

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**ELOISE APARECIDA LANGARO**

**CIMENTO ÁLCALI ATIVADO A PARTIR DA VALORIZAÇÃO DA  
ESCÓRIA DE ALTO FORNO A CARVÃO VEGETAL**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2016**

**ELOISE APARECIDA LANGARO**

**CIMENTO ÁLCALI ATIVADO A PARTIR DA VALORIZAÇÃO DA  
ESCÓRIA DE ALTO FORNO A CARVÃO VEGETAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Área de Concentração em Componentes e Materiais de Construção, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, UTFPR.

Orientador: Professor Dr. Adalberto Matoski  
Coorientadora: Professora Dr<sup>a</sup>. Caroline Angulski da Luz

**CURITIBA**

**2016**

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

L269c Langaro, Eloise Aparecida  
2016 Cimento álcali ativado a partir da valorização da escória de alto forno a carvão vegetal / Eloise Aparecida Langaro.-- 2016.  
139 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2016.  
Bibliografia: p. 116-124.

1. Engenharia civil - Dissertações. 2. Cimento álcali ativado. 3. Escória. 4. Bases (Química). 5. Química orgânica. 6. Cimento Portland. I. Matoski, Adalberto. II. Luz, Caroline Angulski da. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 624

---

**Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba**



## TERMO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO N.º 086

### **CIMENTO ÁLCALI ATIVADO A PARTIR DA VALORIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO A CARVÃO VEGETAL**

POR

**ELOISE APARECIDA LANGARO**

Esta dissertação foi apresentada às 14h00min do dia 19 de fevereiro de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL**, área de Construção Civil, linha de pesquisa Materiais e Componentes de Construção, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho \_\_\_\_\_.

(aprovado / reprovado)

\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Adalberto Matoski**  
(Orientador - UTFPR)

\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. José Marques Filho**  
(UFPR)

\_\_\_\_\_  
**Prof.ª Dr.ª Eliane Betânia Carvalho Costa**  
(UTFPR)

\_\_\_\_\_  
**Prof.ª Dr.ª Caroline Angulski da Luz**  
(UTFPR)

Visto da Coordenação:

\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Ronaldo Luis dos Santos Izzo**  
Coordenador do PPGEC

## AGRADECIMENTOS

Neste momento é gratificante olhar para trás, e lembrar das pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho. Agradeço:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adalberto Matoski, pela oportunidade e incentivo, o qual me acolheu com a pesquisa em andamento e fez o possível para que o trabalho fosse concluído com êxito.

A minha coorientadora, Professora Dr<sup>a</sup>. Caroline Angulski da Luz, pela oportunidade mais uma vez de trabalho em conjunto, sem a sua coorientação não poderia chegar ao fim com resultados tão positivos. Agradeço sua compreensão, paciência e dedicação em todas os momentos.

Ao Professor Seva, pela sua ajuda durante a análise de microscopia eletrônica de varredura, além de seus conselhos e dedicação incomum aos alunos. As Professoras Dr<sup>a</sup>. Eliane Betânia Carvalho Costa e Dr<sup>a</sup>. Juliana Rose, sempre solícitas e dedicadas. Agradeço também aos demais Professores que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos Técnicos dos laboratórios da UTFPR-Curitiba, Gustavo e Felipe, pela ajuda e tempo disponibilizado para que a realização dos ensaios fosse possível. Também à Técnica do laboratório de Materiais da UTFPR-Pato Branco, Cláudia, por toda ajuda.

Ao departamento de pesquisas LAMIR da UFPR-Curitiba por ter permitido a realização das análises de difração aos raios-X (DRX) e demais ensaios. Além dos Técnicos de laboratório que contribuíram com conhecimento e tempo para a realização desse ensaio. Também a todos da Central de análises DAQUI da UTFPR-Pato Branco pelo auxílio nas análises térmicas.

A Capes pela bolsa de pesquisa, e as coordenações do PPGEC-Curitiba e PPGEC-Pato Branco pelo auxílio com demais despesas utilizadas em análises e congressos.

Aos bolsistas de IC, Maryah e Islas que sempre se demonstraram prestativos e competentes, além das alunas Andreza e Cheila que estiveram sempre presentes.

A todos os amigos e colegas do PPGEC, as amigas Fernanda H., Fernanda F., Viviane, e em especial a Aline Hermann por toda a amizade, atenção e amadurecimento. A Bruna, Andréia e Tobias pelo acolhimento, amizade e troca de experiências.

A minha família e namorado pelo apoio ao longo desta jornada, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis, por todo o auxílio e incentivo. E principalmente a Deus, por ter me proporcionado essa experiência única.

## RESUMO

LANGARO, E. A. Cimento álcali ativado a partir da valorização da escória de alto forno a carvão vegetal. 2016. 139 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Enquanto que na produção do cimento Portland é feita a extração de matérias-primas não renováveis e o lançamento de CO<sub>2</sub> de forma excessiva; a fabricação dos cimentos álcali ativados não envolve a calcinação dos materiais e pode utilizar como matéria-prima subprodutos da indústria. Nesse contexto, os cimentos álcali ativados surgem como uma nova classe de materiais aglomerantes de bom desempenho e baixo impacto ambiental, os quais podem ser sintetizados unicamente com resíduos, como por exemplo, escórias de alto forno ativadas com diferentes produtos alcalinos, gerando materiais com características interessantes para aplicações na construção civil. Em função da composição química, as escórias de alto forno geradas em fornos a coque são empregadas como adição ao cimento Portland; entretanto, aquelas oriundas de fornos a carvão vegetal não encontram a mesma destinação pois normalmente não se adequam aos módulos de basicidade prescritos nas normas, implicando assim um passivo ambiental. Esta pesquisa tem por objetivo a obtenção de cimentos álcali ativados (CAT) visando a valorização da escória A (ácida). Também foi utilizada uma escória proveniente de alto forno a coque (B) como matéria-prima, a fim de comparar a composição química de ambas. Foram elaboradas composições iniciais de CAT com hidróxido de sódio (NaOH) como ativador, as quais foram submetidas a dois processos de cura (úmida e imersa) para testes iniciais. A cura imersa se mostrou menos propícia no uso da escória como ligante, uma vez que o contato com a água lixivia o material diminuindo sua superfície de contato, o que traz consequências no desenvolvimento mecânico e da microestrutura. Já em cura úmida, com 5% de NaOH como ativador, as argamassas de escória A obtiveram ótimo desempenho mecânico, atingindo valores próximos a 45MPa aos 28 dias; sendo que o desenvolvimento da fase de C-S-H e hidrotalcita pôde ser observada a partir dos difratogramas de raios-X e análises térmicas. A escória B desenvolveu menor resistência na presença do ativador, mas as mesmas fases foram observadas em ambas as composições; constatando-se então que a composição química da matéria-prima tem forte influência no desempenho dos CAT's.

Palavras-chave: Cimento álcali ativado. Escória de alto forno. Módulo de basicidade.

## ABSTRACT

LANGARO, E. A. Alkali activated cement from the valuation of the blast furnace slag charcoal. 2016. 139 f. Dissertation. Graduate Program in Civil Engineering, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2016.

While production of Portland cement is made the extraction of non-renewable raw materials and the release of CO<sub>2</sub> excessively; the manufacture of alkali activated cement does not involve the calcination of materials and can be used as raw material byproducts of industry. In this context, the alkali activated cements emerge as a new class of binder materials of good performance and low environmental impact, which can be synthesized only with waste, such as slag in blast furnace activated with different alkalis generating materials with characteristics interesting for applications in construction. Depending on the chemical composition, blast furnace slag generated in coke ovens are used as addition to Portland cement; however, those from charcoal ovens are not the same destination as usually is inappropriate the basicity modules prescribed in the rules, thus implying an environmental liability. This research has the purpose to obtain activated alkali cements (CAT) aimed at the valorisation of the slag (acid). Also used was a blast furnace from coke (B) as raw material, in order to compare the chemical composition of both. CAT initial compositions with sodium hydroxide was prepared (NaOH) as an activator, which were subjected to two curing processes (wet and immersed) for initial testing. The immersed cure was less benign in the use of slag as a binder caused a lower compressive strength, since the contact with the water solubilizing the material reducing its contact surface. In wet cure, with 5% NaOH as an activator, the slag mortars A obtained high mechanical performance, arriving values close to 45MPa at 28 days; the development of C-S-H and hydrotalcite phase was observed from the XRD patterns of X-rays and thermal analysis. Slag B developed less strength in the presence of the activator, but the same phases were observed in both compositions. It was possible to verify that the chemical composition of raw material had strong influence on the performance of the CAT's.

Key-words: Alkali activated cement. Blast furnace slag. Modulus of basicity.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção mundial de cimento Portland (1900 à 2010) .....	20
Figura 2 - Pátio para estocagem de escória de alto-forno.....	25
Figura 3 - Desenvolvimento da resistência à compressão dos compostos .....	28
Figura 4 - Taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento Portland durante e pega e o período inicial de endurecimento.....	30
Figura 5 - Micrografia (MEV) da hidratação do cimento Portland aos 360 dias.....	30
Figura 6 - Representação diagramática da zona de transição e da matriz da pasta de cimento no concreto .....	31
Figura 7 - Tipos I (A) e II (B) de C-S-H (MEV de superfícies fraturadas, cortesia K. L. Scrivener).....	32
Figura 8 - Composição química dos componentes adicionados ao cimento Portland.....	34
Figura 9 - Diagrama ternário indicando a composição do cimento Portland e escória de alto forno ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) .....	35
Figura 10 - Evolução da Produção de ferro-gusa no Brasil.....	37
Figura 11 - Classificação de subconjuntos diferentes de materiais álcali ativados, em comparação com o cimento Portland, o cimento sulfoaluminato de cálcio .....	42
Figura 12 - Estruturas geopoliméricas.....	44
Figura 13 - Influência da quantidade $\text{Al}_2\text{O}_3$ na hidratação da escória utilizando NaOH (a) em idades precoces (b) até 5 dias, utilizando WG (c) em idades precoces e (d) até 5 dias.....	50
Figura 14 - Três tipos de cinética de reação da escória, por Shi <i>et al.</i> , (1995).....	51
Figura 15 - DRX das escórias A7 e A17 comparadas com o DRX das escórias ativadas com NaOH e WG aos 180 dias .....	54
Figura 16 - Resistência mecânica das composições de cimento álcali ativado .....	56
Figura 17 - Difração de Raios-X das amostras.....	56
Figura 18 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) de sistemas álcali ativados com escórias ambos aos 28 dias (a) Escória HA (12% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e (b) Escória LA (7% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	57

Figura 19 - Efeito dos tipos de ativadores na expansão ocasionada pela reação álcali agregado em argamassas de cimento álcali ativado $w(\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}) = 3,5\%$ , 0,15-0,75 mm, 180 dias.....	59
Figura 20 - Efeitos da quantidade de álcali na expansão de argamassas de cimento álcali ativado.....	60
Figura 21 - Influência do tipo de escória na taxa de expansão da reação álcali agregado; $w(\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}})=3,5\%$ , $W(\text{QG})=15\%$ ; 0.15-0.75mm .....	60
Figura 22 - Fluxograma de ensaios.....	61
Figura 23 - (A) Escória granulada de alto forno a carvão vegetal (B) Escória granulada de alto forno a coque.....	62
Figura 24 - Moinho de bolas e panela .....	62
Figura 25 - Curva granulométrica das escórias A e B .....	64
Figura 26 - Difração de raios-X da escória ácida .....	66
Figura 27 - Cura dos corpos de prova.....	69
Figura 28 - Calorímetro .....	71
Figura 29 - Representação esquemática de curva de fluxo de calor de hidratação e critérios de determinação das variáveis .....	72
Figura 30 - Difratômetro de Raio-X e porta amostra .....	73
Figura 31 - Equipamento para análise térmica (TG/DTG).....	74
Figura 32 - Equipamento para análise térmica (DSC).....	75
Figura 33 - Porta amostra com o furo e mini prensa para fechamento hermético.....	75
Figura 34 - (a) Preparação das amostras para metalização com ouro (b) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....	77
Figura 35 - Resistência à compressão (7 e 28 dias) escória ativada com NaOH (cura imersa e úmida).....	79
Figura 36 - Argamassas ativadas com 2%NaOH (cura imersa) 28 dias .....	80
Figura 37 - Argamassas ativadas com 3%NaOH (cura imersa) 28 dias .....	80
Figura 38 - Resistência à compressão dos corpos de prova das escórias A(3354) A(5352) e B(4410) ativadas com NaOH (7 e 28 dias) cura úmida .....	82
Figura 39 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A(5352), A(3354) e B(4410) ativadas com 5% de NaOH.....	84
Figura 40 - (B) Espalhamento argamassa de Esc. B (A) Espalhamento argamassa de Esc. A.....	85

Figura 41 - Resistência à compressão dos corpos de prova de escória A ativada com NaOH (3, 7, 28, 90 dias) cura úmida .....	86
Figura 42 - Resistência à compressão dos corpos de prova de escória A ativada com 4 e 5% de NaOH (3, 7 e 28 dias) cura úmida, ensaio de confirmação .....	87
Figura 43 - Resistência à compressão dos corpos de prova de escória B ativada com NaOH (3, 7, 28, 90 dias) cura úmida .....	88
Figura 44 - Interações entre fatores .....	91
Figura 45 - Comparação dos valores de resistência à compressão especificados por norma para CP de alto forno e entre os valores obtidos para os CAT's .....	92
Figura 46 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A e B ativadas com diferentes teores de NaOH .....	94
Figura 47 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A e B ativadas com diferentes teores de NaOH até 24 horas .....	95
Figura 48 - Difrátogramas das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH, CSH – Silicato de sódio hidratado e HT - Hidrotalcita .....	97
Figura 49 - Difrátogramas das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH, CSH – Silicato de sódio hidratado e HT - Hidrotalcita .....	98
Figura 50 - TG e DTG das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH .....	100
Figura 51 - TG e DTG das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH .....	102
Figura 52 - DSC das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH, 7, 28 e 90 dias.....	103
Figura 53 - DSC das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH, 7, 28 e 90 dias.....	105
Figura 54 - MEV, C-S-H nas amostras de escória A ativadas com 4% NaOH, 7 e 28 dias.....	106
Figura 55 - MEV, C-S-H nas amostras de escória A ativadas com 5% NaOH, 7 e 28 dias.....	106
Figura 56 - MEV, C-S-H nas amostras de escória A ativadas com 6% NaOH, 7 e 28 dias.....	107
Figura 57 - EDS da micrografia da pasta com escória A ativadas com NaOH (a) 4% (b) 5% (c) 6%, 7 dias.....	108

Figura 58 - MEV, C-S-H nas amostras de escória B ativadas com 4% NaOH, 7 e 28 dias.....	109
Figura 59 - MEV, C-S-H nas amostras de escória B ativadas com 5% NaOH, 7 e 28 dias.....	109
Figura 60 - MEV, C-S-H nas amostras de escória B ativadas com 6% NaOH, 7 e 28 dias.....	109
Figura 61 - EDS da micrografia da pasta com escória B ativadas com NaOH (a) 4% (b) 5% (c) 6%, 7 dias.....	110
Figura 62 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH (7 dias).....	136
Figura 63 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH (7 dias).....	136
Figura 64 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A(5352), A(3354) e B(4410) ativadas com 5% de NaOH (7 dias).....	137
Figura 65 - Microestrutura das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH (7 e 28 dias) .....	138
Figura 66 - Microestrutura das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH (7 e 28 dias) .....	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Subprodutos utilizados como adições em cimento Portland .....	33
Tabela 2 - Exigências físicas, mecânicas e químicas do cimento Portland de alto forno .....	36
Tabela 3 - Composição das escórias de alto-forno no Brasil, comparativamente ao Cimento.....	38
Tabela 4 - Fórmulas propostas para a avaliação de hidraulicidade da EGAF.....	39
Tabela 5 - Exigências de algumas normas quanto da escória em cimento.....	40
Tabela 6 - Diferentes tipos e quantidades de ativadores em CAT's.....	48
Tabela 7 - Composição das misturas álcali-ativadas .....	55
Tabela 8 - Tipos de cura e especificações utilizadas em CAT's por diversos autores .....	58
Tabela 9 - Caracterização física das escórias: massa específica e Finura Blaine ....	63
Tabela 10 - Distribuição granulométrica das escórias A e B .....	64
Tabela 11 - Composição química das escórias.....	65
Tabela 12 - Composições dos aglomerantes, % de ativador em massa de escória .	67
Tabela 13 - Índices de hidraulicidade e/ou basicidade propostos e resultados das escórias A e B .....	78
Tabela 14 - Caracterização física das escórias: Superfície específica obtida pelo método Blaine .....	81
Tabela 15 - Análise ANOVA para a escória A, com diferentes finuras, ativada .....	83
Tabela 16 - Dados de tempo de início e fim de pega, duração do período de indução e pico máximo dos CAT's com escória A e B (diferentes finuras).....	83
Tabela 17 - Espalhamento argamassas de escória .....	85
Tabela 18 - ANOVA escória A.....	89
Tabela 19 - ANOVA escória B.....	89
Tabela 20 - ANOVA comparação entre as duas escórias (A e B).....	90
Tabela 21 - Comparação entre valores de resistência à compressão exigidos em norma e a obtida nos CAT's (com fator de correção).....	92
Tabela 22 - Dados de tempo de início e fim de pega, duração do período de indução e pico máximo dos CAT's com escória A e B.....	96

Tabela 23 - Pico C-S-H, intensidade máxima do composto para os CAT's com escória A.....	98
Tabela 24 - Pico C-S-H, intensidade máxima do composto para os CAT's com escória B.....	99
Tabela 25 - Perda e massa (em %) pela análise termogravimétrica (TG) até 600°C das amostras com escória A ativadas com diferentes teores de NaOH .....	101
Tabela 26 - Perda e massa (em %) pela análise termogravimétrica (TG) até 600°C das amostras com escória B.....	102
Tabela 27 - Perda e massa (em %) pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras com escória A .....	104
Tabela 28 - Perda e massa (em %) pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras com escória B .....	105
Tabela 29 - EDS da micrografia da pasta com escória A ativada com diferentes teores de NaOH, 7 dias.....	108
Tabela 30 - EDS da micrografia da pasta com escória B ativada com diferentes teores de NaOH, 7 dias.....	110
Tabela 31 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 2% de NaOH (cura imersa) .....	127
Tabela 32 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 3% de NaOH (cura imersa) .....	127
Tabela 33 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 4% de NaOH (cura imersa) .....	127
Tabela 34 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 5% de NaOH (cura imersa) .....	128
Tabela 35 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 2% de NaOH (cura úmida) .....	128
Tabela 36 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 3% de NaOH (cura úmida) .....	128
Tabela 37 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 4% de NaOH (cura úmida) .....	129
Tabela 38 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida) .....	129

Tabela 39 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 6% de NaOH (cura úmida) .....	129
Tabela 40 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória básica (B) ativadas com 4% de NaOH (cura úmida) .....	129
Tabela 41 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória básica (B) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida) .....	130
Tabela 42 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória básica (B) ativadas com 6% de NaOH (cura úmida) .....	130
Tabela 43 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória A (R) ativadas com 4% de NaOH (cura úmida) .....	130
Tabela 44 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória A (R) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida) .....	131
Tabela 45 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória A (1h) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida) .....	131
Tabela 46 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 3 dias (Escória A) .....	132
Tabela 47 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 7 dias (Escória A) .....	132
Tabela 48 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 28 dias (Escória A) .....	132
Tabela 49 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 90 dias (Escória A) .....	132
Tabela 50 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 4% NaOH (Escória A).....	133
Tabela 51 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 5% NaOH (Escória A).....	133
Tabela 52 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 6% NaOH (Escória A).....	133
Tabela 53 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 3 dias (Escória B) .....	133
Tabela 54 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 7 dias (Escória B) .....	134

Tabela 55 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 28 dias (Escória B) .....	134
Tabela 56 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 90 dias (Escória B) .....	134
Tabela 57 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 4% NaOH (Escória B).....	134
Tabela 58 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 5% NaOH (Escória B).....	134
Tabela 59 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 6% NaOH (Escória B).....	135



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFm	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
C-A-H	Cálcio aluminato hidratado
CaCO <sub>3</sub>	Calcita
Ca(OH) <sub>2</sub>	Cal hidratada
CAT	Cimento álcali ativado
C-H	Portlandita
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
CP	Cimento Portland
C/S	CaO/SiO <sub>2</sub>
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CVMP	Cinza volante micro pulverizada
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Derivada termogravimétrica
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EGAF	Escória granulada de alto forno
ESEM	Microscopia eletrônica de varredura ambiental
FRX	Fluorescência de Raios-X
KOH	Hidróxido de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MK	Metacaulim
MPa	MegaPascal
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato trissódico
NaF	Fluoreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
RCD	Resíduos de construção e demolição
TG	Termogravimetria
WG	Waterglass – solução de silicato de sódio

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1. OBJETIVO GERAL .....	23
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
1.3. JUSTIFICATIVA .....	24
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>27</b>
2.1. CIMENTO PORTLAND.....	27
2.1.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO E COMPOSIÇÃO.....	27
2.1.2. PROCESSO DE HIDRATAÇÃO .....	28
2.1.3. ADIÇÕES.....	32
2.2. CIMENTOS PORTLAND DE ALTO FORNO .....	34
2.2.1. ESCÓRIAS DE ALTO FORNO .....	36
2.3. SISTEMAS ÁLCALI ATIVADOS.....	42
2.3.1. SISTEMA AGLOMERANTE ALCALINO OU GEOPOLÍMERO.....	43
2.3.2. SISTEMA ALCALINO TERROSO .....	45
2.4. TRABALHOS DESENVOLVIDOS COM CIMENTO ÁLCALI ATIVADO (CAT) .....	46
2.4.1. TIPOS DE ESCÓRIA.....	46
2.4.2. ATIVADORES .....	47
2.4.3. PROPRIEDADES DOS CAT'S .....	49
2.4.3.1. CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO .....	49
2.4.4. MICROESTRUTURA, FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS E O DESENVOLVIMENTO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	52
2.4.5. ASPECTOS DE DURABILIDADE.....	57
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>61</b>
3.1. MATERIAIS.....	62
3.1.1. ESCÓRIAS.....	62
3.1.1.1. PREPARAÇÃO.....	62
3.1.1.2. CARACTERIZAÇÃO (DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA, FINURA BLAINE E MASSA ESPECÍFICA) .....	62
3.1.1.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA .....	64

3.1.2.	ATIVADOR ALCALINO .....	66
3.2.	MÉTODOS .....	67
3.2.1.	ESTUDO INICIAL .....	67
3.2.1.1.	DEFINIÇÃO DOS TEORES DE ATIVADOR.....	67
3.2.1.2.	DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE CURA.....	67
3.2.2.	DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES E MÉTODO DE CURA A PARTIR DO ESTUDO INICIAL: EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR ALCALINO NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS E BÁSICAS.....	68
3.2.3.	PREPARAÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS .....	69
3.2.4.	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS .....	70
3.2.4.1.	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL EM ARGAMASSAS .....	70
3.2.4.2.	CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA .....	71
3.2.4.3.	AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA .....	72
3.2.4.3.1.	PROCESSO DE INTERRUPTÃO DA HIDRATAÇÃO.....	72
3.2.4.3.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	73
3.2.4.3.3.	ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTG E DSC).....	73
3.2.4.3.4.	ANÁLISE MORFOLÓGICA .....	76
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>78</b>
4.1.	AVALIAÇÃO DO MÓDULO DE BASICIDADE E/OU HIDRAULICIDADE PROPOSTOS.....	78
4.2.	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR ALCALINO NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS E BÁSICAS .....	79
4.2.1.	DEFINIÇÃO DO TIPO DE CURA .....	79
4.2.2.	EFEITO DA FINURA DA ESCÓRIA NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS .....	81
4.2.3.	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL EM ARGAMASSAS (ESCÓRIAS A E B) .....	85
4.2.3.1.	COMPARAÇÃO ENTRE CAT'S E CIMENTOS DE ALTO FORNO, DE ACORDO COM A NBR 5735:1991 .....	91
4.2.4.	CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA.....	93
4.2.5.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	96
4.2.6.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADA (DTG) 100	

4.2.7.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	103
4.2.8.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	105
<b>5.</b>	<b>SÍNTESE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>111</b>
5.1.	EFEITO DA FINURA DA ESCÓRIA NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS.....	111
5.2.	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR ALCALINO NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS E BÁSICAS .....	112
<b>6.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....		<b>118</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....		<b>127</b>
<b>APÊNDICE B</b> .....		<b>132</b>
<b>APÊNDICE C</b> .....		<b>136</b>
<b>APÊNDICE D</b> .....		<b>138</b>

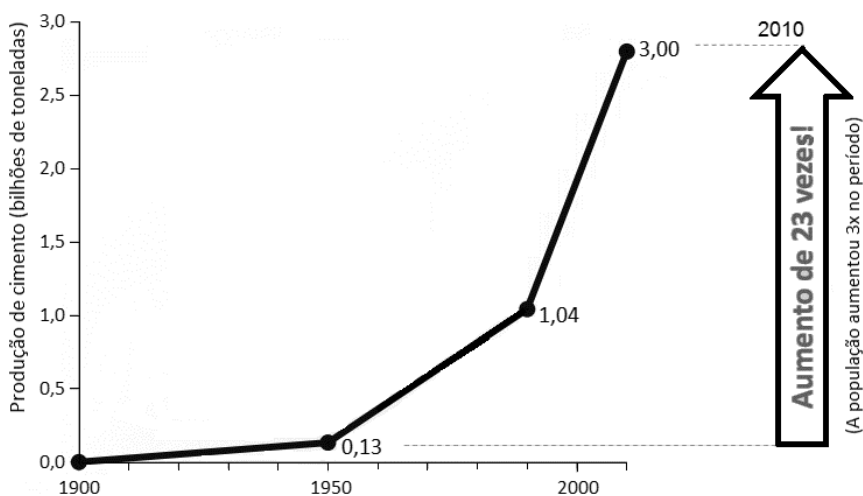
## 1. INTRODUÇÃO

As emissões de CO<sub>2</sub> através do processo de produção do cimento Portland são principalmente originárias da descarbonatação da farinha (mistura das matérias-primas) e da queima de combustíveis fósseis durante o aquecimento dos fornos. Durante o processo de descarbonatação, a 800°C, ocorre a dissociação do CO<sub>2</sub> da calcita (CaCO<sub>3</sub>) presente no calcário.

Estima-se que aproximadamente 90% das emissões de CO<sub>2</sub> oriundas da fabricação de cimento ocorrem durante a produção do clínquer, sendo maior parte (50%) emitido pela calcinação/descarbonatação da matéria-prima e 40% pela combustão no forno de clínquer. O restante resulta do transporte de matérias-primas (5%) e das emissões indiretas pelo consumo de energia elétrica (5%) (MDIC, 2016).

Dessa forma, o cimento Portland (CP) despeja na atmosfera uma considerável quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); em média, cerca de uma tonelada de CO<sub>2</sub> é liberado por tonelada de cimento produzida, além de implicar na extração de 1,15 toneladas de calcário (AITCIN e MINDESS, 2011).

O crescimento da produção mundial de cimento Portland é acelerado (Figura 1). Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2015), os dados preliminares indicam que a produção de cimento durante o ano de 2015, no Brasil, atingiu cerca de 64,9 milhões de toneladas, o que impulsiona a necessidade de buscar alternativas mais eficazes para esse consumo.



**Figura 1 – Produção mundial de cimento Portland (1900 à 2010)**  
**FONTE: MANCIO (2011)**

O cimento Portland de alto forno é uma opção da indústria cimenteira para diminuir o uso do clínquer, mas apesar da elevada quantidade de escória de alto forno utilizada (35% a 70%), este tipo de cimento ainda apresenta desvantagens quanto ao seu lento desenvolvimento da resistência mecânica e a sensibilidade a variações de temperatura ligados ao baixo calor de hidratação (NEVILLE, 2015).

Diferentemente do CP comum e o de alto forno, os cimentos álcali-ativados (CAT's) envolvem apenas o reuso de subprodutos da indústria, muitas vezes ainda sem destinação correta ou valorizada, e sem exigir a calcinação da matéria-prima. Além disso, essa tecnologia pode oferecer oportunidades para resíduos que não são aproveitados em aplicações com o cimento Portland desenvolvendo cimentos de baixo impacto ambiental e com propriedades mecânicas aplicáveis à construção civil.

Os cimentos álcali ativados são aglomerantes produzidos a partir da ativação da matéria-prima por soluções alcalinas, como hidróxidos e silicatos. Matérias-primas ricas em cálcio, produzem materiais cujo principal composto hidratado é o C-S-H. Já matérias-primas ricas em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sem a presença de cálcio, formam um material aluminossilicato amorfo.

Os CAT's começaram a ser estudados por volta do ano 1940 por Feret (1939) com sua pesquisa sobre escórias usadas para cimento, e Purdon (1940) que realizou o primeiro grande estudo em laboratório sobre a álcali ativação de escórias; além de outros autores, como Glukhovsky (1959 e 1965), Davidovits (1979), Krivenko (1994), Wang e Scrivener (1995), entre outros; que desenvolveram estudos no decorrer dos próximos anos (LI *et al.*, 2010; SHI *et al.*, 2011). Eles são considerados como um novo tipo de aglomerante para aplicação em construção civil e infraestrutura, como por exemplo em concretos de alto desempenho (resistências à compressão  $>80$  MPa e à tração  $>12$  MPa) e refratários (temperaturas de uso  $>400^\circ\text{C}$ ) (PINTO, 2006), além do emprego para a imobilização de resíduos entre outras aplicações (ROY, 1999).

Autores como Xu *et al.* (2002), Pacheco-Torgal *et al.* (2008b), Shi *et al.* (2011) e Reig *et al.* (2014) têm estudado esses diferentes tipos de aglomerantes, os cimentos álcali ativados. Em suas pesquisas, eles mostram que as matérias-primas podem ser compostas por subprodutos da indústria, como escórias, cinzas volantes, resíduos de construção e demolição (RCD), além de metacaulim e outros materiais; os quais são ativados por soluções de hidróxido de sódio (NaOH), potássio (KOH) e silicatos. O objetivo dessas pesquisas é a utilização desses subprodutos como base para a

obtenção de cimentos álcali ativados, de forma a contribuir para o não descarte desses materiais e para a produção de cimentos de baixo impacto ambiental.

A utilização de escórias de alto forno para produção de CAT's, como citado, já vem sendo pesquisada desde 1940. Uma vez que esse subproduto apresenta composição química próxima a do cimento, ela se torna interessante para ativação alcalina. Além disso, devido à produção do ferro-gusa ser elevada a escória acaba sendo gerada em larga escala, o que torna necessário o seu consumo.

Em 2003 a produção de ferro-gusa alcançou 32 milhões de toneladas, sendo que 22,5 milhões foram produzidos em fornos a coque, o que gerou uma produção de escória de 6,7 milhões de toneladas (MASSUCATO, 2005; SINDIFER, 2014)

Atualmente a produção de escória de alto forno no Brasil chega há 8,8 milhões de toneladas, sendo que 1,7 são de escórias ácidas (SINDIFER, 2014).

Escórias ácidas normalmente são aquelas produzidas em fornos a carvão vegetal, classificadas dessa forma por conterem em sua composição química sílica como componente predominante e, relação entre seus elementos principais  $\text{CaO/SiO}_2$  ser menor que um (JOHN, 1995; MASSUCATO, 2005; MALARD, 2009).

As escórias ácidas diferentemente das escórias básicas, normalmente não apresentam características químicas favoráveis à adição ao cimento Portland de acordo com os índices ou módulos prescritos na norma Brasileira. Dessa forma elas são então descartadas pela indústria cimenteira podendo-se tornar um passivo ambiental se não for destinada a outros usos (MASSUCATO, 2005; SOUZA JÚNIOR, 2007).

Os módulos de basicidade/hidraulicidade são utilizados para classificar a adequabilidade das escórias para o emprego como adição ao cimento em diversas normas (NBR 5753:1991, BS 6699:1992, EN 197-1:2000). Porém Pal *et al.*, (2003) afirmam que a eficiência da escória não depende apenas desses módulos, mas sim de várias outras características que o material apresenta. Talling *et al.*, (1989) *apud* Provis *et al.*, (2014) também afirmam que nem sempre a resistência mecânica tem uma boa correlação com esses módulos; e que em geral, escórias vítreas com razões molares  $\text{CaO/SiO}_2$  entre 0,50 e 2,0 e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  entre 0,1 e 0,6 são consideradas adequadas para ativação alcalina. Portanto este parâmetro deve ser avaliado com mais cautela.

Autores como Ben Haha *et al.* (2011a e 2011b) e Ben Haha *et al.* (2012) recentemente têm estudado a ativação de diferentes tipos de escórias de alto forno a

fim de melhor entender as características desse material perante o uso em CAT's. Devido ao fato desse subproduto apresentar variações de fontes e combustíveis faz-se necessário um melhor entendimento de seu comportamento e desenvolvimento da microestrutura, uma vez que ele se torna adequado ao uso nesse tipo de cimento.

Além do estudo da matéria-prima, um melhor entendimento do tipo e dosagem de ativador utilizado na produção desse tipo de cimento é outro ponto importante, uma vez que estes têm forte influência no desenvolvimento das fases e do produto final, pois para a mesma matéria-prima ativadores e concentrações diferentes podem produzir materiais com microestruturas e resistências diferentes (WANG *et al.*, 1995; PUERTAS *et al.*, 2004; BEN HABA *et al.*, 2011b).

Portanto, faz-se necessário pesquisas a respeito desse tipo de cimento, além da matéria-prima utilizada e ativadores, afim de contribuir para o entendimento dos mecanismos de ativação de forma a garantir a sua durabilidade, uma vez que existe uma preocupação ambiental vinculada a segurança pública e ao uso de subprodutos como matéria-prima para que possam ser utilizados de forma adequada propiciando benefícios quando empregados e não se tornando mais tarde outro passivo ambiental.

### 1.1. OBJETIVO GERAL

Contribuir no estudo de cimentos álcali ativados visando à valorização de escórias geradas em fornos a carvão vegetal (ácidas).

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a adequabilidade dos módulos de hidraulicidade e basicidade como critérios para ativação alcalina de escórias de alto forno;
- Avaliar a influência da composição química da escória no desempenho dos cimentos álcali ativados;
- Avaliar a influência do teor de ativador alcalino na ativação das escórias de alto forno;
- Contribuir no estudo e compreensão dos mecanismos de hidratação dos cimentos álcali ativados.



### 1.3. JUSTIFICATIVA

Aglomerantes com base no cimento Portland são os mais utilizados nos dias atuais. No entanto, vem sendo observado que estes sistemas apresentam algumas desvantagens, quais sejam: lançamento de CO<sub>2</sub> na atmosfera e consumo excessivo de matérias-primas. Estes argumentos confirmam a necessidade da busca por novos materiais cimentantes (ALONSO *et al.*, 2001b).

Com o objetivo de aumentar a disponibilidade de matéria-prima, reduzir consumo energético e as emissões do CO<sub>2</sub>, várias pesquisas têm se direcionado a estudar aglomerantes de baixo impacto ambiental, além de matérias-primas alternativas para sua produção.

Além de também serem empregados em menores quantidades para adições e substituições ao CP, resíduos da indústria como cinzas volantes e escórias são materiais que já vêm sendo estudados para a produção de cimentos álcali ativados, (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2008b). Esses cimentos alternativos apresentam características comparáveis aos do cimento Portland, como elevada resistência além de apresentarem excelente desempenho quando se trata de aplicações de cimentos com baixo impacto ambiental (JUENGER *et al.*, 2011).

Enquanto na produção do cimento Portland é feita a extração de matérias-primas não renováveis, os cimentos álcali ativados podem ser sintetizados com subprodutos da indústria ativados com soluções alcalinas. Dessa forma, estes aglomerantes se apresentam como uma alternativa tecnológica para a utilização de resíduos descartados. Assim, esta mistura de matérias-primas pode trazer benefícios se sua utilização for economicamente viável, além de proporcionar uma aplicação mais nobre para os subprodutos, como no caso a escória.

Assim, uma das principais vantagens desse tipo de cimento é a utilização desses subprodutos da indústria, uma vez que o seu uso diminui um passivo ambiental e contribui significativamente na redução da emissão de CO<sub>2</sub> por não precisar de calcinação da matéria-prima. Estima-se que a substituição de cimento Portland por cimento álcali ativado pode reduzir em até 80% dessas emissões, (DUXSON *et al.*, 2007b).

O desenvolvimento de cimentos sem clínquer que reutilizam resíduos da indústria representa uma opção capaz de contribuir para o emprego de matérias-primas alternativas, como é o caso da escória ácida, a qual é descartada pela indústria

em função da sua composição química não favorável a utilização com o CP pelas cimenteiras (Figura 2); além da diminuição dos custos dos setores geradores e consumidores desses resíduos, e, com a busca pela preservação do meio ambiente.



**Figura 2 - Pátio para estocagem de escória de alto-forno**  
**FONTE: SOUZA JÚNIOR, 2007.**

No Brasil, existem alguns estudos já realizados com o uso da escória de alto forno a carvão vegetal (ácida). Massucato (2005) estudou o comportamento do concreto no estado fresco e endurecido produzido a partir de cimentos com adição desse tipo de escória. Os resultados mostraram que o uso da escória ácida como adição não provocou alterações nas propriedades do concreto no estado fresco se comparada com a escória de alto forno a coque. Além disso, a resistência à compressão teve um acréscimo em idades tardias em comparação com concreto convencional. Outro estudo realizado por Souza Júnior (2007) avaliou o comportamento da escória de alto forno a carvão vegetal após a ativação a quente, realizada na planta industrial, com a injeção de cal virgem e sal grosso. Os resultados mostraram um acréscimo significativo na atividade pozolânica além da melhoria na qualidade da escória produzida, proporcionando características importantes para a aplicação da mesma como aglomerante único ou em substituição ao cimento Portland em concretos e argamassas.

A necessidade pela busca de aglomerantes de baixo impacto ambiental impulsiona e direciona a pesquisa para o estudo mais aprofundado das diferentes características proporcionadas por este tipo de cimento (CAT), além de questões

ligadas com a sua durabilidade ao longo do tempo; uma vez que estas dependem da matéria-prima empregada, como diferentes tipos de escórias e ativadores.

O estudo da composição química da matéria-prima bem como o tipo e teor de ativador empregado para a confecção do CAT é muito importante, pois estes fatores são responsáveis pelas propriedades ligantes do material e têm influência direta no desenvolvimento da resistência mecânica e microestrutura do produto final.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Cimento Portland

#### 2.1.1. Processo de fabricação e composição

O Cimento Portland (CP) é produzido pela moagem do clínquer constituído essencialmente por silicatos e aluminatos de cálcio cristalinos, pequenas quantidades de sulfato de cálcio e calcário, como adição de moagem (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A matéria-prima para a fabricação do cimento Portland é geralmente advinda da extração de rocha calcária e argila. A mistura é previamente moída tornando-se um pó fino; e então a partir do conjunto de reações físico-químicas ocorridas derivadas da queima controlada em temperatura aproximada de 1400°C da matéria-prima o clínquer é produzido. Após ser resfriado, o clínquer recebe uma determinada quantidade de gipsita (sulfato de cálcio), sendo novamente moído, resultado no cimento Portland comercializado (MEHTA e MONTEIRO, 2008; NEVILLE *et al.*, 2013).

Os compostos CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são destacados como principais constituintes do cimento, que após o processo de clinquerização, eles permitem a formação dos quatro minerais principais, os principais produtos anidros provenientes dessa reação (AITCIN e MINDESS, 2011):

- Silicato tricálcico, 3CaO·SiO<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>S) - alita
- Silicato dicálcico, 2CaO·SiO<sub>2</sub>·(C<sub>2</sub>S) - belita
- Aluminato tricálcico, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>A) - aluminato
- Ferro-aluminato tetracálcico, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>AF) - ferrita.

