ativador alcalino em proporções de 0,2%, 0,5% e 0,8% em relação a massa. Os autores também trabalharam com concentrações diferentes de escória (80, 85 e 90%) e anidrita (10, 15 e 20%). Os autores também tiveram como principal composto de hidratação a etringita e C-S-H onde pode ser visto no gráfico de

intensidade de etringita (Figura 6) obtido através da difratometria de raio X, e através das curvas de TG-DTG (Figura 7).

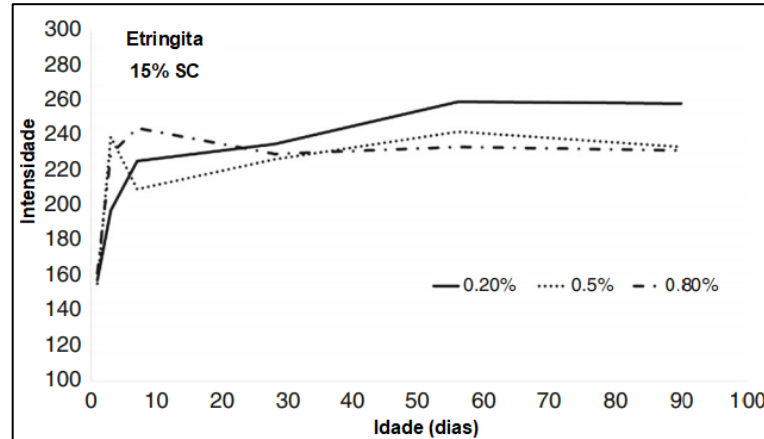


Figura 6 - Intensidade da Etringita na amostra com 15% de SC. Fonte: Adaptado de Rubert et al., 2018

Como pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 6, a etringita esteve presente em todas as amostras, mesmo com diferença na proporção de ativador alcalino. Tais resultados vão de encontro com as demais literaturas que consideram a etringita o principal composto hidratado do CSS nas primeiras idades.

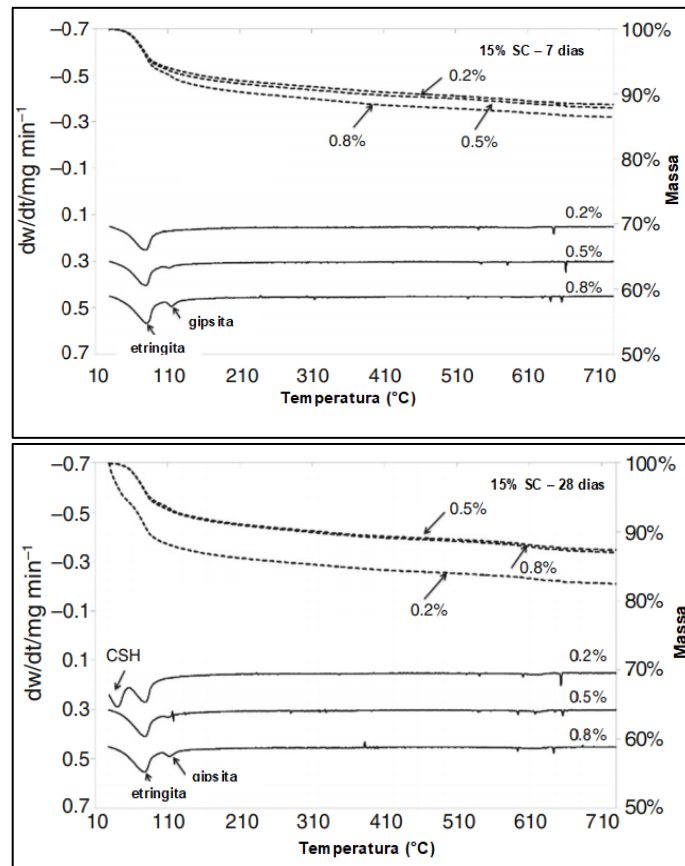


Figura 7 - Curvas TG-DTG das pastas com 15% de sulfato de cálcio aos 7 e 28 dias. Fonte: Adaptado de Rubert et al. (2018).

As curvas de DTG apresentadas no trabalho de Rubert *et al.* (2018), apresentam os picos característicos de C-S-H, etringita e gipsita, bem como, o trabalho destaca a possibilidade dos picos de etringita e C-S-H se sobreporem.

4.2 METACAULIM (MK)

A caulinita, presente no caulim, é um argilomineral de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e possui estrutura representada na Figura 8. É formada pela decomposição de feldspatos de processos geológicos encontrada em abundância no Brasil (NASCIMENTO, 2009). Sua estrutura, segundo Cheng *et al.* (2012), é formada pela sobreposição de folhas de octaedros de silício e tetraedros de alumínio. Camadas adjacentes são ligadas por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (Figura 8).

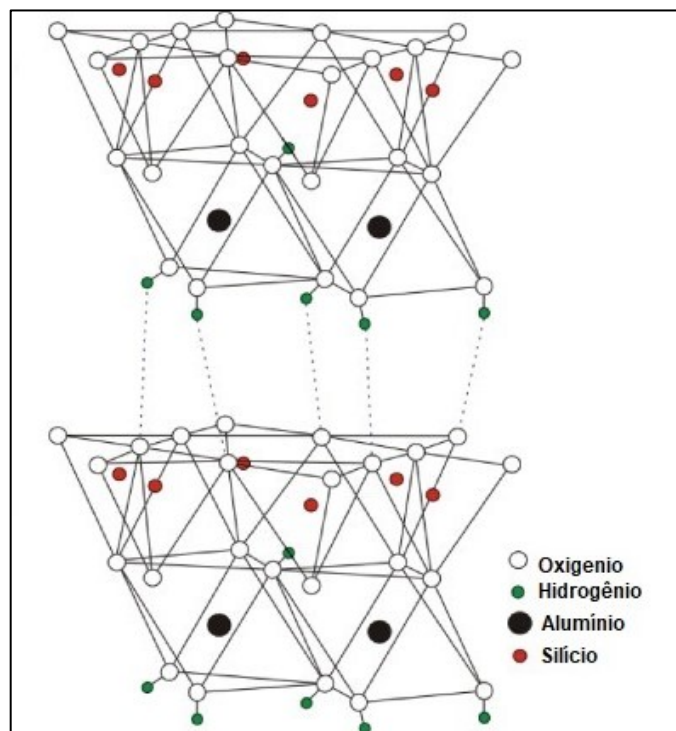
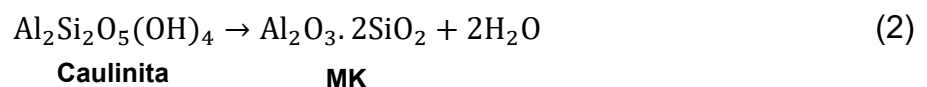


Figura 8 - Representação geométrica da caulinita.
Fonte: Adaptado de Cheng *et al.* (2012).

Ao ser calcinada à 600-900°C, a caulinita perde algumas hidroxilas de sua estrutura formando o composto anidro denominado metacaulim (MK, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) (CAI *et al.*, 2018). A Reação 2 descreve a obtenção do MK (NITA *et al.*, 2004).



Como apresentado na Reação 2, o MK é constituído basicamente de SiO_2 e Al_2O_3 , na fase amorfa. Essas fases são capazes de reagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar produtos hidratados, como etringita e C-S-H, similares aos decorrentes da hidratação do cimento Portland (MEDINA, 2011).

Devido suas características pozolânicas, o MK vem sendo muito empregado como material cimentício. Estudos demonstram que pastas cimentícias com MK apresentam um melhor desempenho mecânico, durabilidade e à ataques químicos, com tudo, devido suas características físicas, o MK se limita a um teor de substituição, o qual pode variar dependendo das condições de utilização (KOCAK, 2020; QIAN *et al.*, 2019).

4.2.1 Composição Química e Mineralógica do Metacaulim (MK)

A composição química do MK está ligada ao solo argiloso (caulinitico) que será usado, pois sua composição química influencia diretamente na sua possível utilização em materiais cimentícios (CAI *et al.*, 2018).

Atualmente o uso de MK é regido pela NBR 15894-1:2010, norma de referência para o uso do mesmo no Cimento Portland em concretos, argamassas e pastas. A norma exige alguns requisitos mínimos para uso do MK, vide Tabela 4. Ressalta-se que a norma é para utilização em cimento Portland, não fazendo referência ao uso com CSS.

Tabela 4 – Requisito químicos e físicos exigidos pela NBR 15894-1/2010

Componente	Limite (%)
SiO_2	$\geq 44,0$ e $\leq 65,0$
Al_2O_3	$\geq 32,0$ e $\leq 46,0$
CaO + MgO	$\leq 1,5$
SO_3	$\leq 1,0$
Na_2O	$\leq 0,5$
Equivalente alcalino em Na_2O	$\leq 1,5$
Umidade	$\leq 2,0$
Perda ao fogo	$\leq 4,0$
Resíduo na peneira com abertura de malha de 45 μm	$\leq 10,0$
Índice de desempenho com cimento aos 7 dias	≥ 105

Fonte: Adaptado de (NBR 15894:2010).

Medina (2011), apresenta em seu estudo as análises de Difratometria de Raio X (DRX) e análise térmica (TG-DTG).

Através da Figura 9, é possível considerar que o MK apresenta alguns picos característicos a quartzo, caulinita, muscovita e hermatita, esses picos presentes podem ser associado a temperatura de calcinação da argila.

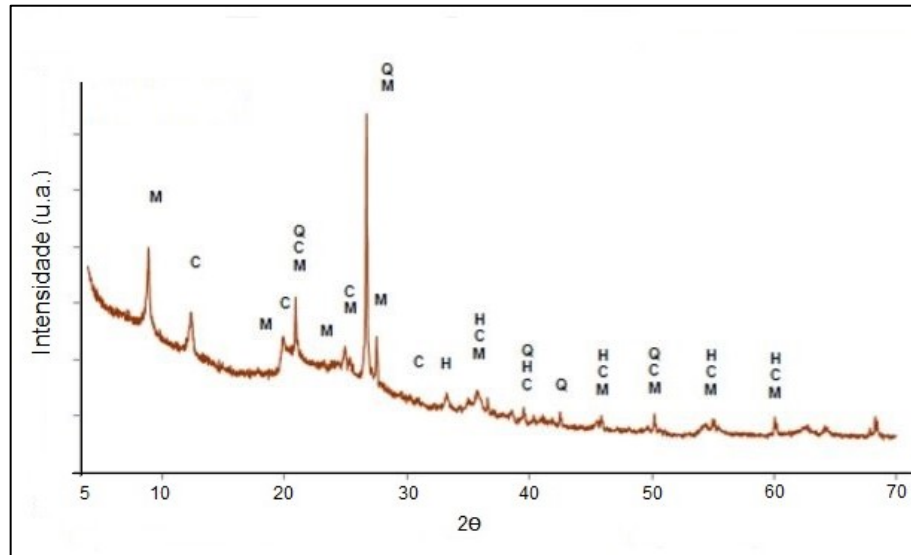


Figura 9 - DRX do MK anidro. H: Hermatita, C: Caulinita, M: Muscovita, Q: Quartzo. Fonte: Adaptado de Medina (2011).

No mesmo estudo, na Figura 10, foi apresentado o perfil térmico das curvas de perdas de massa (TG/DTG). O primeiro pico pode estar relacionado a perda de água adsorvida pela amostra, ocorreu em 80°C. Já o pico na faixa de 400 a 600°C, representa a perda de massa devido a desidroxilação da caulinita.

