



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



GECIELE CAROLINE SCHUSTER

**AValiação de diferentes ativadores alcalinos nas
propriedades do cimento supersulfatado (CSS)**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2019

GECIELE CAROLINE SCHUSTER

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ATIVADORES ALCALINOS NAS
PROPRIEDADES DO CIMENTO SUPERSULFATADO (CSS)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Química de Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Caroline Angulski da Luz

Coorientadora: Dra. Janaína Sartori Bonini

PATO BRANCO

2019

S395a Schuster, Gecele Caroline.
Avaliação de diferentes ativadores alcalinos nas propriedades do cimento supersulfatado (CSS) / Gecele Caroline Schuster. -- 2019.
87 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Caroline Angulski da Luz
Coorientadora: Profa. Dra. Janaína Sartori Bonini
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2019.
Inclui bibliografia

1. Cimento Portland. 2. Cimento - Composição. 3. Agregados (Materiais de construção). 4. Resistência dos materiais. I. Luz, Caroline Angulski da, orient. II. Bonini, Janaína Sartori, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
de Processos Químicos e Bioquímicos



TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 103

A Dissertação de Mestrado intitulada “**Avaliação de diferentes ativadores alcalinos nas propriedades do cimento supersulfatado (CSS)**”, defendida em sessão pública pela candidata **Geciele Caroline Schuster**, no dia 13 de dezembro de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof^a. Dra. Andrea Murillo Betioli – IFSC

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues – UTFPR

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

Pato Branco, 12 de fevereiro de 2020.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa.

*“A persistência é o caminho do êxito”
(Charles Chaplin)*

RESUMO

Com o propósito de diminuir os impactos ambientais na produção do cimento Portland (CP), estudos vêm sendo realizados com o objetivo de se obter cimentos sustentáveis em que o menor consumo energético e de matérias-primas sejam destacados. Um desses cimentos é o supersulfatado (CSS), que utiliza na sua composição um subproduto da indústria da fabricação do aço, a escória de ferro-gusa. No presente trabalho, para obtenção das pastas de CSS, foram utilizadas proporções de 85% de escória de ferro-gusa, 15% de uma fonte de sulfato de cálcio (anidrita) e pequenas concentrações do ativador alcalino. Ao adicionar a escória à anidrita, em conjunto com ativador alcalino, observa-se a formação/hidratação do CSS com o surgimento de seus principais produtos, a etringita e o silicato de cálcio hidratado (CSH). Sendo a etringita responsável pelo desenvolvimento da resistência em idades recentes, desde algumas horas até 7 dias de hidratação, e o CSH em idades posteriores. O papel do ativador alcalino na formação do CSS é de fundamental importância, pois, ao proporcionar aumento do pH reacional, promove a dissolução da escória, contribuindo para formação dos produtos hidratados. Este estudo visa analisar o efeito dos diferentes ativadores alcalinos (NaOH, KOH, Ca(OH)_2 e CPV) em concentrações variadas no desempenho do cimento supersulfatado. Para acompanhamento desse trabalho foram realizadas análises com 7, 28 e 90 dias de difratometria de raios X, calorimetria exploratória e microscopia eletrônica de varredura (apenas com 90 dias), além de testes de resistência à compressão, monitoramento do pH e calorimetria de condução por 168 horas. Os ativadores que obtiveram melhores resultados de resistência à compressão aos 90 dias foram o NaOH e o KOH. Nas análises realizadas de pH é possível observar que a variação da concentração do ativador utilizado influencia no pH, e, com isso, tende a ter consequências nos produtos hidratados como a etringita, por exemplo, e por consequência a redução da resistência à compressão.

Palavras-Chave: cimento supersulfatado, ativador alcalino, hidratação, solubilidade.

ABSTRACT

In order to reduce the environmental impacts on the production of Portland cement (CP), studies have been conducted with the objective of obtaining sustainable cement, in which the lower energy consumption and raw materials are highlighted. One such cement is supersulfated (CSS), which uses in its composition a by-product of the steelmaking industry, pig iron slag. In the present work, to obtain the CSS pastes, proportions of 85% of pig iron slag, 15% of a source of calcium sulfate (anhydrite) and small concentrations of alkaline activator were used. By adding slag to anhydrite, together with alkaline activator, CSS formation / hydration is observed with the emergence of its main products, ettringite and hydrated calcium silicate (CSH). Ettringite is responsible for the development of strength at recent ages, from a few hours to 7 days of hydration, and CSH at later ages. The role of the alkaline activator in the formation of SSC is of fundamental importance, since, by increasing the reaction pH, it promotes the dissolution of slag, contributing to the formation of hydrated products. This study aims to analyze the effect of different alkaline activators (NaOH, KOH, Ca (OH) 2 and CPV) at varying concentrations on the performance of supersulfated cement. To follow up this work, analyzes were performed with 7, 28 and 90 days of X-ray diffraction, exploratory calorimetry and scanning electron microscopy (90 days only), as well as tests of compressive strength, pH monitoring and conduction calorimetry. 168 hours. The activators that obtained the best compressive strength results at 90 days were NaOH and KOH. In the analyzes carried out of pH it is possible to observe that the variation of the concentration of the activator used influences the pH, which tends to have consequences in the hydrated products as the ettringite, for example, and consequently the reduction of the compressive strength..

Keywords: supersulfated cement, alkaline activator, hydration, solubility.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças, serenidade para chegar até o término desse processo.

A meu namorado Maycon André Schaab, por estar ao meu lado em todos os momentos, me dando forças e não deixando desistir, sempre acreditando em mim.

À minha família que sempre me apoiou durante o período de realização desse trabalho.

À minha orientadora Professora Dra. Caroline Angulski da Luz, pela paciência, confiança depositada em mim, por compartilhar seu conhecimento para a realização deste trabalho.

À minha coorientadora Dra. Janaína S. Bonini, por suas horas dedicadas em orientações e interpretação dos resultados, pelos momentos de descontração e pela amizade construída.

À aluna de iniciação científica Keila Stedile, por me auxiliar na realização dos testes, sempre se demonstrando prestativa e disposta. Agradeço a sua amizade, momentos de distração e companheirismo.

À minha grande amiga Alexandra do Amaral, que sempre me apoiou e esteve do meu lado. Sua amizade é muito importante.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (PPGTP) UTFPR-PB, por todo o conhecimento repassado neste período.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de hidratação para o endurecimento do ligante comum SSC.....	23
Figura 2: Fases de hidratação e desidratação do sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ Fonte: SINGH e MIDDENDORF; 2007).....	25
Figura 3: Resistência à compressão das amostras de CSS contendo gipsita e PG. Fonte: (GRACIOLI <i>et al.</i> , 2016).....	27
Figura 4: Calorimetria de condução das pastas HR (alta reatividade)-SSC e LR (baixa reatividade) -CSS. Fonte: GRUSKOVNJAK <i>et al.</i> (2008).....	30
Figura 5: Difratogramas de raios X de pastas com 0,2, 0,5 e 0,8% de KOH e Ca(OH)_2 aos 7 dias e 28 dias E: etringita, G: gesso, A: anidrita. Fonte: (RUBERT, S., <i>et.al.</i> 2015).....	31
Figura 6: pH da solução durante a hidratação de CSS. Fonte: MATSCHEI, BELLMANN e STARK (2005).....	34
Figura 7: Taxa de libertação de calor durante a hidratação e liberação cumulativa de calor hidratada CSS. Fonte: MATSCHEI, BELLMANN e STARK (2005).....	34
Figura 8: Resistência à compressão das amostras de CSS com 20% (80_20) e 10% (90_10) de fosfogesso com 0,2, 0,5 e 0,8% de ativador alcalino aos 7 e 28 dias. Fonte: GRACIOLI <i>et al.</i> , (2017).....	36
Figura 9: Análise de DSC das amostras com 20% (80_20) e 10% (90_10) de fosfogesso com 0,2, 0,5 e 0,8% de ativador alcalino aos 7 e 28 dias. Fonte: GRACIOLI <i>et al.</i> , (2017).....	37
Figura 10: Medições de pH de SSC feita com 10, sulfato de 15 cálcio e 20% (CS) e 0,2, 0,5 e 0,5% de KOH até 7 dias. Fonte: (RUBERT <i>et al.</i> , 2018).....	39
Figura 11: Fluxograma metodológico do estudo desenvolvido neste trabalho. Fonte: Pessoal.....	41
Figura 12: Difratograma de raios X da escória de alto-forno utilizada no CSS desse trabalho.....	42