Além dos principais compostos, existem outros secundários como MgO, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O. A quantidade de compostos Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O (óxido de sódio e óxido de potássio) (normalmente entre 0,5 e 1,6%), conhecidos como álcalis, tem relativa importância na composição do cimento, pois eles podem reagir com alguns agregados (reação álcali-agregado) causando desintegração do cimento, além de influenciar a velocidade de desenvolvimento da resistência. Recomenda-se utilizar cimentos com baixo teor de álcalis, até 0,6% (sendo calculado como Na<sub>2</sub>O + 0,658K<sub>2</sub>O), para minimização de qualquer reação álcali-agregado que possa vir a ocorrer (NEVILLE *et al.*, 2013).

### 2.1.2. Processo de hidratação

Com a introdução da água no sistema começam a ocorrer as reações de hidratação. Os silicatos são responsáveis pela resistência mecânica dos compostos de cimento, o  $C_3S$  nas primeiras idades e o  $C_2S$  nas idades maiores (Figura 3); já os aluminatos são os que impulsionam as primeiras reações, porém atingem valores baixos de resistência (NEVILLE *et al.*, 2013).

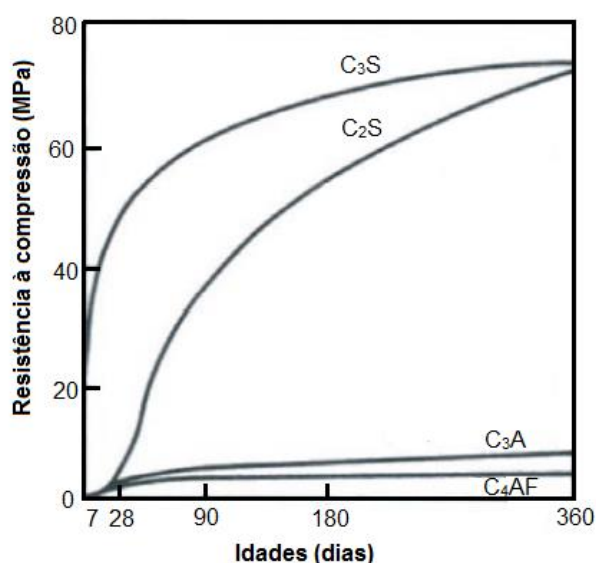
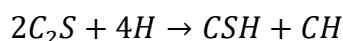
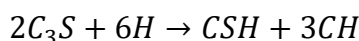


Figura 3 - Desenvolvimento da resistência à compressão dos compostos  
 FONTE: BOGUE, 1995 *apud* NEVILLE e BROOKS, 2013.

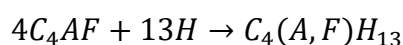
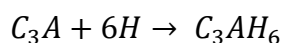
Quimicamente, o processo de hidratação do cimento Portland envolve uma série de reações entre os minerais presentes no clínquer, sulfato de cálcio e água. As reações ocorridas nesse processo são as seguintes:

- Silicatos de cálcio ( $C_3S$  e  $C_2S$ ):

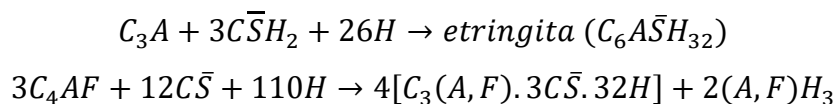


Sendo o principal componente formado o silicato de cálcio hidratado (C-S-H);

- Aluminatos de cálcio ( $C_4AF$  e  $C_3A$ ):



Com adição de sulfato:



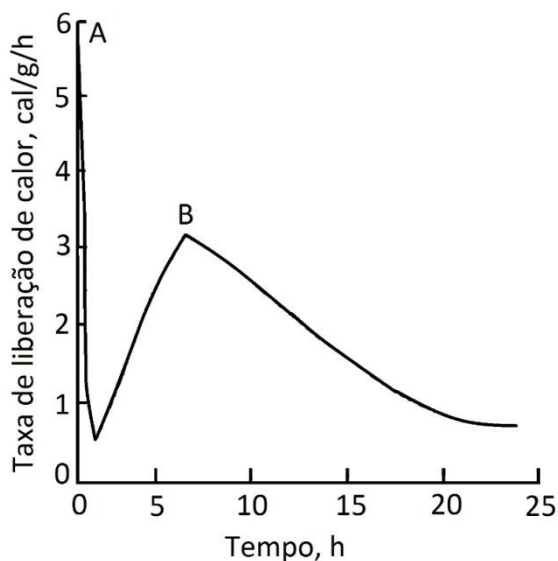
Os sulfatos, como a gipsita, são adicionados para regulação da pega. A adição de sulfatos é na prática uma situação comum e padrão. Essas reações ocorridas são também modificadas conforme as adições são incorporadas ao CP, como por exemplo, escórias e pozolanas.

O progresso desse processo de hidratação depende essencialmente (HEWLETT, 2004):

- da taxa de dissolução das fases envolvidas;
- da taxa de nucleação e crescimento de cristais de hidratos formados; e
- da taxa de difusão de água e dos íons dissolvidos através do material hidratado já formado.

No início, a hidratação deve ser controlada pela taxa de dissolução das fases do clínquer e sulfato de cálcio, onde há uma rápida evolução de calor e o aparecimento do primeiro pico (Figura 4). A medida que a hidratação avança, a reação se torna cada vez mais controlada pela taxa de nucleação e crescimento dos cristais das fases de hidrato formado e, por fim, através da taxa de difusão de água e dos íons dissolvidos (HEWLETT, 2004).

O segundo ciclo da evolução do calor ocorre em torno de 4 a 8 horas de hidratação. Durante os primeiros estágios da hidratação, as reações químicas entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxila, favorecem a formação dos cristais aciculares de sulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita). Após algum tempo, formam-se os cristais prismáticos grandes de hidróxido de cálcio (portlandita), e os pequenos cristais fibrilares de silicato de cálcio hidratado (C-S-H – tobermorita), os quais começam a preencher os poros ocupados inicialmente pela água e pelas partículas de cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

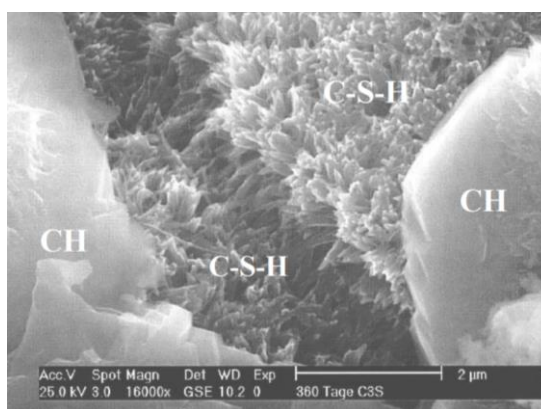


**Figura 4 – Taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento Portland durante e pega e o período inicial de endurecimento**  
**FONTE: MEHTA e MONTEIRO, 2008.**

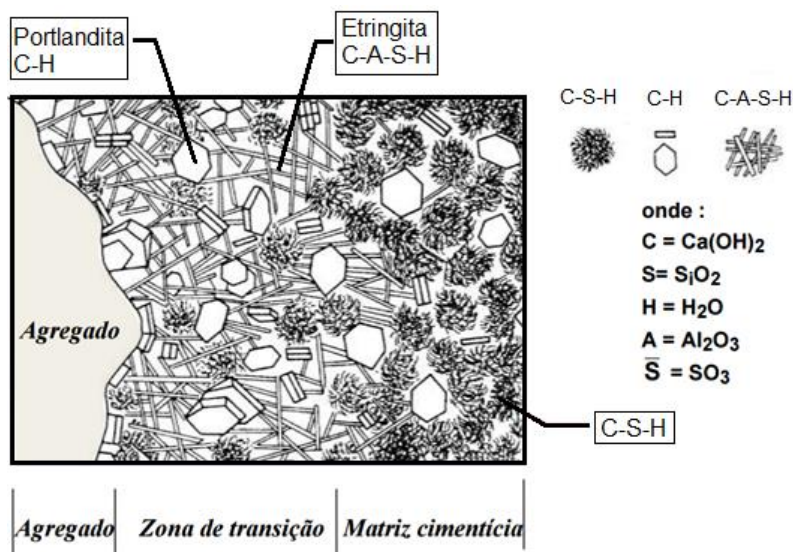
Assim, o material hidratado formado depende da origem da composição do aglomerante, da relação água/cimento, da temperatura e tempo de hidratação e da presença ou ausência de aditivos químicos e adições minerais (HEWLETT, 2004).

As reações de hidratação do cimento são de caráter exotérmico e a quantidade de calor liberado é em função da composição do cimento e também da sua finura (NEVILLE *et al.*, 2013).

A Figura 5 mostra uma micrografia MEV (Microscopia eletrônica de varredura) de um concreto de cimento Portland aos 360 dias, na qual observa-se o composto C-S-H, e a fase CH da hidratação do cimento. Na Figura 6 tem-se uma representação esquemática das fases.



**Figura 5 - Micrografia (MEV) da hidratação do cimento Portland aos 360 dias**  
**FONTE: THOMAZ, 2015**



**Figura 6 - Representação diagramática da zona de transição e da matriz da pasta de cimento no concreto**  
**FONTE: MEHTA e MONTEIRO, 2008**

Taylor (1997) apresenta em seu livro diferentes morfologias do composto C-S-H. O autor comenta que este composto é altamente dependente da relação molar entre os componentes  $\text{CaO/SiO}_2$  e a matriz do C-S-H pode ser descrita como um compósito formado por diferentes tipos de silicatos de cálcio hidratados e a porosidade do gel. Na Figura 7 duas morfologias diferentes de C-S-H podem ser observadas, estas foram obtidas a partir da análise de microscopia (MEV). Diamond (1986) *apud* Taylor (1997) comenta que o C-S-H pode ser classificado em quatro classes em função da morfologia, cristalinidade e idade de hidratação. O tipo I, é um material mais fibroso, formado em idades mais precoces; o tipo II tem estrutura do tipo favos ou rede reticulada, também considerada formação em idades iniciais; o tipo III forma uma estrutura em discos ou em esferas e seria o produto do intercrescimento entre os tipos I e II e, o tipo IV seria uma estrutura muito densa.



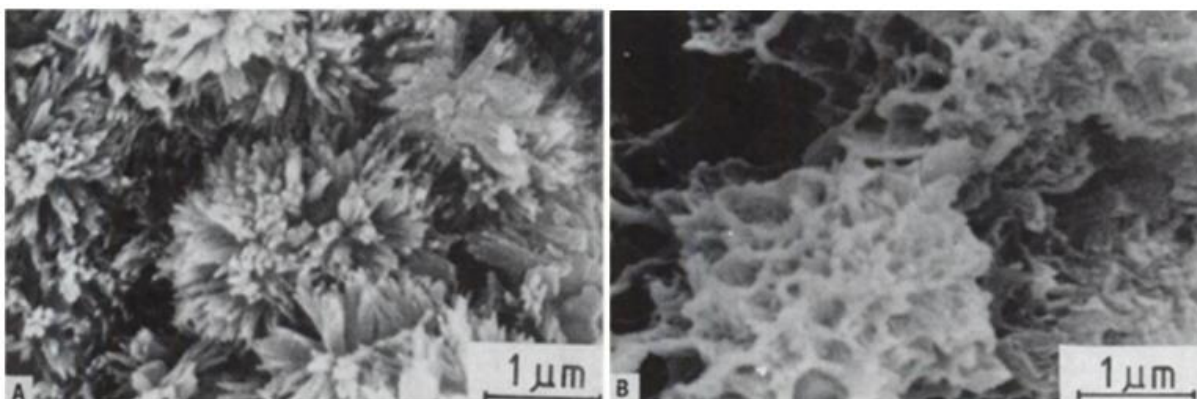


Figura 7 - Tipos I (A) e II (B) de C-S-H (MEV de superfícies fraturadas, cortesia K. L. Scrivener)  
Fonte: TAYLOR (1997).

### 2.1.3. Adições

Devido à preocupação com o meio ambiente e o fato do cimento Portland nem sempre atender às necessidades da indústria da construção, que vão de características desejáveis no concreto até a minimização do impacto ambiental; cimentos especiais e com adições têm sido desenvolvidos (COSTA, 2013). Adições como pozolanas e outros materiais com esse comportamento são um exemplo; estes são adicionados ao cimento com o intuito de se combinarem com o hidróxido de cálcio e dar origem a géis de silicatos (C-S-H), os quais são os principais responsáveis pela resistência mecânica da matriz (PINTO, 2004).

Com a adição de materiais pozzolânicos ao cimento ocorrem melhoras nas propriedades do sistema, pois as partículas da pozzolana que não reagem com os compostos de hidratação do cimento, e outros componentes formados durante a reação (C-A-H – cálcio aluminato hidratado), atuam como fíler, reduzindo a porosidade da estrutura. A reação pozzolânica, dessa forma, apresenta uma combinação entre efeitos fíler e pozzolânicos (VIEIRA, 2005).

Materiais pozzolânicos como escórias de alto forno, cinzas volantes, fíler calcário, sílica ativa, entre outros, quando adicionados ao cimento (Tabela 1) conferem a ele características desejadas de forma a desenvolver também um material menos agressivo ao meio ambiente, além de poder substituir em níveis de até 50% o cimento Portland como pozzolana, ou até 70% em cimento Portland de alto forno. Ressalta-se que os teores mostrados na tabela se referem aos utilizados em normas brasileiras (NBR 5736:1991, NBR 5735:1991, NBR 11578:1991).

Tabela 1 - Subprodutos utilizados como adições em cimento Portland

Tipo de substituição do clínquer	Fonte	Substituição	Classes de resistência (MPa)
Escória de alto forno	Produção de ferro e aço.	De 35-70%(CPIII) <sup>5</sup> De 6-34% (CPII-E) <sup>1</sup> De 15-50% (CPIV) <sup>4</sup>	25-32-40 (CPIII) <sup>5</sup> 25-32-40 (CPII-E) <sup>1</sup> 25-32 (CPIV) <sup>4</sup>
Cinza volante	Gases de combustão de fornos a carvão – centrais termoeletricas.	De 6-14% (CPII-Z) <sup>2</sup> De 15-50%(CPIV) <sup>4</sup>	25-32-40 (CPII-Z) <sup>2</sup> 25-32 (CPIV) <sup>4</sup>
Fíler	Matéria-prima obtida através da moagem fina de calcário, basalto, materiais carbonáticos, etc.	De 6-10% (CPII-F) <sup>3</sup> De 0-10% (CPII-E <sup>1</sup> e CPII-Z <sup>2</sup> ) De 0-5% (CPIV) <sup>4</sup>	25-32-40 (CPII) <sup>123</sup> 25-32 (CPIV) <sup>4</sup>
Cinza de casca de arroz	Proveniente do processo de queima da casca de arroz.	De 15-50% (CPIV) <sup>4</sup>	25-32

<sup>1</sup>Cimento Portland composto com escória

<sup>2</sup>Cimento Portland composto com pozolana

<sup>3</sup>Cimento Portland composto de com fíler

<sup>4</sup>Cimento Portland pozolânico

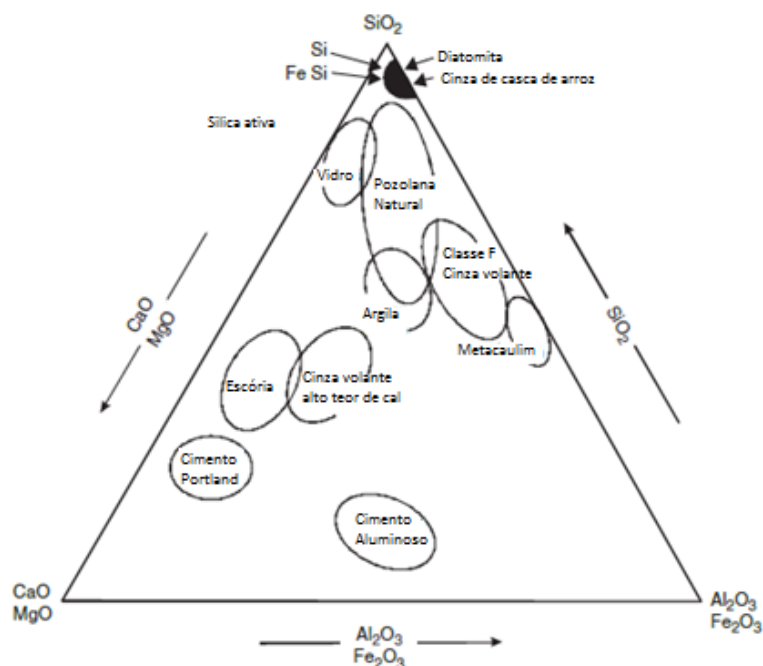
<sup>5</sup>Cimento Portland de alto forno

Escórias siderúrgicas ácidas podem ser consideradas como pozolanas artificiais na adição ao Cimento Portland pozolânico (CPIV), isso é dependente da reatividade do material. Dessa forma, a escória pode ser empregada como pozolana para compor o CPIV ou como adição para compor o CPIII e o CPII-E.

Os concretos com adição de escória e pozolanas, como as cinzas, apresentam menor permeabilidade e durabilidade, ganho de resistência e baixo calor de hidratação, alta resistência à reação álcali-agregado e resistência a sulfatos (AITCIN, 2008; MEDINA, 2011;).

A adição de fíler calcário além de diminuir a permeabilidade ele proporciona o aumento da trabalhabilidade ao concreto ou argamassa. Esta adição só não é indicada para aplicação em meios muito agressivos (AITCIN, 2008; MEDINA, 2011;).

No diagrama ternário representado na Figura 8, é possível observar a composição química destes diferentes subprodutos adicionados ao cimento Portland. Observa-se que a química do cimento Portland apresenta como componentes principais proporções de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dessa forma, matérias-primas alternativas precisam conter proporções suficientes destes componentes para que se possa eliminar o clínquer (AITCIN e MINDESS, 2011).

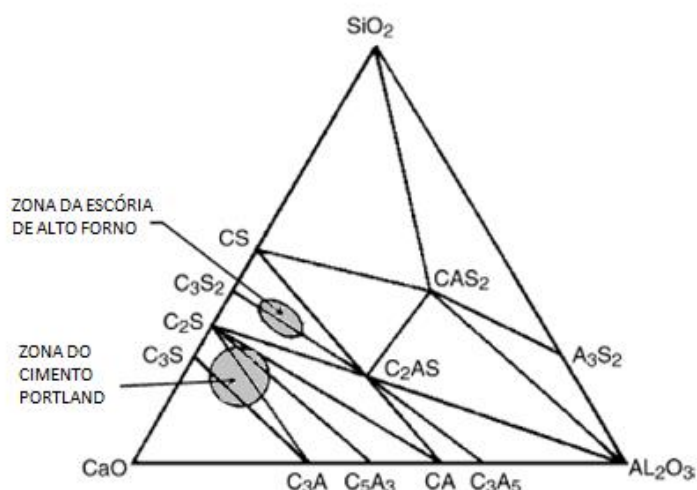


**Figura 8 – Composição química dos componentes adicionados ao cimento Portland.**  
**FONTE: AITCIN, 2008.**

## 2.2. Cimentos Portland de alto forno

A escória granulada de alto forno (EGAF) é um subproduto que já vem sendo usado em larga escala em adição ao cimento Portland; que quando moída, tem se mostrando um material eficiente melhorando o desempenho do cimento principalmente em idades tardias (PAL *et al.*, 2003). Pode ser adicionada no processo de moagem, ou misturada ao clínquer (NEVILLE *et al.*, 2013).

A escória contém óxido de cálcio, sílica e alumina, uma composição próxima a do cimento, mas não nas mesmas proporções (AITCIN, 2008; NEVILLE *et al.*, 2013), isso pode ser observado na Figura 9, na qual se tem o diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da EGAF e do CP.



**Figura 9 – Diagrama ternário indicando a composição do cimento Portland e escória de alto forno (CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
FONTE: PAL *et al.*, 2003.**

Os dois materiais estão em zonas muito próximas, embora o CP esteja essencialmente no domínio de C<sub>3</sub>S e a EGAF em C<sub>2</sub>S (PAL *et al.*, 2003).

Uma das principais razões para a adição de escória ao cimento é o fato de esta reduzir o calor liberado durante o processo de hidratação (KOLANI *et al.*, 2012), além do menor consumo de energia para a produção do cimento (NEVILLE *et al.*, 2013) e outras vantagens técnicas e ambientais, como a minimização da reação álcali-agregado, permeabilidade e resistência a sulfatos.

O mecanismo de hidratação da EGAF e do CP são diferentes. A primeira apresenta uma taxa de hidratação mais lenta, quando misturada a água (PAL *et al.*, 2003; KOLANI *et al.*, 2012), por isso normalmente são adicionados ativadores para acelerar essa hidratação (KOLANI *et al.*, 2012), caso contrário sua aplicação comercial se torna limitada. Já na presença do cimento, a EGAF depende da desagregação e dissolução da sua estrutura vítrea por íons hidroxila, liberados durante a hidratação do CP, e também do teor de álcalis no cimento. Quando a EGAF é misturada à água, a hidratação é mais lenta que a proporcionada pelo CP. A sua hidratação consome hidróxido de cálcio e o usa para a formação de gel C-S-H adicional (PAL *et al.*, 2003).

Devido à menor velocidade de hidratação da escória, os cimentos de alto forno apresentam menor desenvolvimento inicial da resistência. Apesar de na prática as resistências alcançadas superarem os limites estabelecidos em norma, sua desvantagem quanto ao lento ganho de resistência está ligada ao baixo calor de

hidratação, o que torna o cimento mais sensível às variações de temperatura (NEVILLE, 2015).

Diversas normas, como a brasileira NBR 5735:1991, que prescreve a utilização de escória em cimento de alto forno, a britânica (British Standard BS 6699:1992 – Escória granulada de alto forno para uso com cimento Portland) e a americana (ASTM C 989:1999 – Escória granulada de alto forno para uso em concreto e argamassas), já estabelecem faixas de teores de escória que devem ser adicionados ao CP. Além disso, as normas exigem ensaios para verificação de parâmetros, como resistência mecânica, alcalinidade, expansibilidade, tempo de pega e outros (NEVILLE *et al.*, 2013).

A norma brasileira, NBR 5735:1991, também apresenta exigências para uso da escória, bem como para o cimento produzido (Tabela 2).

**Tabela 2 – Exigências físicas, mecânicas e químicas do cimento Portland de alto forno**

Características e propriedades	Unidade	Limites			
		CPIII-25	CPIII-32	CPIII-40	
Finura (resíduo na peneira 75 µm)	%	<8,0	<8,0	<8,0	
Tempo de início de pega	h	1	1	1	
Expansibilidade a quente	mm	<5	<5	<5	
Resistência à compressão	3 dias	MPa	8,0	10,0	12,0
	7 dias	MPa	15,0	20,0	23,0
	28 dias (limite inferior)	MPa	25,0	32,0	40,0
	28 dias (limite superior)	MPa	42,0	49,0	-
Perda ao fogo (PF)	% da massa	<4,5	<4,5	<4,5	
Resíduo insolúvel (RI)	% da massa	<1,5	<1,5	<1,5	
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	% da massa	<4,0	<4,0	<4,0	
Anidrido carbônico (CO <sub>2</sub> )	% da massa	<3,0	<3,0	<3,0	

**FONTE: Adaptado de NBR 5735:1991**

### 2.2.1. Escórias de alto forno

A escória de alto forno granulada (EGAF) é um subproduto da indústria de fabricação do ferro-gusa (PAL *et al.*, 2003; NEVILLE *et al.*, 2013). Ela é formada a partir de reações químicas da fusão do minério de ferro, impurezas e fundentes; os quais são adicionados como combustíveis e podem ser o carvão vegetal e o coque.

No ano de 2003 a produção de ferro-gusa alcançou 32 milhões de toneladas, sendo a 22,5 milhões produzidos a coque e em média 9,5 milhões produzidos a carvão

vegetal, o que gerou uma produção de escória de 6,7 milhões de toneladas somente nos fornos a coque (29%) (MASSUCATO, 2005; SINDIFER, 2014).

Em 2014 a produção de ferro-gusa alcançou praticamente a mesma posição, com 31,9 milhões de toneladas (Figura 10), sendo que 7,6 milhões foram produzidos com carvão vegetal, reduzindo a quantidade total de escória ácida gerada (SINDIFER, 2014).



**Figura 10 - Evolução da Produção de ferro-gusa no Brasil**  
**FONTE: SINDIFER, 2014.**

A produção de escória por tonelada de ferro-gusa produzido chega a faixa 210 a 310 kg, dependendo da qualidade das matérias-primas utilizadas (GESTÃO DE COPRODUTOS, 2008).

Apesar da grande quantidade de escória utilizada pela indústria cimenteira, a quase totalidade das escórias ácidas, ainda se constituem como um resíduo que se acumula nas usinas (SOUZA JÚNIOR, 2007).

Embora os dois combustíveis sejam fontes de carbono, existem diferenças entre os processos. O carvão vegetal é proveniente da carbonização da madeira contendo uma quantidade de carbono fixo (varia entre 56% e 75%), já o coque é derivado do carvão com um teor de carbono mais elevado (cerca de 88%) (JACOMINO *et al.*, 2002).

Além disso, a EGAF a carvão vegetal é economicamente mais viável que a EGAF a coque, justamente por utilizar uma fonte renovável de energia e independente das importações. A diferença entre as duas está na sua composição química e na relação entre seus componentes principais (MASSUCATO, 2005; MALARD, 2009).

Na Tabela 3 observam-se as composições químicas de escórias produzidas pelos dois diferentes processos e também a composição química típica do cimento Portland. Pode-se observar que o tipo de combustível empregado no processo de alto forno tem grande influência na composição química da escória formada.

**Tabela 3 - Composição das escórias de alto-forno no Brasil, comparativamente ao Cimento.**

Componente	Teores (%)		
	Escória Básica	Escória Ácida	Cimento Portland (NEVILLE <i>et al.</i> , 2013)
CaO	40 - 45	24 - 39	63
SiO <sub>2</sub>	30 - 35	38 - 55	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 - 18	8 - 19	6
MgO	2,5 - 9	1,5 - 9	1,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 2	0,4 - 2,5	3
FeO	0 - 2	0,2 - 1,5	--
S	0,5 - 1,5	0,03 - 0,2	--
(CaO/SiO <sub>2</sub> ) média	1,31	0,68	3

**FONTE: Adaptado de JOHN, 1995.**

Na siderurgia, a relação entre os componentes principais da escória é considerada um parâmetro de controle e, portanto, indicador de suas propriedades metalúrgicas durante a obtenção do ferro gusa. Essa relação entre óxidos 'básicos' e 'ácidos' da escória é quem dá nome ao termo 'basicidade' utilizado na prática operacional da produção de gusa em altos fornos. Usualmente é empregado o termo basicidade binária (1) na operação dos altos fornos e, além deste existem também os módulos de basicidade ternária (2) e quaternária (3), os quais envolvem não apenas os componentes CaO e SiO<sub>2</sub>, mas também MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SOUZA JÚNIOR, 2007):

$$B = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (1)$$

$$B = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} \quad (2)$$

$$B = \frac{\%CaO + MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (3)$$

Os elementos CaO e MgO são considerados óxidos básicos, SiO<sub>2</sub> óxido ácido e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um óxido anfótero, o qual se comporta como um ácido na presença de uma base e vice-versa, porém é considerado neste caso como um óxido ácido (SOUZA JÚNIOR, 2007). Em escórias, um óxido ácido é aquele que pode receber um ou mais íons O<sup>2-</sup> para formar um íon complexo, enquanto que um básico é uma fonte de ânions O<sup>2-</sup> (COSTA e SILVA, 2011).

A partir destes módulos surgem os índices de hidraulicidade ou basicidade propostos por normas para classificação da escória. John (1995) cita que esses índices não passam de adaptações desses módulos de basicidade adotados na siderurgia.

Um dos índices utilizados para classificar as escórias em ácidas e básicas é o C/S (CaO/SiO<sub>2</sub>). Neste caso, a escória a carvão vegetal normalmente se classifica como ácida por conter sílica como componente predominante, portanto, a relação entre seus elementos principais, CaO e SiO<sub>2</sub>, normalmente é inferior a um (C/S < 1 ácida; C/S > 1 básica) (JOHN, 1995; MASSUCATO, 2005; MALARD, 2009). Essa relação é o índice mais simples e segundo John (1995) do ponto de vista da teoria de ZACHARIESEN (1934); este e outros módulos devem expressar as proporções entre modificadores (no caso o CaO) e formadores de cadeia (SiO<sub>2</sub>).

Diante disso, Pal *et al.* (2003) apresentam em sua pesquisa várias relações com respectivos intervalos (Tabela 4) propostas por diversos autores, algumas das quais previstas nas normas, e as quais normalmente são empregadas para determinar a hidraulicidade das escórias. No entanto os autores observaram que estas relações não preveem adequadamente o desempenho da escória, uma vez que as reações ocorridas durante a hidratação são muito mais complexas.

**Tabela 4 - Fórmulas propostas para a avaliação de hidraulicidade da EGAF**  
(Continua)

Fórmula	Requerimentos para boa performance	Preferência
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,3-1,4	1
(CaO+MgO)/SiO <sub>2</sub>	>1,4	1



**Tabela 4 - Fórmulas propostas para a avaliação de hidraulicidade da EGAF**

		<b>(Conclusão)</b>
$(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+ \text{Al}_2\text{O}_3)$	1,0-1,3	1
$(\text{CaO}+0,56 \text{Al}_2\text{O}_3+1,4 \text{MgO})/\text{SiO}_2$	$\geq 1,65$	2
$(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$	$\geq 1,0$	3

**FONTE: PAL et al. (2003)**

Além disso, diversas normas direcionadas ao uso da escória de alto forno em cimento, como o caso da brasileira, NBR 5735:1991 apresentam exigências para este subproduto. Abaixo tem-se a Tabela 5 a qual mostra algumas exigências quanto a escória em algumas normas.

**Tabela 5 - Exigências de algumas normas quanto da escória em cimento**

<b>Escória</b>	<b>BS 6699:1992</b>	<b>ASTM C 989:1999</b>	<b>NBR 5735:1991</b>	<b>EN 197-1:2000</b>
Finura/superfície específica	Não inferior a 275 m <sup>2</sup> /kg.	495 m <sup>2</sup> /kg (para o cimento com escória).	--	--
Conteúdo de fase vítrea (amorfa)	Não inferior a 67%.	--	--	Não inferior a 67%.
Relação entre os componentes	$(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2) >1,0$ ; e $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) <1,4$	--	$(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2) >1$	$(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2) >1$
Quantidade	Até 95% da massa total de aglomerante.	Até 50% da massa total de aglomerante.	5% e 70% da massa total de aglomerante.	De 6 a 95% da massa total do aglomerante

A norma europeia EN 197-1 (cimentos comuns), por exemplo, contém requisitos para utilização da escória no cimento, a qual cita o percentual de fase amorfa, composição química e módulo de basicidade.

No entanto, vários estudos demonstraram que a avaliação da EGAF com base apenas na química ou outro parâmetro único podem não apresentar resultados totalmente corretos. A interação da escória com o clínquer de cimento Portland, sulfatos de cálcio e outros materiais, deveriam ser considerados (EUROSLAG, 2003).

Um exemplo é o caso da escória gerada em alto forno a carvão vegetal, apesar da geração ser menor que escórias produzidas em forno a coque, esse subproduto normalmente apresenta quantidades de óxidos inferiores, principalmente CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os quais não conferem empregabilidade deste como adições em cimentos Portland segundo a NBR 5735:1991 pela relação de seus componentes principais.

Para Pal et al. (2003), para avaliar a reatividade da escória a relação entre seus componentes não é suficiente. A reatividade da escória é considerada como um

parâmetro importante para avaliar a eficiência da mesma; e que essa reatividade depende não só desses índices, mas das propriedades que ela apresenta, as quais variam de acordo com a sua fonte, finura, tipo de matéria-prima utilizada, método e taxa de resfriamento da mesma.

Características como cor, teor de umidade, densidade, porosidade, forma de grão, curva granulométrica e dureza além de serem afetadas por diferentes composições químicas, também são afetadas pela temperatura de fusão e principalmente pelo processo de resfriamento da escória.

O tipo de resfriamento da escória líquida tem grande influência nas suas propriedades finais, dessa forma, existem algumas técnicas de resfriamento na saída do alto forno como o resfriamento ao ar (cristalizada), com água (granulada ou pelotizada) e a escória expandida (MASSUCATO, 2005).

A escória cristalizada é formada pelo resfriamento lento da mesma ao ar livre. A escória expandida é obtida por meio do vazamento rápido da escória fundida em poços de paredes inclinadas, com o fundo molhado, o qual permite que o vapor penetre na escória quando líquida (MASSUCATO, 2005). Esse tipo de escória apresenta propriedades mecânicas favoráveis para o uso como agregado, devido a sua boa resistência à abrasão, ao rolamento e à ação do intemperismo; principalmente para misturas asfálticas (KALALAGH *et al.*, 2005; SADEK, 2014).

Já a escória granulada, a mais adequada para o uso em adição ao cimento, é obtida pelo resfriamento rápido da mesma que em queda livre é interceptada por jatos de água fria em alta pressão, sendo depositada posteriormente em tanques cheios de água (JOHN *et al.*, 2000; MASSUCATO, 2005). Este processo propicia um elevado teor de vidro na escória, normalmente acima de 90% (JOHN *et al.*, 2000).

A escória pelotizada é resfriada parcialmente com água e em seguida lançada ao ar. Nesse caso os grânulos contêm menor quantidade de vidro, em torno de 50%. Parte dela é utilizada como agregado para o concreto e parte na produção de cimento como matéria-prima (CHEN *et al.*, 2007).

Ainda não existem normas relacionadas ao uso desse subproduto como ligante único, apenas como adição em cimento Portland tipo III (de alto forno) e tipo IV (pozolânico); mas várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas em todo o mundo as quais relacionam o potencial desse material quando combinado com diferentes ativadores alcalinos.

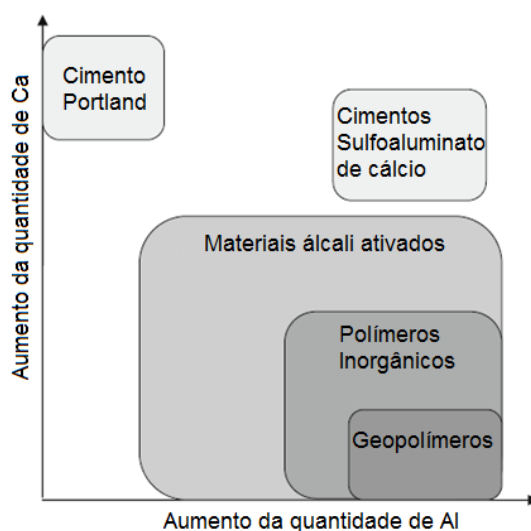
### 2.3. Sistemas álcali ativados

Em 1940, Purdon estudou a reação de ativação de escórias de alto forno com soluções alcalinas e cal, observando bons índices no desenvolvimento da resistência mecânica (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2008a; JUENGER *et al.*, 2011).

Já em 1959 Glukhovsky Viktor, após estudar as antigas construções de Roma e do Egito, propôs a base da teoria dos cimentos alcalinos, denominado por ele de “solo-cimento”, cuja formação é semelhante a de muitos dos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, como é o caso dos zeólitos, das micas e dos feldspatóides que ainda apresentam na sua estrutura silicato de cálcio hidratado (C-S-H – tobermorita) similar ao encontrado no cimento Portland (PINTO, 2006; DUXSON *et al.*, 2007a; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2008a).

Glukhovsky então classificou os aglomerantes em dois grupos, dependendo da composição do material inicial: o sistema aglomerante alcalino ou geopolímero  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  e o sistema alcalino terroso  $\text{Me}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \dots$  e  $\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}$  (SHI *et al.*, 2011).

A distinção entre estes dois sistemas é mostrada esquematicamente na Figura 11, onde tem-se a diferenciação em questão de quantidade de cálcio e alumínio presentes. O sombreado indica o conteúdo alcalino aproximado, onde a cor é mais escura as concentrações de Na e/ou K são mais elevadas.



**Figura 11 - Classificação de subconjuntos diferentes de materiais álcali ativados, em comparação com o cimento Portland, o cimento sulfoaluminato de cálcio**  
**FONTE: VAN DEVENTER *et al.*, 2010**

Para ambos os sistemas, aglomerante alcalino (geopolímero) e alcalino terroso, sabe-se que a matéria-prima utilizada tem forte influência nas propriedades finais. Os íons alcalinos também são componentes responsáveis pelas propriedades ligantes do material, a natureza e a concentração dos ativadores têm influência direta nas propriedades mecânicas do cimento álcali ativado produzido (PINTO, 2006; BEZERRA *et al.*, 2013).

O tipo de ativador, a dosagem e a concentração devem ser estudados em função da matéria-prima principal, pois a composição química e a finura do material condicionam a reação de ativação (PINTO, 2006).

A química detalhada da ativação alcalina é ainda objeto de muito debate na literatura científica; pois para a confecção de cimentos álcali-ativados, a qualidade e a quantidade dos produtos de reação são determinados a partir da composição química e mineralógica da matéria-prima utilizada, da natureza do componente alcalino escolhido e das condições de aplicação (ALONSO *et al.*, 2001b).

A compreensão da cinética de reação desse tipo de cimento exige o desenvolvimento de técnicas de análise capazes de medir a taxa de crescimento da rede de gel formada, mas devido a todos os fatores envolvidos é difícil de se ter um parâmetro (JUENGER *et al.*, 2011).

Os itens subsequentes têm uma explanação mais detalhada de cada sistema.

### 2.3.1. Sistema aglomerante alcalino ou geopolímero

O sistema aglomerante alcalino ( $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) classificado por Glukhovsky, trata de sistemas de materiais alcalinos ricos em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde forma compostos solúveis de metais alcalinos em conjunção com sistemas de aluminossilicatos, sem a presença de cálcio, como as cinzas vulcânicas, ou certas cinzas volantes, os metacaulinos, as argilas calcinadas, e outros. Quando ativadas por soluções alcalinas formam um material de aluminossilicato amorfo o qual desenvolve elevada resistência mecânica (ALONSO *et al.*, 2001b; SHI *et al.*, 2011).

O sistema aglomerante alcalino foi o mais estudado pelo grupo de pesquisa de Davidovits que o denominou o produto da reação de geopolímero. Geopolímeros são materiais álcali ativados, cujo o ativador alcalino é utilizado como um precursor da reação inicial para a formação do gel; ele ativa inicialmente, materiais

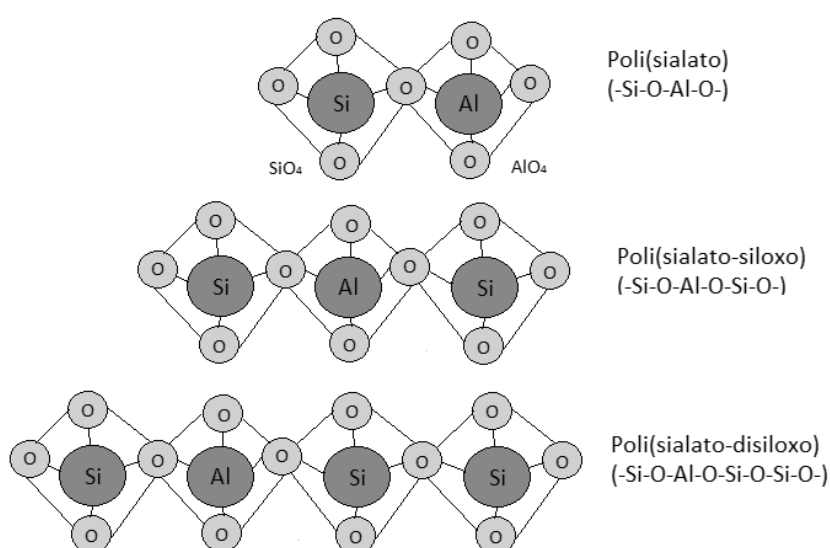
aluminossilicatos, ou seja, materiais com elevados níveis de alumínio e silício e quase isentos de cálcio; transformando em materiais com propriedades cimentantes (PINTO, 2006; DUXSON *et al.*, 2007a, VAN DEVENTER *et al.*, 2010, BEZERRA *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2011).