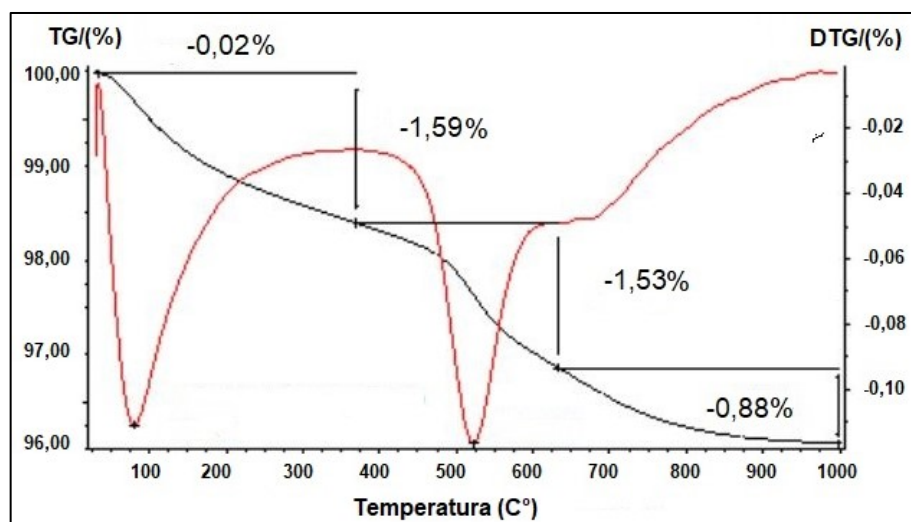


Figura 10 – Curva TG/DTG do Metacaulim Fonte: Adaptado de Medina (2011).

4.2.2 Cimentos Supersulfatados (CSS) com fontes alternativas de Al_2O_3

Compreendendo que uma escória de alto-forno com maior teor de Al_2O_3 forma rapidamente etringita e C-S-H, estudos vem sendo desenvolvidos para melhorar o desempenho das escórias de alto-forno com baixo teor de Al_2O_3 , como pode ser visto nos trabalhos de Nguyen *et al.* (2019) e Volkweis *et al.* (2018).

Nguyen *et al.* (2019), utilizou cinza volante como fonte de Al_2O_3 (teor de Al_2O_3 de 26,23%) no CSS. Para isso, substituiu a escória de alto-forno (teor de Al_2O_3 de 13,53%) por cinza volante em 10% (F1), 30% (F3) e 50% (F5) e como referência, a pasta com 0% (F0) de cinza volante. A Figura 11, apresenta o gráfico de resistência mecânica obtido em seu trabalho nas idades de 3, 7, 15 e 28 dias.

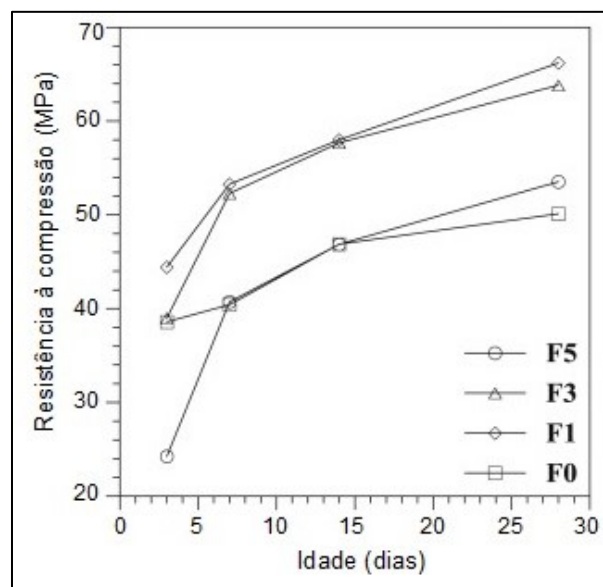


Figura 11 - Resistência mecânica do CSS com substituições parciais de cinza volante. Fonte: Adaptado de (NGUYEN *et al.*, 2019).

As amostras F1 e F3 apresentaram os melhores resultados mecânicos. Os autores consideram que o resultado positivo pode estar relacionado a um melhor preenchimento dos poros no estado sólido nas primeiras idades, bem como, justificam que tais proporções não interferiram no tempo de hidratação do CSS. Já a amostra com a proporção de 50% (F5) aos 3 dias de hidratação apresentou a menor resistência mecânica, 24 MPa, e apesar do ganho positivo de resistência mecânica nas idades posteriores, seu resultado ficou próximo da amostra referência. Os autores destacam que a grande quantidade de cinza volante interferiu na reação de hidratação da

escória, retardando a dissolução da mesma e conseqüentemente, baixando a resistência.

Através do DRX (Figura 12) Nguyen *et al.* (2019), observaram picos característicos de etringita aos 9° em 2 θ nas amostras F1, F3 e F5 (10%, 30% e 50% respectivamente), tendo na amostra F5 o pico mais intenso de etringita. Os autores consideraram que essa maior intensidade pode estar relacionada com o alto do teor de Al₂O₃, entretanto, na mesma proporção, foi possível observar picos relativos à mulita e quartzo bastante intensos mostrando que a cinza volante não reagiu completamente.

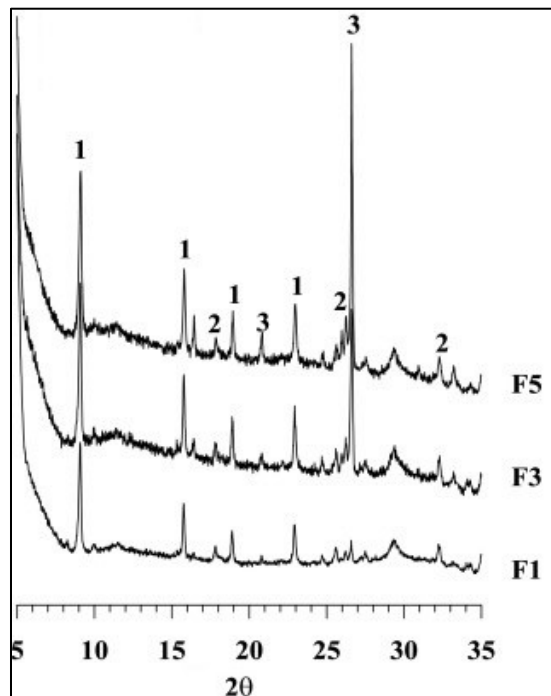


Figura 12 - DRX das pastas F1 (10%), F3 (30%) e F5 (50%). (1) etringita; (2) mulita; (3) quartzo.
Fonte: adaptado de Nguyen *et al.* (2019).

Os autores apresentaram TG-DTG apenas para amostra F1 (10%), onde comprovou a formação dos hidratos. Picos considerados de etringita foram detectados aos 100°C, através da DTG também foi possível observar C-S-H próximo aos 100°C, comprovando os DRX. Vide Figura 13.

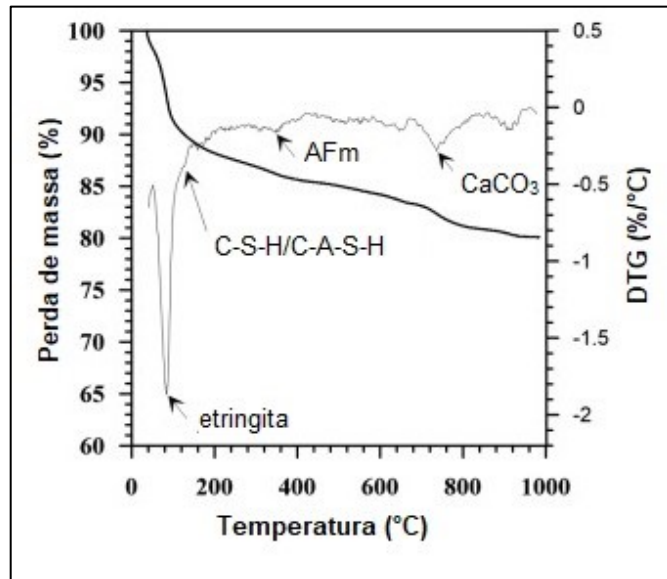


Figura 13 - Curvas de TG-DTG da amostra F1 (10% de cinza volante). Fonte: adaptado de Nguyen *et al.* (2019).

Volkweis *et al.* (2018), realizou estudos utilizando o MK como fonte de Al_2O_3 para obtenção do CSS. No estudo houve a substituição nas proporções de 5%, 10%, 15% e 20% da escória de alto-forno em preparações das pastas de CSS, para posterior avaliação da resistência à compressão, calor de hidratação e a formação dos compostos hidratados. A Figura 14 apresenta o gráfico com a evolução da resistência à compressão ao logo de 28 dias de cura.

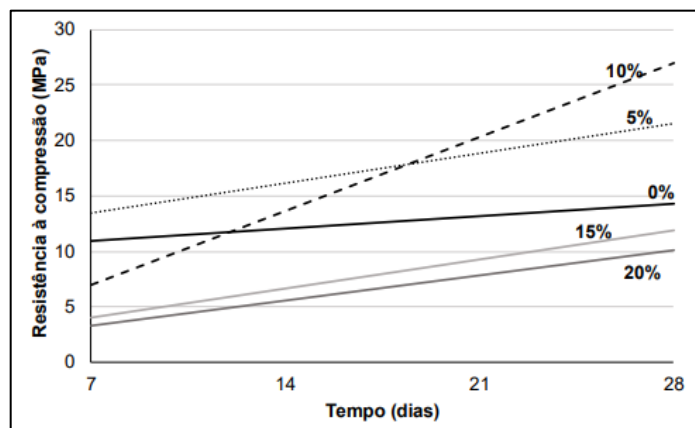


Figura 14 - Resistência mecânica nas idades de 7 e 28 dias. Fonte: Adaptado de Volkweis *et al.* (2018).

Aos 7 dias, a amostra com melhor resistência mecânica foi com 5% de MK, apresentando 13,4 MPa. Já a amostra referência, apresentou 10,9 MPa, e as restantes tiveram resistência inferiores a 7 MPa. Na idade de 28 dias a amostra que apresentou melhor resultado foi com 10% de MK com resistência chegando a 27 MPa,

no entanto, as amostras com 15% e 20% apresentaram valores inferiores, 11,9 e 10,0 MPa respectivamente.

Os resultados positivos das proporções de 5% e 10% são justificáveis considerando a maior formação de etringita, como observado pelo DRX apresentado na Figura 15. Na Figura 16 pode-se observar a variação da intensidade da mesma. Uma das hipóteses para os baixos resultados obtidos, nas proporções de 15% e 20%, segundo os autores, é devido o preparo das pastas. Como essas amostras possuíam maiores proporções de MK, material com finura muito superior ao cimento Portland, ao colocar água na mistura, a fluidez era muito menor em comparação as outras pastas, comprometendo o material em seu estado sólido.

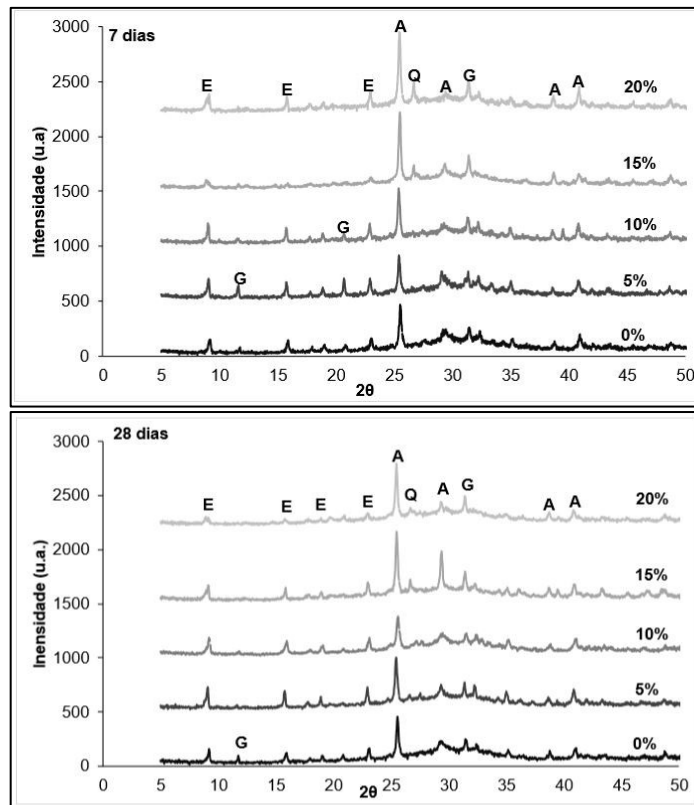


Figura 15 - Difratoograma das Pastas com 0, 5, 10, 15 e 20% (7 e 28 dias).
Fonte: Adaptado de Volkweis *et al.* (2018).