Figura 13: Difratoograma de raios X da anidrita, onde A: anidrita. Fonte: Pessoal.....	44
Figura 14: Corpos de prova do CSS. Fonte: Pessoal.....	46
Figura 15: pHgâmetro marca AKSO, modelo AK90. Fonte: Pessoal.....	47
Figura 16: Aparelho de calorimetria de condução. Fonte: Pessoal.....	48
Figura 17: Equipamento de teste para resistência à compressão. Fonte: Pessoal.....	48
Figura 18: Monitoramento de pH durante o período de hidratação do CSS (7, 28 e 90 dias) com o ativador alcalino (A) NaOH, (B) KOH, (C) Ca(OH) ₂ e (D) CPV.....	52
Figura 19: Curvas calorimétricas de taxa de calor liberado do CSS com diferentes teores do ativador alcalino NaOH(A), KOH (B) ,Ca(OH) ₂ (C) e CPV (D) no processo de hidratação em 168 horas.....	53
Figura 20: Curvas calorimétricas de taxa de calor acumulado do CSS com diferentes teores do ativador alcalino NaOH(A), KOH (B) ,Ca(OH) ₂ (C) e CPV (D) no processo de hidratação em 168 horas.....	54
Figura 21: Resistência à compressão para as idades de 7, 28 e 90 dias de hidratação do CSS para os ativadores alcalinos: (a) NaOH, (b) KOH, (c) Ca(OH) ₂ e (d) CPV.....	57
Figura 22: Micrografias das amostras de CSS utilizando 0,5% de NaOH como ativador alcalino aos 28 dias de hidratação.....	59
Figura 23: Micrografias das amostras de CSS utilizando 0,8% de KOH como ativador alcalino aos 28 dias de hidratação.....	60
Figura 24: Micrografias das amostras de CSS utilizando 8% de Ca(OH) ₂ como ativador alcalino aos 90 dias de hidratação.....	61
Figura 25: Micrografias das amostras de CSS utilizando 2% de CP V como ativador alcalino, com 90 dias de hidratação.....	62
Figura 26: Difratoograma da amostra de CSS/NaOH 0,2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	63
Figura 27: Difratoograma da amostra de CSS/NaOH 0,5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	64

Figura 28: Difratoograma da amostra de CSS/NaOH 0,8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	64
Figura 29: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador NaOH.....	64
Figura 30: Difratoograma da amostra de CSS/KOH 0,2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	65
Figura 31: Difratoograma da amostra de CSS/KOH 0,5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	65
Figura 32: Difratoograma da amostra de CSS/KOH 0,8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	65
Figura 33: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador KOH.....	66
Figura 34: Difratoograma da amostra de CSS/Ca(OH) ₂ 2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	67
Figura 35: Difratoograma da amostra de CSS/Ca(OH) ₂ 5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	67
Figura 36: Difratoograma da amostra de CSS/Ca(OH) ₂ 8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.....	67
Figura 37: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador Ca(OH) ₂	68
Figura 38: Difratoograma da amostra de CSS/CPV 2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita, E: Etringita e G: Gipsita.....	69
Figura 39: Difratoograma da amostra de CSS/CPV 5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita, E: Etringita e G: Gipsita.....	69
Figura 40: Difratoograma da amostra de CSS/CPV 8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita, E: Etringita e G: Gipsita.....	69
Figura 41: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador CPV.....	70
Figura 42: Curvas de DSC das amostras CSS/NaOH aos 28 dias de hidratação.....	71
Figura 43: Curvas de DSC das amostras CSS/NaOH aos 90 dias de hidratação.....	71

Figura 44: Curvas de DSC das amostras CSS/KOH aos 28 dias de hidratação.....	71
Figura 45: Curvas de DSC das amostras CSS/ KOH aos 90 dias de hidratação.....	71
Figura 46: Curvas de DSC das amostras CSS/Ca(OH) ₂ aos 28 dias de hidratação.....	72
Figura 47: Curvas de DSC das amostras CSS/Ca(OH) ₂ aos 90 dias de hidratação.....	72
Figura 48: Curvas de DSC das amostras CSS/CPV aos 28 dias de hidratação.....	72
Figura 49: Curvas de DSC das amostras CSS/CPV aos 90 dias de hidratação.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Trabalhos com ativadores alcalinos e teores.....	39
Tabela 2: Composição química da escória básica em porcentagem (%).....	42
Tabela 3: Composição e finura do cimento Portland tipo V.....	43
Tabela 4: Composição do cimento supersulfatado neste trabalho.....	45
Tabela 5: Resumo dos resultados de pH, resistência á compressão, calor de hidratação e DRX.....	75
Tabela 6: Proporções dos materiais utilizados no preparo das pastas.....	85
Tabela 7: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador KOH com proporção 0,2%.....	85
Tabela 8: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador KOH com proporção 0,5%.....	86
Tabela 9: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador KOH com proporção 0,8%.....	86
Tabela 10: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador NaOH com proporção 0,2%.....	86
Tabela 11: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador NaOH com proporção 0,5%.....	86
Tabela 12: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador NaOH com proporção 0,8%.....	87
Tabela 13: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador Ca(OH)_2 com proporção 2%.....	87
Tabela 14: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador Ca(OH)_2 com proporção 5%.....	87
Tabela 15: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador Ca(OH)_2 com proporção 8%.....	88
Tabela 16- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador CPV com proporção 2%.....	88
Tabela 17: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador CPV com proporção 5%.....	88

Tabela 18: Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador CPV com proporção 8%.....	89
Tabela 19 – Desvio Padrão da resistência á compressão.....	89

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1.....	19
Reação 2.....	22
Reação 3.....	24

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CP - Cimento Portland

CSS - Cimento Supersulfatado

CSH - silicato de cálcio hidratado

pH - Potencial Hidrogeniônico

EN - Norma Europeia

$C_5S_3A_1$ - Gehlenita

CH_2 - Hidróxido de cálcio

CS_3 - sulfato de cálcio

H - água

LR- Baixa reatividade

HR - Alta reatividade

MPa - Megapascal

Kps - Constante do produto de solubilidade

DRX - Difractometria de raios X

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3. REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 cimento supersulfatado	22
3.2 Escória de alto-forno	23
3.3 Sulfato de cálcio	24
3.4 Ativadores alcalinos	27
3.5 Trabalhos com CSS	29
4. MATERIAIS	40
4.1 Caracterização dos Materiais	41
4.1.1 Escória de Alto-Forno	41
4.1.2 Ativadores Alcalinos	42
4.1.3 Anidrita	43
4.2. MÉTODOS	43
4.2.1 Teores e tipos dos Ativadores Alcalinos	43
4.2.2 Preparação das Pastas	44
4.2.3 Determinação do pH	45
4.2.4. Calor de Hidratação	46
4.2.5. Determinação da Resistência Mecânica	47
4.2.6 Análise Microestrutural	48
5. RESULTADOS	50
5.1. Monitoramento do pH	50
5.2 Calor de Hidratação (<i>Condução Isotérmica</i>)	51
5.3 Resistência à Compressão	55
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.5 Difractometria de raios X (DRX)	61
5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	69
5.7 Síntese dos Resultados	73

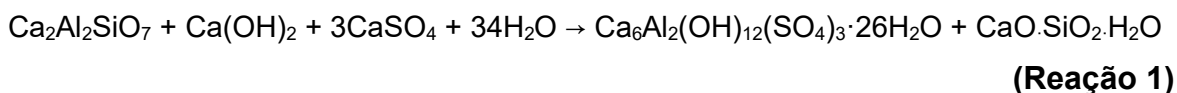
6. CONCLUSÕES	75
7.REFERÊNCIAS	77
8.APÊNDICE	83

1. INTRODUÇÃO

No intuito de diminuir os impactos ambientais gerados na produção de cimento Portland (CP) pelo uso excessivo de recursos naturais, estudos vêm sendo realizados em que o uso de materiais alternativos, subprodutos ou material de descarte de outras indústrias sejam empregados na fabricação de cimentos e, dessa forma, há a diminuição das emissões de CO₂ na atmosfera (até 47,5%). A exemplo de material reaproveitável tem-se a escória de alto-forno, gerada na produção do ferro-gusa, constituída principalmente por óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO) (RESCHKE, 2003; HORSLEY, EMMERT e SAKULICH, 2016).