Para a formação de um geopolímero é necessário que ocorra a dissolução dos aluminossilicatos, pela quebra das ligações, devido ao alto pH da solução ativadora. Assim uma solução supersaturada de aluminatos e silicatos tetraédricos é formada, esse é o mecanismo responsável pela dissolução de partículas sólidas durante o processo (DAVIDOVITS, 2005; DUXSON *et al.*, 2007a).

Após essa dissolução e formação da solução, a próxima etapa é a formação do gel que dá origem a reorganização e polimerização dos compostos formados, resultando numa rede tridimensional de aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 2005; DUXSON *et al.*, 2007a).

Dessa forma, a reação de ativação é um processo de policondensação ou síntese polimérica, em que íons  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  se ligam alternadamente entre si, formando uma estrutura tridimensional compartilhando os oxigênios e fixando os cátions (PINTO, 2006).

Essas estruturas podem ser produzidas através de três unidades diferentes de sialatos (Si-O-Al-O), as quais dependem da relação atômica entre Si:Al. A Figura 12 apresenta as estruturas formadas e estudadas por Davidovits (2005).



**Figura 12 - Estruturas geopoliméricas.**  
**FONTE: Adaptado de DAVIDOVITS, 2005.**

### 2.3.2. Sistema alcalino terroso

O segundo sistema estudado por Glukhovsky, o sistema alcalino terroso ( $\text{Me}_2\text{O-MO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ), tem como produto final um gel de C-S-H formado quando a matéria-prima é ativada por meio de soluções alcalinas. Este sistema forma compostos ricos em cálcio: cal, cimento Portland, cimentos aluminosos, cimentos de alto forno, etc., envolvendo materiais alcalino-terrosos com um significativo teor em cálcio (ALONSO *et al.*, 2001b, SHI *et al.*, 2011).

Este grupo foi o mais estudado por Glukhovsky que sugeriu a seguinte sequência de reações: (a) Destruição-coagulação; (b) Coagulação-condensação, e; (c) Condensação-cristalização (SHI *et al.*, 2011).

A partir disso, pôde-se estudar o mecanismo de ativação da escória, a qual é uma das matérias-primas principais precursoras no desenvolvimento de cimentos álcali ativados. A ativação desta consiste em cinco fases de hidratação: inicial, indução, aceleração, desaceleração e finalização; como no cimento Portland comum (PUERTAS, 1995).

Dependendo do tipo de material e do ativador, diferentes fases ou géis podem ser formadas, sendo estas cristalinas ou amorfas. Também, a partir da disponibilidade de cálcio para reação, é possível determinar a natureza do gel formado; apesar de que os efeitos das diferentes fontes de cálcio no processo de reação são altamente dependentes da cristalinidade e da história térmica das matérias-primas, além da alcalinidade do ativador alcalino (YIP *et al.*, 2008a; YIP *et al.*, 2008b).

Estudos mostraram que é possível utilizar misturas com alto e baixo teor de cálcio, como é o caso das misturas entre as matérias-primas metacaulim e escória de alto forno. Buchwald *et al.*, (2007) e YIP *et al.*, (2008a) observaram que a mistura pode ocasionar na coexistência dos dois tipos de gel, e idealmente, dessa forma, aproveitar as propriedades benéficas de cada sistema.

Muitas pesquisas ainda devem ser desenvolvidas nesse parâmetro; questões ligadas à durabilidade desses sistemas ainda não estão totalmente claras. Materiais álcali ativados à base de escória tem apresentado boa durabilidade (XU *et al.*, 2008), no entanto nota-se que a dependência do tipo de cura tem grande influência. Porém, comparando com os geopolímeros, a cinética de reação da escória ativada é mais passível de análise pelos padrões analíticos empregados ao cimento Portland, devido

a sua maior similaridade química e liberação de calor mais elevada (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2006; JUENGER *et al.*, 2011).

#### 2.4. Trabalhos desenvolvidos com cimento álcali ativado (CAT)

Os cimentos álcali ativados já vem sendo estudados por diversos autores, os quais buscam o melhor entendimento deste sistema a fim de ampliar e contribuir para o conhecimento sobre este tipo de cimento de baixo impacto ambiental.

##### 2.4.1. Tipos de escória

A escória de alto forno é utilizada como matéria-prima para a confecção de CAT's devido a sua composição química apresentar semelhanças com o cimento Portland, além disso esse material é um subproduto da indústria, o que se torna uma alternativa viável para o consumo.

De acordo com Pal *et al.* (2003), a reatividade da escória depende das propriedades que ela apresenta, ou seja; fonte, composição química, finura, tipo de matéria-prima utilizada, método e taxa de resfriamento da mesma. Porém, na maior parte das pesquisas normalmente o ativador utilizado é mais estudado, e as pesquisas não avaliam a influência da matéria-prima.

Ben Haha *et al.* (2011a e 2011b) e Ben Haha *et al.* (2012), estudaram a ativação de escórias contendo composições químicas diferentes a fim de avaliar a influência das mesmas nos hidratos formados e propriedades desenvolvidas. Nestas pesquisas observou-se que o tipo de ativador teve grande influência nas características finais dos cimentos álcali ativados. O estudo mostrou também que escórias com maiores quantidades de MgO propiciaram aumento no desenvolvimento da resistência à compressão e formação de hidrotalcita ( $Mg^{2+}_x Al^{3+}_y (OH)^{-2}_{(x+y)} (CO_3)^{2-}_{y/2} mH_2O$ ), além de diminuição da porosidade na microestrutura. Já a quantidade mais elevada de  $Al_2O_3$  na matéria-prima diminuiu a taxa de hidratação da escória, mas não teve influência na resistência final das argamassas.

Provis *et al.* (2014) afirmam que grande parte dos trabalhos publicados na área de cimentos álcali ativados com base em materiais com alto teor de cálcio, como no caso da escória, têm sido direcionados para um único precursor, o ativador alcalino, o que limita a aplicabilidade mais ampla dos produtos por falta de resultados em outros

fatores, como composição química da escória e durabilidade do CAT. O efeito da variabilidade química da escória de alto forno ainda não foi particularmente bem entendido, proporcionando forte impulso para investigação nesta área.

#### 2.4.2. Ativadores

Os mais comuns ativadores utilizados são a cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), os sulfetos de cálcio hidratado, hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH), os silicatos de sódio ou potássio, carbonato de sódio, podendo também obter misturas destes compostos (JOHN, 1995; PINTO, 2006).

Dessa forma, os ativadores alcalinos podem ser (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2008a):

- Hidróxidos ( $\text{MOH}$ ,  $\text{M}(\text{OH})_2$ )
- Sais de ácidos fracos ( $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{M}_2\text{F}$ )
- Silicatos do tipo ( $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$ )
- Aluminatos ( $\text{M}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Alumino silicatos ( $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6) \text{SiO}_2$ )
- Sais de ácidos fortes ( $\text{M}_2\text{SO}_4$ )

Sendo M um íon alcalino do tipo: K, Na, Li ou Ca.

Misturas de solução alcalina com silicatos solúveis de sódio ou de potássio foram testadas por Palomo *et al.* (1999) os quais observaram que as reações ocorreram em taxas maiores do que quando são apenas utilizados hidróxidos como ativadores.

Alonso *et al.* (2001a e 2001b) estudaram o efeito da ativação de uma mistura sólida de metacaulim e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  com uma solução de NaOH. Os autores observaram que quando a concentração do ativador é alta ( $>10 \text{ M}$ ), há muitos íons hidroxila na fase líquida, impedindo a dissolução do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . O produto principal da reação obtido foi um aluminossilicato alcalino amorfo e o secundário foi um gel de C-S-H.

Do ponto de vista mecânico, para escórias o NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e o silicato de sódio são os ativadores alcalinos mais eficazes. Segundo Puertas (1995), as funções dessas substâncias ativadoras são:

- Acelerar a solubilização da escória, pois ao se dissolverem elevam o pH da solução para valores acima de 12 o que acelera a sua dissolução.



- Favorecer a formação de hidratos estáveis de baixa solubilidade;
- Favorecer a formação de uma estrutura compacta.

No uso de escórias como matéria-prima, normalmente são utilizados como ativadores sulfatos, cimento Portland, silicato de sódio e hidróxido de sódio (CHEN *et al.*, 2007). Geralmente é utilizado em torno de 3,5%-5,5% (em massa) de Na<sub>2</sub>O na composição do ativador (NARANG *et al.*, 1983 *apud* CHEN *et al.*, 2007). Fernandez-Jimenez *et al.* (1999) cita que a concentração recomendada do ativador alcalino varia entre 3% e 5% de Na<sub>2</sub>O em massa de escória de alto forno; concentrações inferiores podem levar ao atraso na ativação da escória, e superiores podem ocorrer misturas ineficientes com problemas de eflorescências, além de não ser economicamente viável. Partes das pesquisas relacionadas à ativação da escória com NaOH e silicato de sódio também utilizam em média 3-5% de ativador (SHI *et al.*, 1995; PUERTAS *et al.*, 2007; BERNAL *et al.*, 2011; BEN HABA *et al.*, 2011a e 2012).

Alguns ativadores, como o NaOH, dificilmente reagem com os óxidos componentes da escória para formar produtos sólidos, isso devido a sua alta solubilidade o que faz com que eles se tornem simplesmente catalisadores da reação. Outros ativadores podem participar da reação da escória, não sendo utilizado para ativação alcalina, como é o caso dos sulfatos, estes podem reagir com o alumínio e o cálcio presentes no material e formar produtos de hidratação como a etringita (CHEN *et al.*, 2007).

Na Tabela 6 abaixo tem-se tipos de ativadores e respectivos teores utilizados por diversos autores.

**Tabela 6 - Diferentes tipos e quantidades de ativadores em CAT's**

(Continua)

Material	Quantidade (Substituição, combinação)	Ativador	Quantidade (% em massa)	Autor
CP <sup>4</sup> e EGAF <sup>1</sup>	0 a 80%	Silicato de sódio	0, 4, 6 e 10% de Na <sub>2</sub> O	Acevedo-Martinez <i>et al.</i> , 2012
EGAF <sup>1</sup>	100%	NaOH + KOH + Silicato de sódio	0, 0.5, 0.85, 1.16, 1.46, 1.75, 2.63, 3.63, 4.46%	Altan <i>et al.</i> , 2012
EGAF <sup>1</sup>	100%	NaOH e Silicato de sódio	3.77% e 10%	Ben Haha <i>et al.</i> , 2011a
EGAF <sup>1</sup>	100%	Silicato de sódio	5% de Na <sub>2</sub> O	Bernal <i>et al.</i> , 2011
MK <sup>2</sup> , EGAF <sup>1</sup> e CVMP <sup>3</sup>	50% (MK) 50 a 70% (EGAF) 30 a 50% (CVP)	Silicato de sódio (alcalino e neutro) e KOH	Em relações molares	Bigno <i>et al.</i> , 2005

Tabela 6 - Diferentes tipos e quantidades de ativadores em CAT's

				(Conclusão)
EGAF <sup>1</sup>	100%	NaOH + silicato de sódio	4% de Na <sub>2</sub> O	Fernández-Jiménez <i>et al.</i> , 1997.
EGAF <sup>1</sup>	100%	NaOH + silicato de sódio + Ca(OH) <sub>2</sub>	0.2 e 5% de Na <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub> (faixa entre 0 a 14.4) Ca(OH) <sub>2</sub> de 0, 2.5 e 5%	John, 1995.
EGAF <sup>1</sup>	100%	Solução de Silicato de sódio + NaOH e solução de NaOH	4% de Na <sub>2</sub> O	Puertas <i>et al.</i> , 2004.
EGAF <sup>1</sup>	100%	Silicato de sódio e NaOH	4 e 5% de Na <sub>2</sub> O	Puertas <i>et al.</i> , 2007

<sup>1</sup>EGAF = Escória granulada de alto forno

<sup>2</sup>MK = Metacaulim

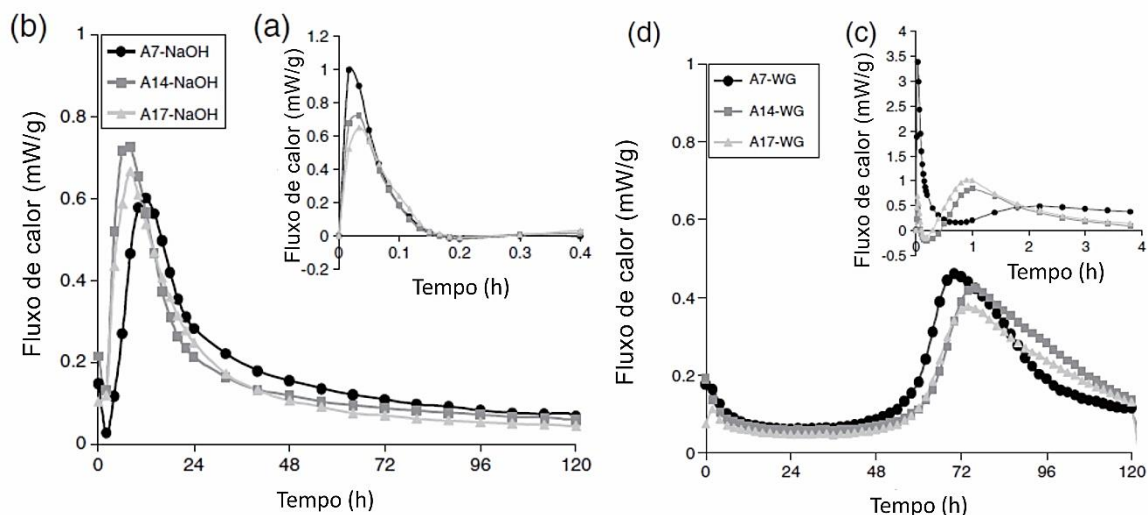
<sup>3</sup>CVMP = Cinza volante micropulverizada

<sup>4</sup>CP = Cimento Portland

### 2.4.3. Propriedades dos CAT's

#### 2.4.3.1. Cinética de hidratação

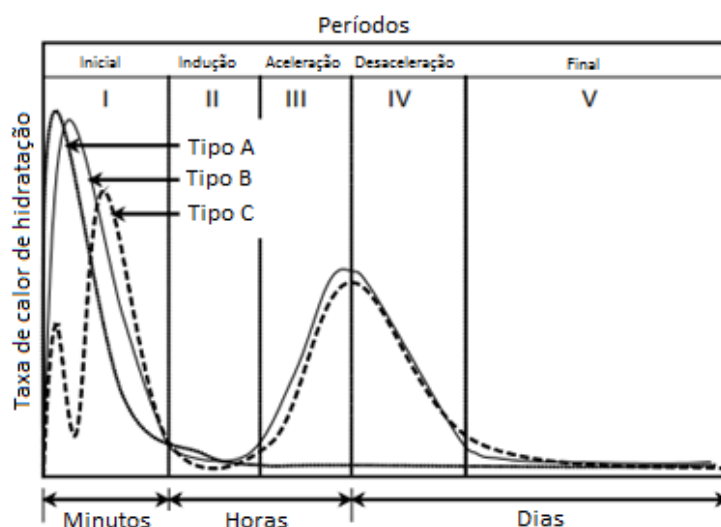
Ben Haha *et al.* (2012) estudaram a ativação de três diferentes tipos de escórias com porcentagens de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variadas; A7 (7,0%), A14 (14,1) e A17 (16,7%); com dois ativadores alcalinos, hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 3,77g/100g escória, e silicato de sódio hidratado (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), na proporção de 10,0g/100g escória. A relação água/cimento utilizada foi e 0,4. Foi acompanhada a evolução da hidratação das pastas, utilizando um calorímetro, durante a primeira semana em temperatura de 20°C. Na Figura 13 pode-se observar a hidratação em função do tempo das três escórias com os dois diferentes ativadores.



**Figura 13 - Influência da quantidade  $Al_2O_3$  na hidratação da escória utilizando NaOH (a) em idades precoces (b) até 5 dias, utilizando WG (c) em idades precoces e (d) até 5 dias**  
**FONTE: Adaptado de BEN HAHA *et al.* 2012.**

Os autores constataram que os resultados seguiram as tendências de outros estudos realizados (Shi *et al.*, 1995 e Ben Haha *et al.*, 2011a). A hidratação das pastas de escórias ativadas com NaOH tiveram um pico inicial durante o primeiro minuto e um pico principal entre 1h e 24h, o que relata que aquelas com maior teor de  $Al_2O_3$  tem sua reação mais rápida. Já as pastas de escória ativadas com WG exibiram um longo período dormente (mais de 60h) e o pico principal de reação só é observado após 3 dias. Nos primeiros minutos observa-se um pico inicial e um segundo pico é observado já nas primeiras horas. Os autores atribuíram esse pico inicial à molhagem e a dissolução da escória, e o segundo pico pode ser atribuído à formação de C-S-H. Nota-se também que a escória com maior teor de  $Al_2O_3$  tem um atraso na reação para esse ativador (WG). Os autores concluíram que a ativação da escória com NaOH tem uma reação inicial mais rápida e uma resistência à compressão inicial maior do que a escória ativada com WG (1 dia), mas devido a essa reação rápida, nas idades posteriores a ativação com WG desenvolve resistências mais elevadas, chegando a valores próximos dos 40 MPa aos 28 dias (BEN HAHA *et al.*, 2012).

A cinética de hidratação de escória é influenciada pela natureza dos ativadores. De acordo com os resultados experimentais apresentados por Shi *et al.* (1995) em sua pesquisa, no qual foram utilizados diferentes tipos de ativadores ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SiO_3 \cdot H_2O$ ,  $Na_3PO_4$  e  $NaF$ ), os autores concluíram que três tipos de cinética da reação da escória podem ser apresentados, dependendo do tipo de ativador utilizado (Figura 14).



**Figura 14 - Três tipos de cinética de reação da escória, por Shi *et al.*, (1995)  
 FONTE: Adaptado de CHEN *et al.*, 2007.**

Nota-se que os cinco estágios semelhantes aos da hidratação do cimento Portland são reconhecidos. O tipo A é o caso da hidratação da escória em água ou em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  por exemplo. Um pico ocorre nos primeiros minutos, devido à dissolução inicial da escória, no entanto não são observados mais picos. Nesse caso a escória geralmente não endurece (SHI *et al.*, 1995).

O tipo B é a ativação com NaOH. A cinética de reação é muito semelhante à do cimento Portland, onde os cinco estágios ou períodos (inicial, indução, aceleração, desaceleração e final) são bem definidos (CHEN *et al.*, 2007). Nesse caso apenas o pico inicial aparece antes do período de indução, e um pico de aceleração da hidratação aparece após esse estágio (SHI *et al.*, 1995).

Para o tipo C, dois picos iniciais (um adicional) aparecem antes do período de indução e um pico de hidratação aparece no período de aceleração. Neste caso os ativadores observados são  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  e soluções de NaF (SHI *et al.*, 1995).

#### 2.4.4. Microestrutura, formação dos compostos e o desenvolvimento da resistência mecânica

Diversos autores (RICHARDSON *et al.*, 1994; WANG *et al.*, 1995; SCHNEIDER *et al.*, 2001; BEN HABA *et al.*, 2011a; BEN HABA *et al.*, 2012) observaram em suas pesquisas, que os principais produtos da hidratação da escória são géis C-S-H. Fases como a hidrotalcita (mais comuns), AFm ((C,M)<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> – monossulfoaluminato de cálcio hidratado) e menores quantidade de C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> (stratlingita) também foram encontradas (ROY, 1999).

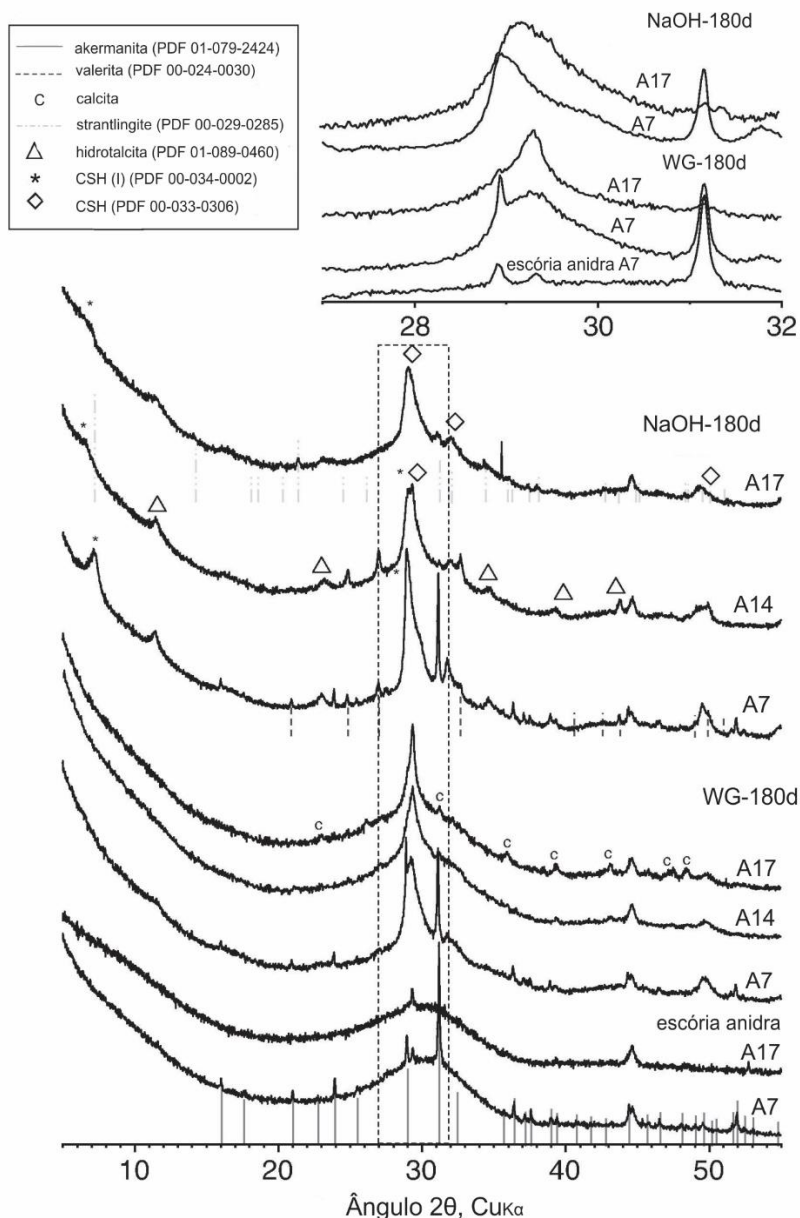
A fórmula que representa o composto hidrotalcita é  $Mg^{2+}_x Al^{3+}_y (OH)^{-2}_{(x+y)} (CO_3)^{2-}_{y/2} mH_2O$ . Estruturalmente o composto pode ser comparado à brucita, onde as lâminas são neutras com cátions de magnésio localizados no centro do octaedro e nos vértices seis grupos de íons de hidroxila (BEN HABA *et al.*, 2011b).

Wang *et al.*, (1995) estudaram a ativação de escória com hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio; com relação SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, em módulo, igual a 1. A escória foi misturada às soluções alcalinas em proporção líquido:sólido de 0,25 (volume de solução em cm<sup>3</sup>: peso de escória em gramas). As misturas foram lançadas em moldes, vedadas e curadas em duas temperaturas: 20±2°C e 80°C. Nos ensaios de DRX observou-se a partir do difratograma da matéria-prima, que o pico principal, difuso, se refletiu em torno de 30-31°2θ, o que posteriormente nas pastas (escória+ativador), os autores observaram o desenvolvimento da fase C-S-H em um pico próximo, além de observar também a fase hidrotalcita nas amostras. De acordo com os autores é evidente que os produtos de hidratação formados nas pastas com NaOH são mais cristalinos que nas pastas com silicato de sódio.

Análises de DRX também foram realizadas por Ben Haha *et al.*, (2012). A Figura 15 mostra os difratogramas obtidos no estudo, no qual buscou-se avaliar o desempenho de três escórias com teores diferentes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> perante a ativação alcalina com NaOH e metassilicato de sódio. Observou-se que as escórias tiveram poucos teores de fases cristalinas, sendo encontrado akermanita na escória com menor quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e vestígios de anidrita em todas; esta pode ter ocorrido devido as escórias conterem em suas composições químicas certa quantidade de cálcio e enxofre. Além disso foi observado um pico semelhante localizado a cerca de 0,3 nm (2θ = 30°) em todas as escórias.

De acordo com os autores, o DRX mostra a presença de C-S-H e de uma fase de hidrotalcita, o que também pôde ser comprovado pelas análises térmicas. As análises também indicam a presença de stratlingita para a escória com maior quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ativada com NaOH. Nota-se também que a quantidade mais elevada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diminui a taxa de hidratação da escória para ambos ativadores, mas não têm influência na resistência final das argamassas; diferentemente da quantidade MgO, o qual influencia na diminuição da porosidade e no aumento da resistência à compressão, além de conduzir à formação de mais hidrotalcita (BEN HABA *et al.*, 2012).

Ambos estudos (BEN HABA *et al.*, 2012 e WANG *et al.*, 1995) observaram a formação das mesmas fases C-S-H e hidrotalcita nas pastas de escórias ativadas com silicato e hidróxido de sódio. Ademais, Wang *et al.* (1995) afirma que os produtos de hidratação formados nas pastas com NaOH são mais cristalinos, isso foi observado também nos difratogramas obtidos pelos autores Ben Haha *et al.* (2012), os quais afirmam também que o padrão de hidratação para a ativação de NaOH é mais complexo que para as pastas ativadas com silicato de sódio.



**Figura 15 - DRX das escórias A7 e A17 comparadas com o DRX das escórias ativadas com NaOH e WG aos 180 dias**  
**FONTE: BEN HAHA *et al.* 2012.**

Buchwald *et al.* (2007) estudaram a álcali ativação de escória de alto forno e metacaulim em conjunto com o ativador alcalino de solução de hidróxido de sódio, onde foram formuladas 4 composições (Tabela 7). A quantidade de ativador foi dosada de forma a alcançar o mesmo valor de Na/Al de 0,4 nas composições; e as misturas foram definidas inicialmente pela ativação das matérias-primas puras, onde posteriormente o tipo e a quantidade de alguns produtos de reação alcançados foram quantificados, fixados e então as misturas determinadas.

Tabela 7 - Composição das misturas álcali-ativadas

Amostra	Metacaulim (%)	Escória (%)	NaOH (%)	Água (%)
AA-MK	54,5	0,0	7,1	38,4
AA-M50/S50	31,2	31,2	5,1	32,4
AA-M25/S75	16,8	50,5	3,9	28,7
AA-S	0,0	73,2	2,5	24,4

\*AA=Álcali ativado

\*M=Metacaulim

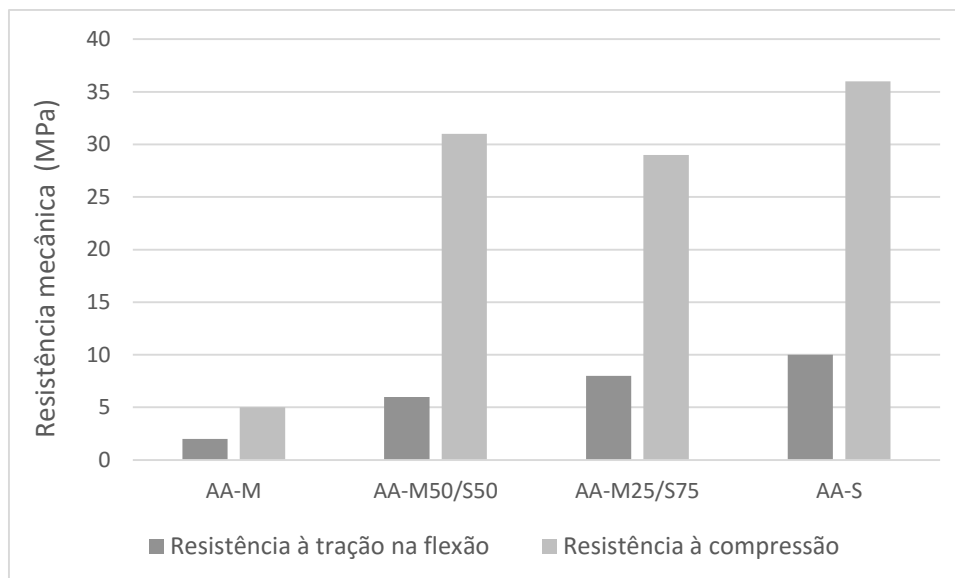
\*S= Escória

**FONTE: BUCHWALD et al., 2007.**

Algumas amostras ensaiadas obtiveram valores de resistência elevados. Os autores correlacionam esse desempenho mecânico à estrutura, à composição e às quantidades dos produtos de reação. A ativação alcalina das misturas metacaulim-escória produziu um aglomerante contendo um sistema de silicato de cálcio hidratado e um sistema geopolimérico, ocorrendo a mistura de ambas as fases, devido à interação em suas superfícies de contato, o que resultou no bom desempenho da resistência; além de que a composição apenas de escória e ativador obteve o maior valor de resistência, em torno de 35 MPa aos 28 dias (Figura 16) (BUCHWALD *et al.*, 2007).

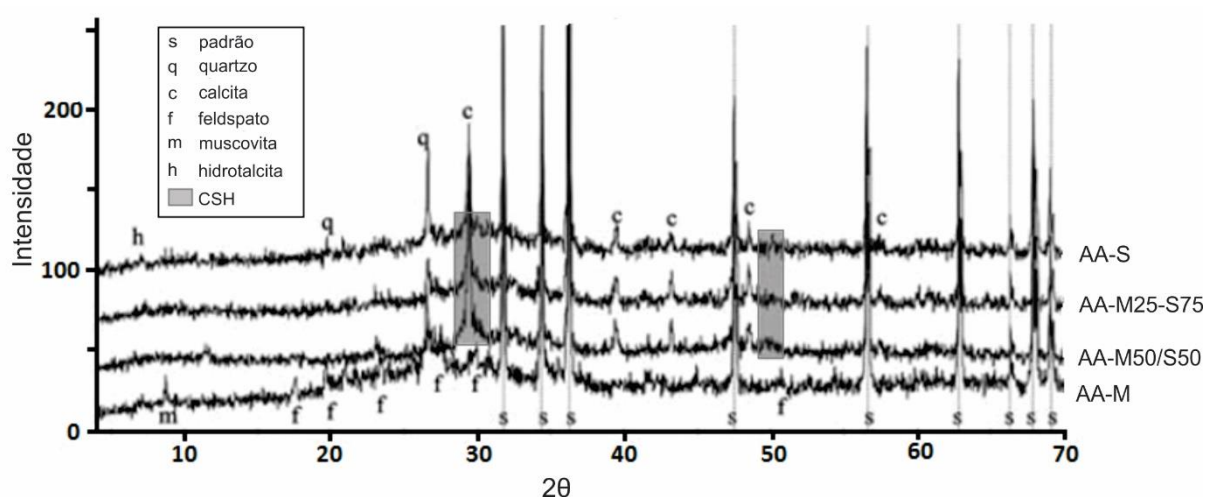
A composição com maior quantidade de ativador (7,1%) foi a que apresentou menor desenvolvimento da resistência mecânica, o que também pode estar ligado ao fato de esta ser com o uso de apenas uma matéria-prima, o metacaulim. A composição com apenas escória e menor quantidade de ativador (2,5%) foi aquela que obteve os maiores valores de resistência. Nota-se que a quantidade de ativador tem influência nas propriedades mecânicas do material, porém não pode ser avaliado separadamente, uma vez que o tipo e a quantidade de matéria-prima utilizada na confecção do CAT alteram significativamente o desenvolvimento das propriedades finais, como pôde ser observado na Figura 16.





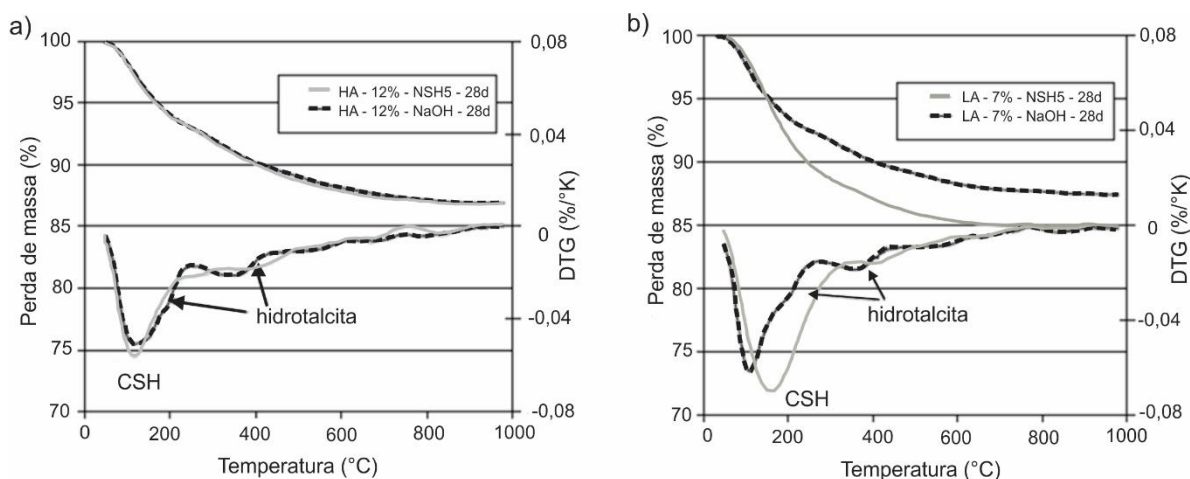
**Figura 16 - Resistência mecânica das composições de cimento álcali ativado**  
**FONTE: Adaptado de BUCHWALD *et al.*, 2007.**

A Figura 17 mostra os difratogramas obtidos pelo ensaio de difração de raios-X. Notam-se as fases cristalinas quartzo, moscovita, calcita e feldspato, as quais estão relacionadas às características das matérias-primas. Os autores observaram que novas fases cristalinas formadas podem ser vistas apenas nas amostras contendo escória, por exemplo hidrotalcita (AA-S). Os autores atribuem os picos formados próximos aos  $30^\circ$  e  $50^\circ$   $2\theta$  a formação de uma pequena quantidade da fase cristalina C-S-H (BUCHWALD *et al.*, 2007).



**Figura 17 - Difração de Raios-X das amostras**  
**FONTE: BUCHWALD *et al.*, 2007.**

A hidrotalcita foi observada também no estudo realizado por Ben Haha *et al.*, (2011b), onde os autores utilizaram dois tipos de escórias com diferentes quantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7% e 12%) ativadas com dois ativadores, o NaOH e metassilicato de sódio hidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Nas análises térmicas pode-se observar a fase referente ao C-S-H (50-200°C) e hidrotalcita (200°-400°C) (Figura 18).



**Figura 18 – Análise termogravimétrica (TG e DTG) de sistemas álcali ativados com escórias ambos aos 28 dias (a) Escória HA (12% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e (b) Escória LA (7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**  
**FONTE: Adaptado de BEN HAHA *et al.* 2011b.**

Como constatado nos demais estudos, os autores Ben Haha *et al.*, (2011b) concluíram que o ativador NaOH acelera a reação inicial, porém em idades mais avançadas o metassilicato apresenta melhor desempenho mecânico nas argamassas obtendo menor porosidade no sistema formado. Em ambas as escórias ativadas com os diferentes ativadores, os principais produtos de hidratação são os mesmos, C-S-H e hidrotalcita. E fica claro que a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  têm menor influência nos produtos de hidratação e no desenvolvimento da resistência mecânica do que o tipo de ativador utilizado.

#### 2.4.5. Aspectos de durabilidade

Em suas pesquisas Juenger *et al.*, (2011) mostraram que esses sistemas são conhecidos por apresentarem uma boa durabilidade, mas que é isso é fortemente influenciado pelo processo de cura. Materiais com maior teor de água exige um controle mais cuidadoso de cura para alcançar uma estrutura de poros favorável (refinamento dos poros), o que significa que a necessidade de mais investigação e

desenvolvimento nesta área se faz necessário (JUENGER *et al.*, 2011). A Tabela 8 mostra alguns trabalhos envolvendo cimentos álcali ativados, com diferentes matérias-primas e os processos de cura utilizados pelos autores, além de especificações e relação água/cimento (a/c), sendo que as especificações das normas utilizadas são normalmente empregadas para cimentos comuns.

**Tabela 8 - Tipos de cura e especificações utilizadas em CAT's por diversos autores**

Material	Especificações e Relação a/c	Cura	Autor
CP <sup>4</sup> e EGAF <sup>1</sup>	ASTM C778 0.5 (argamassa)	Imersa	Acevedo-Martinez <i>et al.</i> , 2012
MK <sup>2</sup> e hidróxido de cálcio	EN 196-1	Úmida temp.: 35°C, 45°C e 60°C	Alonso <i>et al.</i> , 2001b
EGAF <sup>1</sup>	EN 196-1 0.38, 0.46, 0.53	Cura úmida; seca (temp.: 60, 80 e 95°C); e em temp. ambiente	Altan <i>et al.</i> , 2012
EGAF <sup>1</sup>	EN 196-1 0.40 (pasta) 0.45 (argamassa)	Cura seca e imersa	Ben Haha <i>et al.</i> , 2011a
EGAF <sup>1</sup>	ACI 211.1-91 0.42 (concreto)	Cura úmida	Bernal <i>et al.</i> , 2011
MK <sup>2</sup> , EGAF <sup>1</sup> e CVMP <sup>3</sup>	NBR 12006/90	Cura em temp. ambiente	Bigno <i>et al.</i> , 2005
EGAF <sup>1</sup>	0.4	Cura em temp.: 25, 35,45 e 60°C.	Fernández-Jiménez <i>et al.</i> , 1997.
EGAF <sup>1</sup>	NBR 7215 0.48 (argamassa) 0.55 (pasta)	Cura úmida e seca	John, 1995.
EGAF <sup>1</sup>	0.5 (solução ativador/escória) (pasta)	Cura úmida	Puertas <i>et al.</i> , 2004.
EGAF <sup>1</sup>	Relação a/c determinada pelo escoamento da argamassa (UNE 80 116- 86)	Cura imersa (UNE-EN 196-1)	Puertas <i>et al.</i> , 2007

<sup>1</sup>EGAF = Escória granulada de alto forno

<sup>2</sup>MK = Metacaulim

<sup>3</sup>CVMP = Cinza volante micropulverizada

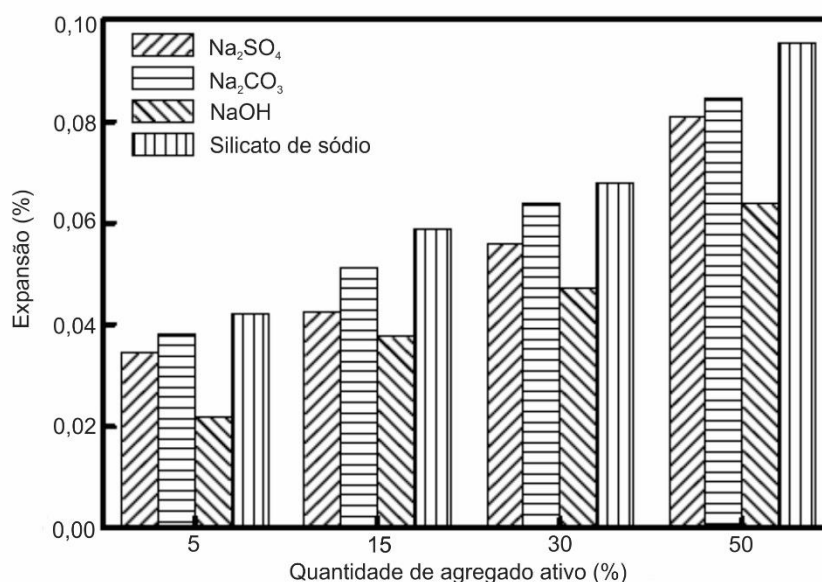
<sup>4</sup>CP = Cimento Portland

Observa-se na Tabela 8 que os processos de cura mais utilizados pelos autores variam entre cura imersa e cura úmida, sendo a cura em temperatura normalmente empregada como um método de colaboração para a ativação da matéria-prima. A escolha do tipo de cura do CAT influencia na microestrutura final obtida (JUENGER *et al.*, 2011).