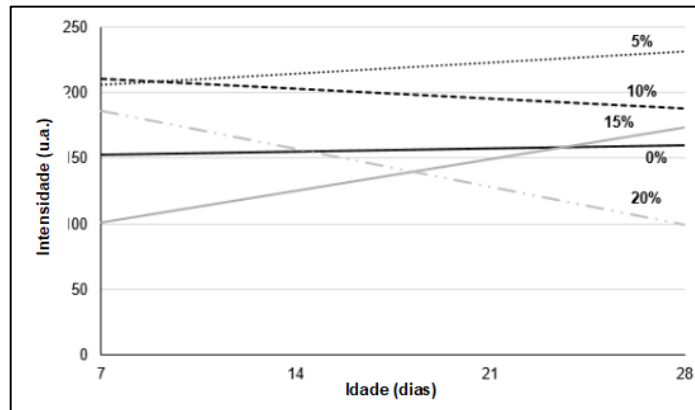


Figura 16 - Intensidade de etringita. Fonte: Adaptado de Volkweis *et al.* (2018).

As proporções 5%, 10% e 15% apresentaram intensidade de etringita superiores da amostra referência aos 28 dias. As pastas com 5 e 10% foram as que alcançaram maior intensidade, o que pode explicar o bom desempenho mecânico das pastas. A amostra com 20% de MK, apresentou intensidade de etringita menor que a da amostra referência, resultado que também justifica os baixos valores de resistência (VOLKWEIS *et al.*, 2018).

4.3 ADITIVOS QUÍMICOS REDUTORES DE ÁGUA

Os aditivos químicos redutores de água são responsáveis pela defloculação do sistema permitindo uma redução da quantidade de água para hidratação do material cimentício (METHA e MONTEIRO, 2014).

Existem diferentes tipos de aditivos como os plastificantes, retardadores, aceleradores, incorporadores de ar, superplastificantes, entre outros. Os mais consumidos são os aditivos redutores de água, nos quais se incluem os plastificantes, superplastificantes e polifuncionais (PLANK *et al.*, 2015).

Os aditivos possuem agentes tensoativos que apresentam afinidade com as partículas de cimento fornecendo cargas negativas, repelindo as partículas e estabilizando a dispersão, além de impedir as bolhas de ar de ficarem aderidas ao cimento. Isso faz com que as partículas se agitem, e como a água não sofre restrições, passa a lubrificar a mistura, aumentando a trabalhabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A Figura 17 apresenta um esquema desenvolvido por Mehta e Monteiro (2014).

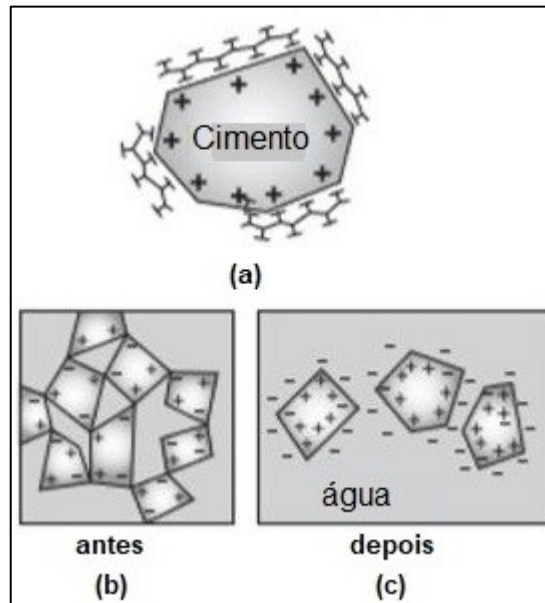


Figura 17 - Representação esquemática da adição de um aditivo químico em um sistema de água e cimento. Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014).

A Figura 17 (a) representa esquematicamente, a parte polar da estrutura orgânica do aditivo plastificante absorvida pela partícula de cimento. Na Figura 17 (b) é representado a formação flocular antes do aditivo. E na Figura 17 (c), a dispersão dos flocos após a adição do aditivo químico.

A NBR 11768:2011 especifica tolerâncias para verificação da uniformidade do produto que devem ser atendidos por todos os aditivos, independente em qual tipo de cimento forem aplicados. Vide Tabela 5.

Tabela 5 - Requisitos gerais para o uso de aditivos químicos em cimentos e concretos

Propriedade	Método de ensaio	Requisito
Homogeneidade ^a	Exame visual	Homogêneo no momento de sua utilização. A presença de materiais insolúveis não pode ultrapassar os limites fixados pelo fabricante em sua especificação.
Cor ^a	Exame visual	Uniforme e similar à decomposição informada pelo fabricante.
Massa específica ^a (d) (somente para líquidos)	NBR 10908:1990	Se $d > 1,10$ a tolerância é $\pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ Se $d \leq 1,10$ a tolerância é $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ Onde d corresponde ao valor de massa específica fixado pelo fabricante.
Teor de resíduos sólidos ^a (r)	NBR 10908:1990	Se $d \geq 20\%$ a tolerância é $\pm 5\%$ de r Se $d < 20$ a tolerância é $\pm 10\%$ de r Onde r corresponde ao valor de resíduo sólidos fixados pelo fabricante, em porcentagem de massa.
pH ^a	NBR 10908:1990	Valor fixado pelo fabricante com tolerância de ± 1 .

^a O valor é informado pelo fabricante

Fonte: Adaptação da Norma NBR 11768:2011.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho estuda o MK como fonte de Al_2O_3 em CSS com o objetivo de formar mais etringita para melhorar a resistência mecânica do CSS. Com isso, foram utilizados os seguintes materiais e métodos descritos em sequência.

5.1 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES

A Figura 18 apresenta o fluxograma das atividades desenvolvidas no presente trabalho.

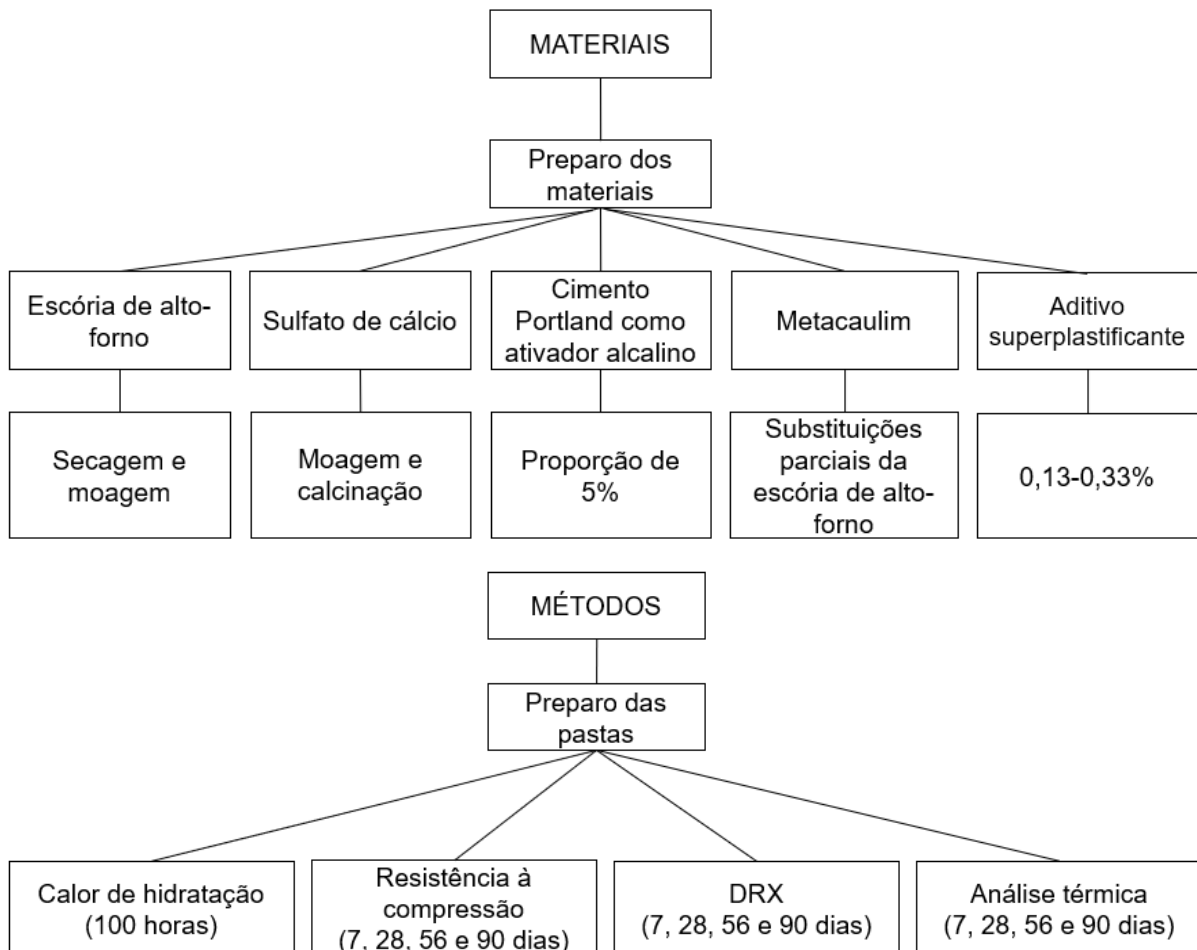


Figura 18 - Diagrama das atividades desenvolvidas. Fonte: Autor.

5.2 MATERIAIS

Os processo de obtenção e preparo das espécies utilizadas no presente estudo, foram adaptados dos trabalhos realizados por Rubert, (2015) e Volkweis *et al.* (2018).

5.2.1 Escória de Alto-Forno

A escória de alto-forno utilizada foi disponibilizada por uma empresa brasileira que utiliza carvão mineral como fonte de combustível. A escória foi seca em estufa por 24 horas em temperatura de aproximadamente 105°C, em seguida, passou por trituração em moinho de bolas (Figura 18) por 3 horas.



Figura 19 - Moinho de bolas marca Servitech. Fonte: Autor.

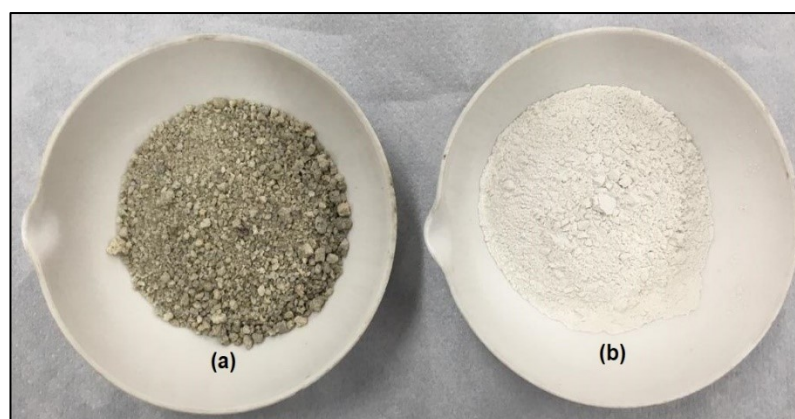


Figura 20 - (a) escória antes de trituração e (b) escória depois de trituração. Fonte: Autor.

A composição química e a caracterização da escória de alto-forno são apresentadas na Tabela 6 e Figura 21, respectivamente.