O cimento supersulfatado (CSS) possui algumas vantagens se comparado ao cimento Portland, como baixo custo de produção e resistência a ambientes agressivos. Além do mais, pode ser classificado como um “cimento verde”, uma vez que utiliza somente subprodutos no seu processo de fabricação (WANG *et al.*, 2016). As proporções utilizadas para a produção de CSS podem variar de 80% a 85% de escória, de 10% a 15% de fonte de sulfato de cálcio e uma pequena quantidade de ativador alcalino, como clínquer, hidróxido de sódio e potássio, entre outros (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

O processo de hidratação do CSS tem início quando a escória é adicionada a uma fonte de sulfato de cálcio e também um ativador alcalino, responsável pela elevação do pH reacional promovendo a dissolução da escória. O alumínio dissolvido, proveniente da escória, juntamente com os íons de cálcio e silício reage com o sulfato de cálcio formando a etringita e o silicato de cálcio hidratado (CSH). A etringita é responsável pelo desenvolvimento da resistência nos primeiros dias de hidratação e o CSH em idades posteriores, vide reação abaixo (JUENGER *et al.*, 2011), conforme a Reação 1:



¹Ca₂Al₂SiO₇ = Gehlenita, ²Ca(OH)₂ = Hidróxido de Cálcio, ³CaSO₄ = Sulfato de Cálcio, ⁴H₂O = Água, ⁵Ca₆Al₂(OH)₁₂(SO₄)₃·26H₂O = Etringita, ⁶CaO·SiO₂·H₂O = Silicato Hidratado de Cálcio.

Como mencionado anteriormente, os ativadores alcalinos têm a função de solubilizar a escória em solução aquosa, que ocorre pelo aumento do pH reacional, acima de 12, para facilitar o rompimento da película que protege os grãos de escória acelerando o processo de dissolução (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

Como exemplos de ativadores empregados no CSS, são encontrados, na literatura o cimento Portland (CP) (BAZALDÚA-MEDELLÍN *et al.*, 2015; ANGULSKI DA LUZ; HOOTON, 2015), clínquer (MIDGLEY; PETTIFER., 1971; DUTTA; BORTHAKUR, 1990; BIJEN.J; NIEL.E;1981), Ca(OH)_2 (LUZ; PEREIRA FILHO, 2015; MAJUMDAR; SINGH; EVANS, 1981), KOH (GRACIOLI *et al.*, 2016; RUBERT *et al.*, 2018) e NaOH (BUTH *et al.*, 2015). Estes ativadores mencionados são os mais utilizados na produção do CSS encontrados na literatura, com a variação dos teores apresentados. Constatase que os ativadores KOH e NaOH apresentam maior solubilidade em água, ocorrendo mais rapidamente a formação de produtos e com bases fortes, apresentam pH mais alcalino, estes contribuem para que o pH da matriz se eleve com maior eficiência (MELO NETO, 2002; JUENGER *et al.*, 2011).

Sendo assim, observou-se que a concentração adequada dos ativadores alcalinos na produção do CSS é de grande importância. Se adicionado em grande quantidade pode diminuir a resistência à compressão, ocasionar formação excessiva da etringita e alterar a estabilidade dos produtos hidratados (JUENGER *et al.*, 2011). Entretanto, se estiver em pouca quantidade no CSS, não ocorrerá a formação de produtos hidratados, o que também afetará diretamente a resistência à compressão adequada. Por conta disso, esse estudo pretende contribuir na busca por uma concentração adequada para os ativadores alcalino.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da natureza e concentração de ativador alcalino no desempenho do cimento supersulfatado (CSS).

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do pH na hidratação e na estabilidade de fases hidratadas do cimento supersulfatado (CSS);
- Identificar a influência do tipo e de teores de ativador no consumo de fases anidras e na formação de fases hidratadas no processo de hidratação do CSS;
- Relacionar a microestrutura do cimento supersulfatado (CSS) com diferentes tipos e concentrações de ativadores alcalinos, com suas propriedades físicas e mecânicas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será tratado o cimento supersulfatado, a sua produção. A escória sua composição, e sua aplicação. A fonte de sulfato de cálcio, anidrita, será tratado sobre os tipos e qual será utilizado. Os ativadores alcalinos, os tipos, diferentes teores e suas propriedades.

3.1 CIMENTO SUPERSULFATADO

O cimento supersulfatado possui a característica de ser um aglomerante livre (ou quase livre) de clínquer, quando comparado ao cimento Portland (JUENGER *et al.*, 2011). Esse aglomerante utiliza, na sua composição, subprodutos industriais e tem como objetivo minimizar a exploração de matérias primas naturais e reduzir as emissões de dióxido de carbono (GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

Atualmente, a produção do CSS é regida pela norma Europeia EN 15743/2010, que estabelece que esse cimento deva ser constituído por escória de alto-forno e uma fonte de cálcio (EN 15743/2010).

Os mecanismos das reações de hidratação do CSS são complexos e não se apresentam totalmente elucidados pela literatura, entretanto, já é esclarecido que esse mecanismo é dependente do tipo de ativador alcalino utilizado. Pela Reação 2 pode ser observada a reação de hidratação do CSS de forma simplificada:



Na Reação 2, a escória é representada pela gehlenita (C_5S_3A), sua principal constituinte reage com o ativador alcalino (hidróxido de cálcio - CH), a fonte de cálcio (sulfato de cálcio - CS) e água (H), dando origem à etringita formada no CSS no período de até 7 dias e o CSH que surge após 2-3 dias a partir do processo de hidratação. O processo de hidratação ocorre quando a água e o íons sulfeto misturam-se com o hidróxido de cálcio, juntamente com íons liberados da escória, entrando em solução, e com isso, o pH da solução é aproximadamente de 11,6. Vide Figura 1 (MATSCHEI,

BELLMANN e STARK 2005; JUENGER *et al.*, 2011; ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2015).

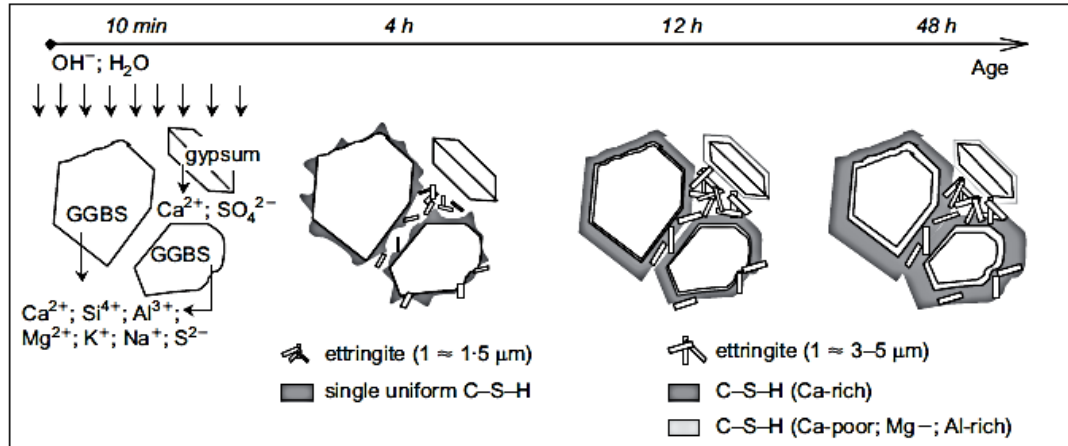


Figura 1: Esquema de hidratação para o endurecimento do cimento CSS. Fonte: MATSCHEI, BELLMANN e STARK (2005).