A durabilidade dos CAT's tem de ser amplamente estudada, bem como a reação álcali-agregado (RAA), a qual é bastante discutida ainda em estudos (SHI *et*

*al.*, 2015). O trabalho desenvolvido por Shi *et al.* (2015), o qual visou revisar diversas pesquisas realizadas sobre a reação álcali-agregado nos cimentos álcali ativados apresentou diversos fatores e suas influências sobre o CAT. Um dos principais fatores observados é o tipo de ativador utilizado e a sua quantidade, o qual tem forte influência na expansão causada pela RAA. Os autores concluem ainda que uma elevada quantidade de álcalis e um desenvolvimento rápido da resistência em cimentos álcali ativados causa menor expansão pela RAA, mas ainda se faz necessário estudos ao longo do tempo e desenvolvimento de novos métodos para mensurar esse fator.

Chen *et al.* (2002) investigaram os efeitos de diferentes tipos de ativadores na expansão ocasionada pela RAA em argamassas de escória ativada. Os resultados mostraram que o ativador que apresenta menor influência é o hidróxido de sódio (NaOH), seguindo na ordem o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sendo que o silicato de sódio (waterglass) é que tem maior influência (Figura 19). Já analisando diferentes quantidades de ativador utilizadas (Figura 20), o NaOH também se mostrou mais eficaz que os demais ativadores no processo de mitigação da expansão das argamassas pela RAA.



**Figura 19 - Efeito dos tipos de ativadores na expansão ocasionada pela reação álcali agregado em argamassas de cimento álcali ativado  $w(\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}) = 3,5\%$ , 0,15-0,75 mm, 180 dias**  
**FONTE: CHEN *et al.*, 2002; SHI *et al.*, 2015.**

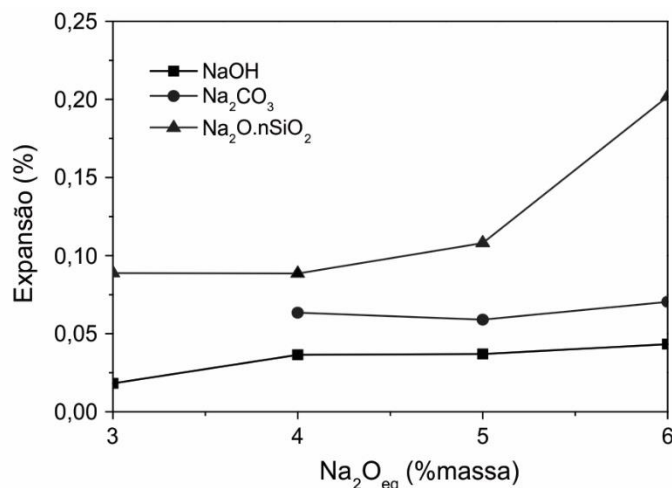


Figura 20 - Efeitos da quantidade de álcali na expansão de argamassas de cimento álcali ativado.

FONTE: YANG *et al.*, 1999 *apud* SHI *et al.*, 2015.

O tipo de escória pode influenciar também na expansão ocasionada pela reação álcali agregado. O estudo realizado por Chen *et al.*, (2002) mostra que a escória classificada como ácida pela relação  $(CaO+MgO/SiO_2+Al_2O_3 < 1)$  apresenta menor influência que escórias neutras (relação=1) e básicas (relação >1) (Figura 21). Segundo Chen *et al.*, (2002) a escória é um tipo de inibidor dessa reação.

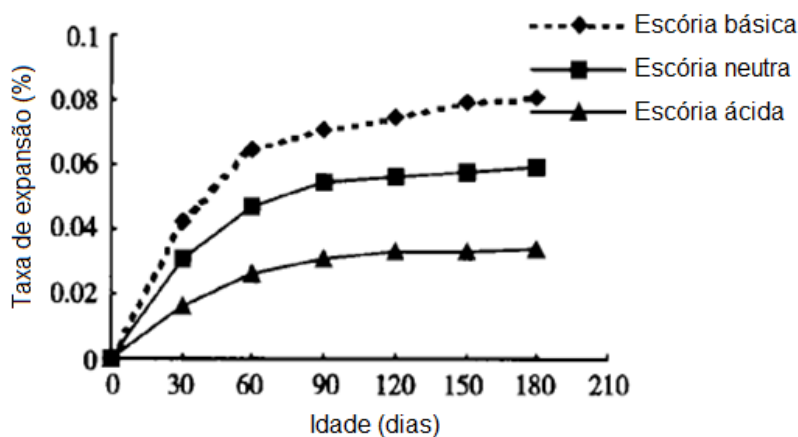


Figura 21 - Influência do tipo de escória na taxa de expansão da reação álcali agregado;

$w(Na_2O_{eq})=3,5\%$ ,  $W(QG)=15\%$ ; 0.15-0.75mm

FONTE: Adaptado de CHEN *et al.*, 2002.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste estudo foi a valorização da escória proveniente de alto forno a carvão vegetal (A) perante à ativação alcalina da mesma com NaOH. O estudo consistiu em comparar os resultados obtidos com outro tipo de escória (proveniente de alto forno a coque B) com composição química diferente.

Neste capítulo estão apresentados o preparo e caracterização das matérias-primas, composições estudadas e análises empregadas, com o intuito de comparar as influências causadas nas matrizes desenvolvidas dos cimentos álcali ativados produzidos com as diferentes escórias e diferentes teores de ativador alcalino.

Na Figura 22 tem-se o fluxograma do programa experimental desenvolvido para a realização dos ensaios e obtenção dos resultados.

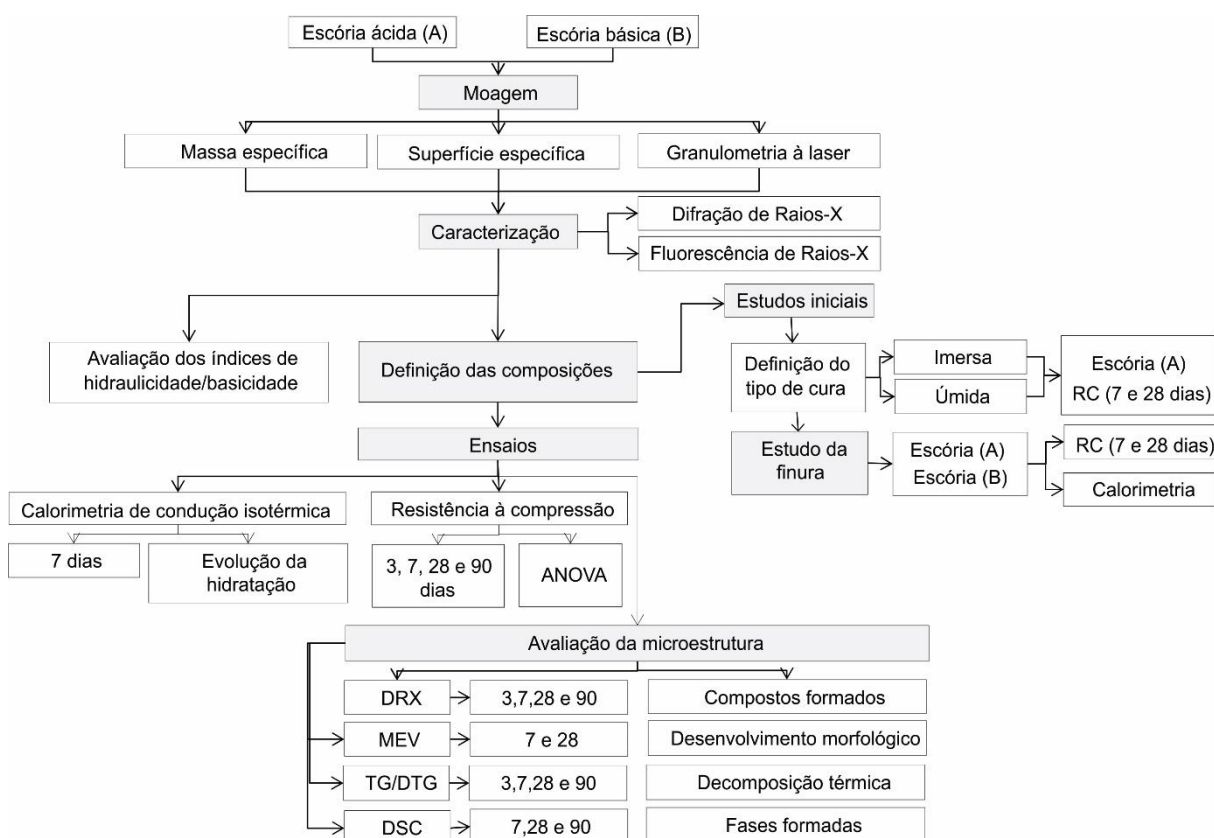


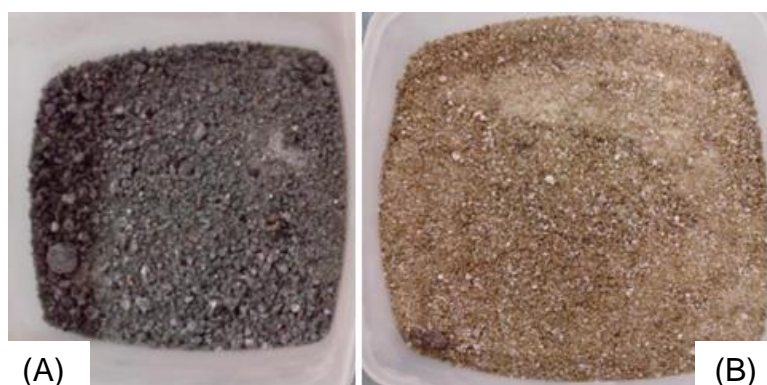
Figura 22 – Fluxograma de ensaios

A metodologia empregada para a caracterização das matérias-primas, moldagem e ensaios foi baseada em normas e procedimentos usualmente empregados para materiais à base de cimento Portland.

### 3.1. MATERIAIS

#### 3.1.1. Escórias

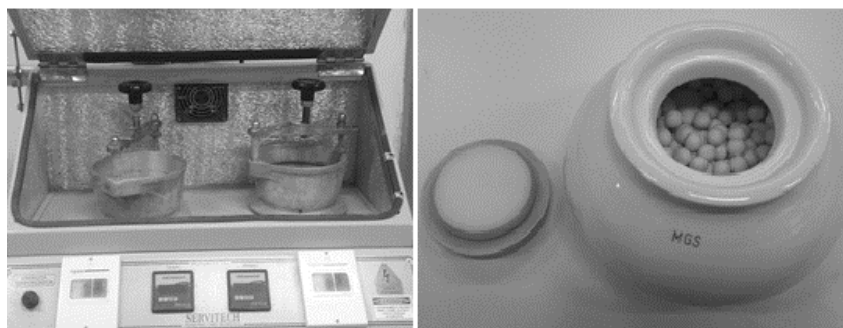
Na Figura 23 tem-se as escórias utilizadas na pesquisa. A escória (A) proveniente de alto forno com utilização de carvão vegetal e a outra de alto forno a coque (B).



**Figura 23 - (A) Escória granulada de alto forno a carvão vegetal (B) Escória granulada de alto forno a coque**

#### 3.1.1.1. Preparação

As escórias foram secas em estufa, por aproximadamente 24 horas em temperatura controlada de 105°C, e após trituras em moinho de bolas por 2 horas (Figura 24).



**Figura 24 - Moinho de bolas e panela**

#### 3.1.1.2. Caracterização (Distribuição granulométrica, Finura Blaine e massa específica)

Para verificação da uniformidade do processo de moagem foi determinada a finura de cada escória por meio do método de permeabilidade ao ar (Blaine), e a massa específica, conforme Tabela 9.

Em relação à superfície específica (Método Blaine), ambas as escórias atendem à indicação na norma britânica, porém, apenas a escória A atende à especificação da norma americana (ASTM). A norma brasileira (NBR 5735) não indica parâmetros em relação a superfície específica.

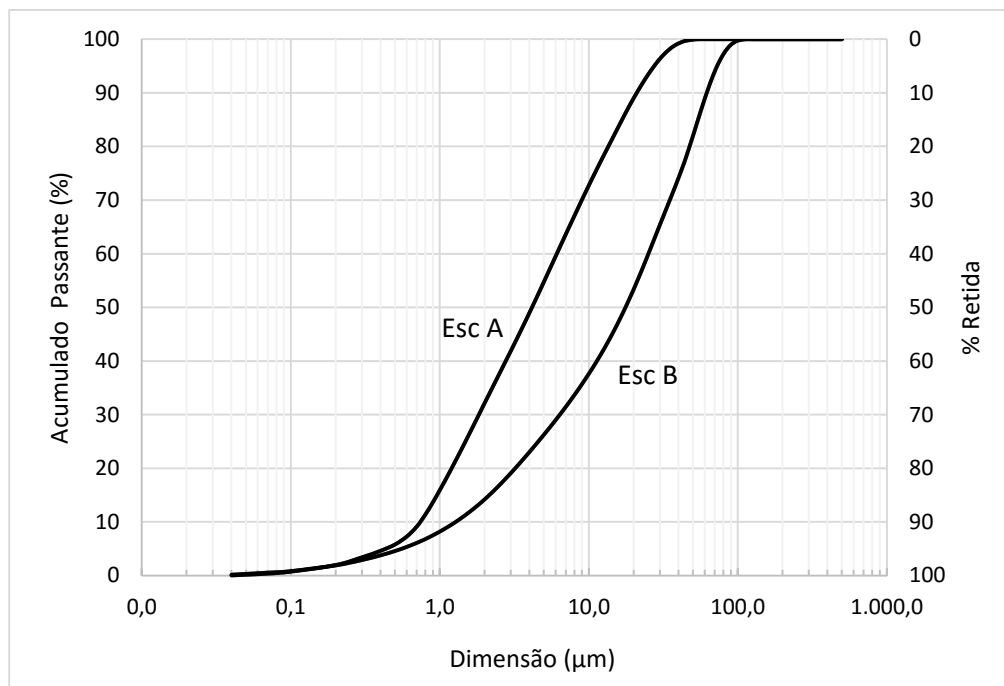
**Tabela 9 – Caracterização física das escórias: massa específica e Finura Blaine**

<b>Escória</b>	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Superfície específica (cm<sup>2</sup>/g)</b>
A	2,55	5352
B	2,92	4410
BS 6699:1992	-	2750
ASTM C989:1999	-	4950

A análise granulométrica da escória foi realizada usando um granulômetro a laser via úmido, Cilas 1064, no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas - LAMIR do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Na Figura 25 se tem a distribuição granulométrica das escórias. Observa-se que a granulometria da escória A é mais fina e uniforme que a da escória B, sendo que a primeira tem diâmetro médio de 7,82  $\mu\text{m}$  e a segunda 25,25  $\mu\text{m}$ , conforme Tabela 10.

A norma brasileira especifica a porcentagem de resíduo na peneira 75  $\mu\text{m}$  para o uso da escória em cimento, a qual deve ser inferior ou igual a 8%. No caso da escória A nenhum resíduo fica retido na peneira 75  $\mu\text{m}$ , já para a escória B 4,22% fica retido nesta peneira; sendo assim as duas atendem a norma brasileira.





**Figura 25 - Curva granulométrica das escórias A e B**

**Tabela 10 - Distribuição granulométrica das escórias A e B**

	<b>Escória A (µm)</b>	<b>Escória B (µm)</b>
Diâmetro a 10%	0,74	1,28
Diâmetro a 50%	4,16	17,64
Diâmetro a 90%	20,99	61,94
Diâmetro médio	7,82	25,25

### 3.1.1.3. Caracterização química e mineralógica

#### Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X

A análise química semi quantitativa por fluorescência de raios-X foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas - LAMIR do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A análise detecta todos os elementos mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1 %; e o tempo total de varredura foi de aproximadamente 6 minutos.

A Tabela 11 apresenta a composição química das escórias. Nota-se que ambas as escórias são compostas por pelo menos 2/3 da massa total pela soma dos óxidos de cálcio (CaO), silício (SiO<sub>2</sub>) e magnésio (MgO), o que determina a norma europeia EN 197-1:2000 e a norma britânica BS 6699:1992 como um dos requisitos para

utilização das escórias em cimentos de alto forno. Além disso, ambas atendem à norma brasileira (NBR 5735:1991) quanto à relação entre seus principais componentes.

Pela relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , a qual é considerada para a classificação das escórias como ácidas ( $\text{C}/\text{S}<1$ ) ou básicas ( $\text{C}/\text{S}>1$ ), a escória A apresenta valor de 0,97 e a escória B 1,54. Sendo assim a escória A é considerada como ácida, porém o valor é muito próximo ao limite.

**Tabela 11 - Composição química das escórias**

<b>Componente</b>	<b>Escória A Teor (%)</b>	<b>Escória B Teor (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	38,1	32,2
CaO	37,0	49,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9	8,2
MgO	6,2	5,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	0,8
MnO	1,1	1,3
K <sub>2</sub> O	0,9	0,5
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,6
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,1
SrO	0,1	-
SO <sub>3</sub>	0,1	1,4
P.F.*	0,2	-
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,97	1,54
CaO+MgO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> >1,0 (NBR 5735:1991)	1,50	1,95
(CaO+SiO <sub>2</sub> +MgO)≥2/3total (EN 197-1:2000) e (BS 6699:1992)	81,3	86,7

\*P.F.=Perda ao fogo.

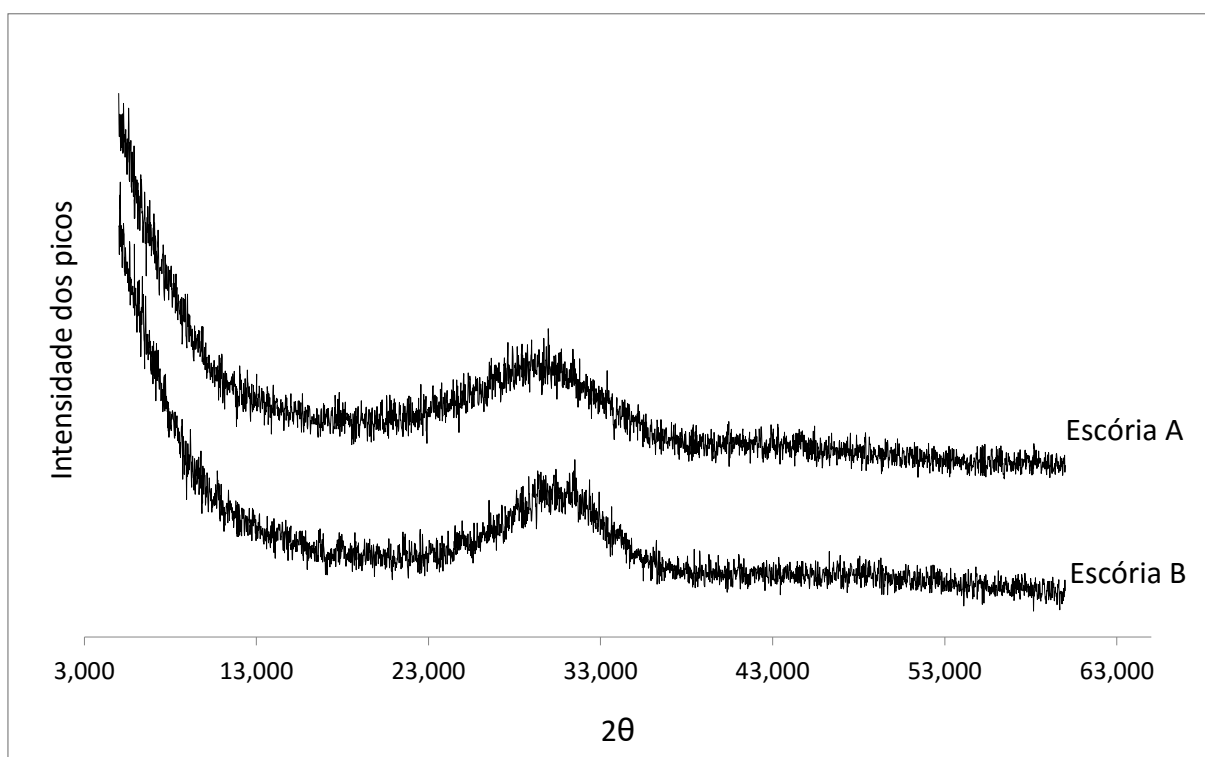
Avaliação dos índices de basicidade e/ou hidraulicidade propostos por Paul *et al.* (2003) e Talling *et al.* (1989) *apud* Provis *et al.* (2014)

As escórias também foram avaliadas pelos índices de hidraulicidade e/ou basicidade propostos por Paul *et al.* (2003) e Talling *et al.* (1989) *apud* Provis *et al.* (2014) conforme citado na revisão bibliográfica, item 2.2.1. Os resultados estão contidos no item 4.

### Difração de Raios-X (DRX)

Para a análise de difração de raios-X, a amostra em pó foi submetida a um feixe de raios-X monocromático pelo Difratorômetro da marca Panalytical, modelo EMPYREAN, utilizando um tubo de radiação Cu – K $\alpha$ , (40 kV, 25 mA), com uma faixa ( $2\theta$ ) variando de 5° a 60°.

Na Figura 26 tem-se o difratograma obtido para as escórias.



**Figura 26 - Difração de raios-X da escória ácida**

A escória pode ser considerada como um material amorfo devido ao fato de não apresentar picos característicos e dessa forma a ausência de um arranjo ordenado e periódico de átomos.

#### 3.1.2. Ativador alcalino

Foi utilizado como ativador para ambas as escórias o hidróxido de sódio – P.A. (NaOH) da marca Alphatec. Optou-se por utilizar este ativador pelo fato de ser um dos mais indicados na literatura e desenvolver bons resultados para diferentes tipos de

escória. Foram utilizados dois lotes diferentes do mesmo ativador devido ao término do primeiro (lote 1 e lote 2).

### 3.2. MÉTODOS

#### 3.2.1. Estudo inicial

##### 3.2.1.1. Definição dos teores de ativador

Com base na literatura foram definidos diferentes teores de NaOH para ativação das escórias A e B. Na Tabela 12 tem-se as quantidades de ativador definidas inicialmente.

**Tabela 12 – Composições dos aglomerantes, % de ativador em massa de escória**

Composições	Matérias-primas (%)	
	Escória A e B	NaOH
1	100	2,00
2	100	3,00
3	100	4,00
4	100	5,00

##### 3.2.1.2. Definição do processo de cura

Afim de verificar a eficiência do processo de cura no cimento álcali ativado, as argamassas com escória A foram ativadas inicialmente nas proporções citadas na Tabela 12. Foi verificada a resistência à compressão (7 e 28 dias) dos corpos de prova em duas condições diferentes:

- Cura imersa: corpos de prova imersos em solução saturada de cal com concentração de 3 g/L;
- Cura úmida: corpos de prova suspensos, sem contato direto com a água, sendo a umidade mantida constante (superior a 95%).

O ativador utilizado para a confecção das argamassas foi do lote 1.

##### 3.2.1.3. Efeito da finura da escória no desempenho dos CAT's obtidos com escórias ácidas

De acordo com a caracterização física das escórias, observou-se que a escória A apresenta granulometria mais fina e superfície específica superior à escória B. Dessa forma, a escória A foi submetida ao processo de moagem com tempo inferior, visando aproximar sua finura da escória B. As condições de ensaio foram as seguintes:

- Escória: A
- Finura: Moagem 1 e 2 horas
- Teor de ativador: 5%
- Cura: úmida. Corpos de prova suspensos, sem contato direto com a água, sendo a umidade mantida constante (superior a 95%).

Com o objetivo de investigar o efeito da finura no desempenho dos CAT's obtidos com escórias ácidas, os CAT's foram analisados a partir dos seguintes testes (análises):

- Resistência à compressão (7 e 28 dias) e avaliação dos resultados pela análise de variância (ANOVA);
- Calorimetria de condução isotérmica.

Os resultados obtidos foram comparados entre ambas as escórias (A e B). O detalhamento das condições de análises de cada uma das técnicas empregadas está descrito no item 3.2.4.

### 3.2.2. Definição das composições e método de cura a partir do estudo inicial: Efeito do teor de ativador alcalino no desempenho dos CAT's obtidos com escórias ácidas e básicas

Com os resultados obtidos para as argamassas com escória A, seguiu-se o planejamento experimental, limitando algumas porcentagens de ativador, as quais não obtiveram pega e mínima resistência aos 7 dias; e o processo de cura, onde um deles não se mostrou eficiente. Foram definidos:

- Teor de ativador: 4, 5 e 6%
- Cura: úmida. Corpos de prova suspensos, sem contato direto com a água, sendo a umidade mantida constante (superior a 95%) (Figura 27).



**Figura 27 - Cura dos corpos de prova**

Houve troca do lote de ativador para estes ensaios, um novo lote de ativador (lote 2) foi utilizado devido ao término do primeiro (lote 1), portanto para as pastas e argamassas nas idades de 3 dias para todos os teores (4,5 e 6%) da escória A foram confeccionadas com o lote 2. Já as pastas e argamassas de escória B foram todas confeccionadas com o lote 2 do ativador.

Com o objetivo de investigar o efeito do teor de ativador alcalino no desempenho dos CAT's obtidos com escórias ácidas e básicas, os CAT's foram analisados a partir dos seguintes testes (análises):

- Resistência à compressão e avaliação dos resultados pela análise de variância (ANOVA);
- Calorimetria de condução isotérmica;
- Difração de raios-X;
- Análises térmicas (TG, DTG e DSC);
- Microscopia eletrônica de varredura.

O detalhamento das condições de análises de cada uma das técnicas empregadas está descrito no item 3.2.4, a seguir.

### 3.2.3. Preparação das pastas e argamassas

Para os ensaios realizados em argamassa o traço utilizado foi 1:2,75:0,485 (aglomerante : agregado : água, em massa), de acordo com a ASTM C 348-02.

Inicialmente, para a preparação das argamassas, fez-se a pesagem da escória, agregado (areia padrão do IPT, todas as frações granulométricas), água e ativador, conforme a relação definida. O ativador foi então misturado a água e diluído; a mistura dos demais materiais e o tempo e velocidade do misturador foram de acordo com a ASTM C 348-02, conforme segue as etapas abaixo:

1. Água + ativador + escória = mistura em velocidade baixa por 30 s;
2. Adição gradual da areia = velocidade baixa por 30 s;
3. Agitação dos materiais em velocidade alta por 30 s;
4. Desligar a argamassadeira durante 1 min e 30 s, deixar a argamassa descansar;
5. Após, agitação em velocidade alta por 1 min.

Após, a argamassa foi depositada em moldes prismáticos com dimensões de 40x16x16 mm (EN - 196-1:2005), sendo colocada em duas camadas com 30 golpes cada camada. Posteriormente foram desmoldadas para seguir o processo de cura.

Para os ensaios realizados em pastas o traço utilizado foi de 1:0,4 (aglomerante: água, em massa), e o processo de cura foi empregado nas mesmas condições que as argamassas.

#### 3.2.4. Caracterização das pastas e argamassas

Após a caracterização dos materiais e determinação das composições; as pastas e argamassas confeccionadas foram avaliadas quanto ao seu desempenho microestrutural e mecânico de acordo com as etapas determinadas no programa experimental.

##### 3.2.4.1. Avaliação da resistência à compressão axial em argamassas

Para os ensaios de resistência mecânica foi utilizado o aparelho da marca EMIC (DL-30000, EMIC, Brasil), disposto no laboratório de materiais da UTFPR – Campus Pato Branco; com uma célula de carga de 30.000 kgf, sendo adotado a velocidade de carregamento de 1,0 mm/min.

Inicialmente mediu-se o espalhamento das argamassas de acordo com a NBR 13276:2005.

Para o estudo, foram confeccionados 6 corpos de prova prismáticos, ensaiados nas idades 3, 7, 28 e 90 dias, em triplicatas, conforme a norma europeia (BS EN 196-1:2005). Os corpos de prova foram curados em ambiente com umidade superior a 95%, como já citado.

Primeiramente os corpos de prova foram ensaiados à tração na flexão, e as metades obtidas neste ensaio foram ensaiadas então à compressão.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente de acordo com o teste paramétrico de análise de variância (ANOVA) e posterior teste de comparação múltiplas entre médias.

#### 3.2.4.2. Calorimetria de condução isotérmica

Foram confeccionadas as pastas das composições, com relação água/aglomerante de 0,4. As pastas foram inseridas no calorímetro Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC (Figura 28), que opera com até duas amostras simultaneamente. Elas foram monitoradas por 7 dias em ambiente climatizado de 23°C no laboratório de materiais, da Universidade Tecnológica Federal de Paraná – Pato Branco. Foi feita a medição da liberação do calor de hidratação das pastas de escória ativadas nesse período.



**Figura 28 - Calorímetro**

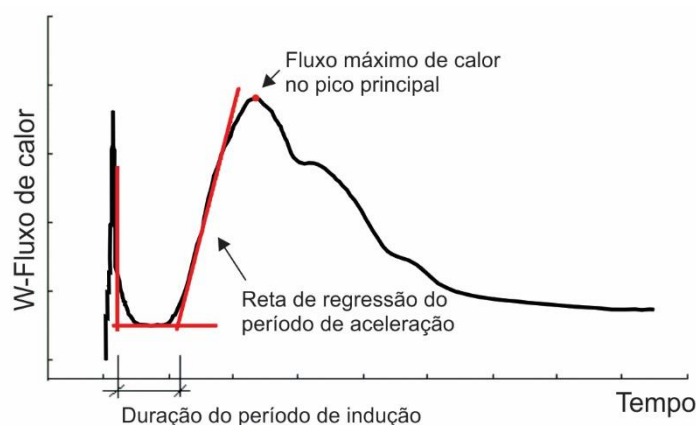
Além disso, as curvas obtidas permitiram determinar alguns resultados, por critérios gráficos (Figura 29) de acordo com o método apresentado por Antunes da Silva (2001):

- Duração do período de indução;



- Final do período de indução;
- Fluxo máximo de calor no pico principal e
- Tempo para atingir fluxo máximo (fim da pega).

O final do período de indução (correspondente ao início da pega do cimento) pode ser obtido a partir da intersecção das retas do trecho horizontal e da reta de regressão linear (tangente) do período de aceleração. O fluxo máximo de calor ou taxa máxima de calor liberado pode ser obtido por leitura direta nas curvas.



**Figura 29 - Representação esquemática de curva de fluxo de calor de hidratação e critérios de determinação das variáveis**  
**FONTE: Adaptado de ANTUNES DA SILVA (2001)**

### 3.2.4.3. Avaliação da microestrutura

#### 3.2.4.3.1. Processo de interrupção da hidratação

Todas as amostras para os ensaios de avaliação da microestrutura (Difração de raios-X, Análise Termogravimétrica, Calorimetria exploratória diferencial e Microscopia eletrônica de varredura) tiveram interrupção da hidratação.

Nas idades a serem ensaiadas as amostras foram fraturadas por impacto manual com auxílio de ferramenta, e então colocadas submersas em acetona P.A, onde ficaram em repouso por duas horas. Posteriormente o excesso de acetona foi retirado e as amostras colocadas em um filtro de buchner acoplado a bomba a vácuo para sucção da acetona restante.

Após secas, para completar o processo, as amostras foram deixadas em temperatura controlada (aproximadamente 40°C) por 24 horas.

Para as análises de DRX e TG, as amostras foram moídas em granulometria específica para o ensaio e colocadas em potes vedados acondicionados com sílica

até a data de realização do ensaio. Já para o ensaio de MEV utilizou-se apenas as amostras fraturadas em pequenos fragmentos.

#### 3.2.4.3.2. Difração de raios-X (DRX)

A espectroscopia por difração de raios-X foi realizada no laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), *campus* Curitiba.

O ensaio foi realizado também para as composições. Para tanto, inicialmente as amostras tiveram sua hidratação interrompida nas idades a serem ensaiadas, e moídas (150 $\mu$ m).

O equipamento utilizado é da marca Panalytical, modelo EMPYREAN (Figura 30), o qual utiliza um tubo de radiação Cu – K $\alpha$ , (40 kV, 25 mA). As amostras foram analisadas de acordo com os seguintes parâmetros:

- Comprimento de onda de 1,54 Å;
- Ângulos de varredura de 5° – 70° (2 $\theta$ );
- Passo de 0,02°, sendo as intensidades registradas por 10s em cada passo;
- Idades: 3, 7, 28 e 90 dias.



Figura 30 – Difratorômetro de Raio-X e porta amostra

#### 3.2.4.3.3. Análises térmicas (TG/DTG e DSC)

A análise térmica foi realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR), *Campus* Pato Branco, utilizando dois equipamentos diferentes, um da marca TA *Instruments*, modelo SDT Q600 (Figura 31) para análise

termogravimétrica (TG) e derivada da termogravimétrica (DTG). Para este foram utilizadas as seguintes condições:

- Faixa de aquecimento de 30 °C a 900 °C;
- Fluxo de aquecimento de 10<sup>0</sup>C min<sup>-1</sup>;
- Atmosfera inerte: ar sintético;
- Fluxo de 100mL min<sup>-1</sup>;
- Porta amostra de  $\alpha$  –alumina;
- Idades: 3, 7, 28 e 90 dias



**Figura 31 – Equipamento para análise térmica (TG/DTG)**

Para análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizado o equipamento da marca TA *Instruments*, modelo DSC Q20 (Figura 32). Para esta análise foram utilizadas as seguintes condições:

- Faixa de aquecimento de 30 °C a 600 °C;
- Taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C min<sup>-1</sup>;
- Atmosfera inerte: ar sintético;
- Fluxo de 100mL min<sup>-1</sup>;
- Porta amostra de alumínio hermeticamente fechado com um furo na tampa;
- Idades: 7, 28 e 90 dias



**Figura 32 - Equipamento para análise térmica (DSC)**

Para esta análise o procedimento de preparo da amostra foram os seguintes:

- Pesagem da porta amostra vazio e tampa;
- Pesagem do material na porta amostra (entre 5,000 e 5,050mg);
- Fechamento do porta amostra com o auxílio de uma mini prensa (Figura 33);
- Furo da tampa da porta amostra (Figura 33);
- Pesagem do conjunto.

Após este procedimento, cada amostra era inserida no equipamento, e após a conclusão do ensaio, o conjunto era submetido à uma nova pesagem para aferir a perda de massa.



**Figura 33 - Porta amostra com o furo e mini prensa para fechamento hermético**

A inclusão do furo no porta amostra se deu após testes realizados com 3 maneiras diferentes de utilização do mesmo: aberto, hermeticamente fechado e hermeticamente fechado com furo. Os resultados obtidos para uma mesma amostra mostraram que o último caso foi o que apresentou a decomposição térmica dos compostos com maior definição, dessa forma optou-se por este procedimento para todas as demais amostras.

Para ambos os ensaios de análise térmica, as amostras foram secas e moídas de tal forma que o material utilizado apresente granulometria inferior a 150  $\mu\text{m}$ .

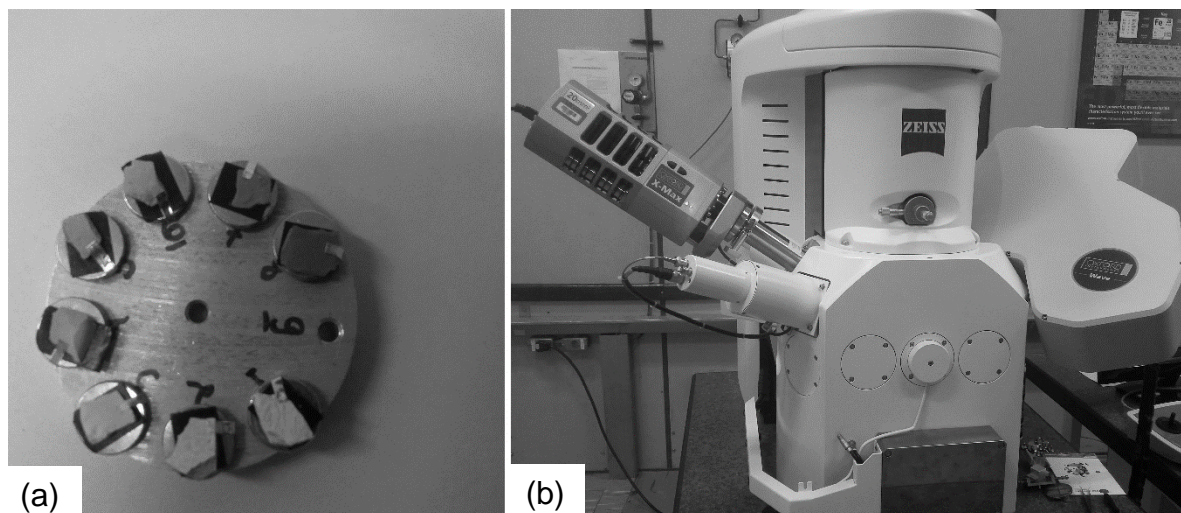
#### 3.2.4.3.4. Análise morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações a respeito da morfologia e identificação de elementos químicos da amostra sólida. A utilização do EDS juntamente com o MEV é de grande importância; enquanto o MEV proporciona imagens nítidas, o EDS permite a imediata identificação mineral, permite informações cristalográficas e composicionais, que podem ser obtidas rapidamente e simultaneamente da mesma área (KLEIN e DUTROW, 2012).

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado no laboratório de MEV e DRX do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). As micrografias foram obtidas através do microscópio EVO MA 15 (Figura 34).

A preparação das amostras consiste em secagem e metalização com ouro utilizando o equipamento Metalizador Quorun Q150RES.

As idades analisadas foram 7 e 28 dias para algumas composições.



**Figura 34 - (a) Preparação das amostras para metalização com ouro (b) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

## 4. RESULTADOS

### 4.1. AVALIAÇÃO DO MÓDULO DE BASICIDADE E/OU HIDRAULICIDADE PROPOSTOS

Na Tabela 13 os índices propostos por Pal *et al.* (2003), Talling *et al.* (1989) *apud* Provis *et al.* (2014) e pelas normas estão expostos. Os valores sublinhados não se encaixam dentro das especificações previstas.

**Tabela 13 - Índices de hidraulicidade e/ou basicidade propostos e resultados das escórias A e B**

	Índices	Requerimentos para boa performance	Escória A	Escória B
Indicados pelas normas	(CaO+MgO)/(SiO <sub>2</sub> ); (CaO)/(SiO <sub>2</sub> ) <b>(BS 6699:1992)</b>	>1,0 <1,4	1,1 0,97	1,7 <u>1,5</u>
	(CaO+MgO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/(SiO <sub>2</sub> ) <b>(NBR 5735:1991)</b>	>1	1,5	2,0
	(CaO+MgO)/(SiO <sub>2</sub> ) <b>(EN 197-1:2000)</b>	>1	1,1	1,7
Indicados na literatura	CaO/SiO <sub>2</sub>	Entre 1,3-1,4	<u>0,97</u>	<u>1,5</u>
	(CaO+MgO)/SiO <sub>2</sub>	>1,4	<u>1,1</u>	1,7
	(CaO+MgO)/(SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Entre 1,0-1,3	<u>0,83</u>	<u>1,4</u>
	(CaO+0,56 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1,4 MgO)/SiO <sub>2</sub>	≥1,65	<u>1,4</u>	1,9
	<sup>1</sup> CaO/SiO <sub>2</sub>	Entre 0,5 e 2,0	0,97	1,5
	<sup>1</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Entre 0,1 e 0,6	0,4	0,3

\*itens sublinhados não se encaixam nos padrões indicados

<sup>1</sup>Talling *et al.*, (1989) *apud* Provis *et al.*, (2014)

A escória A, apesar de ser proveniente de forno a carvão vegetal e ser considerada como escória ácida devido sua classificação de basicidade em relação à razão molar C/S<1, se enquadra em todos os índices exigidos pelas normas acima, inclusive na norma brasileira. Já pelos módulos previstos na literatura, a escória A atende a poucos.