Tabela 6 - Composição Química da escória de Alto-Forno

Óxidos	Escória (%)	EN 15743/2010
SiO ₂	34,7	-
Al ₂ O ₃	8,9	-
Fe ₂ O ₃	0,6	-
CaO	47,5	-
MgO	4,3	-
SO ₃	1,6	-
Na ₂ O	0,1	-
K ₂ O	0,4	-
TiO ₂	0,5	-
MnO	0,9	-
CaO/SiO ₂	1,37	-
CaO+MgO+SiO ₂	86,5	≥66,7
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,49	≥1,0
Massa específica = 3,04 g/cm ³		
Superfície específica (Blaine) = 4663 cm ² /g		

Fonte: Autor.

A composição química apresentada na Tabela 6, está de acordo com as recomendações da EN 15743:2010. A norma indica que a soma (CaO+MgO+SiO₂) seja igual ou superior 2/3 em massa, e que a relação em massa de (CaO+MgO)/(SiO₂) seja igual ou superior a 1,0.

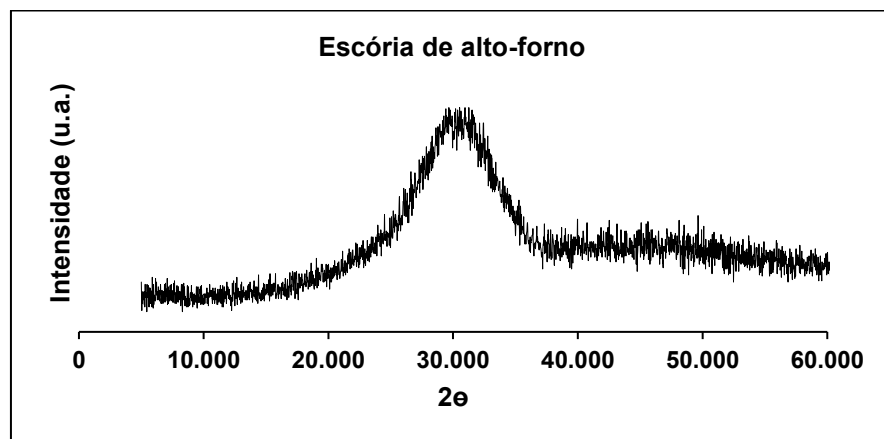


Figura 21 - Difratograma da escória de alto-forno. Fonte: Autor.

Através do difratograma da escória, apresentado na Figura 21, é possível observar características amorfas, recomendáveis para uso em materiais cimentícios.

5.2.2 Sulfato de Cálcio

Neste trabalho utilizou-se a gipsita em sua forma anidra como fonte de sulfato de cálcio. Inicialmente a gipsita passa pela moagem em moinhos de bolas por 1 hora,

em seguida a mesma foi peneirada em peneira de malha de 0,150 μm . Posteriormente calcinada em mufla em temperatura de 650°C por 1 hora e taxa de aquecimento de 50°C/min até atingir a forma anidra, como pode ser visto na Figura 22.



Figura 22 - (a) gipsita e (b) anidrita. Fonte: Autor.

O DRX mostrado na Figura 23 é referente a gipsita *in natura* e anidrita, após calcinação.

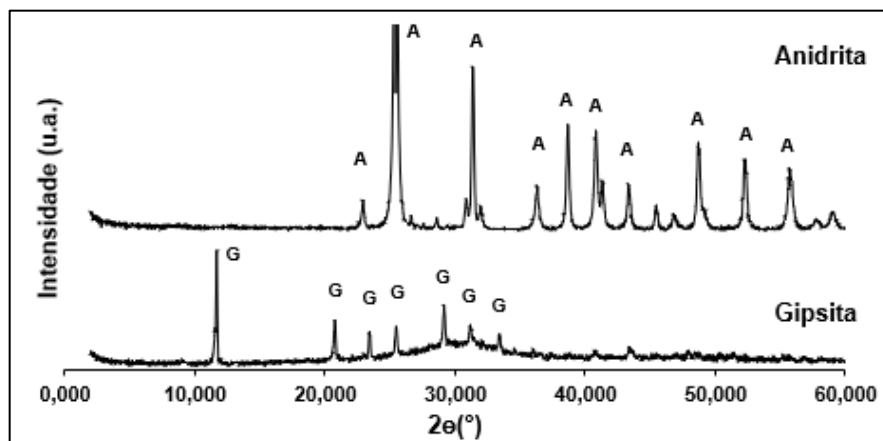


Figura 23 – Difratoograma da gipsita e Anidrita. (A) anidrita; (G) gipsita. Fonte: Autor.

5.2.3 Ativador Alcalino

Como citado, os ativadores alcalinos tem por objetivo elevar o pH do meio reacional a fim de deixar a escória mais reativa. O presente trabalho utiliza o CP V ARI – cimento Portland de alta resistência inicial fabricado pela empresa Itambé,

padronizado em 5% em relação a composição do CSS. A composição química do CPV-ARI está descrita na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição química do CP-V ARI

Elementos	Teores (%)
Al ₂ O ₃	4,49
SiO ₂	19,58
Fe ₂ O ₃	2,94
CaO	62,35
MgO	2,84
SO ₃	2,75
Perda ao fogo	3,44
CaO livre	0,83
Resíduo insolúvel	0,64
Equivalente alcalino	0,65
Massa específica = 3,09g/cm ³	
Superfície específica (Blaine) = 4444 cm ² /g	

Fonte: Empresa Itambé.

5.2.4 Metacaulim (MK)

O MK utilizado foi disponibilizado pela empresa Metacaulim HP com composição química obtida por análise semiquantitativa de fluorescência de raios X. A Tabela 8 apresenta as propriedades químicas do MK.

Tabela 8 - Propriedades do MK utilizado

Componentes	Metacaulim (%)	Limites NBR 15894:2010
CaO	0,1	-
SiO ₂	52,9	≥44,0 e ≤65,0
Al ₂ O ₃	36,9	≥32,0 e ≤46,0
MgO	0,9	-
SO ₃	0,01	≤1,0
MnO	0,01	-
Fe ₂ O ₃	2,3	-
TiO ₂	1,5	-
K ₂ O	2,5	-
SrO	-	-
Na ₂ O	0,08	≤0,5
BaO	-	-
P ₂ O ₅	0,05	-
CaO + MgO + SiO ₂		-
(CaO+MgO)/SiO ₂	-	-
CaO+MgO/SiO ₂	-	-
Massa específica = 2,6 g/cm ³		
Superfície específica (Blaine) = 10243 cm ² /g		

Fonte: Autor.

A Figura 24 mostra a análise de difratometria de raio X do MK HP, utilizado nesse estudo.

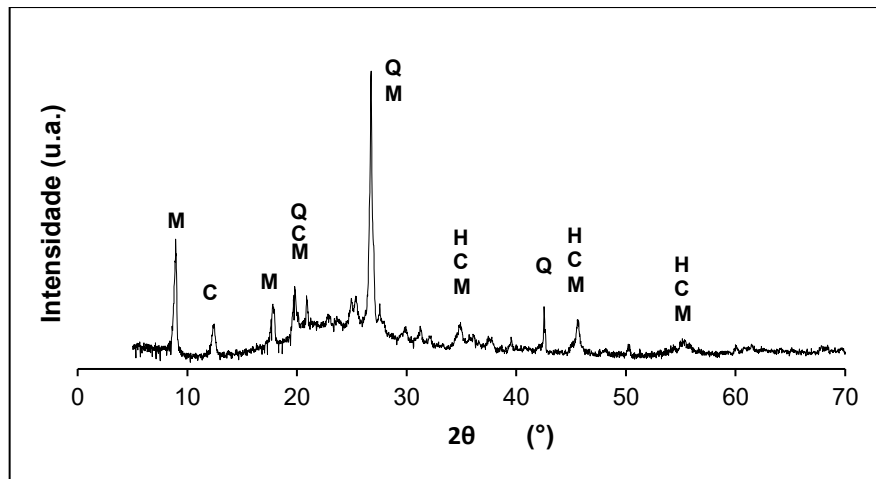


Figura 24 - Difratograma do MK HP. Fonte: Autor.

É possível observar pelo difratograma apresentado na Figura 24, picos cristalinos que podem indicar que a argila não sofreu total calcinação. Entretanto, identificou-se presença de hematita (Fe_2O_3), responsável pela coloração alaranjada características de compostos ricos em MK. Observa-se também picos intensos de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$), silicatos e aluminossilicatos, que podem acelerar a reação de hidratação e a formação de compostos hidratados, quando em meio reacional com cimento.

5.2.5 Aditivos Químicos Redutores de Água

Para o preparo das pastas foi utilizado aditivo superplastificante Tec Flow 8000 fornecido pela empresa GCP applied technologies. De acordo com a ficha técnica fornecida pela empresa, o aditivo é livre de cloretos e atende as normas previstas na NBR 11768:2011 - Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos. As demais características do produto está apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Características do aditivo superplastificante.

Produto	Aspecto	Dosagem recomendada	Massa específica (g/cm^3)
Tec Flow 8000	Cor alaranjada	0,3 – 0,2%	1,080-1,120

Fonte: GCP Applied Technologies.

5.3 MÉTODOS

Neste item são relatados os métodos utilizados para alcançar o objetivo geral e os objetivos específicos do trabalho. Com isso, subitens explanaram um pouco sobre cada técnica utilizada.

As amostras foram preparadas seguindo como referência o traço com 80% de escória de alto-forno, 15% de sulfato de cálcio (neste caso anidrita) e 5% de CP-V. Outras amostras com adições de MK foram preparadas substituindo parcialmente à escória de alto-forno. Os diferentes teores (após as substituições da escória de alto-forno por MK), estão apresentados na Tabela 10. Destaca-se que as pastas foram identificadas segundo sua proporção de MK.

Tabela 10 - Proporção dos materiais utilizado no preparo das pastas

Proporção de escória de alto-forno (%)	Proporção de MK (%)	Fonte de sulfato de cálcio (anidrita) (%)	Ativador alcalino (CP-V) (%)	Aditivo superplastificante (%) ^a
80	0	15	5	0
75	5	15	5	0,13
70	10	15	5	0,2
65	15	15	5	0,27
60	20	15	5	0,33

^a Em relação a massa total

Fonte: Autor.

O teor de Al_2O_3 relacionados a proporções de escória de alto-forno com MK foram calculados e estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11 - Teores de Alumina nas pastas de CSS+MK

Proporção de Escória (%)	Proporção de MK (%)	Teor de alumina (%)
80	0	8,9
75	5	10,3
70	10	11,7
65	15	13,11
60	20	14,5

Fonte: Autor

Através dos dados da Tabela 11 é possível considerar que as pastas com 0%, 5% e 10% de MK, são pastas com médio teor de Al_2O_3 , às pastas com 15% e 20% de MK, são pastas com alto teor de Al_2O_3 .

5.3.1 Preparação da pasta

A relação água/cimento para o preparo de todas as pastas foi de 0,4. O procedimento para o preparo das pastas é padronizado e aplicado em todos os testes, como descrito na Tabela 12:

Etapa	Procedimento
1	Pesagem dos materiais: escória de alto-forno, anidrita, CP-V, água, MK e o Aditivo superplastificante ^a .
2	Em recipiente é adicionado a escória, anidrita, metacaulim e o CP-V. Os materiais foram agitados até formar uma mistura homogênea.
3	Adiciona-se água de maneira constante por 30 segundos. Em seguida, a mistura é agitada por 30 segundos.
4	Deixa-se em repouso por 2,5 minutos e, em seguida, agita-se novamente por 30 segundos.

^a O aditivo superplastificante é utilizado quando se observa dificuldade de compactação da pasta.

Fonte: Autor.

5.3.2 Resistência à compressão

Para determinação da resistência à compressão, foi utilizado moldes cúbicos nas dimensões 30x30x30 mm, que podem ser visualizados na Figura 25.