Dentre as vantagens do CSS em relação ao CP pode-se destacar o baixo calor de hidratação, a durabilidade em ambientes quimicamente agressivos, como o ataque de sulfato, baixa penetração do cloro, excelente retenção da água, alta estabilidade sob carga, baixa tendência para a eflorescência (WOLTRON, 2009; GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008).

Dentre as desvantagens do CSS pode-se destacar a formação de monossulfato devido à instabilidade da etringita em pH elevado como observado no trabalho de Matschei, Bellmann e Stark (2005). A carbonatação também é uma questão importante quando relacionada ao CSS, o que pode provocar a decomposição da etringita e aumento da porosidade (Juenger *et al.*, 2011).

3.2 ESCÓRIA DE ALTO-FORNO

A escória de alto-forno é um subproduto gerado na fabricação do ferro-gusa. Sua formação ocorre quando impurezas do minério de ferro reagem com o calcário, dolomita e as cinzas do carvão mineral. O processo da produção do aço acarreta cerca de 2 a 4 toneladas de resíduos. No Brasil, no ano de 2013, gerou-se cerca de 590 Kg de escória

de alto-forno por tonelada de aço produzido, nesse mesmo ano, o setor siderúrgico produziu cerca de 34,2 milhões de toneladas de aço (PICANÇO *et al.*, 2017).

A escória, para poder ser utilizada na obtenção de aglomerante, deve apresentar sua estrutura amorfa e ser solúvel em água. A alta solubilidade da escória ocorre por ser constituída de óxido de cálcio, óxido de magnésio e íons cloreto e/ou sulfato. O teor dos óxidos na escória tem a função de elevar a solubilidade (QUEIROZ *et al.*, 2007).

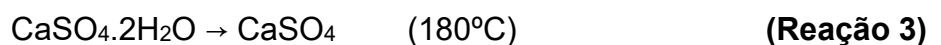
Assim, a escória apresenta características de ser um aglutinante quando misturada a produtos que proporcionam o aumento do pH, ela se transforma em um aglomerante. Os ativadores possuem a função de dissolver rapidamente em água e elevar o pH e, com o teor alcalino, fazer com que ocorra mais aceleradamente a dissolução da escória (JOHN e AGOPYAN, 2002).

A norma EN 15743/2010 recomenda que a composição da escória seja constituída por 2/3 de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e dióxido de silício (SiO₂). Também recomenda que o valor encontrado na relação CaO+MgO/SiO₂ deve ser maior que 1,0, para que a escória seja adequada para a produção de CSS.

3.3 SULFATO DE CÁLCIO

Geralmente a fonte de sulfato de cálcio adicionada ao CSS é a gipsita (ZHANG e QIAN, 2017). Também é empregado fosfogesso, sendo este um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados. Em sua composição é basicamente cálcio dihidratado.

Destaca-se que a gipsita possui a propriedade de perder e recuperar água. Quando é calcinada a temperatura entre 125°C e 180°C, a gipsita perde água e assume a forma de hemidrato. Quando a temperatura de calcinação atinge 180°C resulta em diferentes formas (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2005).



Entre as temperaturas 180°C e 250°C de calcinação, forma-se a anidrita III, conhecida como anidrita ativa, que é solúvel e instável, podendo absorver umidade atmosférica. Possui características apropriadas para acelerar o tempo de pega, quando utilizada na fabricação de cimentos. A anidrita II é obtida na faixa de temperatura entre 300 a 700°C, é um produto desidratado, possuindo características semelhantes à anidrita natural. A anidrita I é obtida na faixa de temperatura de calcinação entre 700 a 900°C, que é inerte, sem aplicação industrial (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2005).

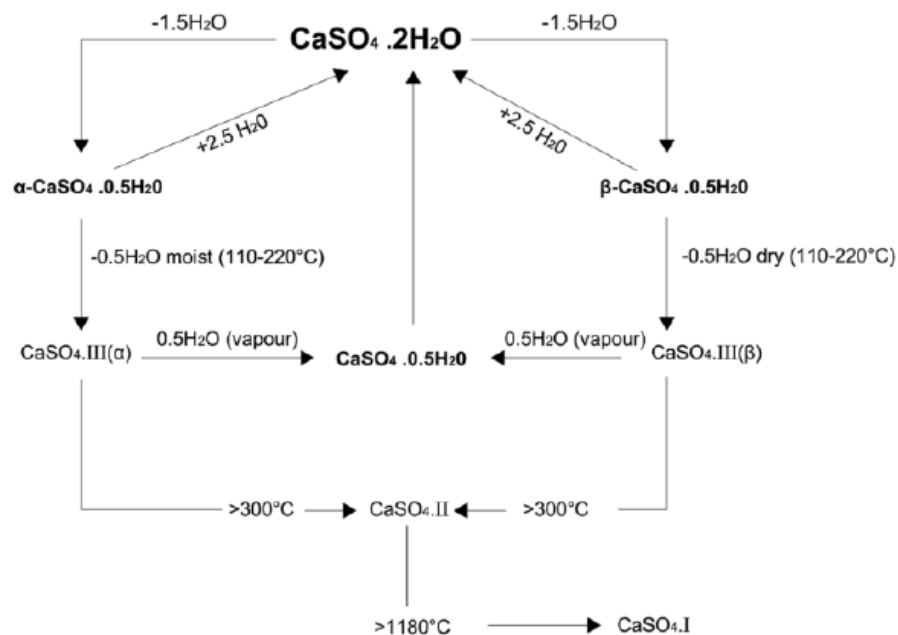


Figura 2: Fases de hidratação e desidratação do sistema CaSO₄-H₂O Fonte: SINGH e MIDDENDORF; (2007)

Destaca-se que a gipsita, na forma natural, possui grande importância em sua aplicação industrial. Encontra aplicação na forma de calcário na agricultura, atuando como agente corretivo em solos ácidos, fertilizante em culturas, aumento da permeabilidade, drenagem e retenção da água. Na indústria cimentícia é adicionada ao clínquer na produção do CP (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2005; OSSORIO *et al.*, 2014).

No trabalho de RUBERT *et al.*, (2018), para obter a anidrita tipo II (CaSO₄), os autores realizaram a queima do CaSO₄·2H₂O durante 1 hora à temperatura de 650°C para a fabricação do CSS.

Os autores ZHANG e QIAN, (2017), utilizaram o sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita calcinada a 850°C . Eles concluíram que o aumento da temperatura da calcinação pode aumentar o risco de obter a formação mais lenta de etringita.

MATSCHEI, BELLMANN e STARK (2005) aplicaram em sua pasta de CSS, a fonte de sulfato de cálcio di-hidratada, realizaram a produção da pasta com 85% de escória, 15% de fonte de sulfato de cálcio e 1% de CP como ativador.

BIJEN e NIËL (1981) utilizaram a anidrita e o sulfato de cálcio di-hidratado, como fonte de sulfato de cálcio. Os autores constataram que quando utilizado o sulfato de cálcio di-hidratado houve um aumento do tempo de hidratação do cimento, quando comparada à anidrita.

No estudo de GRACIOLI *et al.* (2016), utilizou-se 80% de escória e comparou-se a fonte de sulfato de cálcio utilizando 20% de fosfogesso e 20% de gipsita e 0,5% de KOH como ativador, a relação água/aglomerante nas pastas foi 0,4. Pela Figura 3, aos 3 dias de hidratação, a amostra contendo fosfogesso apresentou 1,90 MPa de resistência à compressão. Já aquela com anidrita, a resistência foi de 15,90 MPa. Na idade de 3 e 7 dias, a resistência obteve valores maiores para as amostras com gipsita, porém, com 28 dias, a amostra contendo fosfogesso atingiu um pequeno aumento da resistência em relação às amostras com gipsita. O que se pode concluir que a gipsita possui a característica ser mais rápida no processo de hidratação do CSS em idade menores.