A escória B só não atende ao módulo C/S previsto na BS 6699:1992, porém o valor é próximo ao limite exigido. Já para os índices indicados na literatura, a escória B apresenta melhor adequabilidade que a escória A.

Os módulos expostos por Talling *et al.*, (1989) *apud* Provis *et al.*, (2014), são indicados para ativação alcalina. Estes afirmam que em geral, escórias vítreas com

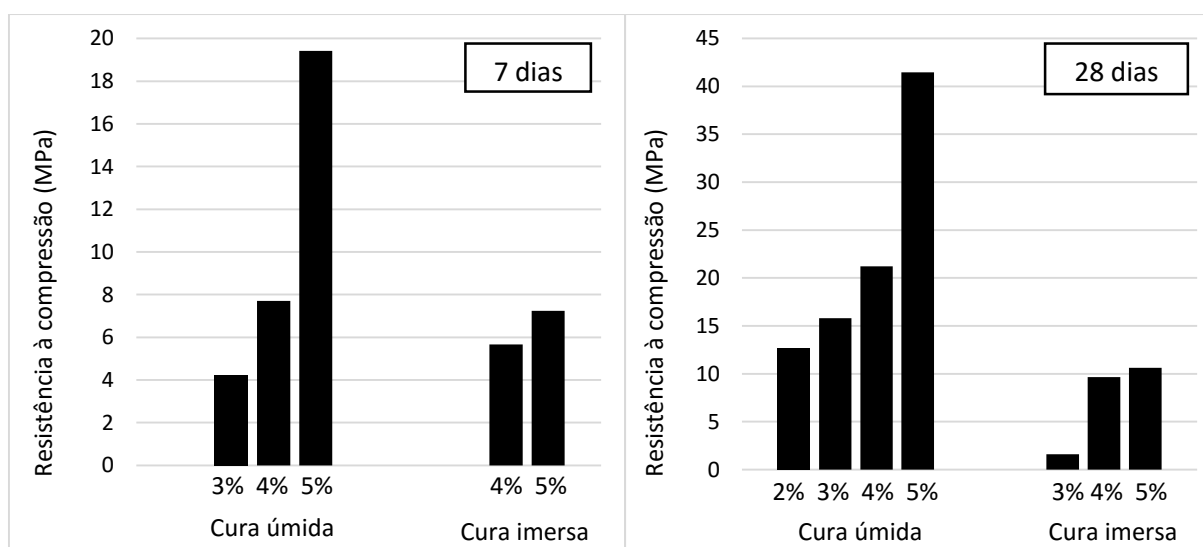
razões molares dentro dos limites expostos na tabela são consideradas adequadas para ativação alcalina e, neste caso ambas as escórias se enquadram.

Os módulos prescritos em norma preveem classificações para os tipos de escória em adequadas ou não. Porém, não se pode levar em consideração este como requisito único para a adequabilidade da escória, pois vários outros fatores, como por exemplo a fonte, resfriamento e finura; são importantes e alteram a qualidade da escória utilizada. Ademais, muitas vezes a composição química pode não se enquadrar nos módulos, porém isso não quer dizer que ela não pode ser utilizada, e talvez se testada pode obter bons resultados.

#### 4.2. EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR ALCALINO NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS E BÁSICAS

##### 4.2.1. Definição do tipo de cura

Os resultados obtidos para as argamassas de escória A ativadas com hidróxido de sódio (2, 3, 4 e 5%), 7 e 28 dias, para os dois tipos de cura testados (úmida e imersa) estão representados na Figura 35 abaixo. Os valores individuais estão exibidos no APÊNDICE A.



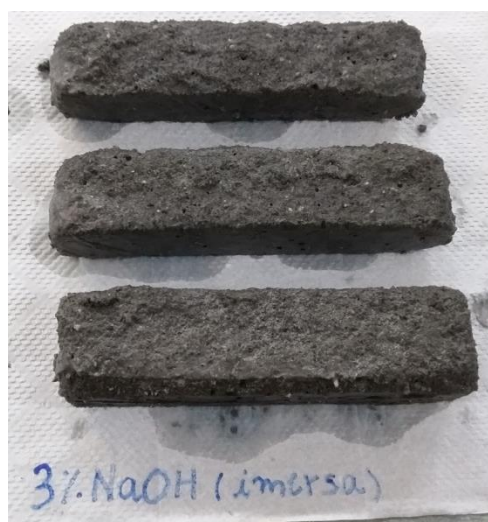
**Figura 35 - Resistência à compressão (7 e 28 dias) escória ativada com NaOH (cura imersa e úmida).**



As argamassas contendo 2% de NaOH (cura úmida e imersa) e 3% de NaOH (cura imersa) de NaOH (cura imersa) aos 7 dias não apresentaram final de pega, dessa forma não puderam ser rompidas e avaliadas nesta idade. Com 28 dias, a argamassa com 2% do ativador (cura imersa) não pôde ser rompida devido ao estado dos corpos de prova (Figura 36), os quais se encontravam com área de contato extremamente pequena devido à dissolução da escória, não obtendo resistência. A argamassa com 3% do ativador (cura imersa) também teve sua área reduzida devido à dissolução da escória durante o processo de cura, porém obteve uma mínima resistência (menor 2,0 MPa) (Figura 37).



**Figura 36 - Argamassas ativadas com 2%NaOH (cura imersa) 28 dias**



**Figura 37 - Argamassas ativadas com 3%NaOH (cura imersa) 28 dias**

Pode-se observar nas figuras acima, que o processo de cura tem influência no desenvolvimento da resistência mecânica dos corpos de prova. A cura imersa

apresentou resultados menos satisfatórios que a cura úmida, o que pode ser destacado claramente no valor de resistência desenvolvido na composição com 5% do ativador aos 28 dias, onde o resultado é elevado em 390,58% (de 10,62 MPa para 41,48 MPa).

Nas argamassas com escória constatou-se que devido ao seu endurecimento lento o contato com a água não foi eficaz no desenvolvimento dos compostos, solubilizando a matéria-prima conforme a quantidade de ativador era reduzida. Além disso, a imersão em água pode ter diminuído o tempo de ação do ativador, solubilizando-o juntamente com a escória.

Para o estudo do efeito do teor de ativador definiu-se então a cura úmida. As composições 1 e 2 (2 e 3% de NaOH) foram descartadas devido ao seu baixo desenvolvimento da resistência inicial, definindo assim os teores de 4, 5 e 6% para avaliação dos CAT's.

#### 4.2.2. Efeito da finura da escória no desempenho dos CAT's obtidos com escórias ácidas

As escórias A e B foram submetidas ao processo de moagem para o uso como matéria-prima. Porém na caracterização das mesmas, nota-se que a escória A apresentou granulometria mais fina com superfície específica superior a escória B.

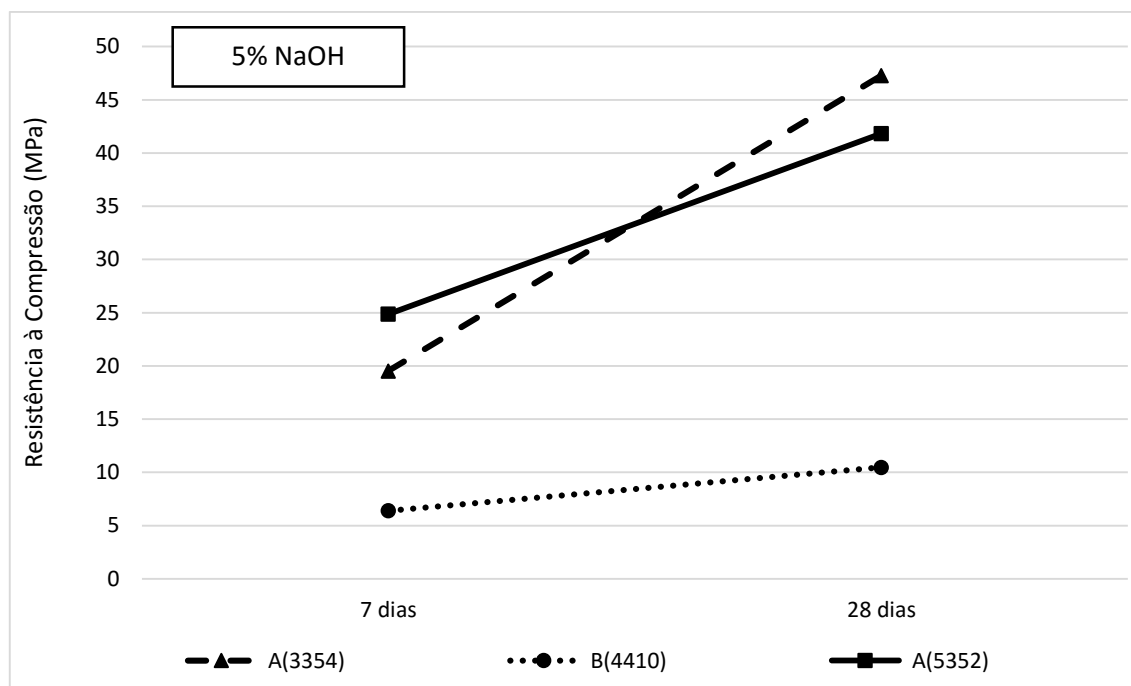
A fim de verificar se a finura da matéria-prima tem influência significativa no desenvolvimento do CAT foi realizado processo de moagem da escória A em tempo menor (1 hora), obtendo granulometria e superfície específica inferior que a escória B. Os dados de finura (Método Blaine) estão contidos na Tabela 14.

**Tabela 14 – Caracterização física das escórias: Superfície específica obtida pelo método Blaine**

<b>Escória</b>	<b>Superfície específica (cm<sup>2</sup>/g)</b>
A (1h)	3354
A	5352
B	4410
BS 6699:1992	2750
ASTM C989:1999	4950

Os valores de superfície específica obtidos serão apresentados nas legendas para indicar cada tipo de escória.

A partir da caracterização, a escória A(3354) foi avaliada no cimento álcali ativado quanto à resistência à compressão aos 7 e 28 dias, nas mesmas condições que os demais corpos de prova. As médias dos resultados obtidos estão expostos na Figura 38. Os valores estão contidos no APÊNDICE A.



**Figura 38 - Resistência à compressão dos corpos de prova das escórias A(3354) A(5352) e B(4410) ativadas com NaOH (7 e 28 dias) cura úmida**

A análise ANOVA com confiança de 95% foi realizada para comparar estatisticamente a influência dos fatores finura e idade nas amostras com escória A (Tabela 15).

A partir dos resultados obtidos aos 7 e 28 dias, observa-se que a finura da matéria-prima não foi significativa no desenvolvimento da resistência mecânica do CAT se comparado com o fator idade. Os valores aos 7 dias são muito próximos, a resistência cai apenas 5 MPa, sendo que aos 28 dias a diferença é quase a mesma.

Comparando com a escória B, as argamassas com escória A com ambas finuras tiveram valores superiores em todas as idades.

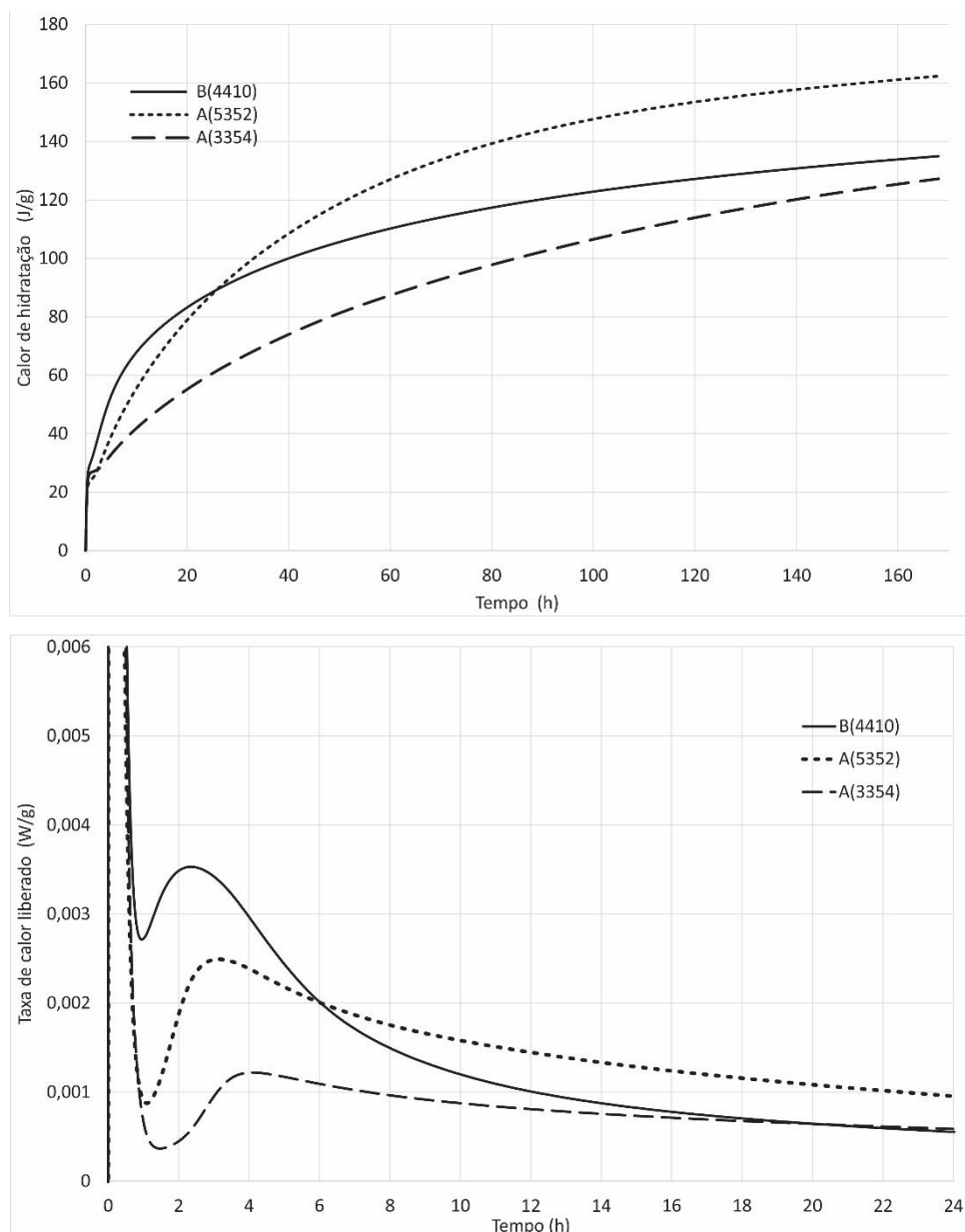
**Tabela 15 – Análise ANOVA para a escória A, com diferentes finuras, ativada**

<b>Análise de variância (0,05) 95%</b>							
<b>Fonte de variação</b>	<b>SQ</b>	<b>% Contribuição</b>	<b>GLD</b>	<b>MQ</b>	<b>Teste F</b>	<b>F tabelado</b>	<b>Significância</b>
Finura (a)	0,01	0,00	1	0,01	0,00	5,32	Não significativo
Idades (b)	1501,03	92,56	1	1501,03	361,47	5,32	Significativo
ab	87,53	5,40	1	87,53	21,08	5,32	Significativo
Erro	33,22	2,04	8	4,15			
Total	1621,79	100,00	11				

O ensaio de calorimetria de condução isotérmica também foi realizado, a fim de verificar se a finura da matéria-prima altera o tempo de pega e o calor de hidratação das pastas (Figura 39), e os resultados numéricos estão na Tabela 16.

**Tabela 16 - Dados de tempo de início e fim de pega, duração do período de indução e pico máximo dos CAT's com escória A e B (diferentes finuras)**

<b>Ativador (%)</b>	<b>Duração do período de indução (horas:minutos)</b>	<b>Fim do período de indução (Início de pega) (horas:minutos)</b>	<b>Pico principal</b>	
			<b>Fluxo máximo (Kw/g) (X10<sup>-6</sup>)</b>	<b>Tempo para atingir fluxo máximo (Fim de pega) (horas:minutos)</b>
A(3354)	01:12	02:06	1,22	04:06
A(5352)	00:30	01:18	2,49	03:06
B(4410)	00:11	01:00	3,53	02:21



**Figura 39 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A(5352), A(3354) e B(4410) ativadas com 5% de NaOH**

Observa-se que a pasta com escória A(3354) continua a seguir o mesmo padrão de hidratação da pasta com escória A(5352), apesar disso, seu pico inicial é menor, seu início de pega tardio (2 horas e 6 minutos) e a liberação de calor inferior. Já comparando com a pasta com escória B(4410) ativada, esta última apresenta um pico maior de hidratação e uma liberação de calor inicial maior, o qual diminui ao longo do tempo se aproximando da pasta com escória A(3354) já nas primeiras 24 horas.

De acordo com os resultados de resistência à compressão e calorimetria obtidos, pode-se concluir que a finura da matéria-prima tem influência no desenvolvimento do CAT, o que era esperado, uma vez que a finura do material

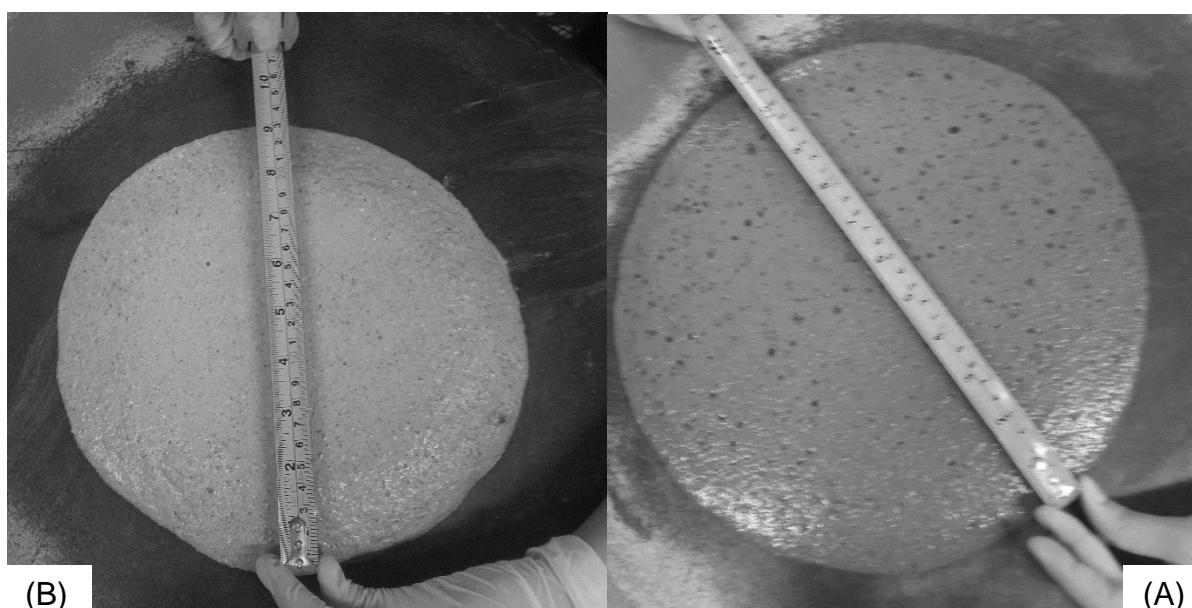
proporciona maior reatividade. Porém a reatividade é mais significativa nas idades iniciais, e o aumento de resistência que ocorre na idade de 28 dias pode ter sido devido ao menor calor de hidratação liberado para pasta com escória A(3354), o que pode ter proporcionado um desenvolvimento de uma microestrutura menos porosa. Mas, apesar disso, observou-se que a composição química do material se apresenta com um fator bem mais determinante, uma vez que as argamassas e pastas com escória B ativadas obtiveram desempenho inferiores em todos os casos.

#### 4.2.3. Avaliação da resistência à compressão axial em argamassas (Escórias A e B)

O estudo seguiu a partir das argamassas com 4, 5 e 6% de NaOH definidos a partir da definição da cura. Inicialmente foi medido o espalhamento das argamassas confeccionadas, devido à fluidez das mesmas. Observou-se que as argamassas com escória A obtiveram um maior espalhamento (Figura 40 e Tabela 17), e a quantidade de ativador não teve muita influência.

**Tabela 17 - Espalhamento argamassas de escória**

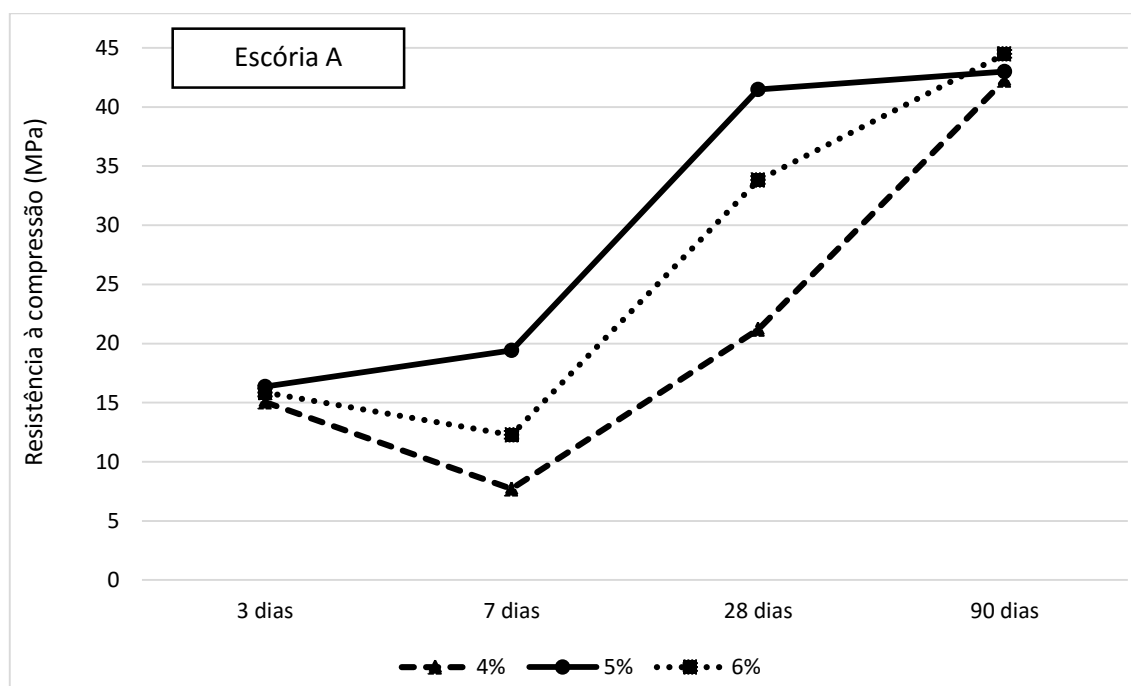
Qty. Ativador (NaOH)	Espalhamento (mm)		
	4%	5%	6%
Escória B	228	245	213
Escória A	288	292	283



**Figura 40 – (B) Espalhamento argamassa de Esc. B (A) Espalhamento argamassa de Esc. A**

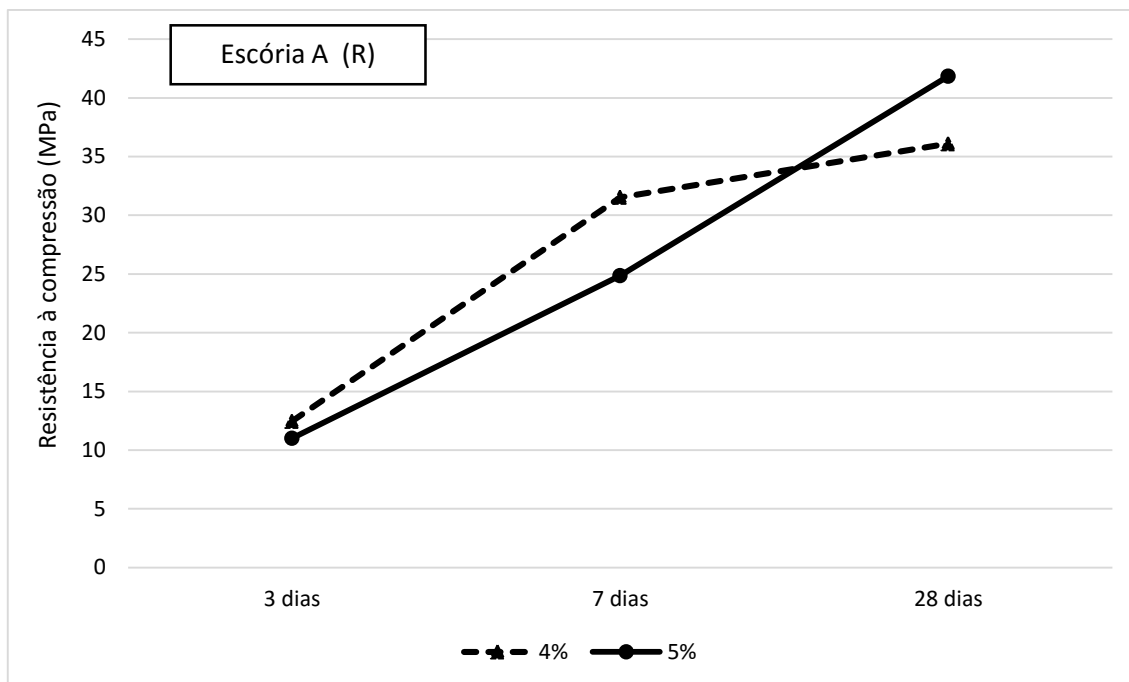
A partir do espalhamento medido, foram confeccionados os CAT's, os quais foram testados quanto à resistência à compressão.

Na Figura 41 pode-se observar as médias de resistência dos corpos de prova de escória A. Os valores estão exibidos no APÊNDICE A.



**Figura 41 - Resistência à compressão dos corpos de prova de escória A ativada com NaOH (3, 7, 28, 90 dias) cura úmida**

A queda na resistência de 3 dias para 7 dias da escória A pode ser explicada pela troca de lote do ativador, sendo que a primeira idade foi ensaiada posteriormente com um lote mais novo. Isso ocorreu da mesma forma para as pastas confeccionadas para os demais ensaios. Para confirmação do aumento da resistência sem queda aos 7 dias, foram confeccionadas argamassas com a escória A ativadas com 4 e 5% de NaOH (lote novo de ativador). Os corpos de prova foram rompidos aos 3, 7 e 28 dias, e os resultados podem ser observados na Figura 42 abaixo, onde não se verifica a queda de resistência. Os valores estão exibidos no APÊNDICE A.

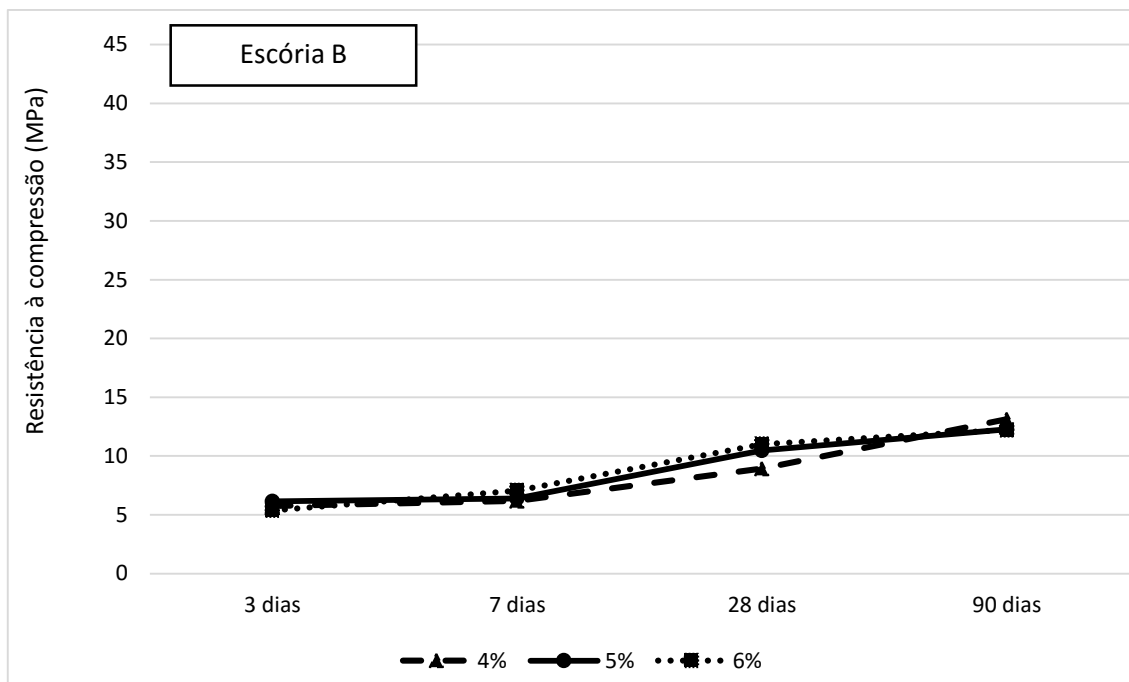


**Figura 42 - Resistência à compressão dos corpos de prova de escória A ativada com 4 e 5% de NaOH (3, 7 e 28 dias) cura úmida, ensaio de confirmação**

No teste de repetição nota-se se que os resultados obtidos aos 7 dias foram superiores aos obtidos anteriormente, concluindo que não há queda na resistência à compressão na idade de 7 dias, como observado no gráfico da Figura 42.

Na Figura 43 pode-se observar as médias de resistência dos corpos de prova de escória B. Os valores estão exibidos no APÊNDICE A.





**Figura 43 - Resistência à compressão dos corpos de prova de escória B ativada com NaOH (3, 7, 28, 90 dias) cura úmida**

Para as argamassas com escória B, o teor de ativador alcalino não teve muita influência no desenvolvimento da resistência à compressão, pois os valores em todas as idades se apresentaram bem próximos.

Observa-se que os resultados obtidos para a ativação com NaOH foram satisfatórios e compatíveis com os observados na literatura. Porém, o tipo de escória teve influência no desenvolvimento da resistência das argamassas.

A escória B, usualmente utilizada para composição do cimento de alto forno, apresentou valores de resistência à compressão inferiores; e com uma diferença significativa aos 28 dias. Para o teor de 5% de ativador, a escória A atingiu 41,5 MPa; já a escória B atingiu apenas 10,5 MPa.

Um fator observado por diversos autores é a composição química da escória. A quantidade de  $Al_2O_3$  tem influência no desenvolvimento da reação inicial na presença de hidróxido de sódio como ativador. Como observado por Ben Haha *et al.* (2012), escórias com maior quantidade de  $Al_2O_3$  desenvolvem uma reação mais rápida; apesar de afirmarem que a quantidade de  $Al_2O_3$  não tem influência significativa na resistência final das argamassas. Entretanto notou-se que a escória B apresentou endurecimento mais tardio, o que pode ter comprometido o desenvolvimento da resistência nas primeiras idades.

A quantidade de MgO também é observada por Ben Haha *et al.*, (2011a) na composição da escória. O estudo mostra que a maior quantidade deste componente tem influência positiva na resistência à compressão e na porosidade. A escória A apresenta teores de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais elevados que a B o que pode também ter contribuído para o desenvolvimento da resistência mecânica. Uma hipótese com relação a composição química também, é que esta, para a escória B, pode não ter sido compatível com o ativador utilizado.

Conforme as informações obtidas a partir dos ensaios de granulometria e superfície específica realizados para caracterização de ambas as escórias, pôde-se notar que o processo de moagem, mesmo sendo executado da mesma forma para as duas, foi mais eficaz para a escória A, a qual teve um refinamento maior de suas partículas e uma distribuição granulométrica mais fina obtendo uma superfície específica (5352 cm<sup>2</sup>/g) mais elevada que a escória B (4410 cm<sup>2</sup>/g). Isso pode ter contribuído para o aumento da resistência à compressão proporcionando à ativação física, a qual promove uma aceleração na hidratação da escória devido a superfície de contato com o ativador ser mais elevada e a maior reatividade das partículas.

Pela análise estatística ANOVA fatorial com intervalo de confiança de 95%, nota-se que o teor de ativador e as idades de rompimento para a escória A são significativas (Tabela 18); já para a escória B, o teor de ativador não se apresenta como fator significativo (Tabela 19). E em ambas as idades de rompimento representaram uma porcentagem de contribuição bem elevada (84,42% Esc. A e 94,36% Esc. B).

**Tabela 18 - ANOVA escória A**

Análise de variância (0,05) 95%							
Fonte de variação	SQ	% Contribuição	GLD	MQ	Teste F	F tabelado	Significância
% de ativador (a)	438,90	6,80	2	219,45	33,23	3,40	Significativo
Idades (b)	5451,07	84,42	3	1817,02	275,13	3,01	Significativo
ab	409,07	6,33	6	68,18	10,32	2,51	Significativo
Erro	158,50	2,45	24	6,60			
Total	6457,54	100,00	35				

**Tabela 19 - ANOVA escória B**

(Continua)

Análise de variância (0,05) 95%							
Fonte de variação	SQ	% Contribuição	GLD	MQ	Teste F	F tabelado	Significância
% de ativador (a)	1,18	0,41	2	0,59	2,59	3,40	Não significativo

Tabela 19 – ANOVA escória B

							(Conclusão)
Idades (b)	270,62	94,36	3	90,21	396,88	3,01	Significativo
ab	9,56	3,33	6	1,59	7,01	2,51	Significativo
Erro	5,45	1,90	24	0,23			
Total	286,82	100,00	35				

Como pôde ser observado na Figura 43, as médias das resistências mecânicas para a escória B se mantêm bem próximas em todas as idades para todos os teores, diferentemente do que acontece com a escória A (Figura 41), onde as idades de 7 e 28 dias proporcionaram as maiores diferenças entre os teores de ativador, isso também pode ser observado na comparação entre médias (APÊNDICE B). Dessa forma, a escória A teve maior influência das variáveis que a escória B.

Já para análise estatística ANOVA fatorial comparando as duas escórias (Tabela 20), todos os fatores e interações se mostram significantes.

Tabela 20 – ANOVA comparação entre as duas escórias (A e B)

Análise de variância (0,05) 95%							
Fonte de variação	SQ	% Contribuição	GLD	MQ	Teste F	F tabelado	Significância
% de ativador (a)	238,54	1,96	2	119,27	34,92	3,19	Significativo
Tipo de escória (b)	5404,53	44,49	1	5404,53	1582,23	4,04	Significativo
Idades (c)	4056,28	33,39	3	1352,09	395,84	2,80	Significativo
ab	201,53	1,66	2	100,77	29,50	3,19	Significativo
ac	244,34	2,01	6	40,72	11,92	2,29	Significativo
bc	1665,41	13,71	3	555,14	162,52	2,80	Significativo
abc	174,30	1,43	6	29,05	8,50	2,29	Significativo
Erro	163,96	1,35	48	3,42			
Total	12148,89	100,00	71				

A Figura 44 mostra os gráficos das interações entre os fatores, justificando o que foi relatado anteriormente.

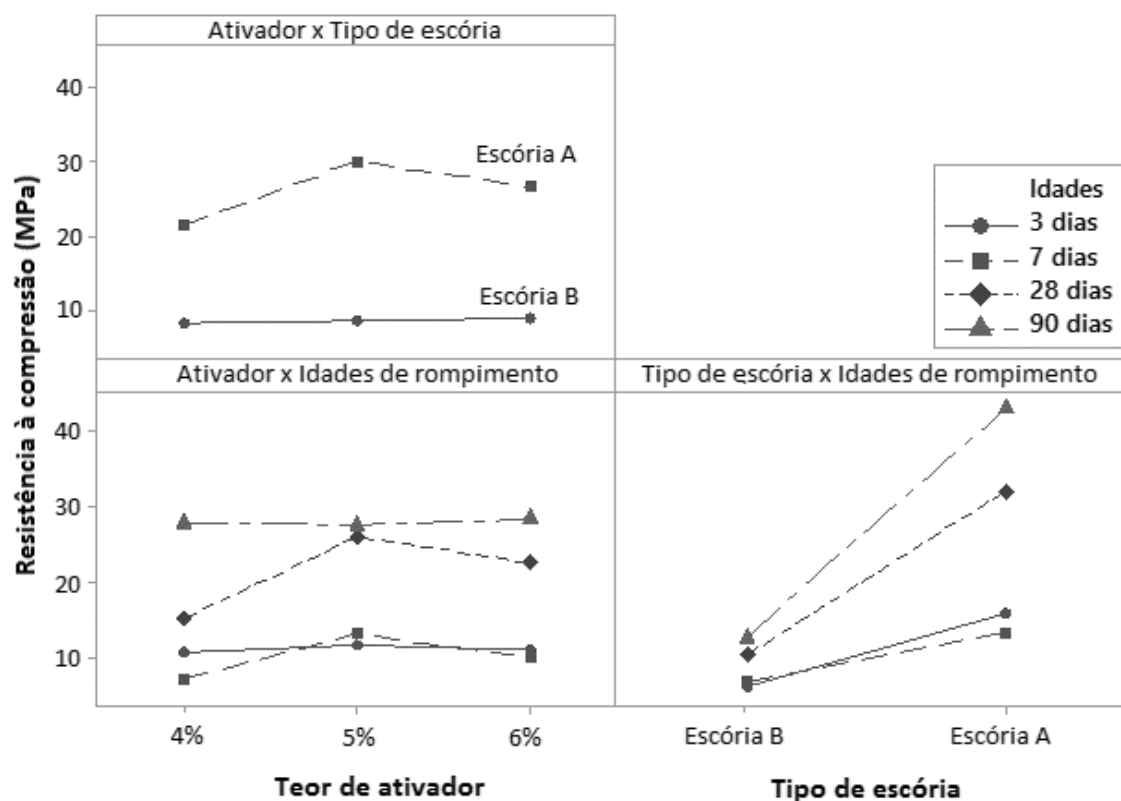


Figura 44 - Interações entre fatores

Pela análise estatística, o tipo de escória tem forte influência nos resultados obtidos, o que corresponde aos valores de resistência à compressão obtidos. E, como já verificado anteriormente, as idades de 7 e 28 dias são as idades mais críticas; se comportando da mesma forma para todos os teores de ativador.

#### 4.2.3.1. Comparação entre CAT's e cimentos de alto forno, de acordo com a NBR 5735:1991

Segundo os resultados obtidos para o ensaio de resistência à compressão de ambas as escórias, é possível comparar as médias obtidas para os CAT's com as exigências mecânicas exigidas na norma brasileira (NBR 5735:1991) para cimentos de alto forno. Ressalta-se que os valores obtidos são referentes a corpos de prova prismáticos e a norma cita como referência corpos de prova cilíndricos.