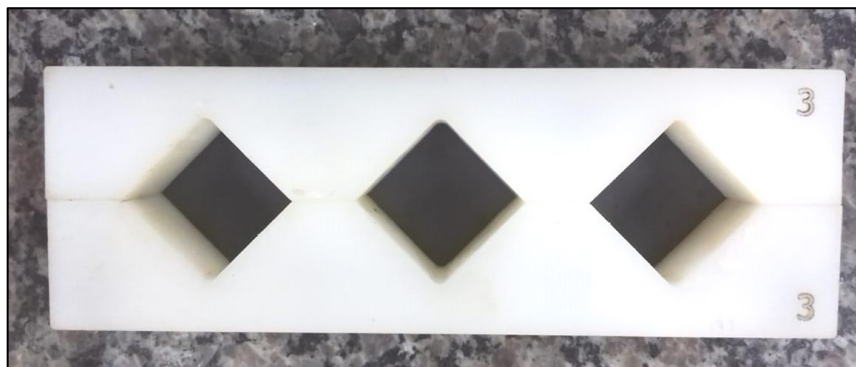


Figura 25 - Moldes utilizados no ensaio de resistência à compressão das pastas.

Fonte: Autor.

Após a moldagem dos corpos de provas, os mesmos foram acondicionados em recipiente com lâmina d'água, mantendo a umidade relativa de aproximadamente 95% num ambiente climatizado (23°C) e, ao abrigo da luz. Foram mantidos nessas condições até o desmolde em 72 horas, posteriormente seguiram submersos em solução de Ca(OH)_2 , nas mesmas condições anteriores, até a idade de rompimento.



Figura 26 - Corpos de provas cúbicos de CSS + MK com 90 dias. Fonte: Autor.

Os rompimentos ocorreram nas idades de 7, 28, 56 e 90 dias no aparelho da marca EMIC presente no laboratório de materiais da UTFPR – Campus Pato Branco (Figura 27). Utilizando o software Statistica®, aplicou-se teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) para avaliar estatisticamente os resultados.

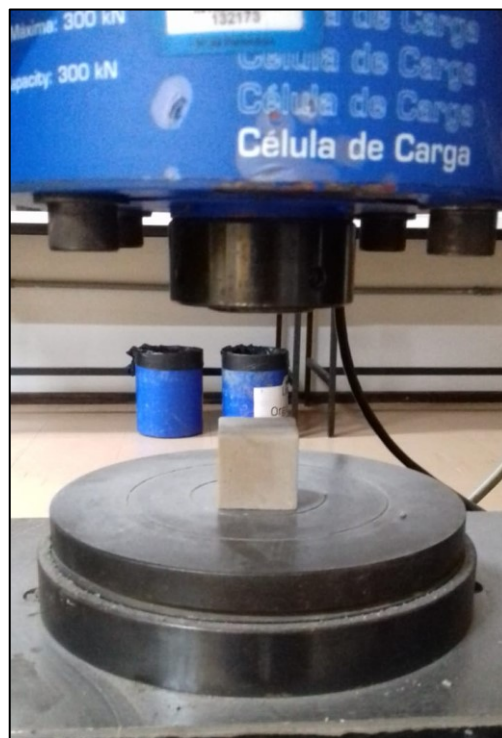


Figura 27 - Célula de carga EMIC - Laboratório de materiais (UTFPR-PB). Fonte Autor.

5.3.3 Determinação do Calor de Hidratação

A liberação de calor é bastante importante para compreender as reações de hidratação do cimento, bem como, a influência dos compostos adicionados na pasta cimentícia. Atualmente, existem quatro tipos de calorímetros em uso para medições de calor de hidratação: calorimetria em solução, calorimetria semi-adiabática,

calorimetria adiabática e calorimetria isotérmica (condução por calor) (WADSÖ; ARNDT, 2016).

Nesse estudo foi utilizado a calorimetria isotérmica. A calorimetria isotérmica é um método de laboratório para medir a potência térmica (taxa de produção de calor, taxa de calor) em função do tempo, com temperatura constante e em pequenas amostras (WADSÖ, 2010).

As análises do calor de hidratação e da taxa de liberação de calor, foram realizadas no calorímetro da marca Calmetrix, modelo I-Cal 200 HPC, presente no laboratório de matérias da UTFPR - Campus Pato Branco (Figura 28). Foi realizado ensaio de calorimetria por condução térmica e também a investigação do fenômeno de pega. As amostras ficaram submetidas por 100 horas no equipamento em temperatura de 23°C. As pastas foram preparadas conforme as proporções supracitadas na tabela 7, sendo a quantidade de material seco utilizado de 20g e 8g de água.



Figura 28 - Equipamento de calorímetro. Laboratório de Materiais (UTFPR-PB). Fonte: Autor.

5.3.4 Estudos em Microestrutura das Pastas Cimentícias.

Para as análises de caracterização em microestruturas, foi utilizado as técnicas de difratometria de raios X (DRX) e termogravimétrica (TG/DTG). As amostras foram mantidas submersas em solução de Ca(OH)_2 até as idades das análises, conforme o método descrito por Gruskovnjak *et al.*, (2008). Após cada ensaio de resistência, as amostras foram fragmentadas e submersas em acetona por 24h. Em seguida, as amostras passaram por um processo de filtração a vácuo (Figura 29) e foram secas

em estufa (50°C) por 24h. Após a secagem elas foram moídas manualmente até atingirem granulometria passante em peneira de 150 µm.



Figura 29 - Filtração à vácuo. Fonte: Autor.

5.3.4.1 *Análise de Difratometria de raios-X (DRX)*

Esta técnica é utilizada em materiais com o intuito de identificar as fases anidras, bem como, os produtos de hidratação formados a partir dos períodos de hidratação do cimento (SKOOG, D. A. *et al.*, 2006)

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

- a) Comprimento de onda de 1,54 Å;
- b) Intervalo de leitura de 5° a 45° (2θ);
- c) Passo de 0,02° e tempo de 0,4 segundos para cada passo;
- d) Radiação de CuKα e voltagem da corrente de 40kV.

5.3.4.2 *Análise térmicas TG-DTG*

A análise térmica pode ser 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 (DENARI; CARVALHEIRO, 2012).

Para este trabalho, as análises foram realizadas na central de análises da UTFPR – campus Pato Branco, sendo adotados os seguintes procedimentos:

- a) Porta amostra de α alumina;
- b) Fluxo de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$;
- c) Atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}) (20% de O_2 e complementar de N_2);
- d) Faixa de temperatura de 30°C a 900°C .

5.4.5 Análise De Absorção De Água

A análise de absorção de água foi realizada conforme especificações da NBR 9778:2009 – Argamassas e concretos endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica.

As análises foram realizadas em triplicatas nas idades de 7, 28, 56 e 90 dias nas amostras com 0, 5, 10, 15 e 20% de MK.

Para o cálculo de absorção de água foi utilizado a expressão matemática indicada pela NBR 9778:2009, como apresentado na equação 3.

$$A_m = \frac{M_{\text{sat}} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

A_m = absorção em relação a massa (%);

M_{sat} = massa saturada;

M_s = massa seca.

As pesagens foram realizadas com a pasta saturada em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e estabilizadas (secas) em estufa com temperatura de $\pm 100^{\circ}\text{C}$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através do estudo em pasta do CSS, foi possível realizar resistência mecânica, estudo do calor de hidratação através da calorimetria, análises em microestrutura para caracterização do material, como DRX e TG-DTG. Também foi realizado estudo de absorção.

6.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA

A Figura 30 apresenta a resistência mecânica obtido nas amostras com 0, 5, 10, 15 e 20% de MK em substituição à escória de alto-forno na produção do CSS, nas idades de 7, 28, 56 e 90 dias. Destaca-se que a amostra referência é com 0% de MK.

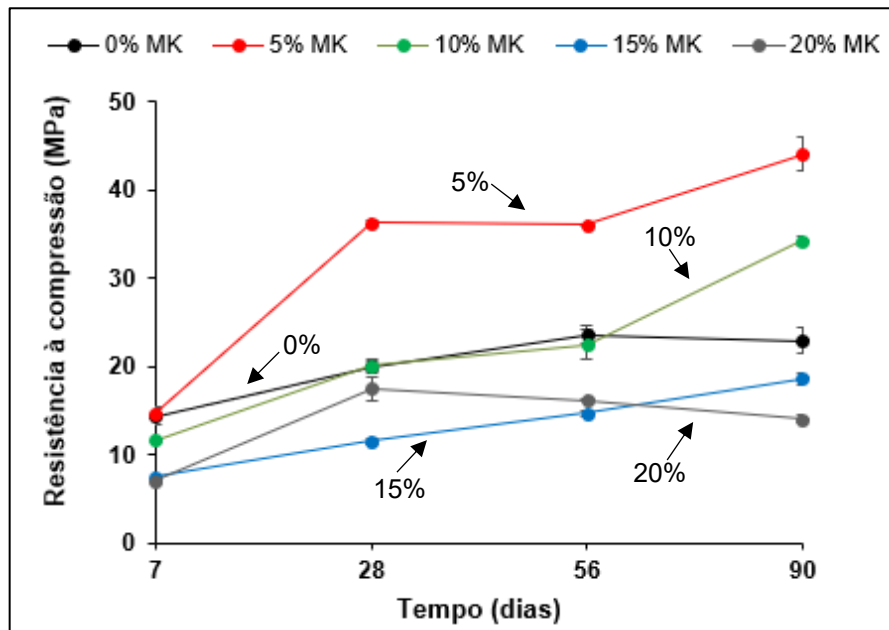


Figura 30 - Resistência à compressão das pastas com 7, 28, 56 e 90 dias. Fonte: Autor.

A Tabela 13 apresenta a comparação das médias entre as amostras, em um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 13 - Teste de comparações múltiplas de médias (Teste de Tukey) das Resistências à compressão com 7, 28, 56 e 90 dias.

Idades	0 MK	5 MK	10 MK	15 MK	20MK
7 dias	14,37±0,95 ^a	14,69±0,54 ^a	11,62±0,24 ^b	7,55±0,04 ^c	7,05±0,28 ^c
28 dias	19,88±0,70 ^{bc}	36,25±0,43 ^a	20,14±0,60 ^b	11,51±0,35 ^d	17,46±1,29 ^c
56 dias	23,62±1,03 ^b	36,11±0,04 ^a	22,49±1,76 ^b	14,65±0,30 ^c	16,21±0,14 ^c
90 dias	22,88±1,46 ^c	44,10±1,99 ^a	34,30±0,55 ^b	18,59±0,60 ^d	14,03±0,46 ^e

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

Fonte: Autor.

Aos 7 dias a amostra referência (0% MK) apresentou 14,4 MPa, a amostra com 5% de MK apresentou 14,7 MPa. Nas mesmas idades as amostras com 10, 15 e 20% de MK apresentaram 11,6, 7,5 e 7,1 MPa, respectivamente.

Em 28 dias, todas as amostras tiveram um aumento de resistência, entretanto o melhor resultado foi na amostra com 5% de MK, 36,3 MPa apresentando uma diferença bastante significativa da amostra referência que apresentou 19,9 MPa. A amostra com 10% de MK não apresentou diferença significativa da amostra referência, obtendo 20,1 MPa entretanto, teve um ganho de resistência significativo dos 7 para os 28 dias. As amostras com 15 e 20% de MK tiveram um ganho de resistência, mas inferiores à amostra referência.

Com 56 dias, o melhor resultado é atribuído a amostra com 5% de MK (36,1 MPa), superiores à referência que obteve 23,6 MPa. A amostra com 10% de MK se manteve estatisticamente igual a amostra referência. As pastas com 15 e 20% de MK não apresentaram diferenças significativas entre elas, no entanto, as mesmas apresentaram resistência significativamente menor que a amostra referência.