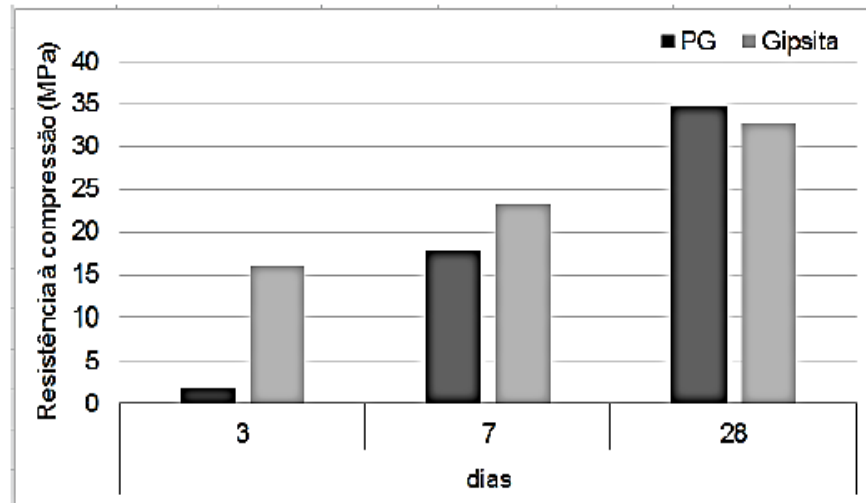


Figura 3: Resistência à compressão das amostras de CSS contendo gipsita e fosfogesso (PG). Fonte: (GRACIOLI *et al.*, 2016).

3.4 ATIVADORES ALCALINOS

Dentre os ativadores alcalinos mais conhecidos na produção do CSS pode-se destacar a cal hidratada ou hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH), cimento Portland ou mesmo mistura destes compostos (JUENGER *et al.*, 2011).

Quando adicionados esses ativadores às pastas do CSS, o pH é elevado, principalmente nas primeiras horas de hidratação, chega a 12,5 e posteriormente estabiliza-se em 12. Para o ativador hidróxido de potássio (KOH), observa-se essa variação de pH 13 nas primeiras horas de hidratação e 12 após 28 dias. Isso ocorre devido ao processo de hidratação em que há aumento das concentrações de sulfato de cálcio, diminuindo, assim, o pH e fazendo com que os produtos hidratados se formam (JUENGER *et al.*, 2011).

MIDGLEY e PETTIFER (1971), obtiveram o CSS utilizando 88% de escória, 10% de gipsita e 2% de cimento Portland como ativador alcalino. Foi observado que no processo de hidratação da pasta, os principais produtos encontrados foram a etringita e CSH. A formação da etringita aumentou com o tempo de hidratação; em um dia, foi

possível perceber até 12% do produto, em três dias 22%, em sete dias 23% e cerca de 25% em até seis meses de hidratação. A fase CSH foi detectada aos sete dias de hidratação, estando localizado entre a etringita. A resistência à compressão foi maior até os sete dias e, posteriormente o aumento é menor, o que se deve à formação e à quantidade de produtos hidratados produzidos nas idades de hidratação, sendo que o aumento da resistência após sete dias se deve à formação do CSH. Relacionando-se a resistência à compressão com as quantidades de hidratos produzidos (CSH e etringita). Observa-se que a resistência inicial (idades precoces) do CSS é devido à etringita, pois o pH reacional alcança valores de 11,5 - 11,8. Este pH tende a valores alcalinos pelo fato de a escória ter baixa reatividade. Quando adicionado um ativador, esse pH tende a aumentar, favorecendo a dissolução da escória; porém, quando adicionado em excesso, pode ocasionar a perda da resistência do CSS; por isso a importância de se ter um pH entre 11 e 12, para ocorrer a produção dos produtos hidratados e não ocasionar a perda da resistência à compressão (MATSCHEI, BELLMANN e STARK, 2005; JUENGER *et al.*, 2011).

Os elementos K e Na, por pertencerem à mesma família na Tabela Periódica (Família 1), possuem características semelhantes, porém, o íon potássio (K^+) apresenta raio atômico (0,133 Å) maior em comparação ao íon Na^+ (0,098 Å) se tornando mais favorável à ligação com o silicato de cálcio hidratado, o qual é um dos principais produtos da hidratação na pasta do CSS (SEVERO *et al.*, 2013).

Sendo assim, a solubilidade dos ativadores tende a influenciar na resistência à compressão. Ativadores que possuem um cátion da família dos metais alcalinos ligado à hidroxila tendem a ser mais solúveis em água (ex. KOH e NaOH), já aqueles que possuem o cátion pertencente à família dos metais alcalinos terrosos são considerados poucos solúveis em água, como no caso do $Ca(OH)_2$ (DIAS, 2019). Quando ocorre a dissociação iônica dos ativadores, uma reação exotérmica ocorre e, com o aumento da temperatura, a solubilidade tende a aumentar, aumentando o valor do K_{ps} (constante de solubilidade), já quando a reação for endotérmica, ocorrendo diminuição de temperatura, a solubilidade dos materiais é alterada para menor valor (K_{ps} do $Ca(OH)_2 = 4 \times 10^{-6}$), (Feltre, 2004).

3.5 TRABALHOS COM CSS

GRUSKOVNJAK *et al.* (2008), analisaram dois tipos de escórias, uma com baixa reatividade (**LR** – Low reactivity) e outra com alta reatividade (**HR** – High reactivity) para obtenção de CSS, juntamente com 15% de anidrita natural, utilizando 0,5% de KOH como ativador. Quando adicionado o KOH à água, o mesmo se dissolveu rapidamente, aumentando o pH no meio reacional, alcançando valores entre 12,6 – 13,0 nas primeiras horas de hidratação, promovendo a dissolução da escória. Após 28 dias de hidratação, o pH ficou em 11,7 atingindo o pH reacional e as resistências à compressão foram de 38 MPa utilizando a escória HR e 32 MPa com a escória LR neste mesmo período.

Pela análise calorimétrica, a amostra utilizando a escória HR apresentou um pico principal de hidratação em 10 horas, já para a amostra com a escória LR foi observado um fluxo de calor baixo e seu pico principal de hidratação foi com 14 horas. Na amostra com escória LR, em que foi acrescentada $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ (sulfato de alumínio, quantidade estequiométrica relacionado à etringita) e $Ca(OH)_2$, foi possível observar uma maior evolução do fluxo de calor quando comparada à amostra contendo somente LR (Figura 4). A baixa reatividade da escória faz com que o desenvolvimento da resistência seja mais lento durante o primeiro dia. A resistência à compressão depende do tipo e volume dos hidratos formados.

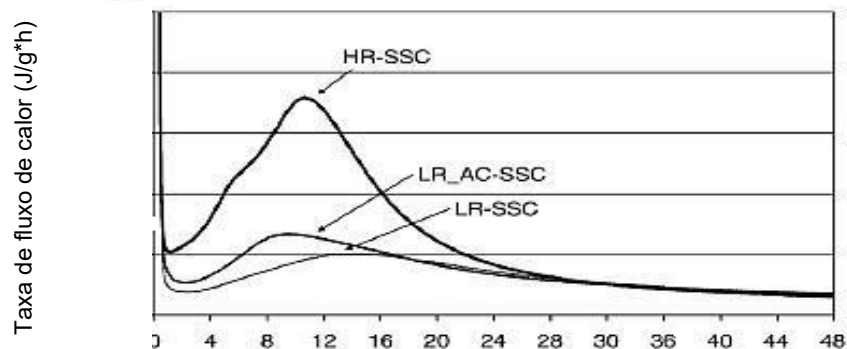


Figura 4: Calorimetria de condução das pastas HR (alta reatividade)-SSC e LR (baixa reatividade) -CSS. Fonte: GRUSKOVNJAK *et al.* (2008).