Devido a diferença no formato dos corpos de prova (prismáticos e cilíndricos), os valores obtidos para os corpos de prova prismáticos devem sofrer um decréscimo para compatibilização das áreas e comparação. A norma NB 5739:2007, que trata da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de concreto, estabelece um

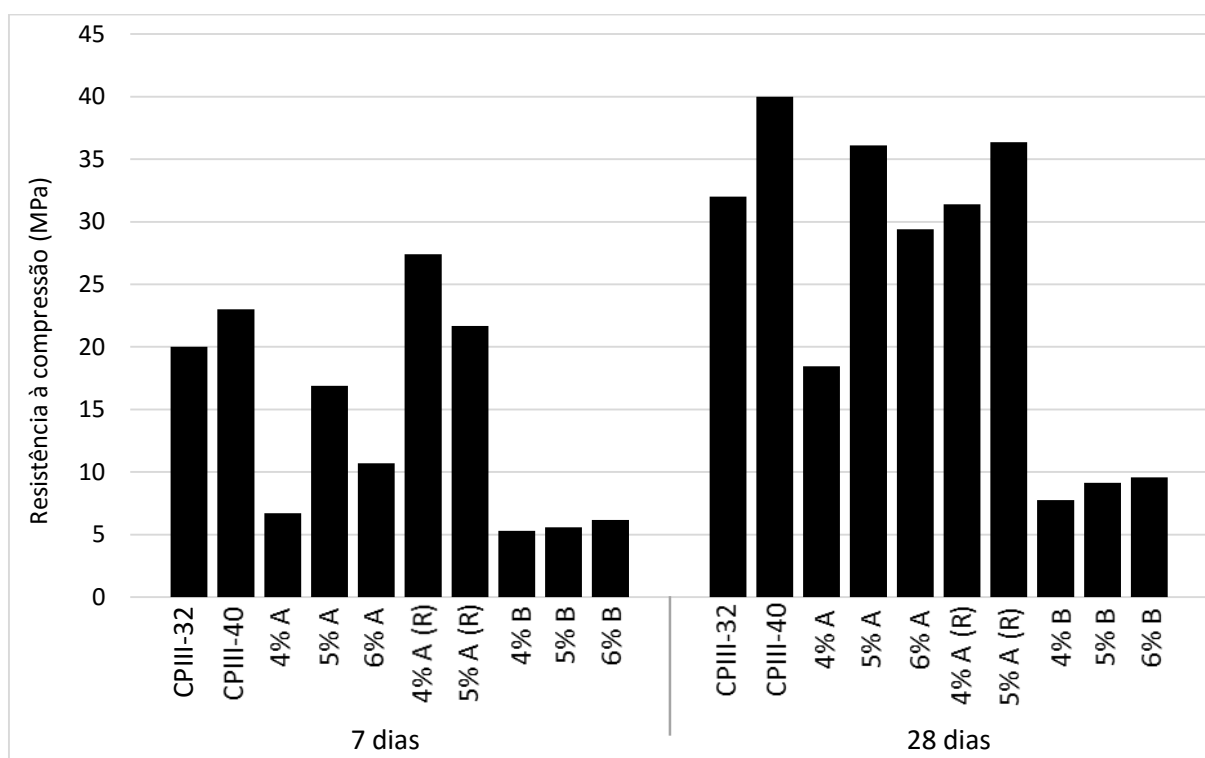
fator de correção para diferentes relações h/d (altura/diâmetro), quando as quais forem inferiores a 1,94. Devido à falta de mais informações na bibliografia, utilizou-se os valores estipulados nesta norma.

Para os corpos de prova cilíndricos a relação h/d é  $10/5=2$  e para os prismáticos (utilizados) é  $4/4=1$ , assim o fator de multiplicação, segundo a NBR, é 0,87.

Abaixo a Tabela 21 e a Figura 45 mostra os valores exigidos na norma e os valores médios obtidos para ambas as escórias ativadas com NaOH, já com os valores compatibilizados.

**Tabela 21 – Comparação entre valores de resistência à compressão exigidos em norma e a obtida nos CAT's (com fator de correção)**

Idades (dias)	Cimento Portland de alto forno (MPa)		Escória A (MPa)			Escória A (MPa) Repetição (R)		Escória B (MPa)		
	CPIII-32	CPIII-40	4%	5%	6%	4%	5%	4%	5%	6%
7	20,0	23,0	6,7	16,9	10,7	27,4	21,7	5,3	5,6	6,2
28 (limite inferior)	32,0	40,0	18,4	36,1	29,4	31,4	36,4	7,7	9,1	9,6



**Figura 45 – Comparação dos valores de resistência à compressão especificados por norma para CP de alto forno e entre os valores obtidos para os CAT's**

De acordo com os valores médios obtidos, pode-se notar que as resistências obtidas para os corpos de prova com escória A quando comparada aos valores da

norma para cimento de alto forno são as que mais se aproximam destes. O ensaio de repetição mostra valores de resistência à compressão mais elevados. A porcentagem com 4% de ativador obteve valores maiores aos limites estabelecidos na norma aos 7 dias. Aos 28 dias a porcentagem com 5% alcançou o limite exigido para o CP-III-32.

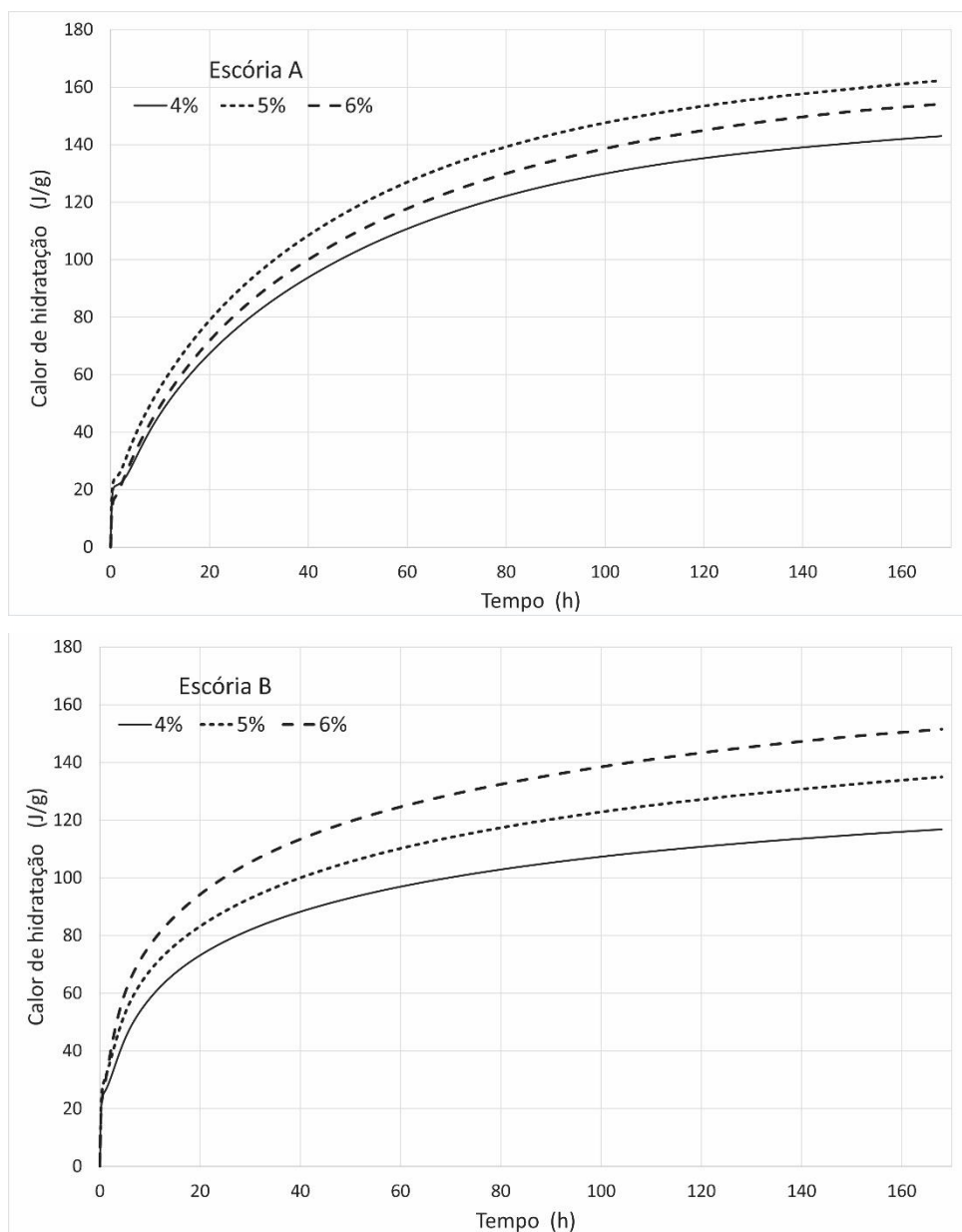
Já para os CAT's obtidos a partir da escória B, os valores foram bem inferiores aos exigidos pela norma, aos 28 dias nenhuma das composições alcançaram os limites propostos aos 7 dias para os CP's.

#### 4.2.4. Calorimetria de condução isotérmica

O calor de hidratação de cada composição (4,5 e 6% de NaOH) foi monitorado por um período de 168 horas ou 7 dias de hidratação. As Figura 46 e Figura 47 representam as curvas de calor liberado e também de calor total acumulado nas amostras de escória A e B ativadas.

Nota-se que para as pastas de escória A a maior liberação de calor de hidratação foi da amostra com 5% de NaOH, o que justifica a resistência aos 7 dias obtida pela argamassa a qual foi superior as outras composições. Da mesma forma ocorre com a escória B, onde a composição com 6% de ativador é a que apresentou os valores mais elevados de resistência à compressão nesta idade.

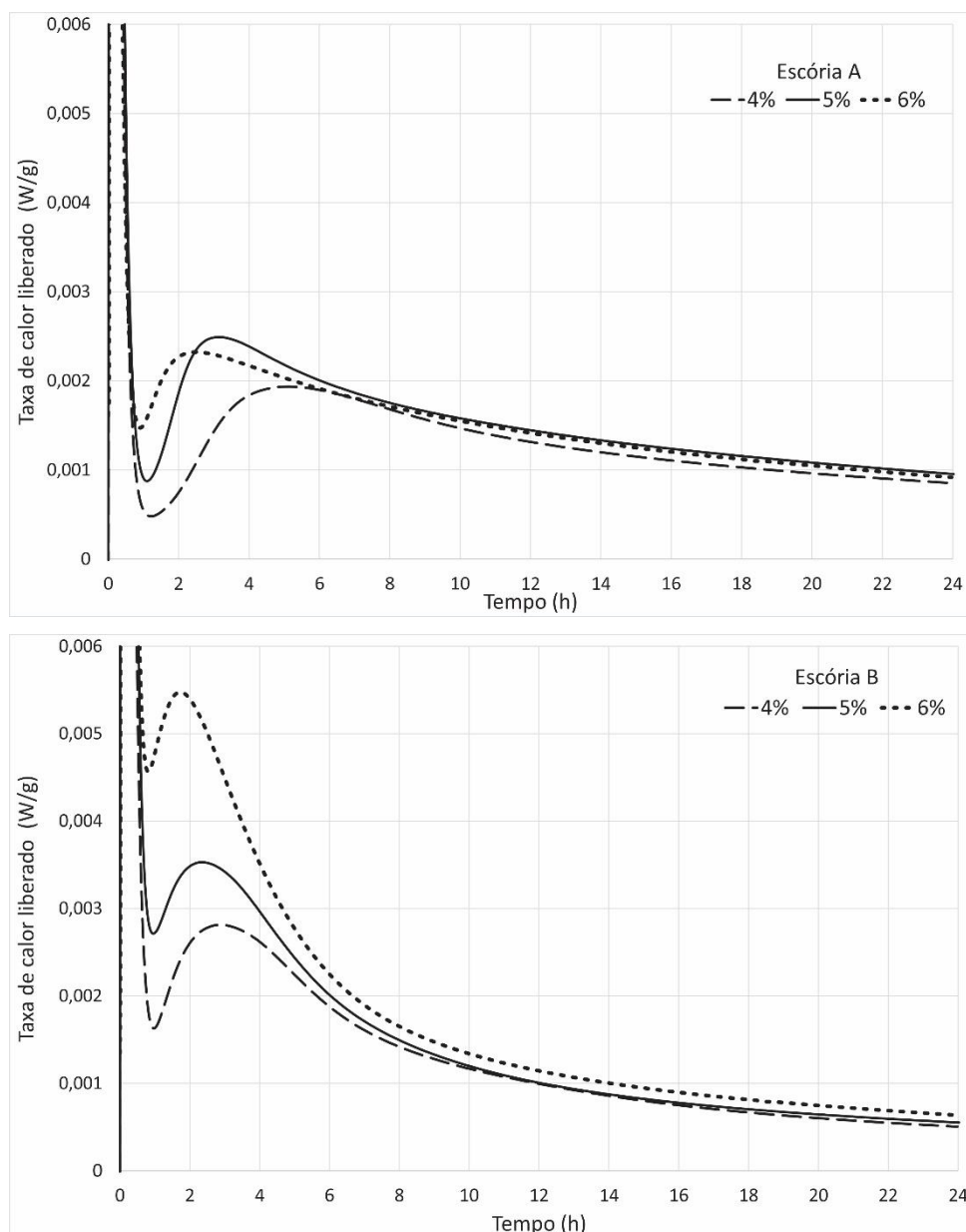
A liberação de calor inicial para as amostras com escória B é mais rápida, porém depois de 60 horas de hidratação, ambas (Esc A e B), apresentam a mesma quantidade de calor liberado e, as composições com escória A apresentam uma quantidade de calor liberado final mais elevada.



**Figura 46 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A e B ativadas com diferentes teores de NaOH**

Já na Figura 47 nota-se que o pico máximo de hidratação, nas pastas com escória A, ocorre entre 2 e 6 horas, sendo que a composição com 6% de NaOH tem sua hidratação mais rápida, com fim de pega em 2 horas e 53 minutos; porém forma um pico menor que a amostra com 5% de ativador. Depois de 24 horas as pastas entram num estágio de baixa reatividade, não ocorrendo mais picos. As curvas de calorimetria das pastas aos 7 dias para ambas as escórias ativadas estão contidas no APÊNDICE C. Os resultados numéricos estão apresentados na Tabela 22.

As pastas com escória B, tendem a seguir o mesmo padrão, de forma que a composição que apresentou maior resistência mecânica (6%) tem seu pico mais elevado e sua hidratação mais rápida, com fim de pega em 1 hora e 42 minutos. Nota-se também que a intensidade dos picos das pastas com escória A ativadas são menores que os picos observados nas pastas com escória B, indicando uma taxa de calor inicial liberado maior para esta última como indica a Tabela 22.



**Figura 47 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A e B ativadas com diferentes teores de NaOH até 24 horas**



**Tabela 22 – Dados de tempo de início e fim de pega, duração do período de indução e pico máximo dos CAT's com escória A e B**

Ativador (%)	Duração do período de indução (horas:minutos)	Fim do período de indução (Início de pega) (horas:minutos)	Pico principal		
			Fluxo máximo (KW/g) (X10 <sup>-6</sup> )	Tempo para atingir fluxo máximo (Fim de pega) (horas:minutos)	
Esc A	4	00:55	01:33	1,94	05:07
	5	00:37	01:15	2,49	03:08
	6	00:22	00:59	2,32	02:53
Esc B	4	00:27	01:03	2,81	02:54
	5	00:24	01:03	3,53	02:21
	6	00:19	00:54	5,48	01:42

O primeiro pico observado na análise, aquele que ocorre já na mistura do ativador com escória, corresponde a dissolução inicial da escória. A taxa de calor liberado é alta devido à elevação do pH e da temperatura na mistura inicial.

O segundo período, entre o pico inicial e o segundo pico, é chamado de período de indução. Esse período se caracteriza por uma baixa taxa de calor liberado que é consequência de um período de baixa reatividade.

O segundo pico, o qual é o principal pico ocorrido nas análises, é um período de enorme reatividade, ou seja, grande precipitação dos produtos hidratados é produzida formando os principais compostos; no caso o C-S-H. Essa etapa é conhecida como aceleração seguida da desaceleração, que é quando o material entra no estágio final da hidratação.

Posterior a desaceleração, as amostras entram num estágio de baixa reatividade, porém com ganho de resistência.

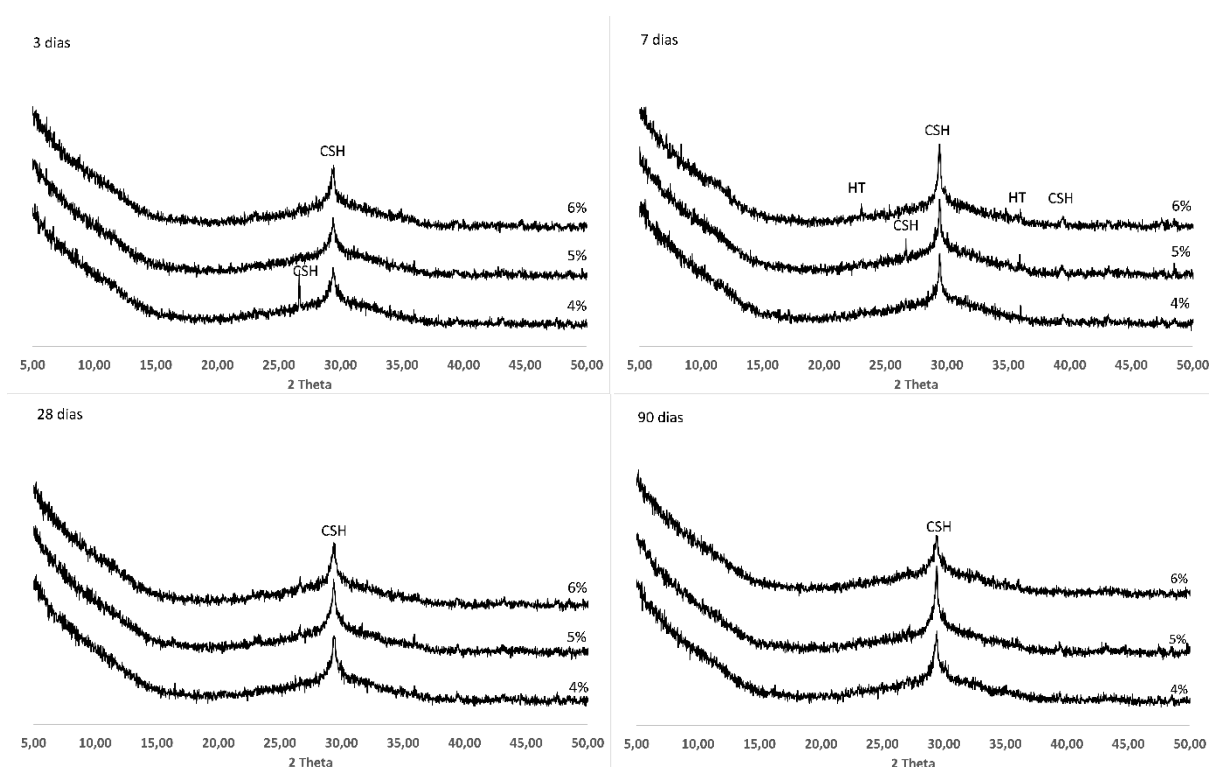
#### 4.2.5. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas estão apresentados de acordo com o tipo de escória e o teor de ativador (4, 5 e 6%) nas idades ensaiadas (3, 7, 28 e 90 dias).

A Figura 48 representa os difratogramas das pastas de escória A ativadas com NaOH. Em todas as idades, o pico de C-S-H pode ser identificado em torno de 29°-30° 2 $\theta$ . Nos sistemas álcali ativados de escória, o principal produto de hidratação é o C-S-H, sendo que algumas outras fases encontradas por diversos autores, como a hidrotalcita, merwinita, stratlingita e monossulfoaluminato de cálcio hidratado também podem ser destacadas (WANG et al., 1995; RICHARDSON *et al.*, 1994; ROY, 1999;

SCHNEIDER *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2007; GRUSKOVNJAK *et al.*, 2006; BEN HAHA *et al.*, 2011a; BEN HAHA *et al.*, 2012). Neste caso, apenas a fase hidrotalcita pôde ser observada.

O C-S-H formado a partir da hidratação de escórias é geralmente rico em alumínio (SCHNEIDER *et al.*, 2001). Segundo Ben Haha *et al.* (2012) a quantidade de  $Al_2O_3$  aumenta a incorporação de Al no C-S-H, tornando o sistema mais amorfo resultando num pico menos definido nas análises de DRX. Isso foi constatado nos difratogramas das pastas com escória A ativada.



**Figura 48 - Difratogramas das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH, CSH – Silicato de sódio hidratado e HT - Hidrotalcita**

Os difratogramas de 7 e 28 dias tiveram alguns picos distintos em torno de  $23^\circ$  e  $35^\circ$   $2\theta$  os quais podem ser considerados picos referentes à fase hidrotalcita. A análise pode não identificar a fase em outras idades devido a quantidade ser baixa.

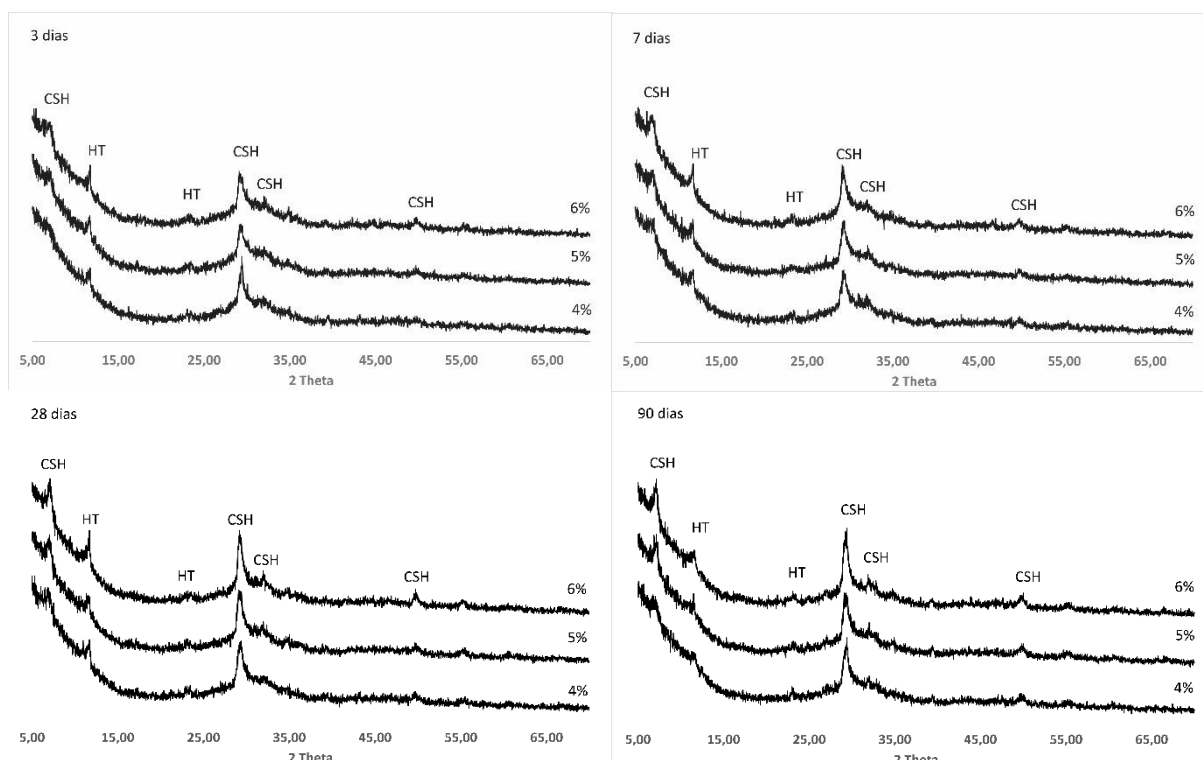
Já para a principal fase, o C-S-H, a intensidade do pico não pôde ser considerada para quantificar a formação no decorrer das idades da escória A, uma vez que a intensidade dos picos não tem uma regularidade, como pode ser observado na Tabela 23; isso pode estar ligado ao fato do C-S-H poder se apresentar com uma estrutura amorfa.

Segundo Chen *et al.*, (2007) a fase C-S-H pode ser altamente amorfa em sistemas de cimentos de escória álcali ativada o que dificulta observar, apenas pela análise de DRX, se a quantidade deste composto aumenta ou diminui com os teores de ativador ou idades mais avançadas.

**Tabela 23 - Pico C-S-H, intensidade máxima do composto para os CAT's com escória A**

% Ativador	INTENSIDADE C-S-H			
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
4	326	370	365	375
5	330	405	397	457
6	346	434	348	330

Apesar de o pico de C-S-H ser destacado na escória A os difratogramas obtidos para escória B têm picos bem mais definidos e regulares. A Figura 49 representa os difratogramas obtidos para as pastas de escória B ativadas com NaOH e a Tabela 24 a intensidade máxima do pico principal (C-S-H).



**Figura 49 - Difratogramas das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH, CSH – Silicato de sódio hidratado e HT - Hidrotalcita**

Nas idades iniciais, já se nota uma mudança nas intensidades de todos os picos da escória B, diferentemente do que ocorre na escória A. Aos 7 dias os picos se

tornam mais definidos que aos 3 dias, e os teores de ativador também influenciam neste ponto. Isso ocorre também para as idades mais tardias. Pode se observar na Tabela 24 que a intensidade máxima do pico principal de C-S-H aumenta com o passar das idades e o teor de ativador; aos 90 dias ela é relativamente mais alta.

**Tabela 24 - Pico C-S-H, intensidade máxima do composto para os CAT's com escória B**

% Ativador	INTESIDADE C-S-H			
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
4	353	287	323	345
5	287	306	333	335
6	295	336	362	400

Os principais produtos de hidratação observados para escória B são também C-S-H e hidrotalcita.

Nota-se que o sistema com escória A é mais complexo que o sistema formado com a escória B, uma vez que para esta os picos nas análises são menos difusos e mais padrões. Porém, os valores de resistência à compressão obtidos para as argamassas confeccionadas com escória B foram inferiores aos obtidos para as argamassas com escória A, o que indica que as fases formadas podem ser altamente amorfas e mais difíceis de caracterizar. Isso também pode estar ligada a quantidade de  $Al_2O_3$ , a qual é maior na escória A, conforme afirmam Chen *et al.* (2007).

Porém, a quantidade mais elevada de  $Al_2O_3$  na escória A pode ter proporcionado a maior incorporação de Al no composto C-S-H e, portanto, a quantidade de hidrotalcita formada nas pastas foi inferior aquelas confeccionadas com escória B. Segundo Chen *et al.* (2007) e Gruskovnjak *et al.* (2008) afirmam que a formação de hidrotalcita também depende da quantidade de Mg presente na escória, mas apesar de a escória A apresentar em sua composição química maior teor de Mg, a diferença não é significativa entre as duas escórias (A=6,2% e B=5%). Já a diferença dos teores de  $Al_2O_3$  é mais significativo (A=13,9% e B=8,2).

Segundo Taylor (1997) as composições de maior resistência mecânica apresentam menor cristalinidade nas análises de DRX, com picos mais alargados e menor quantidade de picos do C-S-H. Isto pode ser observado nas argamassas com escória A, pois os valores de resistência à compressão destas foram superiores, sendo que seus difratogramas mostraram uma estrutura mais amorfa, definindo apenas um pico na maioria das amostras analisadas.

#### 4.2.6. Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG)

A partir das análises térmicas (TG e DTG), foi possível identificar os compostos hidratados de forma a correlacionar com os picos obtidos nas análises de DRX.

Na Figura 50 podem ser observadas as análises obtidas para as pastas de escória A ativadas com NaOH aos 3, 7, 28 e 90 dias. Da mesma forma que para o DRX, os gráficos serão apresentados de acordo com o tipo de escória e o teor de ativador (4, 5 e 6%) nas idades ensaiadas.

Em todas as idades foram identificados os picos de C-S-H (principal perda de massa entre 50° e 200°C) e a fase hidrotalcita, como uma leve curva. Esta é caracterizada pelo início da decomposição em torno de 75°C e final até 600°C, com pico máximo na faixa entre 300° e 400°C.

Foi identificada uma fase de carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) nas amostras com 4 e 5% de ativador para as idades de 7, 28 e 90 dias. Ambas podem ser explicadas pelo fato de as pastas terem sido confeccionadas anteriormente as outras, podendo ter ocorrido a carbonatação do material devido ao tempo, uma vez que o ensaio foi posterior aos demais.

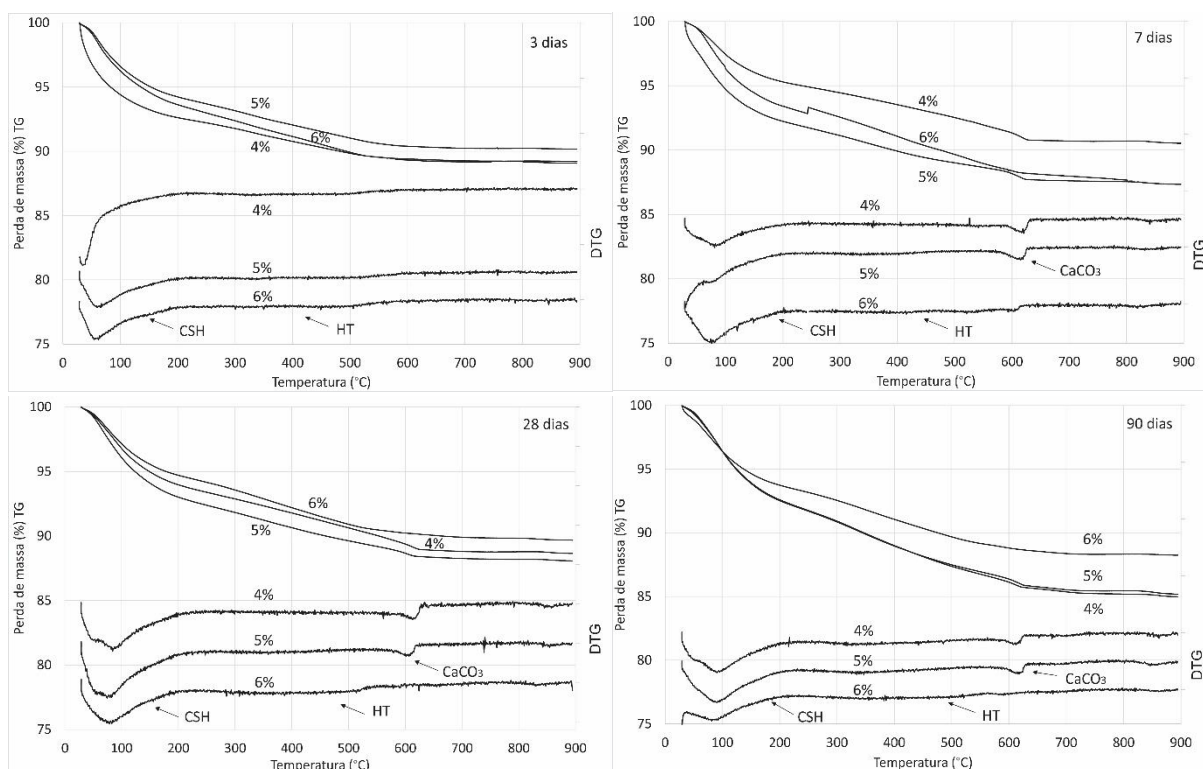


Figura 50 - TG e DTG das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH

O final da decomposição da hidrotalcita é em torno de 600°C e depois desta não aparecem outros compostos formados. Ben Haha *et al.* (2011b) cita que a perda total de massa, quantidade de água, até 600°C é uma medida relativa do grau de hidratação.

Dessa forma, a Tabela 25 mostra as perdas de massa das pastas de escória A ativadas com NaOH em todas as idades, até a temperatura de 600°C.

**Tabela 25 – Perda e massa (em %) pela análise termogravimétrica (TG) até 600°C das amostras com escória A ativadas com diferentes teores de NaOH**

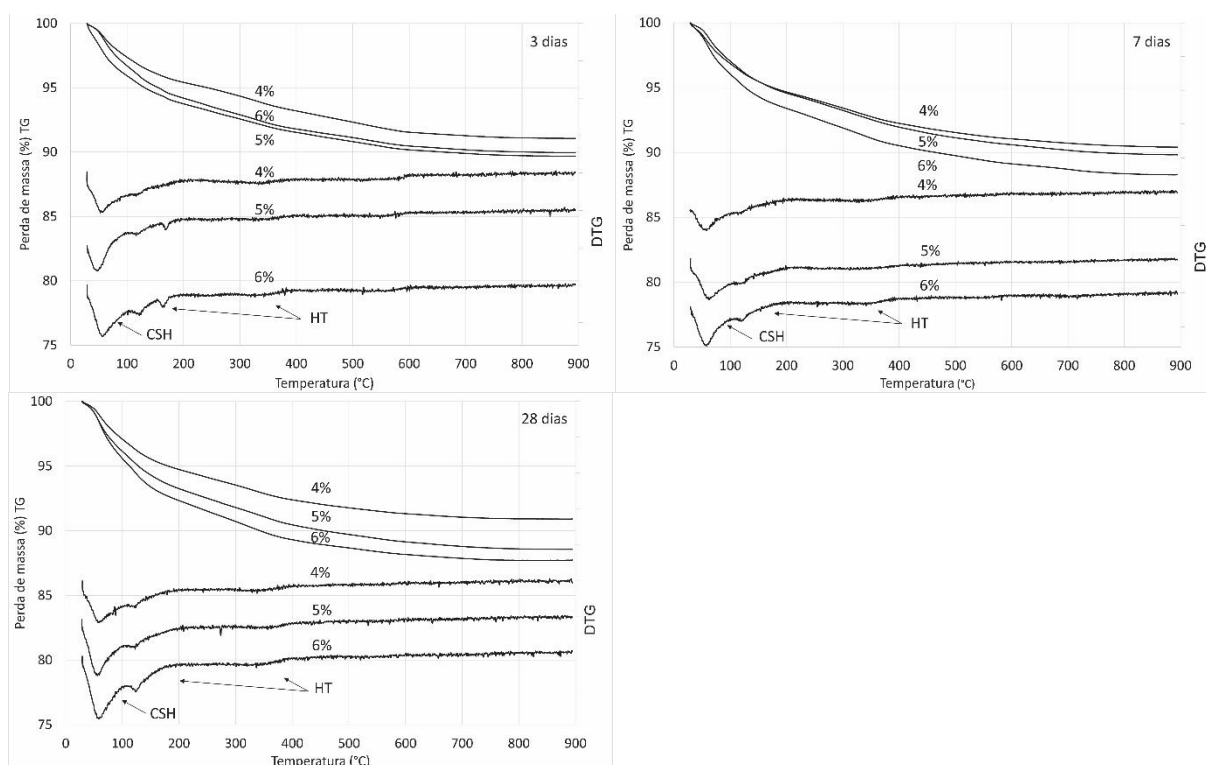
Idade (dias)	Porcentagem de NaOH		
	4%	5%	6%
3	10,60	9,61	10,68
7	8,67	11,83	11,61
28	10,62	11,33	9,77
90	13,88	13,63	11,20

As porcentagens das perdas de massa superiores, relativas a idade de 3 dias, podem ser direcionadas a troca do lote de ativador; o mesmo ocorreu nos valores de resistência à compressão, onde aos 3 dias foram mais elevados que aos 7. As perdas de massa das amostras com 5% de ativador foram maiores aos 7 e 28 dias confirmando o maior grau de hidratação das pastas e os valores de resistência mais elevados nas argamassas.

Como nas análises de DRX, para a escória B, os picos obtidos na análise termogravimétrica se mostraram menos difusos e mais fáceis de identificar.

Na Figura 51 pode-se visualizar as análises obtidas para as pastas de escória B ativadas com NaOH aos 3, 7 e 28 dias. As análises de 90 dias não puderam ser realizadas, devido a um problema no equipamento.

E da mesma forma que na escória A, em todas as idades foram identificados os picos de C-S-H (principal perda de massa entre 50° e 200°C) e a fase hidrotalcita, como uma leve curva, com pico entre 300 e 400°C e sua decomposição inicial juntamente com a fase de C-S-H.



**Figura 51 - TG e DTG das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH**

Os picos de decomposição das idades iniciais são menores se comparados aos 28 dias. Nota-se ainda que com 6% do ativador, o pico de C-S-H e hidrotalcita são maiores; isso ocorreu nas análises de DRX, e confirma a resistência à compressão mais elevada desta composição. O que pode ser observado também nas perdas mássicas das amostras.

A Tabela 26 mostra as perdas de massa das pastas de escória B ativadas com NaOH em todas as idades, até a temperatura de 600°C.

**Tabela 26 - Perda e massa (em %) pela análise termogravimétrica (TG) até 600°C das amostras com escória B**

Idade (dias)	Porcentagem de NaOH		
	4%	5%	6%
3	8,46	9,82	9,53
7	8,95	9,41	10,87
28	8,68	10,86	11,84

Pela perda de massa, pode-se medir o grau de hidratação das amostras, o que confirmou os valores de resistência mecânica mais elevados para as amostras com

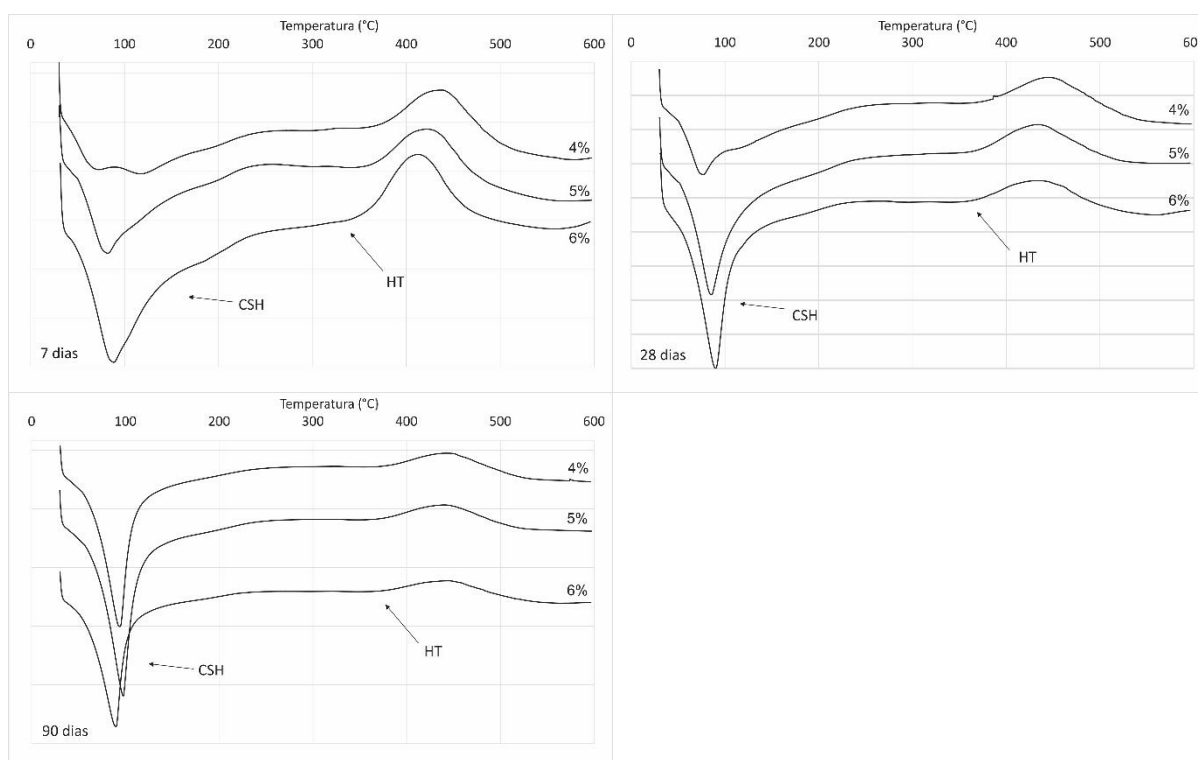
6% de ativador, além da perda de massa ser maior na idade de 28 dias para as pastas analisadas.

Os compostos encontrados na análise termogravimétrica confirmam os encontrados pela análise de DRX. Os resultados obtidos por outros autores, Wang *et al.*, (1995); Gruskovnjak *et al.* (2006); Ben Haha *et al.*, (2011b), Ben Haha *et al.* (2012), são compatíveis com os obtidos para ambas as escórias ativadas com NaOH.

#### 4.2.7. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A partir das análises térmicas (DSC), foi possível identificar os compostos hidratados de forma a confirmar com as demais análises (TG/DTG) e com os picos obtidos nas análises de DRX.

Na Figura 52 podem ser observadas as análises obtidas para as pastas de escória A ativadas com NaOH aos 3, 7, e 28 dias. Os gráficos estão apresentados de acordo com o tipo de escória e o teor de ativador (4, 5 e 6%) nas idades ensaiadas.



**Figura 52 – DSC das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH, 7, 28 e 90 dias.**



Da mesma forma que nas análises de TG/DTG, em todas as idades foram identificados os picos de C-S-H (entre 50° e 200°C) e a fase hidrotalcita (pico máximo entre 300° e 400°C), porém esta última com uma curva mais acentuada que na DTG. Foi observado um pico também após a temperatura de 500°C o que pode indicar fases de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).