Aos 90 dias, observa-se que a amostra com 5 e 10% obtiveram 44,1 e 34,3 MPa respectivamente, resultado consideravelmente melhor que a amostra referência que se manteve em 22,8 MPa. As amostras com 15 e 20% de MK atingiu 18,6 e 14,0 MPa respectivamente.

Em seu trabalho, Angulski da Luz e Hooton (2019), relacionam as maiores resistências mecânicas da pasta cimentícia aos compostos hidratados formados, como etringita e C-S-H, principalmente. Essa maior formação de etringita é esperado devido o teor de Al_2O_3 presente nas pastas cimentícias.

As amostras com 15 e 20% de MK apresentaram um resultado inferior ao de referência em todas as idades. Para Ambroise, Maximilien e Pera, (1994) a atividade pozolânica do MK esta restrita a um teor ótimo de reação, com isso, grandes proporções pode contribuir negativamente para a resistência da pasta cimentícia. Para Kocak (2020), grandes teores de MK diminui a dissolução do CP, podendo baixar a resistência mecânica.

6.2 CALOR DE HIDRATAÇÃO

A Figura 31 (a) apresenta as curvas de calor liberado e a Figura 31 (b) do calor total acumulado em todas as pastas de CSS. O monitoramento foi realizado por 100 horas.

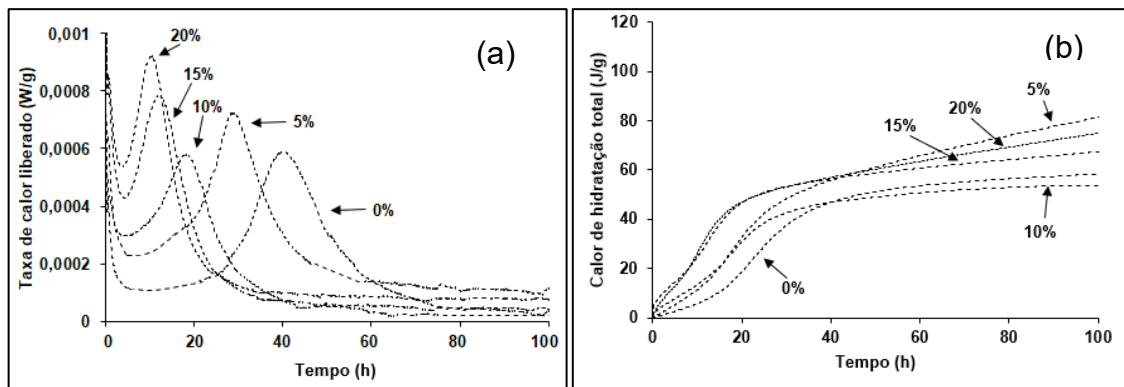


Figura 31 - (a) taxa de calor liberado. (b) Calor de hidratação. Fonte: Autor.

Através do gráfico da taxa de calor liberado, nota-se que todas as amostras apresentaram picos máximos de hidratação nas primeiras 42 horas.

As amostras com 20 e 15% de MK apresentaram taxa de calor mais elevada tendo os picos máximos de hidratação às 11h e 13h respectivamente. A amostra com 10% de MK teve uma menor taxa de calor liberado quando comparado com as demais amostras, tendo seu pico máximo às 18h75min. A pasta com 5% de MK teve um pico de hidratação máximo às 30h e a amostra com 0% às 41h.

Com o monitoramento do taxa de calor liberado (Figura 31(b)) também é possível avaliar o fenômeno de início e fim de pega do material cimentício. Tal informação é bastante relevante para compreender o tempo de trabalhabilidade do cimento. A Tabela 14 apresenta o início e fim de pega para cada amostra.

Tabela 14 - Tempo de início e fim de pega.

Amostra	Pico principal	
	Início de pega (horas:minutos)	Fim de pega (horas:minutos)
0% MK	9h16min	40:33h
5% MK	6h45min	30h
10% MK	5h86min	18h70
15% MK	4h45min	13h
20% MK	4h08min	11h

Fonte: Autor.

Através da Figura 31 (b), é possível observar o gráfico referente ao calor de hidratação das amostras. A amostra com 5% apresentou maior calor de hidratação

durante o tempo de hidratação. A amostra com menor calor de hidratação durante as 100 horas foi a amostra com 10%, sendo a única amostra que ficou a baixo da amostra referência (0%).

É possível considerar que a presença do MK acelerou a hidratação das pastas e tais resultados concordam com o trabalho de Volkweis *et al.* (2018). Segundo Wei e Gencturk (2019), a presença do MK tende a liberar mais calor e acelerar a reação de hidratação.

Outro fator, que pode ter ocorrido, é o efeito de nucleação heterogênea causado por adições de MK nas pastas cimentícias. A nucleação heterogênea conduz a uma ativação química na hidratação do cimento e pode estar relacionado com a nucleação de hidratos na parte externa de partículas minerais. Esse fenômeno pode conduzir à aceleração da hidratação do cimento. A nucleação heterogênea pode ocorrer com mais intensidade nas maiores substituições de cimento por minerais (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003; ROCHA; CORDEIRO; TOLEDO FILHO, 2013).

6.3 ESTUDOS EM MICROESTRUTURA DAS PASTAS CIMENTÍCIAS

6.3.1 Difractometria de raios X

A Figura 32 apresenta os difratogramas nas idades de 7, 28, 56 e 90 dias respectivamente.

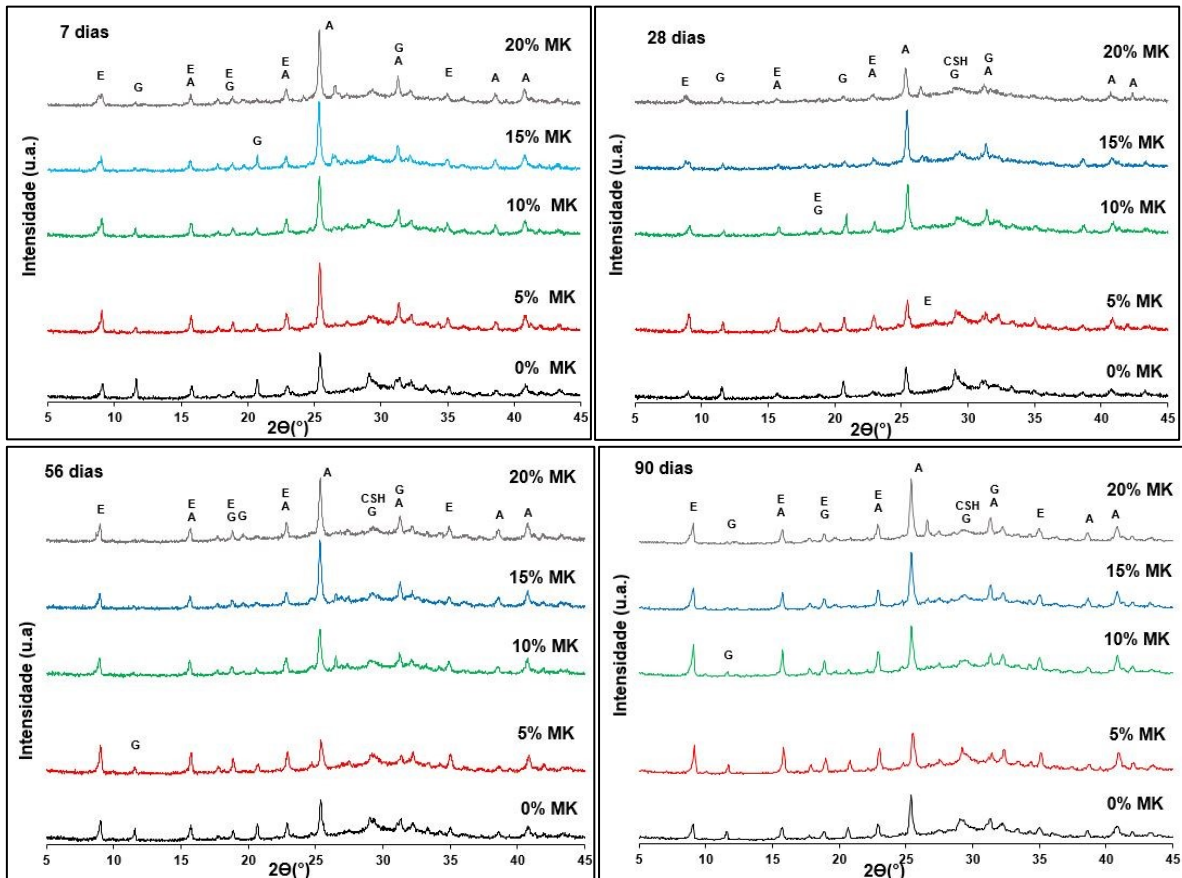


Figura 32 - Difratoograma das pastas com 7, 28, 56 e 90 dias. (A) anidrita, (E) Etringita, (G) gipsita. Fonte: Autor.

A presença de etringita foi visível em todas as idades e proporções, tendo sua maior intensidade na posição 2θ de $9,0^\circ$. As amostras contendo 5 e 10% de MK apresentaram picos característicos mais intensos o que pode ser atribuído ao maior teor de Al_2O_3 (Figura 33). A maior formação de etringita nessas proporções, pode justificar os melhores resultados mecânicos apresentados pelas mesmas amostras, e isso vai de encontro com o apresentado nos trabalhos de Gruskovnjak *et al.* (2011), Angulski da Luz e Hooton (2015) e Rubert *et al.* (2018).

Gipsita e anidrita também foram encontradas em todas as idades, tendo como pico principal a posição de 2θ de $11,4 - 11,7^\circ$ e 2θ de $25,4 - 25,6^\circ$ respectivamente. Entretanto, observou um consumo da anidrita durante o tempo de hidratação, tendo uma intensidade bastante menor aos 56 e 90 dias, corroborando com o que Masoudi e Hooton (2020) apresentam. Contudo, as amostras com 15 e 20% de MK, apresentaram picos mais intensos de anidrita em comparação com as demais amostras, proporcionando o entendimento que o MK pode inibir o consumo de

anidrita. Aos 28, 56 e 90 dias pode apresentar C-S-H, no entanto o mesmo pode ser mascarado por gipsita.

A atividade pozolânica do MK, tem sua contribuição, segundo Siddique e Klaus (2009), a presença do MK pode acelerar o meio reacional proporcionando um desempenho melhor. Para Wei e Gencturk (2019), o MK, em quantidades adequadas, aumenta a atividade pozolânica, acelera a hidratação do cimento, e por sua composição apresentar Al_2O_3 e SiO_3 , a formação de hidratos é favorecida, melhorando o desempenho mecânico (AMBROISE; MAXIMILIEN; PERA, 1994; WEI; GENCTURK, 2019).

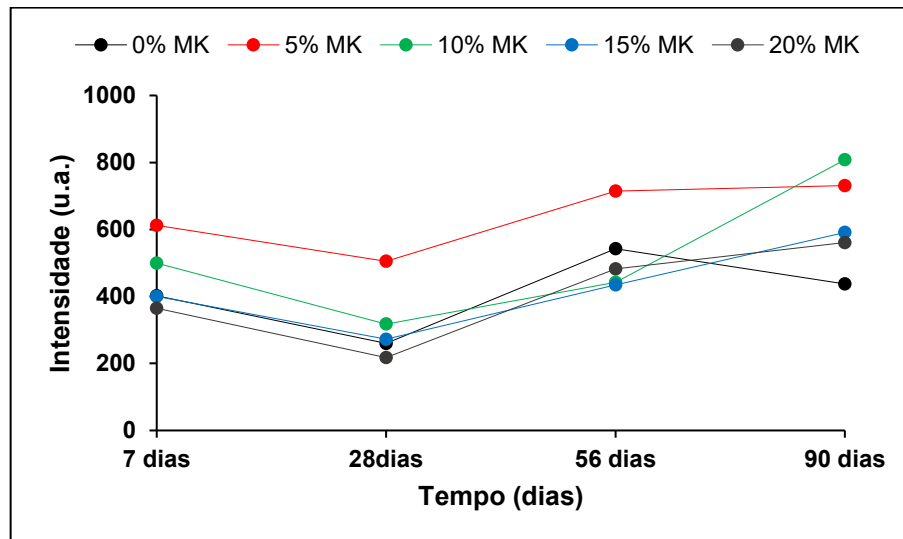


Figura 33 - Intensidade de etringita aos 7, 28, 56 e 90 dias. Fonte: Autor.