Rubert *et al.* (2015), avaliaram dois ativadores alcalinos, KOH e Ca(OH)_2 , nas proporções de 0,2; 0,5 e 0,8% (em massa de escória e anidrita), em amostras de CSS constituídas de 90% de escória e 10% de anidrita II (90.10). Nos testes de resistência à compressão, as argamassas com KOH com 0,2 e 0,5% atingiram 23 MPa aos 7 dias e 34 MPa aos 28 dias. Porém, a pasta com 0,8% de KOH mostrou valores inferiores de 14 MPa e 18 MPa para 7 e 28 dias, respectivamente. As argamassas com o ativador Ca(OH)_2 na proporção de 0,2 e 0,5% apresentaram valores semelhantes, no entanto, a argamassa com 0,8% desse ativador atingiu valores superiores, demonstrando assim que o teor e o tipo de ativador possui influência direta da resistência à compressão. Na Figura 5 é mostrado os difratogramas de raios X, para as idades de hidratação de 7 e 28 dias das amostras utilizando o ativador KOH nas concentrações de 0,2, 0,5 e 0,8%. Para as idades de 7 e 28 dias, os perfis foram parecidos, o principal produto da hidratação foi a etringita, mas também obtiveram picos relativos à gipsita e anidrita. Quando utilizado o ativador Ca(OH)_2 com teores de 0,2, 0,5 e 0,8%, novamente pode ser observado picos de etringita para 7 e 28 dias. Entretanto, para 7 dias de hidratação o pico associado à anidrita se destaca, demonstrando seu pouco consumo e assim menor formação de etringita.

No trabalho de MAJUMDAR, SINGH e EVANS (1981), foram estudados dois tipos de pastas do CSS. Uma das pastas foi constituída de 85% de escória, 10% de anidrita e 5% de CP como ativador alcalino. Para a outra amostra, o Ca(OH)_2 foi utilizado como ativador alcalino com proporção de 2%, em conjunto com 83% de escória e 15% de sulfato de cálcio hemi-hidratado, a relação água/cimento foi de 0,43. No teste de resistência à compressão para ambas as amostras de CSS que foram curadas submersas em água, houve aumento na resistência em idades de cura maiores, a amostra que não foi submersa obteve valores consideravelmente inferiores em idades mais tardias. No processo de hidratação à etringita, a calcita ou CaCO_3 está presente em todas as amostras, enquanto CSH foi presenciado em poucas amostras. Nas amostras do CSS que foram curadas em temperatura ambiente, sofreram carbonatação o que reduziu a resistência à compressão da pasta.

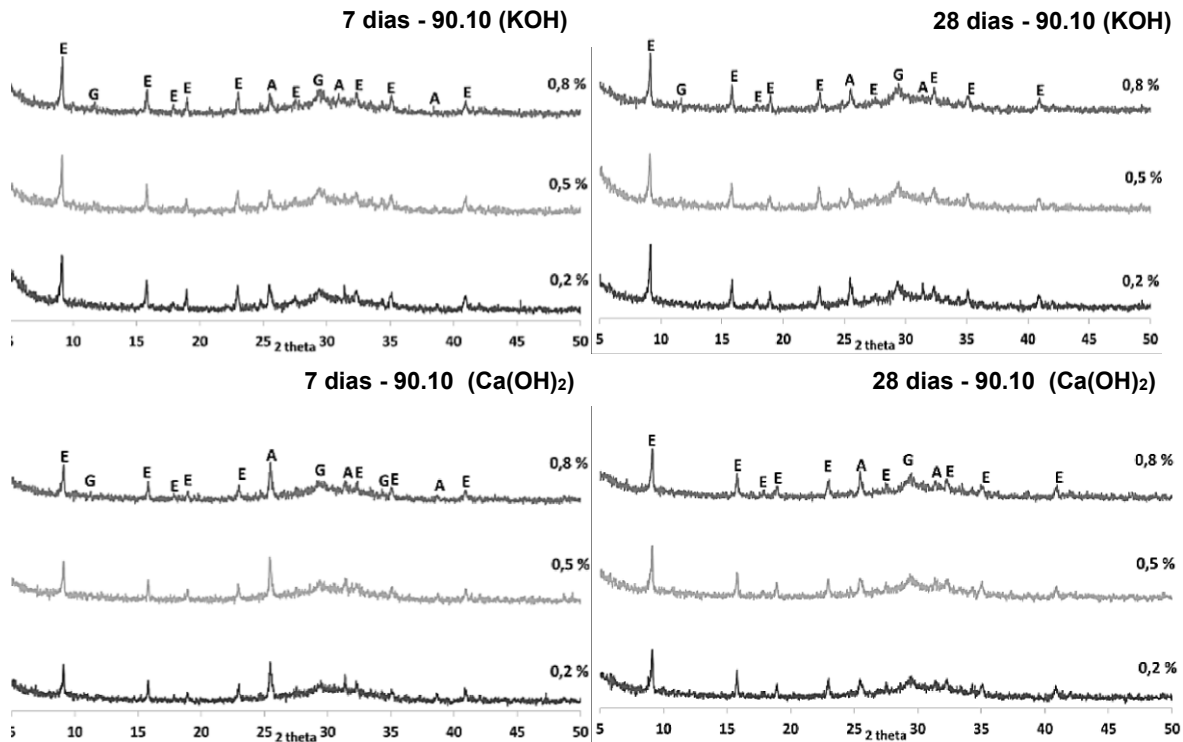


Figura 5: Difratogramas de raios X de pastas com 0,2, 0,5 e 0,8% de KOH e Ca(OH)₂ aos 7 dias e 28 dias **E:** etringita, **G:** gesso, **A:** anidrita. Fonte: (RUBERT, S., *et.al.* 2015).

Quando DUTTA e BORTHAKUR (1990) empregaram o clínquer como ativador alcalino na proporção de 5%, com diferentes teores de escória e anidrita, observaram que a resistência à compressão variava de acordo com o teor de anidrita, sendo que as amostras com 15% e 20% de anidrita apresentaram maiores resistências. No processo de hidratação demonstrou-se que a etringita e CSH foram os principais produtos da hidratação. A etringita é responsável pelo desenvolvimento da resistência nos primeiros dias. Após o aprimoramento da resistência, é obtida a formação do silicato de cálcio hidratado.

Os autores ERDEM e OLMEZ (1993), variaram as quantidades de anidrita, fosfogesso e escória, e como ativador alcalino utilizaram o clínquer. Foi observado que, nas primeiras horas de hidratação, o cimento que obteve maiores valores de resistência à compressão foi aquele que utilizou o maior teor anidrita com cerca de 10% a 18%, o

ativador foi utilizado na proporção de 2% e 5%, com 90 dias de hidratação. Quando reduzido o teor de clínquer, foi observada a redução dos valores de resistência.

No trabalho de GROUNDS, NOWELL e WILBURN (1995), foram estudadas amostras de CSS com 85% de escória, 10% de anidrita e 5% de cimento portland como ativador alcalino, a relação água/cimento foi de 0,27. Neste estudo, avaliou-se o comportamento da etringita com variação da temperatura de cura, sendo utilizados três tipos de temperatura de cura - 25°C, 50°C e 75°C, e três tipos de umidades relativas 11%, 53% e 100% durante o período de hidratação de um ano. Para a amostra de CSS curadas a 25°C e umidade de 100%, não foram observados novos compostos ao longo do tempo, ou seja, a etringita permaneceu estável durante o período analisado, apresentando valores mais consideráveis quando comparada a amostras de 53% e 11% em 25°C. Para as amostras expostas a 25°C com 53% e 11% de umidade relativa, a estabilidade de etringita permaneceu constante. A amostra curada em temperatura de 50°C e 100% de umidade a etringita permaneceu estável, para as amostras com 53% e 11% de umidade ocorreu a redução na formação da etringita para 75°C, os resultados foram semelhantes às amostras em temperatura de 50°C. Foi sugerido que a baixa formação de etringita a 50°C e 75°C ocorreu devido à carbonatação das pastas.

MATSCHEI, BELLMANN e STARK (2005), analisaram o CSS com 84% de escória, 15% de gipsita e 1% de cimento Portland (CP) como ativador alcalino, utilizando a relação água cimento de 0,4. Foi realizado o monitoramento do pH, sendo este no valor de 12,3 durante as duas primeiras horas de hidratação, e após, diminuiu para 11,7, sendo que, no período de hidratação, variou entre 11,7 a 12,0, vide Figura 6. No teste de calorimetria de condução foi observado que a liberação de calor ocorreu logo após a mistura do cimento com a água, em seguida, ocorreu o período de dormência de três horas, com pouca liberação de calor. Quando a pasta atingiu 12 horas de hidratação, foi verificada uma forte liberação de calor que se deve à formação de produtos hidratados, como a etringita e CSH. Na Figura 7, encontra-se a curva de liberação de calor cumulativa da pasta de CSS. Decorridos dois dias do começo da hidratação, mais de 50% do calor de hidratação foi liberada, o que deveria ter ocorrido no período de 28 dias. No teste de resistência à compressão atingiu 38 MPa em 28 dias

de hidratação, valor satisfatório. Os autores observaram no comportamento da hidratação do CSS, que a produção da etringita e CSH são seus principais produtos. Na etringita responsável pela resistência inicial, concluíram que as adições excessivas de ativadores alcalinos, pode levar à perda da resistência do CSS. A queda da resistência ocorre devido à instabilidade da etringita em valores altos de pH (MATSCHEI, BELLMANN e STARK, 2005).