Nota-se que os picos observados nas análises de 28 e 90 dias apresentam pouca mudança. Nota-se também que os picos aparecem bem definidos e maiores, mais fáceis de identificar, diferente do que acontece na DTG.

As perdas de massa das amostras também foram medidas na análise de DSC, a partir da pesagem das mesmas antes e depois do ensaio. A Tabela 27 mostra as perdas de massa das pastas de escória A ativadas com NaOH em todas as idades.

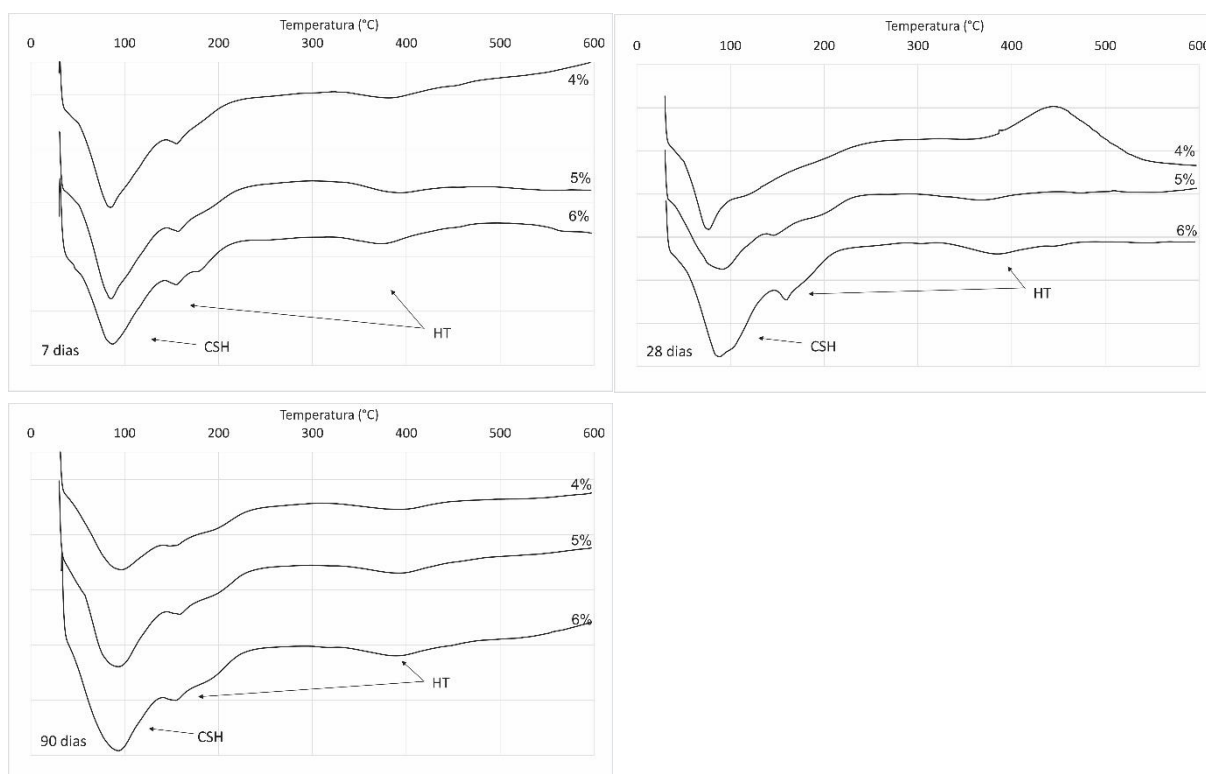
**Tabela 27 – Perda e massa (em %) pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras com escória A**

Idade (dias)	Porcentagem de NaOH		
	4%	5%	6%
7	8,85	11,49	13,02
28	11,96	15,23	15,15
90	17,01	19,14	16,62

As perdas de massa mostram o grau de hidratação das amostras no decorrer das idades, além disso, os valores de resistência mais elevados foram das amostras contendo 5% de ativador, o que corrobora com o grau de hidratação exibido pelas perdas de massa e também com o ensaio de calorimetria isotérmica.

Para as pastas de escória B ativadas, pode-se visualizar as análises obtidas para aos 7, 28 e 90 dias na Figura 53.

Da mesma forma que para a escória A, as amostras com escória B apresentaram os mesmos picos que na análise de TG/DTG e inclusive a fase hidrotalcita observada no DRX. Essa fase se mostra bem mais presente para esta escória, e isso pôde ser confirmada em todas as análises. A Tabela 28 mostra as perdas de massa das pastas de escória B ativadas com NaOH em todas as idades.



**Figura 53 - DSC das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH, 7, 28 e 90 dias.**

**Tabela 28 – Perda e massa (em %) pela análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras com escória B**

Idade (dias)	Porcentagem de NaOH		
	4%	5%	6%
7	10,10	11,05	12,34
28	11,98	12,69	13,18
90	10,41	12,71	13,46

Da mesma forma que nas pastas com escória A, as perdas de massa mostram o grau de hidratação das amostras no decorrer das idades e, nota-se que as maiores perdas são para as amostras com 6% de ativador, o que corrobora com os resultados de resistência mecânica obtidos e com o ensaio de calorimetria isotérmica.

#### 4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

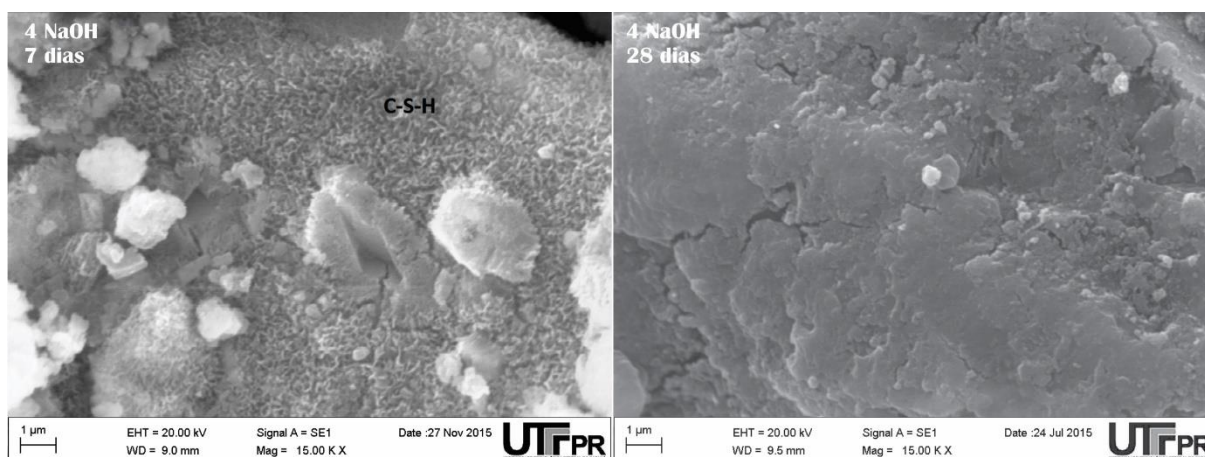
As análises de microscopia (MEV) foram realizadas com o objetivo de buscar imagens dos compostos hidratados observados nas demais análises (DRX e TG). Também é possível observar a evolução da microestrutura da pasta, de acordo com o teor ativador, tipo de escória e idades. Imagens da microestrutura das pastas foram

feitas. Não foram notadas diferenças significativas nas idades de 7 e 28 dias e nos diferentes teores de ativador. As imagens estão contidas no APÊNDICE D.

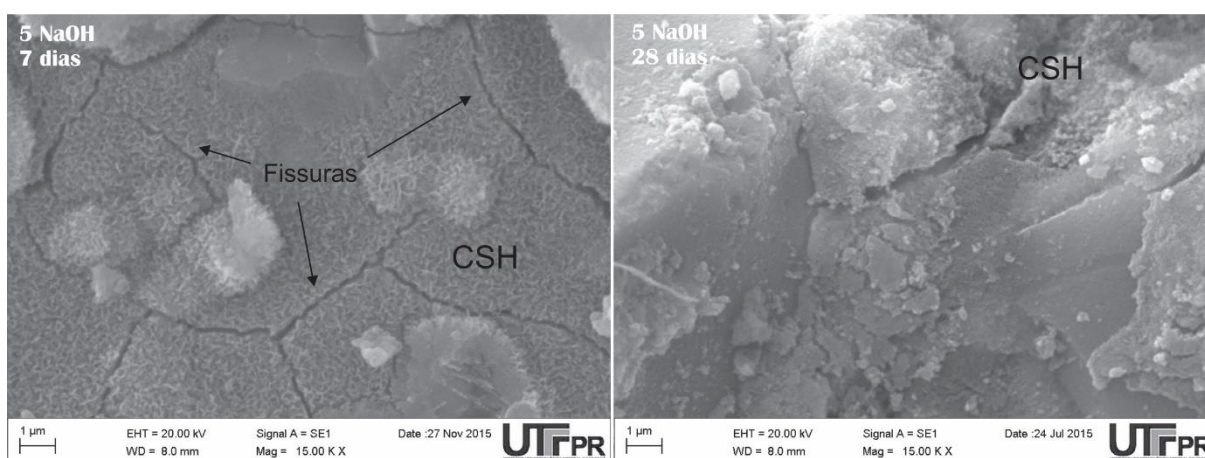
O principal composto hidratado (C-S-H) foi encontrado em todas as amostras, com ambas as escórias, porém ele se apresenta com uma estrutura diferente em cada uma delas.

Nas pastas de escória A ativadas com NaOH, o C-S-H se apresenta em forma de um gel com estrutura pouco cristalina, como pode ser observado nas Figura 54, Figura 55 e Figura 56.

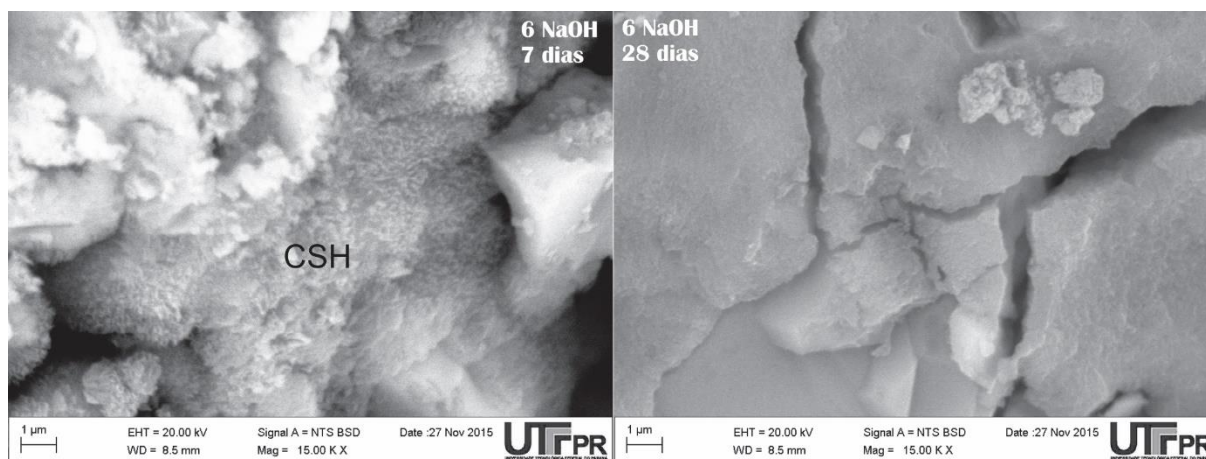
Além da formação de C-S-H, pôde-se observar algumas fissuras na superfície da estrutura, principalmente aos 7 dias de hidratação, o que justifica os valores menores de resistência nessa idade.



**Figura 54 - MEV, C-S-H nas amostras de escória A ativadas com 4% NaOH, 7 e 28 dias**



**Figura 55 - MEV, C-S-H nas amostras de escória A ativadas com 5% NaOH, 7 e 28 dias**



**Figura 56 - MEV, C-S-H nas amostras de escória A ativadas com 6% NaOH, 7 e 28 dias**

O MEV é uma das análises mais empregadas para a identificação do C-S-H. Pelo fato de esse composto muitas vezes não apresentar forma cristalina definida ele pode não ser identificado por DRX, e na DTG e DSC o intervalo de decomposição térmica dos silicatos hidratados se sobressai ao intervalo de outras fases.

Para total compressão e identificação, análises de EDS foram realizadas juntamente com as análises de MEV em algumas amostras, naquelas porcentagens de ativador que apresentaram valores mais elevados de resistência à compressão.

A Figura 57 mostra a análise de EDS realizada nas amostras com 4, 5 e 6% de NaOH para as pastas de escória A, aos 7 dias. Na Tabela 29 tem-se a análise química por EDS realizada em três pontos de cada amostra.

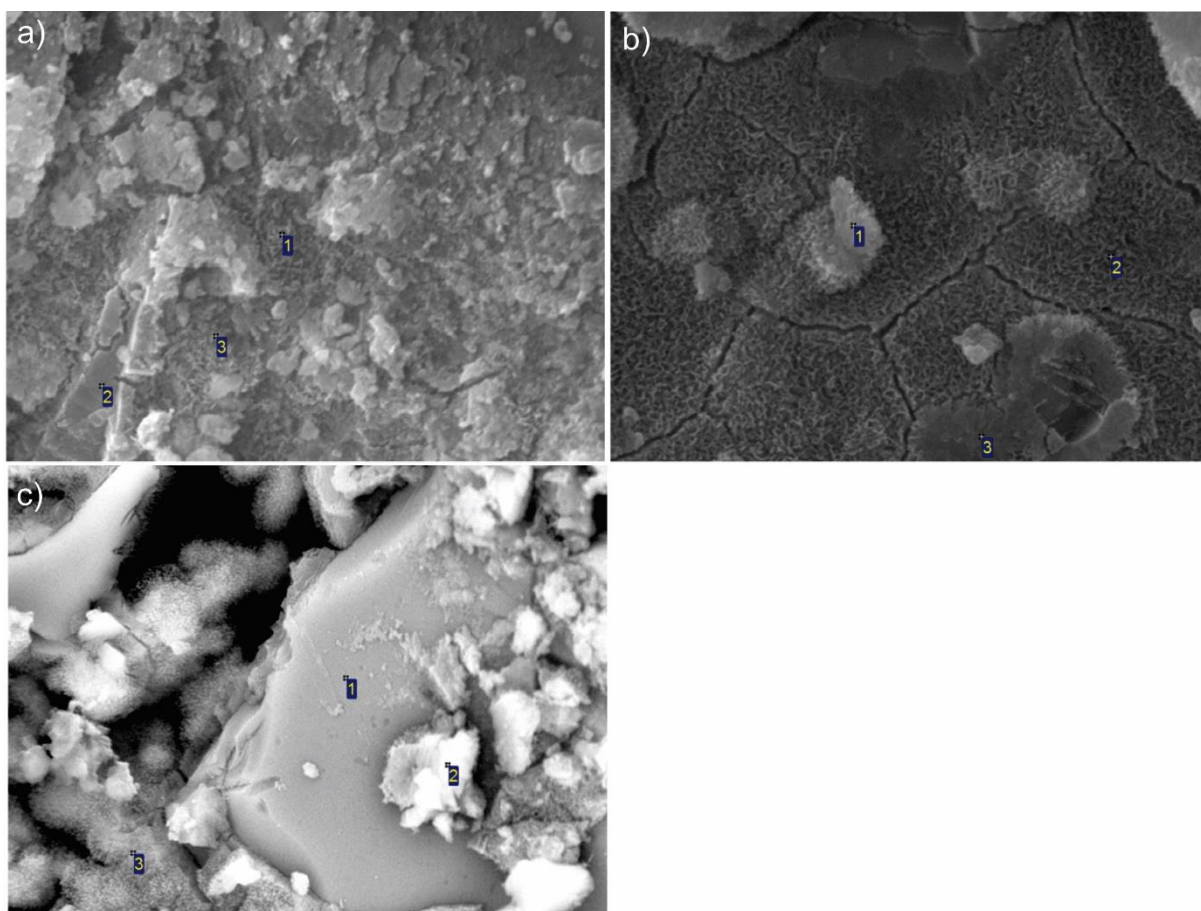


Figura 57 - EDS da micrografia da pasta com escória A ativadas com NaOH (a) 4% (b) 5% (c) 6%, 7 dias

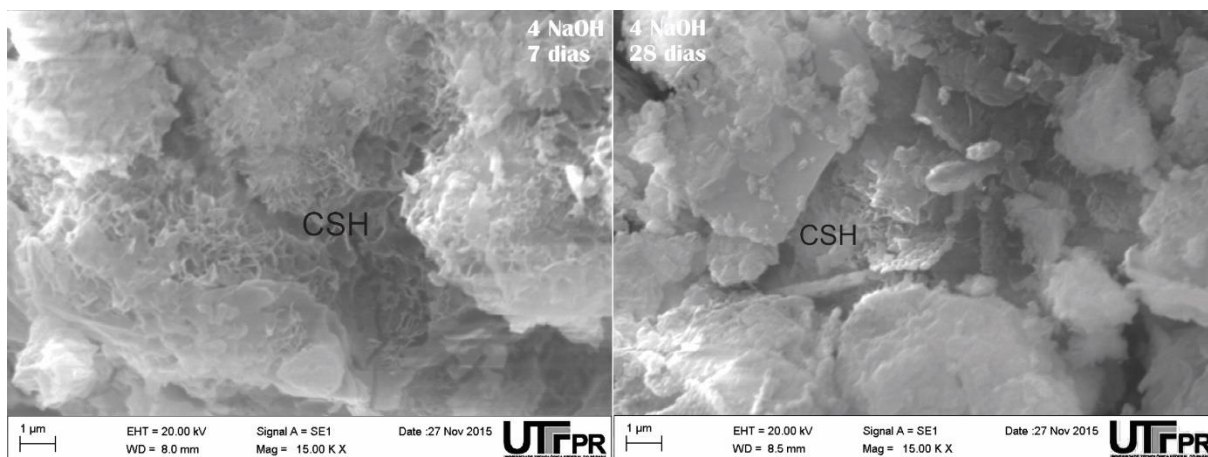
Tabela 29 - EDS da micrografia da pasta com escória A ativada com diferentes teores de NaOH, 7 dias

%	Ponto	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Total
4	1	0.00	52.93	1.71	3.13	6.80	16.36	0.53	17.39	0.31	0.43	0.41	100.0
	2	8.14	53.52	1.62	2.87	5.74	13.42	0.46	13.37	0.26	0.28	0.31	100.0
	3	6.33	54.00	1.54	3.14	6.10	13.97	0.45	13.54	0.25	0.35	0.33	100.0
5	1	9.15	58.03	4.11	1.86	4.35	11.51	0.33	10.10	0.00	0.25	0.30	100.0
	2	0.00	47.37	2.93	3.66	6.90	16.47	0.64	19.95	0.36	0.64	1.07	100.0
	3	0.00	47.60	1.99	3.36	6.93	17.82	0.74	19.74	0.36	0.72	0.74	100.0
6	1	5.00	56.64	0.34	3.56	6.18	14.58	0.37	13.07	0.00	0.26	0.00	100.0
	2	12.39	62.30	5.41	2.59	3.43	7.28	0.19	5.83	0.12	0.25	0.21	100.0
	3	9.89	59.08	4.20	2.75	4.74	10.85	0.28	7.48	0.19	0.27	0.28	100.0

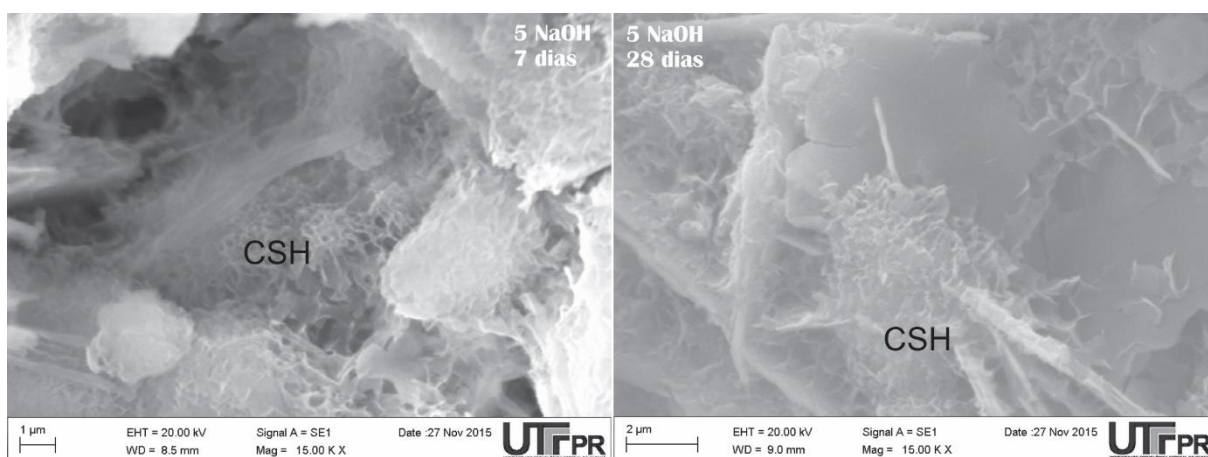
Em todos os pontos analisados contém maiores quantidades dos elementos cálcio e silício, confirmando assim a presença do gel C-S-H.



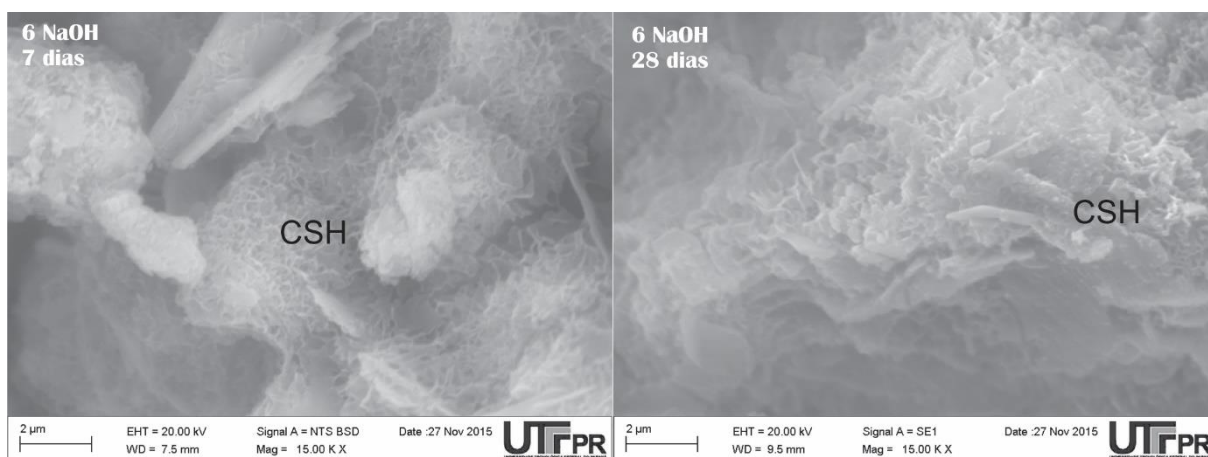
Analisando as micrografias obtidas para as pastas com escória B, nota-se que o composto C-S-H (Figura 58, Figura 59 e Figura 60) se apresenta de forma um pouco diferente, com uma estrutura mais reticulada e mais fácil de ser localizada.



**Figura 58 - MEV, C-S-H nas amostras de escória B ativadas com 4% NaOH, 7 e 28 dias**



**Figura 59 - MEV, C-S-H nas amostras de escória B ativadas com 5% NaOH, 7 e 28 dias**



**Figura 60 - MEV, C-S-H nas amostras de escória B ativadas com 6% NaOH, 7 e 28 dias**

Para a escória B é notável a maior formação de C-S-H nas pastas com 6% de ativador; com 4% de NaOH, o composto aparece em menor quantidade, além de aparecerem alguns poros também na microestrutura.

A Figura 61 mostra a análise de EDS realizada nas amostras com 4, 5 e 6% de NaOH para as pastas de escória B, aos 7 dias. Na Tabela 30 têm-se a análise química por EDS realizada em diferentes pontos.

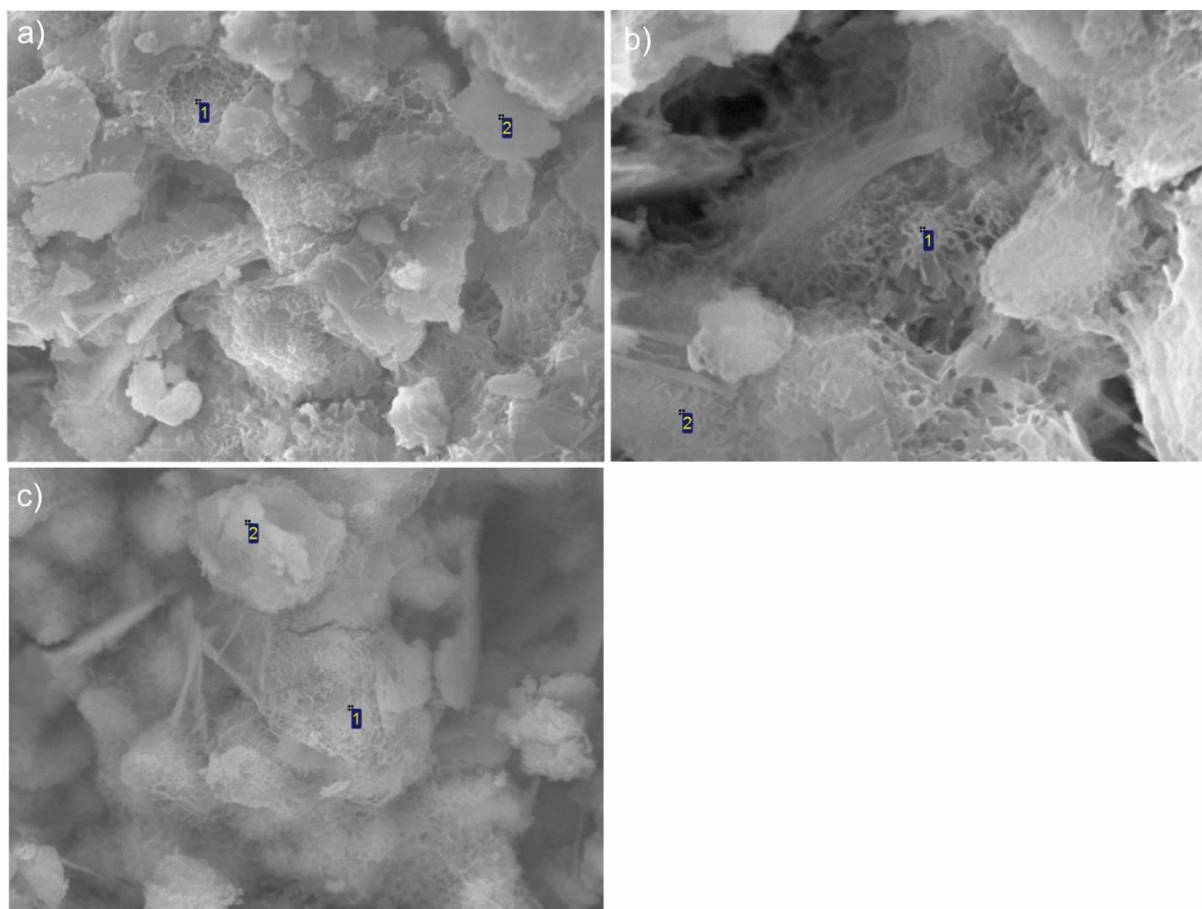


Figura 61 - EDS da micrografia da pasta com escória B ativadas com NaOH (a) 4% (b) 5% (c) 6%, 7 dias

Tabela 30 - EDS da micrografia da pasta com escória B ativada com diferentes teores de NaOH, 7 dias

%	Ponto	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Ti	Total
4	1	8.09	59.92	7.23	1.83	2.18	8.61	0.26	11.42	0.28	0.18	100.0
	2	9.70	58.95	8.46	2.74	2.69	7.82	0.33	8.96	0.36	0.00	100.0
5	1	6.40	60.64	4.35	1.79	2.40	9.54	0.42	0.24	13.89	0.00	0.33
	2	6.80	55.73	5.34	1.76	2.33	10.44	0.00	0.31	16.54	0.29	0.47
6	1	12.35	54.45	7.29	1.60	2.53	8.97	0.27	12.55	0,00	0.00	100.0
	2	7.14	62.85	4.22	2.54	2.57	9.01	0.18	11.29	0.19	0.00	100.0

Da mesma forma que na pasta com escória A ativada, a pontos na microestrutura da pasta com escória B ativada mostra quantidades semelhantes dos elementos cálcio e silício, confirmando a formação do gel C-S-H observado nas imagens. Além disso, em todas as análises de EDS realizadas notou-se uma quantidade mais elevada do elemento Al nos pontos analisados das pastas com escória A.

A morfologia do C-S-H observado nas pastas pode ser com parada aos tipos I e II citados por Taylor (1997). O tipo I é mais notado nas pastas com escória A, mas em menores formações, já o tipo II tem muita semelhança com as pastas de escória B. Porém estudos mais pontuais seriam necessários para identificar as diferenças entre os dois tipos formados nas pastas das diferentes escórias ativadas.

## **5. SÍNTESE DOS RESULTADOS**

### **5.1. EFEITO DA FINURA DA ESCÓRIA NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS**

A fim de verificar se a finura teve influência na reatividade e desenvolvimento da resistência à compressão da escória A, ensaios foram realizados com diferentes tempos de moagem da matéria-prima (1 e 2 horas) e um teor de ativador (5% de NaOH).

Foi observado com os testes de resistência que a finura da escória A pouco teve influência no desenvolvimento da resistência. Comparando os resultados das argamassas com escória A, com menor tempo de moagem da matéria-prima, com os obtidos para as argamassas com escória B ficou claro que a composição química é a responsável pelo melhor desempenho do CAT. Entende-se que neste caso a composição da matéria-prima é determinante no desenvolvimento do CAT, e que a escória A apesar de ser descartada pela indústria cimenteira têm potencial no uso para este tipo de cimento.

No ensaio de calorimetria, a reatividade da escória pôde ser observada. A pasta com escória A, com menor tempo de moagem, liberou menor calor de hidratação, desenvolvendo uma resistência à compressão menor aos 7 dias para a argamassa, inferior àquela desenvolvida pela argamassa com escória A com maior tempo de moagem da matéria-prima. Porém aos 28 dias, nota-se que a finura não tem mais



influência no desenvolvimento da resistência mecânica. Se comparada com a escória B, o calor liberado e o pico de hidratação desenvolvimento também foram menores, porém a resistência foi maior; indicando mais uma vez que a composição química da matéria-prima tem maior influência no desempenho do CAT.

## 5.2. EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR ALCALINO NO DESEMPENHO DOS CAT'S OBTIDOS COM ESCÓRIAS ÁCIDAS E BÁSICAS

A partir da definição do processo de cura ideal constatou-se que quando a escória ativada entra em contato com a água pela cura imersa em água saturada com cal, esta lixivia a matéria-prima e o ativador ali presente, não deixando que o ativador tenha tempo suficiente para consolidar a microestrutura do CAT. Isso é uma hipótese pois nota-se que o desenvolvimento da resistência à compressão atinge valores elevados aos 28 dias em cura úmida, o que leva a considerar um ganho de resistência pela ação do ativador em idades mais tardias.

Para os ensaios de resistência à compressão, os resultados mostraram que a influência dos teores de ativador para as argamassas com escória A foi significativo nas idades de 7 e 28 dias pois os resultados foram dispersos, diferente do que ocorreu aos 3 e 90 dias. Já para as argamassas com escória B os teores de NaOH não influenciaram nos resultados, pois para todas as porcentagens de ativador em todas as idades de rompimento os resultados foram semelhantes. Isso pôde ser comprovado estatisticamente pela análise ANOVA fatorial empregada.

Comparando ambas escórias, as argamassas com escória A ativadas obtiveram valores bem superiores que quando a matéria-prima foi a B, indicando que o fator mais relevante neste caso não é o teor de ativador, mas sim a composição química. Com 5% de ativador, os resultados foram superiores ao CPIII-40 aos 28 dias, ultrapassando o limite estipulado pela norma para cimentos de alto forno. Isso justifica a busca por uma melhor compreensão da composição química da escória, pois para a mesma quantidade de ativador escórias com composições distintas tiveram resultados diferentes. E aquela proveniente de alto forno a carvão vegetal, normalmente rejeitada pela indústria do cimento, foi a que desenvolveu melhores resultados.

Uma das hipóteses levantadas sobre a composição química e o desenvolvimento da resistência mecânica, que também foi observada em outros

estudos (Ben Haha *et al.*, 2012 e Ben Haha *et al.*, 2011a), é que as quantidades dos componentes MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais elevadas na escória A podem ter proporcionado melhores resultados, e está ligeiramente ligada à formação de C-S-H.

Através da técnica de calorimetria, foi possível identificar os estágios de hidratação do CAT, a dissolução inicial da matéria-prima e liberação de calor devido a quantidade de ativador, o que mostrou ter influência significativa neste caso. As composições que obtiveram resistência mecânica mais elevadas foram as que apresentaram maior calor de hidratação liberado, no caso 5% (NaOH) com a escória A e 6% (NaOH) com a escória B.

As análises térmicas TG/DTG e DSC realizadas para as pastas de CAT possibilitaram a identificação das principais fases de hidratação, observando que independentemente do tipo de matéria-prima (escória A e B) as fases encontradas foram C-S-H e hidrotalcita. Porém a fase hidrotalcita na escória A ativada não pôde ser observada nos difratogramas obtidos pela análise de DRX, talvez por esta se apresentar em quantidades baixas e por isso não detectáveis pela técnica. Uma hipótese levantada em relação a composição química, especificamente em relação ao composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é que a quantidade mais elevada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória A pode ter impulsionado a incorporação de Al no C-S-H diminuindo a formação de hidrotalcita. E, pela literatura sabe-se que o C-S-H das escórias ativadas alcalinamente contêm Al formando o composto C-A-S-H.

Para a escória B ativada notou-se um padrão nos difratogramas, onde houve uma diminuição dos picos conforme a menor quantidade de ativador, e uma intensidade mais elevada conforme as idades mais tardias eram observadas. Já a escória A não teve regularidade quanto a quantidade de ativador nem quanto as idades. Isso pode ter ocorrido devido a maior formação do composto C-S-H no CAT, o qual pode apresentar estruturas diferentes, amorfa ou cristalina, modificando sua estrutura com o decorrer do tempo.

Pela análise de MEV foram observadas diferentes morfologias de C-S-H para ambas as escórias ativadas. A escória A apresentou C-S-H com uma estrutura em gel pouco cristalina, já o C-S-H observado na escória B ativada é mais reticulado, em forma de favos e mais fácil de ser localizado. Mais um indicativo de que matéria-prima têm influência no desenvolvimento dos compostos hidratados, principalmente da formação de C-S-H. Além disso, a partir do uso do EDS, pode-se observar uma quantidade mais elevada de Al nas amostras com escória A, o que fortalece a hipótese

inicial de que o C-S-H incorporou parte do composto diminuindo a formação de hidrotalcita.

### 5.3. ADEQUABILIDADE DO MÓDULO DE BASICIDADE E/OU HIDRAULICIDADE

Na avaliação da adequabilidade das escórias e dos módulos de basicidade e/ou hidráulidade prescritos nas normas e na literatura, notou-se que a escória A, considerada como ácida, atendeu à todas as normas. A escória B, utilizada pelas cimenteiras na confecção de cimento Portland de alto forno, também se mostrou adequada às normas e teve melhores resultados que a escória A quando classificada quanto aos módulos previstos na literatura.

Nota-se que os módulos que levam em consideração uma quantidade maior de componentes se mostram melhores para classificação da escória, o índice C/S considerado para classificar escórias em ácidas e básicas não representa bem este termo se for levado em consideração o desempenho da matéria-prima.

O módulo exposto por Talling *et al.* (1989) *apud* Povis *et al.* (2014) que determina se a escória é adequada para ativação alcalina se mostrou fraco, pois pode-se observar nos resultados obtidos que a escória A teve um desempenho significativamente melhor no desenvolvimento de CAT's que a escória B, e ambas haviam se enquadrado nos limites do módulo.

Os módulos se tornam adequados ou não dependendo do limite imposto para classificação da escória; tais limites devem ser revistos e melhor estudados. Avaliar o desempenho da escória somente com base na composição química não é adequado e pode causar o descarte de um subproduto com boas propriedades, uma vez que vários outros fatores devem ser levados em consideração, como o caso da compatibilidade química entre ativador e escória.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo a ativação de duas diferentes escórias de alto forno com composições químicas distintas foi realizada, visando à valorização da escória ácida a partir de ensaios e da melhor compressão dos mecanismos de hidratação em CAT's.

Pode-se concluir que as técnicas aplicadas permitiram entendimento e avaliação quanto à alguns parâmetros na confecção de cimentos álcali ativados. Além disso, concluiu-se que:

- Os módulos de basicidade/hidraulicidade nem sempre são adequados para classificar as escórias, portanto, mais estudos sobre a composição química e seus fatores de influência devem ser analisados. Classificar as escórias apenas pela relação entre seus componentes pode causar o descarte de um subproduto com ótimas propriedades;
- Os módulos prescritos nas normas foram mais adequados que os prescritos na literatura, e o módulo C/S foi o que se mostrou menos propício para a classificação das escórias. Porém o que determina se o índice é adequado ou não, é o limite imposto para que a matéria-prima tenha boa performance; e neste caso esses limites devem ser melhor estudados;
- A escória classificada como ácida atendeu a todos os módulos de basicidade/hidraulicidade previstos nas normas, o que rebate o descarte indevido da mesma;
- O cimento álcali ativado é dependente da matéria-prima utilizada e da sua composição química;
- A finura da escória pouco teve influência na resistência à compressão das argamassas (decréscimo de 5 MPa aos 7 dias e acréscimo de 5 Mpa aos 28 dias), mostrando mais uma vez que a composição química é relevante no desenvolvimento do CAT; porém a finura altera a reatividade inicial da matéria-prima e o calor de hidratação liberado;
- Hipótese: escórias com maiores teores de  $Al_2O_3$  podem desenvolver o composto C-S-H com maior incorporação de Al, podendo assim diminuir a formação da fase hidrotalcita, porém mais estudos são necessários neste ponto;

- Os compostos C-S-H e hidrotalcita foram observados em ambas as escórias ativadas pelas análises de DRX, TG/DTG e DSC; os difratogramas das pastas com escória A ativadas mostraram menor definição de picos, sendo a fase hidrotalcita identificada apenas nas idades de 7 e 28 dias em algumas amostras;
- A morfologia da fase C-S-H formada no CAT com escória A é diferente da formada no CAT com escória B;
- Os teores de ativador tiveram menor influência no desenvolvimento da resistência à compressão das argamassas do que o tipo de escória utilizada, ademais, nas argamassas com escória B esse fator foi pouco relevante estatisticamente; o que significa que a composição química é o fator principal a ser considerado no CAT é a composição química da matéria-prima e compatibilidade com o ativador;
- Os CAT's com escória B atingiram valores de até 12 MPa aos 90 dias, com 6% de ativador, já os CAT's com escória A atingiram valores próximos aos 42 MPa aos 28 dias e 45 MPa aos 90 dias, com o mesmo teor de ativador.
- Para as análises de calorimetria de condução isotérmica, a quantidade de ativador se mostrou significativa, concluindo assim que na reatividade inicial das escórias o teor de ativador tem forte influência;
- Para as análises de DRX notou-se uma influência maior do teor de ativador nas pastas com escória B do que nas pastas com escória A; estas se mostraram mais amorfas e difíceis de serem avaliadas apenas por esta técnica;
- Com as análises realizadas alcançou-se o objetivo deste estudo, ao verificar a influência do teor de ativador e da composição química sobre o ganho de resistência mecânica, na evolução da microestrutura e nas fases hidratadas, além de identificar outros fatores que se mostraram significativos, como finura da matéria-prima; colaborando assim para o entendimento dos mecanismos de hidratação do CAT.