Através da Figura 32, é possível observar a intensidade da etringita em todas as idades, contudo, é verificado a maior formação do hidrato na amostra com 5 e 10% de MK. Aos 28 dias de cura, observa-se uma queda no teor de etringita em ambas as amostras, esse resultado também foi observado no trabalho de Rubert *et al.* (2018), onde os autores associam o decréscimo de etringita à alta concentração de sulfatos solúveis que induziram a precipitação da etringita na superfície dos grãos de escória isolados e convertendo-se em monossulfato, esse decréscimo também foi observado na amostra referência (0%) aos 90 dias. Todas as amostras contendo adições de MK tiveram aumento na formação de etringita ao 56 e 90 dias.

6.3.2 Análise Térmica (TG-DTG)

As análises de TG-DTG estão apresentadas na Figura 34.

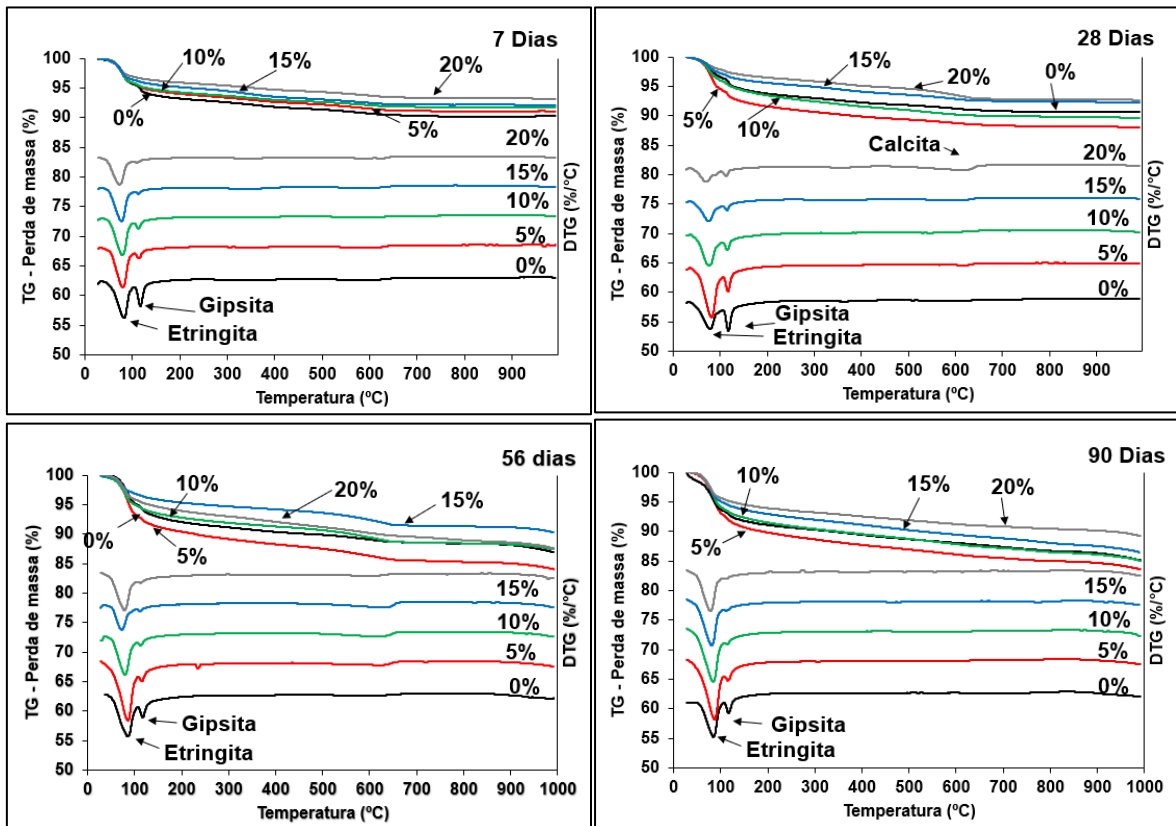


Figura 34 - Curvas TG-DTG das pastas de CSS com MK. Fonte: Autor.

Com as curvas de DTG foi possível localizar picos aos 80°C e 115°C, tais picos podem ser associados à etringita e gipsita (CHAUNSALI; PEETHAMPARAN, 2011).

Aos 7 dias a etringita apresentou maior intensidade na amostra com 5%, contudo, as amostras com 0% (referência) e 10% também apresentaram picos intensos do hidrato. Observa-se também a diminuição do pico de gipsita conforme o aumento da proporção de MK na amostra.

Aos 28 dias observa-se também os picos na mesma faixa de temperatura, bem como, o pico de etringita mais intenso foi na amostra com 5% de MK. Novamente é possível observar a diminuição do pico de gipsita com o aumento na proporção de MK. As amostras com 15 e 20% apresentaram os menores picos de etringita e gipsita.

Aos 56 dias e 90 dias também foi possível observar a presença de etringita e gipsita, bem como, a diminuição da gipsita com o aumento na proporção do MK. As maiores intensidades de etringita foi observado nas amostras com 5, 10 e 0% de MK respectivamente.

Os resultados vão de encontro com estudos apresentados por Gruskovnjak *et al.* (2011), Angulski da Luz e Hooton (2019), Masoudi e Hooton (2019) e Rubert *et al.* (2018), ambos os estudos observaram tais compostos nas pastas de CSS.

O C-S-H pode se sobrepor à etringita na mesma faixa de temperatura como é justificado por Gruskovnjak *et al.* (2008) e Gruskovnjak *et al.* (2011). Na análise térmica, é importante salientar que as perdas de massas ocorrem simultaneamente podendo ocorrer sobreposição de picos como é destacado por Denari e Carvalheiro (2012).

6.4 ANÁLISE DE ABSORÇÃO

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise de absorção de água realizado aos 7, 28, 56 e 90 dias com temperatura média de $105\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Tabela 15 - Absorção de água das amostras com 7, 28, 56 e 90 dias.

Idades	Absorção de água (%)				
	0%	5%	10%	15%	20%
7 dias ($105\pm 5^{\circ}\text{C}$)	27,91	27,10	28,10	28,40	27,40
28 dias ($105\pm 5^{\circ}\text{C}$)	27,57	26,76	27,22	28,38	26,32
56 dias ($105\pm 5^{\circ}\text{C}$)	27,07	23,64	25,57	28,30	26,50
90 dias ($105\pm 5^{\circ}\text{C}$)	25,47	23,47	25,07	28,13	26,30

Fonte: Autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 15, as amostras com menores índices de absorção de água aos 90 dias foram com 5, 10 e 0% de MK, sendo que as amostras com 5 e 10% de MK ficaram abaixo da amostra referência aos 28, 56 e 90 dias, o que pode significar menor porosidade nessas pastas.

A amostra com 15 e 20% de MK apresentaram índices de absorção de água superiores à amostra referência aos 90 dias, sendo que o maior índice foi registrado pela amostra com 15% de MK. Todas as pastas apresentaram menor índice de absorção ao longo do tempo.

A presença do MK em até 10% colaborou para um menor índice de absorção de água nas pastas. Tais resultados corroboram com os bons resultados mecânicos das respectivas pastas.

As amostras com 15 e 20% de MK apresentaram os maiores índices de absorção, superando a amostra de referência. Para Courard *et al.* (2003), tais

resultados podem ser atribuídos a baixa homogeneidade de argamassas e pastas com proporções maiores de MK. Outro fator que pode estar associado reatividade do MK em grandes proporções e conseqüentemente contribuiu para as baixas resistências mecânicas nas proporções de 15 e 20%.

Para khatib e Clay (2004) e Khatib e Wild (1996), a presença do MK pode causar um refinamento na estrutura dos poros, pois o MK diminui o diâmetro linear e aumenta a porcentagem de pequenos poros. Os mesmos autores também abordam a possibilidade de os poros diminuir ao longo do tempo.

6.5 RESUMO DOS RESULTADOS

A Tabela 16 apresenta o resumo dos resultados.

Tabela 16 - Resumo dos resultados

Teste	Amostra				
	0%MK	5% MK	10% MK	15% MK	20%MK
Resistência mecânica (MPa)	Ganho de resistência com o tempo	Melhores resultados e ganho de resistência com o tempo	Ganho de resistência com o tempo	Baixa resistência (menor que a amostra referência)	Baixa resistência e instabilidade na amostra
Calorimetria	Pico máximo de hidratação com 41h	Pico máximo de hidratação com 30h	Pico máximo de hidratação com 19h	Pico máximo de hidratação com 13h	Pico máximo de hidratação com 11h
DRX	Formação de etringita e gipsita	Formação de etringita e gipsita (maior intensidade)	Formação de etringita e gipsita	Formação de etringita e gipsita.	Formação de etringita e gipsita.
TG-DTG	Picos de decomposição de etringita e gipsita	Picos de decomposição de etringita e gipsita (maior intensidade)	Picos de decomposição de etringita e gipsita	Picos de decomposição de etringita e gipsita.	Picos de decomposição de etringita e gipsita
Análise de absorção de água	Diminui com o tempo	Diminui com o tempo (menor absorção)	Diminui com o tempo	Leve diminuição com o tempo	Leve diminuição com o tempo

Fonte: Autor.

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho tem como objetivo estudar o metacaulim (MK) como fonte de alumina (Al_2O_3) nos cimentos supersulfatados (CSS), para isso desenvolveu estudos em pastas realizando ensaios de resistência mecânica, absorção de água, calorimetria e análise em microestruturas como DRX e TG-DTG.

Nos ensaios de resistência à compressão, a pasta com 5% de MK apresentou os melhores resultados aos 7, 28, 56 e 90 dias. A pasta com 10% de MK aos 28 e 56 dias, apresentou resistência à compressão estatisticamente igual à amostra de referência, mas aos 90 dias apresentou resistência significativamente maior (31,95 MPa). Todas as amostras tiveram ganho de resistência ao decorrer do tempo, entretanto, a presença do MK é limitada a um teor ótimo e quando esse teor é superado, pode comprometer a reatividade e conseqüentemente a resistência mecânica.

Através do calor de hidratação das pastas, foi possível verificar um processo de reação mais rápido nas amostras com maiores teores de MK, onde todas apresentaram os picos máximos em 36 horas. Através do calor acumulado, foi possível observar que as amostras com 20 e 15% apresentaram maior calor acumulado.

Com avaliação do calor de hidratação das pastas, verificou-se que as amostras com MK apresentaram menor taxa de calor acumulado quando comparado com a amostra de referência. Todas as pastas com MK tiveram o pico de hidratação máximo até 30 horas e as pastas com 20 e 15% tiveram os picos máximos de hidratação em até 13 horas. Assim, como indica a literatura, a presença do MK proporciona uma reação de hidratação mais rápida as pastas.

Com as análises em microestruturas (DRX e TG-DTG) foi possível constatar a presença de etringita em todas as amostras e com todas as idades. Através dos DRX é possível observar que a amostra com 5 % de MK apresentou maior intensidade de etringita em todas as idades, contudo, é importante destacar o desempenho da amostra com 10% de MK aos 90 dias em que apresentou maior teor de etringita que à amostra de referência, entretanto é observado uma instabilidade nas pastas com 15 e 20% de MK, onde as mesmas apresentaram menor intensidade de etringita. As curvas de DTG apresentaram picos característicos dos principais compostos

hidratados na faixa de 80°C, comprovando a presença de etringita, no entanto, é possível que o pico de C-S-H tenha sido mascarado, pois o mesmo também tem decomposição térmica nessa mesma temperatura.