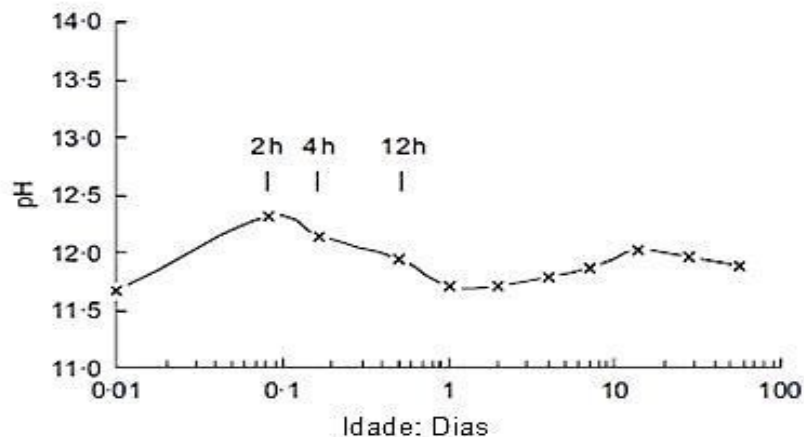


Figura 6: pH da solução durante a hidratação de CSS. Fonte: MATSCHEI, BELLMANN e STARK (2005).

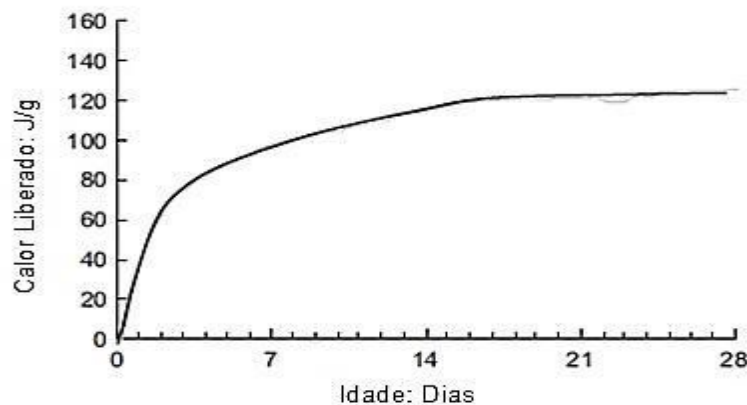


Figura 7: Taxa de libertação de calor durante a hidratação e liberação cumulativa de calor hidratada CSS. Fonte: MATSCHEI, BELLMANN e STARK (2005).

No trabalho de BAZALDÚA-MEPELLÍN *et al.*(2015), para a constituição do CSS utilizaram, em uma amostra, 80% de escória, 15% fosfesso e 5% Cimento Portland

(CP), na outra amostra foi utilizada 80% de escória, 10% de fosfogesso e 10% Cimento Portland (CP). Pelo teste de resistência à compressão foi demonstrado que os maiores valores foram observados para a amostra com menor teor de CP (5%), com valores de 26 MPa para 7 dias, 43 MPa com 28 dias e 58 MPa com 182 dias, para as amostras contendo 10% de Cimento Portland (CP) atingiu 34MPa com 180 dias de hidratação. A adição do CP no cimento foi utilizado para aumentar o pH da solução, proporcionando assim um meio alcalino, contribuindo para a formação dos produtos hidratados, porém o excesso de ativador proporcionou o aumento de cálcio na solução afetando assim a formação de etringita, ocasionado assim a redução da resistência á compressão. Os dois traços analisados tiveram comportamentos semelhantes, porém, com o aumento da concentração do ativador alcalino, a resistência diminuiu. O CP no CSS atua como ativador alcalino, quando adicionado em excesso é observada uma diminuição da resistência.

No trabalho de BUTH *et al.* (2015), foram utilizados o KOH e NaOH como ativadores alcalinos para obtenção de CSS com escória ácida (a escória ácida tinha CaO/SiO_2 proporção <1 , e assim, os autores a consideraram como ácida) e básica (a escória básica tinha CaO/SiO_2 proporção >1 , e assim, os autores a consideraram como básica). As proporções utilizadas foram 85% de escória ácida, 15% de anidrita, 2, 5% e 8% de KOH e 5% de NaOH como ativadores; na pasta do CSS usando a escória básica foi utilizado o teor 0,5% de KOH como ativador. O KOH com proporção de 0,5%, utilizando escória básica, obteve melhores resultados no teste de resistência à compressão com idades de 7 e 28 dias, obtendo resultados de aproximadamente 23 MPa e 34 MPa, respectivamente. A análise de calorimetria mostrou a reação de hidratação mais intensa utilizando a escória básica, sendo que o KOH com ativador fornece maior liberação de calor, o que justifica os resultados da resistência à compressão ser mais considerável.

GRACIOLI *et al.* (2017), em seu estudo analisaram proporções diferentes de escória (80-90%), fosfogesso (10-20%, respectivamente) e KOH (0,2; 0,5 e 0,8%) como ativador alcalino. Neste estudo foi observado que a proporção de ativador alcalino e o teor de fosfogesso influenciaram na resistência à compressão. Com 10% de fosfogesso,

as amostras contendo 0,5% e 0,8% de ativador obtiveram um melhor desempenho, já com o teor de 20% de fosfogesso com o menor percentual de ativador (0,2%) foi o que teve melhor resistência à compressão, vide Figura 8. Os autores concluíram que o menor teor de fosfogesso implica em maiores quantidades de ativador. Na figura 9, pode-se observar as análises de DSC onde foi notado etringita. Nas idades superiores a 7 dias, ocorre a influência do ativador alcalino, com teores de 0,5% e 0,8% os picos de etringita foram mais significativos. Em 28 dias, na pasta de 80-20 a formação da etringita foi superior, com o traço de 0,8% de ativado, para a amostra de 90-10 esse pico foi consideravelmente menor.

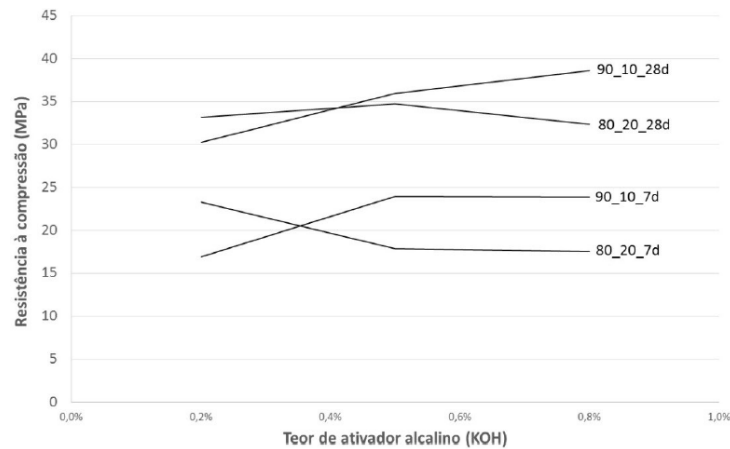


Figura 8: Resistência à compressão das amostras de CSS com 20% (80_20) e 10% (90_10) de fosfogesso com 0,2, 0,5 e 0,8% de ativador alcalino aos 7 e 28 dias. Fonte: GRACIOLI *et al.*, (2017).