## **SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS**

Com o intuito de abordar as diferenças químicas entre as escórias, e como estas têm influência no desenvolvimento final da resistência mecânica e

microestrutura do cimento obtido, sugere-se abordar ainda alguns questionamentos que surgiram durante o desenvolvimento do trabalho:

- Estudar teores de ativador maiores que 6% a fim de verificar se existe um pico de saturação;
- Estudar o desenvolvimento da resistência mecânica das argamassas em idades posteriores à 90 dias, a fim de verificar se os teores de ativador apresentam uma uniformidade em idades tardias, alcançando à valores iguais;
- Estudar a incorporação de diferentes teores de escória ácida em cimento Portland de alto forno, além de compará-lo a incorporação de escória básica e ao cimento álcali ativado utilizando diferentes tipos de escórias, com foco no desenvolvimento do calor de hidratação.
- Avaliar os cimentos álcali ativados quanto a porosidade, de forma a estudar a diferença da microestrutura formada a partir da ativação da escória ácida e básica a fim de entender o desenvolvimento da resistência mecânica;
- Estudar o tipo de C-S-H formado nos CAT's, qual a relação deste com a razão entre os componentes Ca/Si, e com a composição da matéria-prima;
- Estudar a durabilidade das argamassas obtidas a partir da álcali ativação das diferentes escórias, ácida e básica.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991, 5 p.

\_\_\_\_\_. NBR 5735: Cimento Portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991, 6 p.

\_\_\_\_\_. NBR 11578: Cimento Portland composto - especificações. Rio de Janeiro, 1991, 5 p.

\_\_\_\_\_. NBR 13276:2005: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005, 3 p.

\_\_\_\_\_. NBR 5739:2007. Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007, 9 p.

ACEVEDO-MARTINEZ, E.; GOMEZ-ZAMORANO, L. Y.; ESCALANTE-GARCIA, J. I. Portland cement-blast furnace slag mortars activated using waterglass: – Part 1: Effect of slag replacement and alkali concentration. *Construction and Building Materials*, v. 37, 462-469 p., 2012.

AITCIN, P. C. *Binders for Durable and Sustainable of Concrete*. USA e Canada: Taylor & Francis, 2008.

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

ALONSO, S. PALOMO, A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide - metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, v. 31, 25-30 p., 2001a.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, v. 47, 55–62 p., 2001b.

ALTAN, E.; ERDOGAN, S. T. Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. *Cement & Concrete Composites*, v. 34, 131–139 p., 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C989/C989M: Standard Specification for Slag Cement for Use in Concrete and Mortars. Estados Unidos, 1999, 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C348/2: Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars. Estados Unidos, 2002, 6 p.

ANTUNES DA SILVA, D. Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland. 2001. 263f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

BERNAL, S. A.; GUTIÉRREZ, R. M.; PEDRAZA, A. L.; PROVIS, J. L.; RODRIGUEZ, E. D.; DELVASTO, S. Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. *Cement and Concrete Research*, v. 41, 1–8 p., 2011.

BEN HAHA, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — part I: effect of MgO, *Cement and Concrete Research*, v. 41, ed. 9, 955–963 p., 2011a.

BEN HAHA, M.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags, *Cement and Concrete Research*, v. 41, ed. 3, 301–310 p., 2011b.

BEN HAHA, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, v. 42, ed. 1, 74–83 p., 2012.

BEZERRA, I. M. T.; COSTA, D. L.; VITORINO, J. P. M.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8, n. 2, 101–105 p., 2013. ISSN 1809-8797.

BIGNO, C.; OLIVEIRA, F. A.; DA SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Calor de reação de cimentos geopoliméricos. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2005, São Paulo.



BRITISH STANDARD INSTITUTION. BS EN 196-1. Methods of testing cement. Determination of strength. 2005, 36 p.

BRITISH STANDARD INSTITUTION. BS 6699. Specification for Ground granulated blastfurnace slag for use with Portland cement. 1992, 22 p.

BUCHWALD A. H.; KAPS, H. C. Alkali-activated metakaolin-slag blends –performance and structure in dependence of their composition. *Advances in geopolymer Science & Technology. Journal of Materials Science*, v. 42, ed. 9, 3024–3032 p., 2007.

CHEN, Y. Z.; PU, X. C.; YANG, H; DING, Q. J. Alkali Aggregate Reaction in Alkali Slag Cement Mortars. *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Ed.*, v. 17, ed. 2, 60-62 p., 2002.

CHEN, W.; BROUWERS, H. J. H. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science*, v.42, ed. 2, 428–443 p., 2007. DOI 10.1007/s10853-006-0873-2.

COSTA, E. B. Aproveitamento do resíduo de Anodização do alumínio na produção do cimento Sulfoaluminato de cálcio belítico. 2013. 160f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

COSTA e SILVA, A. L. V. Capítulo 6. Escórias – Estruturas e propriedades. Material didático. (2011). Disponível em:<[http://equilibriumtrix.net/refino/capitulos\\_acs\\_refino/Capitulo%206%20rev%200.6%20com%20indice%2028072013.pdf](http://equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/Capitulo%206%20rev%200.6%20com%20indice%2028072013.pdf)>Acesso em: Janeiro, 2016.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. In: *Geopolymer 2002 Conference*. Melbourne, Australia, 2002.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: *Proceedings of 2005 geopolymer conference*, vol. 1, 9–15 p., 2005.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J.L.;LUKEY, G.C.;PALOMO, A.;VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*. v. 42, ed. 9, 2917–2933 p. 2007a. DOI 10.1007/s10853-006-0637-z.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'. *Cement and Concrete Research*, v. 37, 1590–1597 p., 2007b.

European Slag Association (EUROSLAG), 2003. Granulated Blast furnace Slag, Technical Leaflet, n. 1, 4 p. Disponível em: <[http://www.euroslag.org/fileadmin/\\_media/images/Research/FACT\\_SHEETS/LeafletGBS.pdf](http://www.euroslag.org/fileadmin/_media/images/Research/FACT_SHEETS/LeafletGBS.pdf)> Acesso: Junho, 2015.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag cements: kinetic studies. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 3, 359-368 p., 1997.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J.; PUERTAS, F. Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behavior. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1313–1321, 1999.

GESTÃO DE COPRODUTOS. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Nota Técnica. 28 p., 2008.

GRUSKOVNJAK, A.; LOTHENBACH, B.; HOLZER, L.; FIGI, R.; WINNEFELD F. Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. *Advances in Cement Research*, v. 18, n. 3, 119–128 p., 2006.

HEWLETT, P. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4 ed. Elsevier Science & Technology Books. 2004. ISBN: 0750662565.

INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL. *Almanaque Brasil Socioambiental 2008*. 2 ed. São Paulo Instituto Socioambiental. 2007. ISBN: 9788585994457.

JACOMINO, V. M. F. et al. *Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal*. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente. 302 p., 2002. ISBN: 85-88669-0566.

JOHN, M. V. *Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio*. 1995. 199f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. Reciclagem de escória de alto forno no Brasil. In: Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais, 2000, São Paulo. Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo: SEMA-SP/FIESP/CETESB, 2000.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, v. 41, 1232–1243 p., 2011.

KALALAGH, A., MARANDI, S., SAFAPOUR, P. Technical effects of air cooled blast furnace slag on asphalt mixtures. *Journal Transportation Research*, v. 2, 199-206 p., 2005.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de Ciência dos materiais. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. 23 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KOLANI, B.; LACARRIÈRE-BUFFO, L.; SELIER, A.; BOUTILON, L.; LINGER, L. Hydration of slag-blended cements. *Cement & Concrete Composites*, v. 34, 1009–1018 p., 2012.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements. *Cement and Concrete Research*, v. 40, ed. 9, 1341–1349 p., 2010.

MALARD, A. A. M. Avaliação ambiental do setor de siderurgia não integrada a carvão vegetal do estado de Minas Gerais. 2009. 216f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade Socioeconômica e Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais, 2009.

MANCIO, M. Impacto ambiental da indústria cimenteira e o desenvolvimento de novos eco-cimentos. Seminário de Sustentabilidade da cadeia produtiva do Concreto. In: 53º Congresso brasileiro de Concreto. IBRACOM, 2011.

MASSUCATO, C. J. Utilização de escória de alto-forno à carvão vegetal como adição no concreto. 2005. 122f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, São Paulo, 2005.

MEDINA, E. A.; Pozolanicidade do Metacaulim dos sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. 2011. 151f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-

Graduação em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. 674 p. São Paulo: IBRACON, 2008.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR (MDIC). Nota Técnica Plano Indústria Subsetor Cimento. Disponível em :< [http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl\\_1352304842.pdf](http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1352304842.pdf)>. Acesso em: jan. de 2016.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. Tecnologia do Concreto. 2 ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2013. 472 p.

NEVILLE, A. M. Propriedades do Concreto. 5 ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2015.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. Construction and Building Materials, v. 22, ed. 7, 1305–1314 p. 2008a.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. In: Construction and Building Materials, v. 22, ed. 7, 1315–1322 p. 2008b.

PAL, S. C; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. Cement and Concrete Research, v. 33, ed. 9, 1481–1486 p. 2003.

PALOMO, A.; GRUTZECKB, M. W.; BLANCOA, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. Cement and Concrete Research, v. 29, ed. 8, 1323-1329 p., 1999.

PINTO, T. A. Novos sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina (geopolimerização). Construção Magazine, 2004.

PINTO, T. A. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2006. Disponível em: <<http://www.geopol.com.br/default.asp?area=01>>. Acesso em: abril de 2015.

PROVIS, J.; DEVENTER, J. V. Alkali activated materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. v. 13. Springer Netherlands, 2014. ISBN: 978-94-007-7671-5.

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

PUERTAS, F.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BLANCO-VARELA, M. T. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, n. 34, ed. 1, 139–148 p., 2004.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; GUTIÉRREZ, de R. Morteros de Escoria Activada Alcalinamente. Propiedades y Durabilidad. In: 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção. Lisboa, 2007.

REIG, L.; SORIANO, L.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Influence of the activator concentration and calcium hydroxide addition on the properties of alkali-activated porcelain stoneware. *Construction and Building Materials*, v. 63, 214–222 p., 2014.

RICHARDSON, I. G.; BROUGH, A. R.; GROVES, G. W.; DOBSON, C. M. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cement and Concrete Research*, v. 24, ed. 5, 813-829 p., 1994.

ROY, D. M. Alkali-activated cements Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*, v. 29, ed. 2. 249–254p., 1999.

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, ed. 15, 134-141 p., 2014.

SCHNEIDER, J.; CINCOTTO, M. A.; PANEPUCCI, H. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al high resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 31, ed. 7, 993–1001 p., 2001

SHI, C.; DAY, R. L.; A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements, *Cement and Concrete Research*, v. 25, ed. 6, 1333–1346 p., 1995.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41, ed. 7, 750–763 p., 2011.

SHI, C.; SHI, Z.; HU, X.; ZHAO, R.; CHONG, L. A review on alkali-aggregate reactions in alkali-activated mortars/concretes made with alkali-reactive aggregates. *Materials and Structures*, v. 48, 621–628p., 2015. DOI 10.1617/s11527-014-0505-2.

SINDIFER, Sindicato da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais. Anuário. Belo Horizonte. 22 p., 2013.

SNIC, Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Resultados preliminares até dez. 2015. Rio de Janeiro. 1 p., 2015.

SOUZA JÚNIOR, D. S. de S. Estudo do comportamento de escórias de alto-forno a carvão vegetal produzidas a partir de ativação à quente. 2007. 127f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2 ed. THOMAS TELFORD, 1997. ISBN: 0727725920.

THOMAZ, E. C. S. Hidratação do Cimento Portland. Notas de aula. 14 p. Disponível em: < [http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos\\_concretos/hidratacao\\_csh.pdf](http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/hidratacao_csh.pdf) >. Acesso em: Agosto, 2015.

VAN DEVENTER, J. S. J.; Provis, J. L.; Duxson, P; Brice, D. G. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. *Waste Biomass Valor*, v. 1, 145–155 p., 2010.

VIEIRA, A. A. P. Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos. 2005. 129f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2005.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals. *Minerals Engineering*, v. 15, ed. 12, 1131–1139 p., 2002.

XU, H.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J.; KRIVENKO, P. V. Characterization of Aged Slag Concretes. *Materials Journal*. v. 105, n. 2, 131-139 p., 2008.

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, v. 38, ed. 4, 554–564 p., 2008a.

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cement & Concrete Composites*, v. 30, ed. 10, 979–985 p., 2008b.

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement, *Cement and Concrete Research*, v. 25, ed. 3, 561–571 p., 1995.

## APÊNDICE A

O APÊNDICE A apresenta os valores de resistência à compressão das argamassas de escória A e B ativadas com diferentes teores de NaOH.

**Tabela 31 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 2% de NaOH (cura imersa)**

	Compressão (MPa)		Tração na flexão (MPa)
	7 dias	28 dias	7 dias
CP 01	-	-	-
CP 02	-	-	-
CP 03	-	-	-
SOMA	-	-	-
MÉDIA	-	-	-
DESVIO P.	-	-	-
COEF. V. (%)	-	-	-

\*Os corpos de prova não apresentaram pega para serem rompidos.

**Tabela 32 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 3% de NaOH (cura imersa)**

	Compressão (MPa)		Tração na flexão (MPa)
	7 dias	28 dias*	28 dias
CP 01	-	2,4 1,6	0,8
CP 02	-	2,3 1,4	0,5
CP 03	-	0,5 1,4	0,7
SOMA	-	9,6	1,9
MÉDIA	-	1,6	0,6
DESVIO P.	-	0,7	0,17
COEF. V. (%)	-	43,0	30,0

\*Os corpos de prova não apresentaram pega para ser rompidos aos 7 dias, sendo todos rompidos aos 28 dias.

**Tabela 33 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 4% de NaOH (cura imersa)**

	Compressão (MPa)		Tração na flexão (MPa)
	7 dias	28 dias	7 dias
CP 01	7,6	11,8	1,3
CP 02	3,9	9,5	1,3
CP 03	5,5	7,7	1,5
SOMA	17,0	29,0	4,0

**(Continua)**



**Tabela 29 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida ativadas com 4% de NaOH (cura imersa)**

	<b>(Conclusão)</b>		
MÉDIA	5,7	9,7	1,4
DESVIO P.	1,9	2,0	0,1
COEF. V. (%)	33,0	21,0	8,0

**Tabela 34 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 5% de NaOH (cura imersa)**

	Compressão (MPa)		Tração na flexão (MPa)
	7 dias	28 dias	7 dias
CP 01	6,4	9,7	1,3
CP 02	9,1	10,7	1,3
CP 03	6,3	11,5	1,1
SOMA	21,7	31,9	3,7
MÉDIA	7,2	10,6	1,2
DESVIO P.	1,6	0,9	0,1
COEF. V. (%)	22,0	8,0	8,0

**Tabela 35 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 2% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)		Tração na flexão (MPa)
	7 dias	28 dias*	28 dias
CP 01	-	16,2 13,3	3,1
CP 02	-	17,8 12,8	4,1
CP 03	-	18,8 11,9	2,7
SOMA	-	90,7	9,9
MÉDIA	-	12,7	3,3
DESVIO P.	-	2,9	0,7
COEF. V. (%)	-	23,0	21,0

\*Os corpos de prova não apresentaram pega para ser rompidos aos 7 dias, sendo todos rompidos aos 28 dias.

**Tabela 36 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 3% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)		Tração na Flexão (MPa)
	7 dias	28 dias	7 dias
CP 01	4,7	12,2	7,1
CP 02	4,0	20,4	6,5
CP 03	4,0	14,9	6,3
SOMA	12,7	47,4	19,9
MÉDIA	4,2	15,8	6,6
DESVIO P.	0,4	4,2	0,4
COEF. V. (%)	1,0	26,0	6,0

**Tabela 37 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 4% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)				Tração na flexão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	3 dias	7 dias	90 dias
CP 01	16,0	6,9	23,1	41,8	1,9	2,2	6,6
CP 02	14,5	9,0	16,4	41,2	3,0	2,3	6,4
CP 03	14,7	7,2	24,1	43,7	3,5	1,9	6,2
SOMA	45,2	23,1	63,6	126,8	8,4	6,4	19,2
MÉDIA	15,1	7,7	21,2	42,3	2,8	2,1	6,4
DESV. P.	0,8	1,2	4,2	1,3	0,8	0,2	0,2
COEF. V. (%)	5,0	15,0	20,0	3,00	29,0	9,0	3,0

**Tabela 38 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)				Tração na flexão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	3 dias	7 dias	90 dias
CP 01	16,1	20,8	42,0	45,7	3,3	3,2	6,0
CP 02	16,1	18,1	39,1	38,7	3,1	3,3	6,3
CP 03	17,0	19,4	43,3	44,5	3,2	3,5	6,2
SOMA	49,1	58,3	124,4	129,0	9,6	9,9	18,4
MÉDIA	16,4	19,4	41,5	43,0	3,2	3,3	6,1
DESV. P.	0,5	1,3	2,2	3,8	0,1	0,2	0,1
COEF. V. (%)	3,0	7,0	5,0	9,0	4,0	4,0	2,0

**Tabela 39 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória ácida (A) ativadas com 6% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)				Tração na flexão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
CP 01	16,1	12,1	32,9	37,9	2,7	3,5	3,1
CP 02	15,9	12,4	35,9	46,6	3,0	2,4	5,5
CP 03	15,6	12,3	32,7	49,0	2,6	2,4	4,8
SOMA	47,6	36,8	101,4	133,4	8,3	8,3	13,4
MÉDIA	15,9	12,3	33,8	44,5	2,8	2,8	4,5
DESV. P.	0,3	0,2	1,8	5,8	0,2	0,6	1,3
COEF. V. (%)	2,0	2,0	5,0	13,0	8,0	23,0	28,0

**Tabela 40 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória básica (B) ativadas com 4% de NaOH (cura úmida)****(Continua)**

	Compressão (MPa)				Tração na flexão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	3 dias	7 dias	90 dias
CP 01	5,9	6,5	9,1	13,2	2,0	2,3	4,8
CP 02	5,8	6,2	9,2	12,6	0,6	2,2	4,7
CP 03	5,6	5,9	8,5	13,5	1,7	2,0	5,2

**Tabela 40 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória básica (B) ativadas com 4% de NaOH (cura úmida)**

								(Conclusão)
SOMA	17,3	18,6	27,0	39,4	4,3	6,6	14,6	
MÉDIA	5,8	6,2	8,9	13,1	1,4	2,2	4,9	
DESV. P.	0,1	0,3	0,4	0,5	0,7	0,2	0,3	
COEF. V. (%)	2,0	5,0	5,0	3,0	50,5	7,9	5,3	

**Tabela 41 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória básica (B) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)				Tração na flexão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	3 dias	7 dias	90 dias
CP 01	6,6	6,1	10,2	12,9	1,9	2,4	5,4
CP 02	5,9	6,6	10,9	11,5	1,7	2,6	5,2
CP 03	6,0	6,5	10,4	12,4	1,0	2,8	5,5
SOMA	18,5	19,2	31,4	36,8	4,6	7,8	16,1
MÉDIA	6,2	6,4	10,5	12,3	1,5	2,6	5,4
DESV. P.	0,4	0,2	0,4	0,7	0,5	0,2	0,1
COEF. V. (%)	7,0	4,0	4,0	6,0	31,0	6,9	2,6

**Tabela 42 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória básica (B) ativadas com 6% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)				Tração na flexão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	3 dias	7 dias	90 dias
CP 01	5,4	7,1	11,4	12,8	1,8	3,2	4,0
CP 02	5,3	7,1	10,2	12,7	1,8	3,0	4,9
CP 03	5,5	7,0	11,5	11,2	1,6	3,1	3,9
SOMA	16,1	21,2	33,0	36,7	5,1	9,3	12,8
MÉDIA	5,4	7,1	11,0	12,2	1,7	3,1	4,3
DESV. P.	0,1	0,1	0,7	0,9	0,1	0,1	0,5
COEF. V. (%)	2,0	1,0	7,0	7,0	5,8	3,3	11,8

**Tabela 43 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória A (R) ativadas com 4% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)			Tração na flexão (MPa)
	3 dias	7 dias	28 dias	28 dias
CP 01	12,4	32,5	31,5	6,6
CP 02	12,9	31,7	34,3	7,7
CP 03	12,1	30,5	42,6	7,4
SOMA	37,4	94,6	108,3	21,7
MÉDIA	12,5	31,5	36,1	7,2
DESV. P.	0,4	1,0	5,8	0,6
COEF. V. (%)	3,0	3,0	16,0	7,9

**Tabela 44 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória A (R) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)			Tração na flexão (MPa)
	3 dias	7 dias	28 dias	28 dias
CP 01	11,7	22,7	45,1	7,4
CP 02	10,3	24,6	38,9	3,4
CP 03	11,0	27,3	41,5	6,7
SOMA	33,0	74,6	125,5	17,5
MÉDIA	11,0	24,9	41,8	5,8
DESV. P.	0,7	2,3	3,1	2,1
COEF. V. (%)	6,0	9,0	7,0	36,6

**Tabela 45 - Resistência mecânica dos corpos de prova de escória A (1h) ativadas com 5% de NaOH (cura úmida)**

	Compressão (MPa)		Tração na flexão (MPa)
	7 dias	28 dias	7 dias
CP 01	19,2	46,9	4,2
CP 02	19,4	48,6	3,3
CP 03	19,9	46,4	4,0
SOMA	58,6	141,9	11,5
MÉDIA	19,5	47,3	3,8
DESV. P.	0,4	1,1	0,5
COEF. V. (%)	2,0	2,0	12,3

## APÊNDICE B

O APÊNDICE B apresenta a análise estatística realizada para os valores de resistência à compressão das argamassas de escória A e B ativadas com diferentes teores de NaOH, sendo que as tabelas mostram as diferenças entre as médias.

### ESCÓRIA A:

**Tabela 46 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 3 dias (Escória A)**

3 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
5	16,4	5% - 6%	0,5	Não significativa
6	15,9	5% - 4%	1,3	Não significativa
4	15,1	6% - 4%	0,8	Não significativa

**Tabela 47 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 7 dias (Escória A)**

7 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
5	19,4	5% - 6%	7,1	Significativa
6	12,3	5% - 4%	11,7	Significativa
4	7,7	6% - 4%	4,6	Significativa

**Tabela 48 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 28 dias (Escória A)**

28 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
5	41,5	5% - 6%	7,7	Significativa
6	33,8	5% - 4%	20,3	Significativa
4	21,2	6% - 4%	12,6	Significativa

**Tabela 49 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 90 dias (Escória A)**

90 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
6	44,5	6% - 5%	1,5	Não significativa
5	43,0	6% - 4%	2,2	Não significativa
4	42,3	5% - 4%	0,7	Não significativa

**Tabela 50 – Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 4% NaOH (Escória A)**

4% de NaOH				
Idades	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
3	15,1	90-3	27,2	Significativa
7	7,7	90-7	34,6	Significativa
28	21,2	90-28	21,1	Significativa
90	42,3	28-3	6,2	Significativa
		28-7	13,5	Significativa
		3-7	7,4	Significativa

**Tabela 51 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 5% NaOH (Escória A)**

5% de NaOH				
Idades	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
3	16,4	90-3	26,6	Significativa
7	19,4	90-7	23,6	Significativa
28	41,5	90-28	1,5	Não significativa
90	43,0	28-3	25,1	Significativa
		28-7	22,1	Significativa
		7-3	3,1	Não significativa

**Tabela 52 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 6% NaOH (Escória A)**

6% de NaOH				
Idades	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
3	15,9	90-3	28,6	Significativa
7	12,3	90-7	32,2	Significativa
28	33,8	90-28	10,7	Significativa
90	44,5	28-3	18,0	Significativa
		28-7	21,6	Significativa
		3-7	3,6	Não significativa

## ESCÓRIA B:

**Tabela 53 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 3 dias (Escória B)**

3 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
5	6,2	5% - 4%	0,4	Não significativa
4	5,8	5% - 6%	0,8	Não significativa
6	5,4	4% - 6%	0,4	Não significativa

**Tabela 54 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 7 dias (Escória B)**

7 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
6	7,1	6% - 5%	0,7	Não significativa
5	6,4	6% - 4%	0,9	Significativa
4	6,2	5% - 4%	0,2	Não significativa

**Tabela 55 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 28 dias (Escória B)**

28 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
6	11,0	6% - 5%	0,5	Não significativa
5	10,5	6% - 4%	2,1	Significativa
4	8,9	5% - 4%	1,6	Significativa

**Tabela 56 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão aos 90 dias (Escória B)**

90 dias				
% ativador	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
4	13,1	4-5	0,8	Significativa
5	12,3	4-6	0,9	Significativa
6	12,2	5-6	0,05	Não significativa

**Tabela 57 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 4% NaOH (Escória B)**

4% de NaOH				
Idades	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
3	5,8	90-3	7,4	Significativa
7	6,2	90-7	6,9	Significativa
28	8,9	90-28	4,2	Significativa
90	13,1	28-3	3,2	Significativa
		28-7	2,7	Significativa
		7-3	0,4	Não significativa

**Tabela 58 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 5% NaOH (Escória B)**

5% de NaOH				
Idades	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
3	6,2	90-3	6,1	Significativa
7	6,4	90-7	5,9	Significativa
28	10,5	90-28	1,8	Significativa
90	12,3	28-3	4,3	Significativa
		28-7	4,1	Significativa
		7-3	0,3	Não significativa

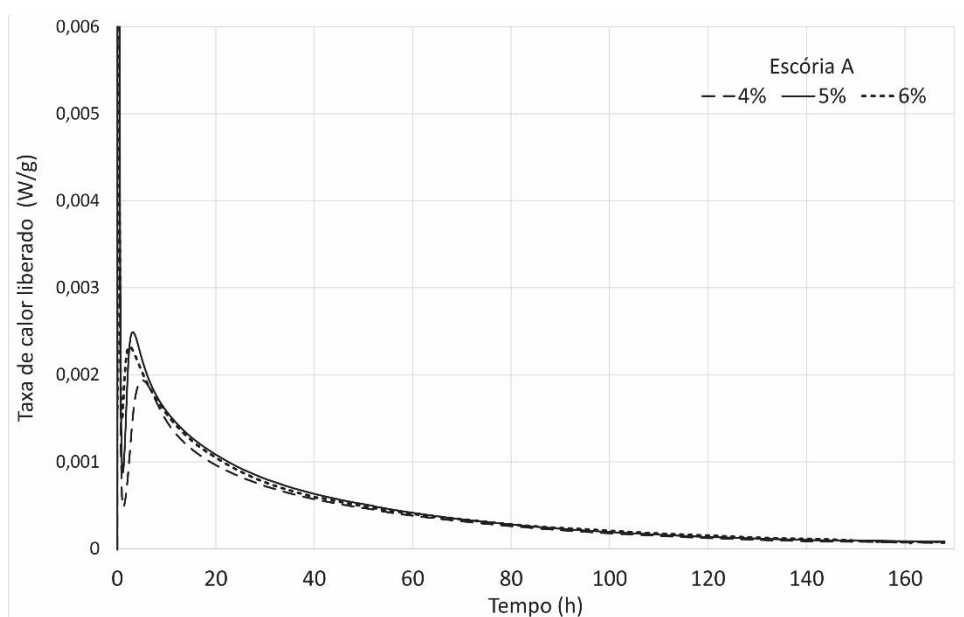
**Tabela 59 - Diferença entre médias dos valores de resistência à compressão com 6% NaOH (Escória B)**

6% de NaOH				
Idades	Resistência à compressão (MPa)	Referência	Diferença	Significância
3	5,4	90-3	6,9	Significativa
7	7,1	90-7	5,2	Significativa
28	11,0	90-28	1,2	Significativa
90	12,2	28-3	5,6	Significativa
		28-7	3,9	Significativa
		7-3	1,7	Significativa

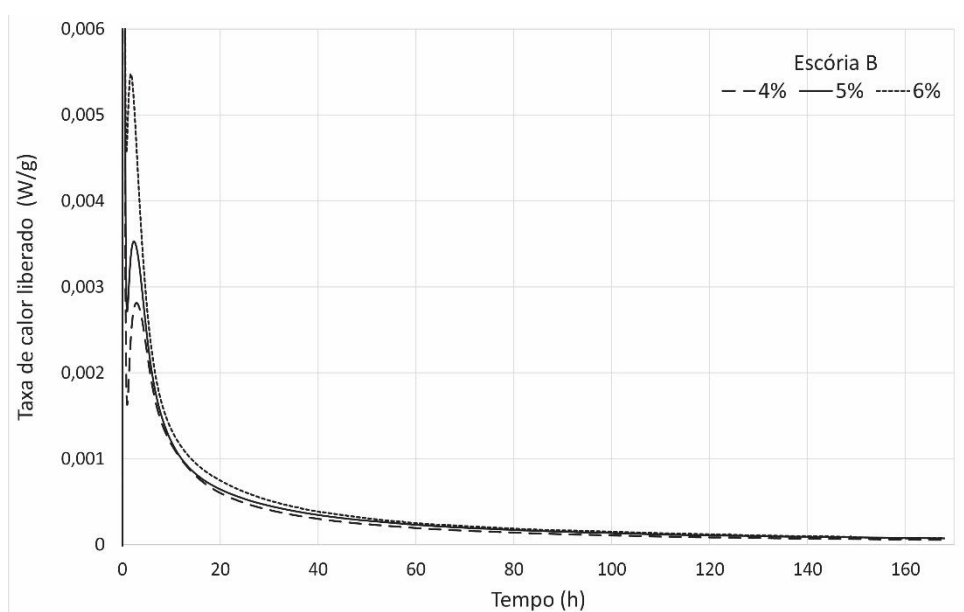


## APÊNDICE C

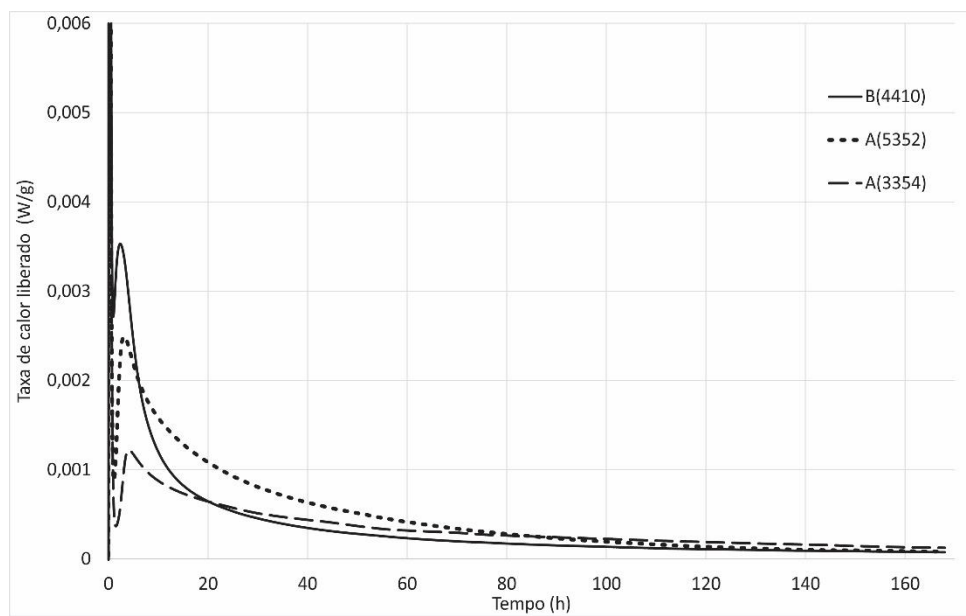
No APÊNDICE C tem-se as curvas de calorimetria de condução (7 dias) das pastas de escória A (Figura 62) e escória B (Figura 63) ativadas com diferentes teores de NaOH. E a curva de calorimetria de condução (7 dias) das pastas ativadas com 5% de NaOH com ambas escórias com finuras diferentes, A(5352), A(3354) e B(4410) (Figura 64).



**Figura 62 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH (7 dias)**



**Figura 63 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH (7 dias)**



**Figura 64 - Curvas de calorimetria de condução das pastas de escória A(5352), A(3354) e B(4410) ativadas com 5% de NaOH (7 dias)**

## APÊNDICE D

No APÊNDICE D tem-se as micrografias (200x) das pastas de escória A (Figura 65) e escória B (Figura 66) ativadas com 4, 5 e 6% de NaOH.

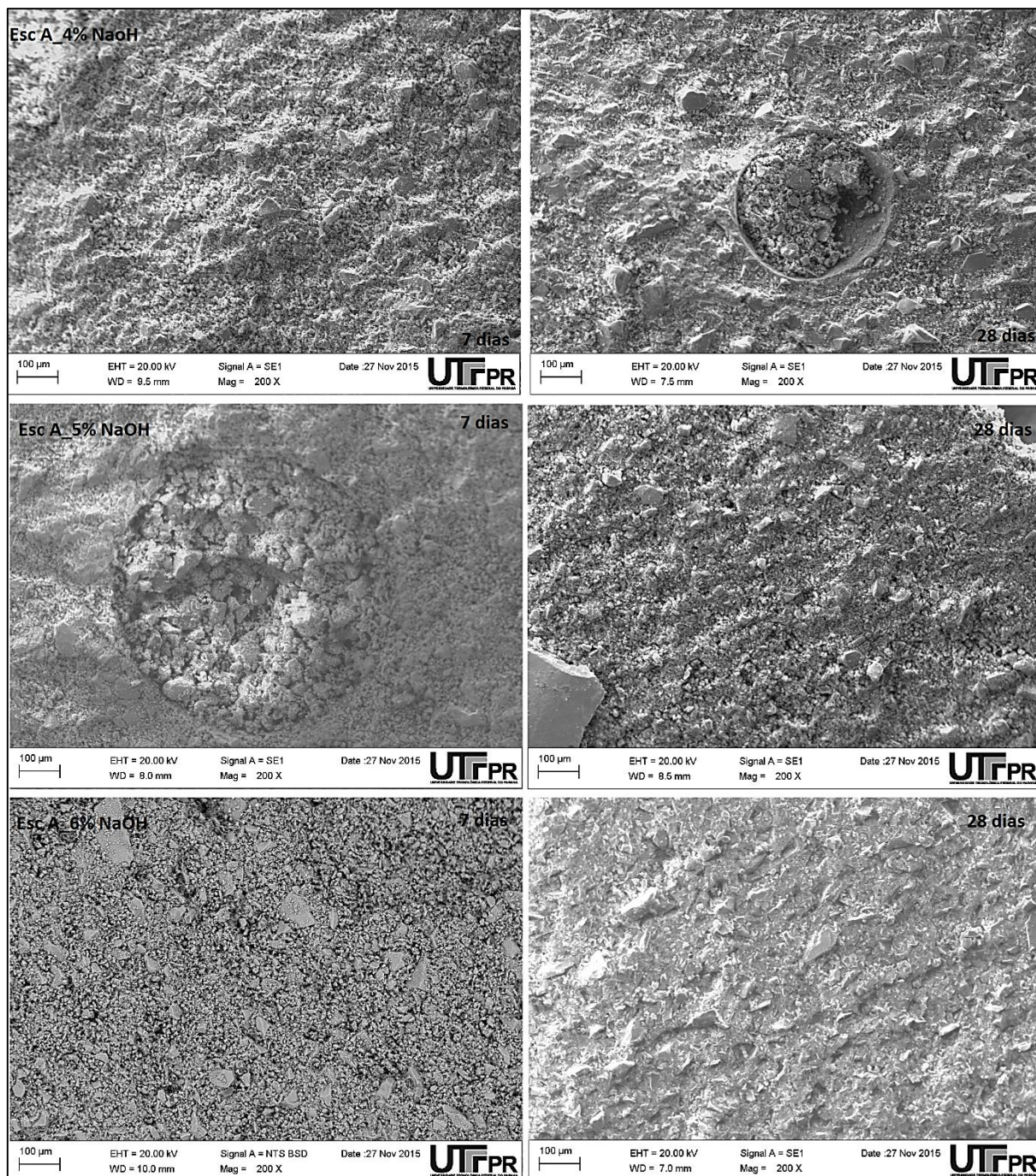


Figura 65 – Microestrutura das pastas de escória A ativadas com diferentes teores de NaOH (7 e 28 dias)



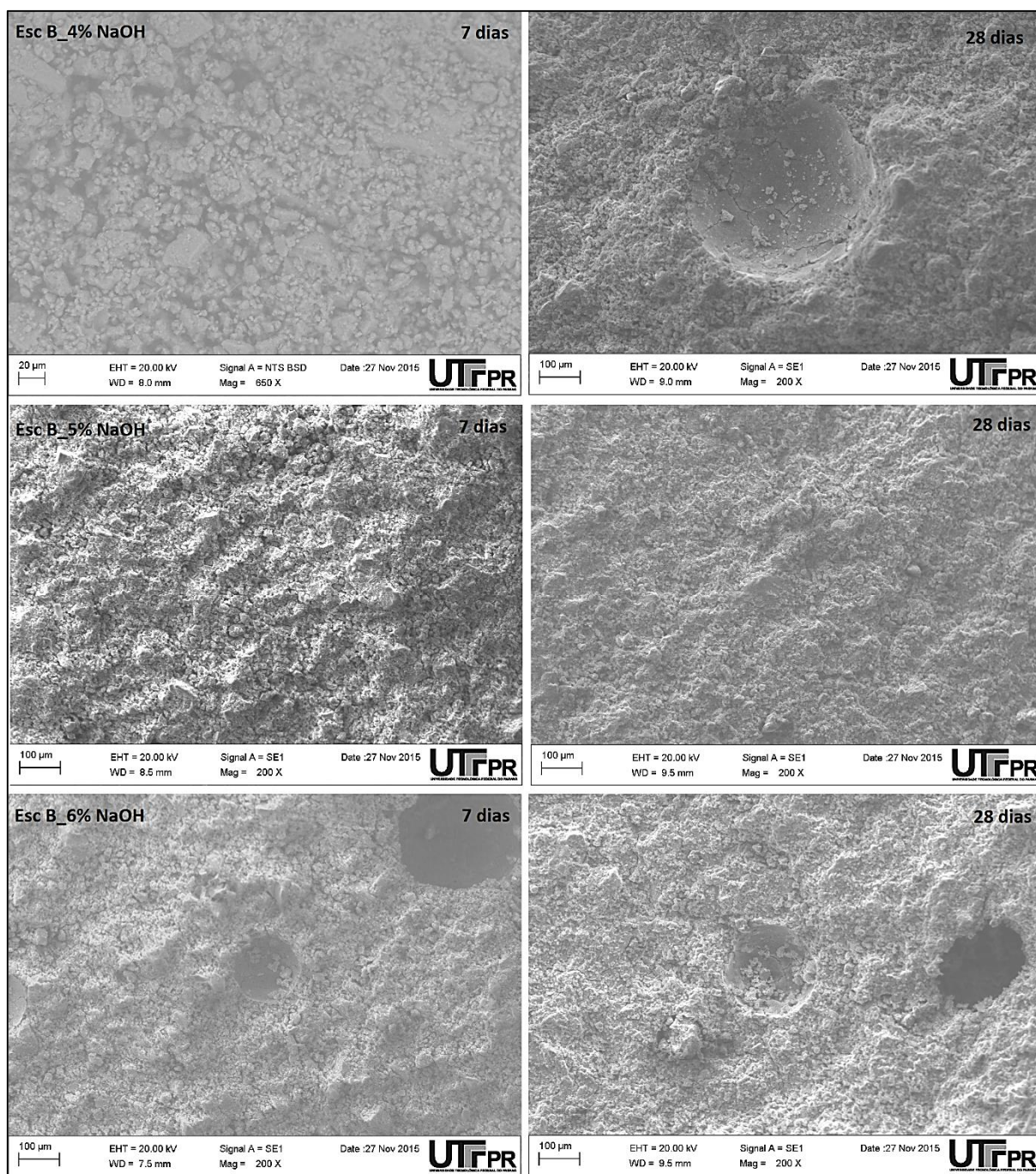


Figura 66 - Microestrutura das pastas de escória B ativadas com diferentes teores de NaOH (7 e 28 dias)