O ensaio de absorção mostrou que maiores proporções de MK podem influenciar em um material com maior absorção de água, o que pode contribuir para os baixos índices de resistência.

A presença do aditivo superplastificante proporcionou melhor trabalhabilidade e compactação nas pastas, contudo, não teve influência na resistência mecânica do CSS.

O MK pode ser uma fonte alternativa de Al_2O_3 bastante promissora, contudo, apresenta limitações devido suas características físicas o que delimita a um teor ótimo para utilização. Com isso, é possível considerar que a presença do MK (até 10%) nas pastas de CSS contribui com o aumento no teor de Al_2O_3 proporcionando maior formação de etringita nas pastas de CSS.

Como esperado teoricamente, a presença de etringita favoreceu o ganho de resistência das pastas. As pastas com maiores intensidades de etringita apresentaram os melhores desempenhos mecânicos.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência de diferentes teores de escórias de alto-forno, MK e sulfato de cálcio;
- Estudar o comportamento das pastas com CSS e MK em argamassa e concreto;
- Verificar o comportamento do CSS com MK ao ataque por sulfatos e a ambientes agressivos;
- Avaliar outras fontes alternativas de Al_2O_3 .

REFERÊNCIAS

- AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PERA, J. Properties of Metakaolin Blend Cements. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 4, p. 161–168, 1994.
- 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.
- ANGULSKI DA LUZ, C.; HOOTON, R. D. Influence of Supersulfated Cement Composition on Hydration Process. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 6, p. 2–7, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10908 Aditivos para argamassa e concreto - Ensaios de uniformidade**. Rio De Janeiro, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735 - Cimento Portland de alto-forno**. Rio De Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778 -Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - Índice de vazios e massa específica**. Rio De Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768 - Aditivos Químicos para Concreto de Cimento Portland - Requisitos**. Rio De Janeiro, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15894-1 - Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta**. Rio De Janeiro, 2010.
- BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. DE F.; LUZ, A. B. DA. Gipsita. **Rochas e minerais industriais - CETEM**, n. CT2005-122– 00, p. 449–470, 2005.
- BARIN, D. S. Carbonatação e Absorção Capilar em Concreto de Cimento Portland Branco Com Altos Teores de Adição de Escória de Alto - Forno e Ativador Químico. **(Dissertação de Mestrado)**. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria-RS, 2008.
- BASTOS, A. P. O. Análise da Influência de Aditivos Superplastificantes no Comportamento de Pastas de Cimento Portland Com e Sem Adição de Fíler Calcário. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, 2016.
- BOLTE, G. et al. Development of composite cements characterized by low environmental footprint. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 503–514, 2019.
- CAI, R. et al. The early hydration of metakaolin blended cements by non-contact impedance measurement. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, p. 70–81, 2018.
- CANUT, M. M. C. et al. Microstructural analyses of phosphogypsum generated

- by Brazilian fertilizer industries. **Materials Characterization**, v. 59, p. 365–373, 2008.
- CHAUNALI, P.; PEETHAMPARAN, S. Evolution of strength, microstructure and mineralogical composition of a CKD-GGBFS binder. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 2, p. 197–208, 2011.
- CHENG, H. et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1–13, 2012.
- COURARD, L. et al. Durability of mortars modified with metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 9, p. 1473–1479, 2003.
- DENARI, G. B.; CARVALHEIRO, É. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. (Tese de Doutorado). **Universidade de São Paulo**, v. 1, n. 1, p. 1–48, 2012.
- DUTTA, D. K.; BORTHAKUR, P. C. Activation of low lime high alumina granulated blast furnace slag by anhydrite. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 5, p. 711–722, 1990.
- EL-DIADAMONY, H. et al. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **HBRC Journal**, v. 14, n. 2, p. 150–158, 2018.
- EN 15743:2010. Supersulfated cement – Composition, specifications and conformity criteria. **European Committee for Standardization (CEN)**, 2010.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1313–1321, 1999.
- GARCIA, E. et al. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. **Cerâmica**, v. 61, n. 358, p. 251–258, 2015.
- GNR PROJECT REPORTING CO₂. **Cement Sustainability Initiative Getting the Numbers Right Project Emissions Report 2018**. Acessado em junho de 2020. Disponível em < <https://gccassociation.org/gnr/>>.
- GIJBELS, K. et al. Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 132, 2020.
- GRACIOLI, B. Influência da temperatura de calcinação dos fosfogesso no desempenho de cimentos supersulfatados. (Dissertação de Mestrado). **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**. Pato Branco-PR, 2016.
- GRACIOLI, B. et al. Considerations on the mechanical behavior and hydration process supersulfated cement (CSS) formulated with phosphogypsum. **Revista Materia**, v. 22, n. 1, 2017.

GROUNDS, T.; 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, n. 2–3, p. 687–699, 1994.

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

GRUSKOVNJAK, A. et al. Quantification of hydration phases in supersulfated cements: Review and new approaches. **Advances in Cement Research**, v. 23, n. 6, p. 265–275, 2011.

ISAIA, Geraldo C. Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo: **Ipsis** Gráfica e Editora, 2011.

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

KHATIB, J. M.; CLAY, R. M. Absorption characteristics of metakaolin concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 19–29, 2004.

KHATIB, J. M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 10, p. 1545–1553, 1996.

KOCAK, Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. **Journal of Building Engineering**, v. 31, p. 101419, 2020.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939 – 1947, 2003.

MASOUDI, R.; HOOTON, R. D. Examining the hydration mechanism of supersulfated cements made with high and low-alumina slags. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 193–203, 2019.

MASOUDI, R.; HOOTON, R. D. Influence of alkali lactates on hydration of supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117844, 2020.

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

MEDINA, E. A. Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com Cimento Portland e hidróxido de cálcio. (**Dissertação de Mestrado**). **Universidade de São Paulo**. São Paulo, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. . **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

NASCIMENTO, R. M. DO. Estudo da Aditivção do Metacaulim de Alta Reatividade,

Produzido Por Meio do Método de Calcinação Flash em Cimento Portland. **(Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2009.**

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

NGUYEN, H. A. et al. Influence of low calcium fly ash on compressive strength and hydration product of low energy super sulfated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 99, p. 40–48, 2019.

NITA, C. et al. Effect of metakaolin on the performance of PVA and cellulose fibers reinforced cement. **Proceedings of the 9th International Conference on Inorganic-bonded Composites Materials. Moscow**, p. 1–11, 2004.

QIAN, X. et al. Enhancing the performance of metakaolin blended cement mortar through in-situ production of nano to sub-micro calcium carbonate particles. **Construction and Building Materials**, v. 196, p. 681–691, 2019.

PLANK, J. et al. Chemical admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p 81-99, 2015.

ROCHA, C. A. A.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D. Influence of stone cutting waste and ground waste clay brick on the hydration and packing density of cement pastes. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 6, n. 4, p. 661 – 680, 2013.

RUBERT, S. et al. The influence of the content and type of alkali activator on the process of hydration of supersulfated cements (SSC). **14th International Congress on the Chemistry of Cement**, p. 1–8, 2015.

RUBERT, S. Contribuição Ao Estudo De Cimentos Supersulfatados: Formulação e Mecanismo de Hidratação. **(Dissertação de Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco-PR, 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**, v. 134, n. 2, p. 971–980, 2018.

SADEK, D. M. Effect of cooling technique of blast furnace slag on the thermal behavior of solid cement bricks. **Journal of Cleaner Production**, v. 79, p. 134–141, 2014.

SCHAEFER, C. O. Valorização de Fonte Alternativa de Sulfato de Cálcio Para a Produção de Argamassas Autonivelantes. **(Tese de Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina**, p. 1–384, 2013.

SCHUSTER, G. et al. Influência do ativador alcalino no pH e resistência à compressão do cimento supersulfatado: estudo exploratório para uso no concreto armado. **4º Simpósio paranaense de patologia das construções**, p. 291–299, 2019.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 392–400, 2009.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos da Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

VOLKWEIS, L. et al. Metakaolin as aluminum source in Supersulfated Cement. **7th Internation Congress on Ceramics & 65° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2018, Foz do Iguaçu.**, v. 1, p. 223–230, 2018.

WADSÖ, L. Operational issues in isothermal calorimetry. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1129–1137, 2010.

WADSÖ, L.; ARNDT, M. An international round robin test on isothermal (conduction) calorimetry for measurement of three-day heat of hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 316–322, 2016.

WEI, J.; CEN, K. Empirical assessing cement CO₂ emissions based on China's economic and social development during 2001–2030. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 200–211, 2019.

WEI, J.; GENCTURK, B. Hydration of ternary Portland cement blends containing metakaolin and sodium bentonite. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 105–772, 2019.

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

**APÊNDICE A – QUANTIDADE DE MATERIAIS UTILIZADO NAS PASTAS DE CSS
COM MK**

Tabela 17 - Proporção dos materiais utilizados para o preparo das pastas

Amostras	Escória de alto-forno (g)	Anidrita (g)	Metacaulim (g)	CPV (g)	Água (g)
0% MK	240	0	45	15	120
5% MK	225	15	45	15	120
10% MK	210	30	45	15	120
15% MK	195	45	45	15	120
20% MK	180	60	45	15	120

Fonte: Autor

APÊNDICE B – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS COM CSS E MK

Tabela 18 - Resistência à compressão das amostras 0% de MK

0% de MK	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
Corpo de prova 1	14,66	20,74	25,02	22,56
Corpo de prova 2	13,09	19,03	22,57	21,27
Corpo de prova 3	15,37	19,88	23,26	24,81
média	14,37	19,88	23,62	22,88
Desvio padrão	0,95	0,70	1,03	1,46
Coefficiente de variação	6,63	3,51	4,37	6,39

Fonte: autor

Tabela 19 - Resistência à compressão das amostras 5% de MK

5% de MK	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
Corpo de prova 1	14,83	35,66	36,16	41,32
Corpo de prova 2	15,27	36,66	36,07	45,85
Corpo de prova 3	13,98	36,43	36,11	45,14
média	14,69	36,25	36,11	44,10
Desvio padrão	0,54	0,43	0,04	1,99
Coefficiente de variação	3,64	1,18	0,10	4,51

Fonte: Autor.

Tabela 20 - Resistência à compressão das amostras 10% de MK

10% de MK	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
Corpo de prova 1	11,79	20,23	24,89	35,03
Corpo de prova 2	11,78	20,83	21,86	34,17
Corpo de prova 3	11,28	19,37	20,73	33,69
média	11,62	20,14	22,49	34,30
Desvio padrão	0,24	0,60	1,76	0,55
Coeficiente de variação	2,05	2,97	7,81	1,62

Fonte: Autor**Tabela 21 - Resistência à compressão das amostras 15% de MK**

15% de MK	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
Corpo de prova 1	7,54	11,18	14,23	19,07
Corpo de prova 2	7,60	12,00	14,83	18,97
Corpo de prova 3	7,51	11,35	14,88	17,74
média	7,55	11,51	14,65	18,59
Desvio padrão	0,04	0,35	0,30	0,60
Coeficiente de variação	0,50	3,07	2,02	3,25

Fonte: Autor.

Tabela 22 - Resistência à compressão das amostras 20% de MK

20% de MK	Resistência à compressão (MPa)			
	7 dias	28 dias	56 dias	90 dias
Corpo de prova 1	7,15	19,27	16,02	13,61
Corpo de prova 2	7,33	16,71	16,25	13,80
Corpo de prova 3	6,67	16,40	16,35	14,67
média	7,05	17,46	16,21	14,03
Desvio padrão	0,28	1,29	0,14	0,46
Coefficiente de variação	3,95	7,37	0,85	3,29

Fonte: Autor.