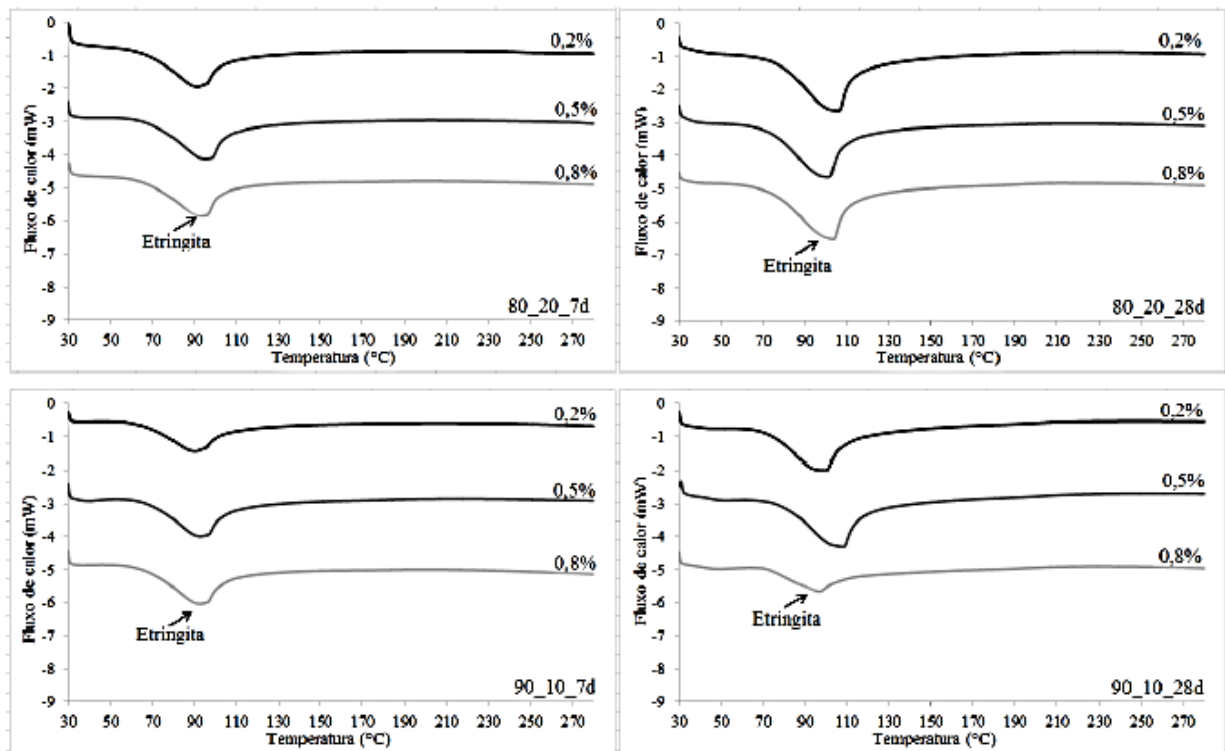


Figura 9: Análise de DSC das amostras com 20% (80_20) e 10% (90_10) de fosfogesso com 0,2, 0,5 e 0,8% de ativador alcalino aos 7 e 28 dias. Fonte: GRACIOLI *et al.*, (2017).

RUBERT *et al.* (2018), analisaram as proporções diferentes de escória, anidrita II e ativador alcalino. Adicionaram (90-10; 85-15; 80-20) de escória e anidrita, respectivamente e proporção de 0,2%; 0,5% e 0,8% de KOH como ativador alcalino. Nas medições de pH, as amostras contendo 0,5 e 0,8% de ativador atingiram o pH de 14 no início da hidratação, mas com 80 e 100 horas, o pH contendo 0,5% obteve uma diminuição entre pH 13,5 á 13,8, aproximadamente, as amostras contendo 0,8% aproximadamente pH 13,8. Já com o teor de 0,2%, as amostras tiveram comportamento diferente, iniciaram com pH 13 á 13,6, porém no decorrer das horas de hidratação o pH ficou entre 13 á 12,6 , observado na Figura 10. No teste de resistência à compressão, as amostras com 0,8% de ativador alcalino tiveram valores menores em relação aos outros teores analisados. Observa-se que quando obtém excesso de ativador alcalino, altera a produção de produtos hidratados, ocorrendo a queda da resistência à compressão, para o teor de 0,2% a quantidade de ativador foi escassa, o que apresenta

baixa resistência, porém com o teor de 0,5% a resistência teve bons resultados, demonstrando, assim, que nessa concentração ocorre de forma eficiente o KOH como ativador.

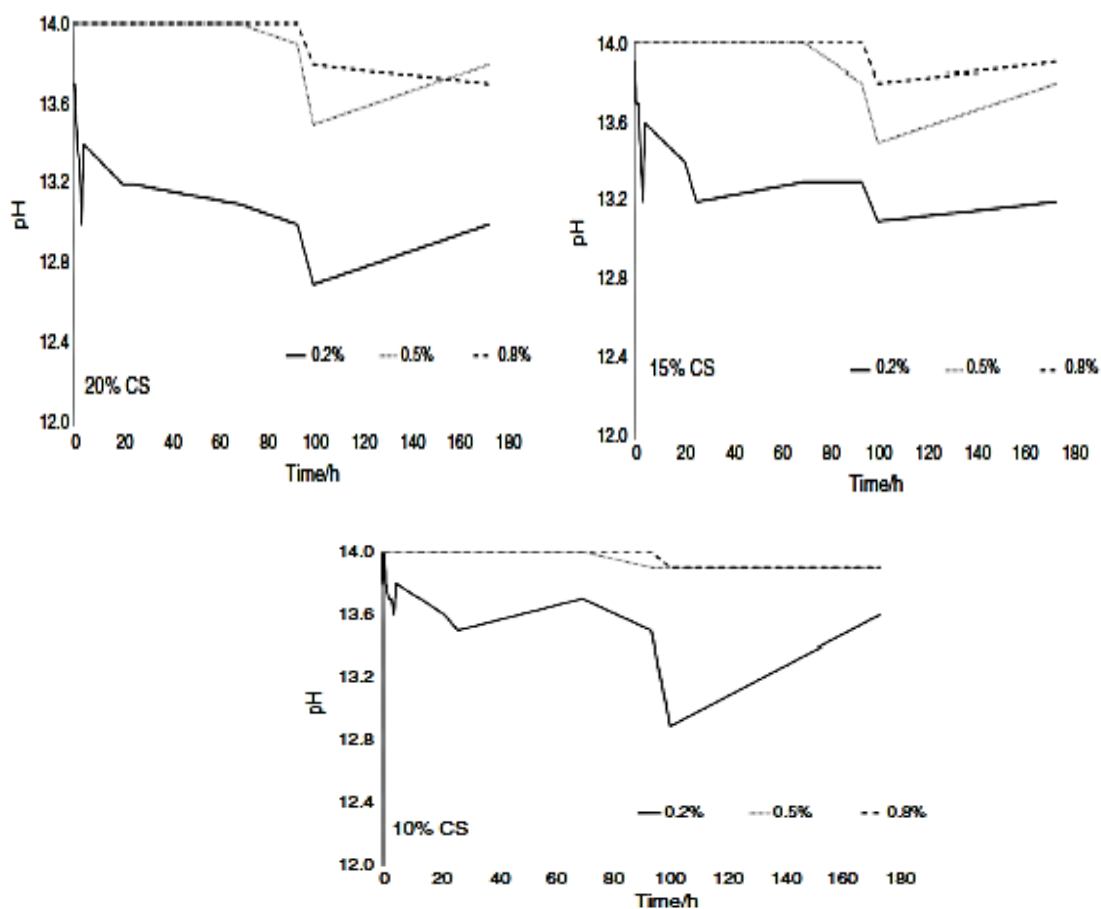


Figura 10: Medições de pH de SSC feita com 10, sulfato de 15 cálcio e 20% (CS) e 0,2, 0,5 e 0,5% de KOH até 7 dias. Fonte: (RUBERT *et al.*, 2018).

Na Tabela 2 estão relacionados alguns trabalhos com diferentes ativadores alcalinos e seus teores utilizados na produção do CSS.

Tabela 2: Trabalhos com tipos de ativadores alcalinos e teores.

Tipo de Ativador	Teor	Resistência à compressão	Trabalhos
------------------	------	--------------------------	-----------

Cimento Portland	5%	58 MPa*	(BAZALDÚA-MEPELLÍN <i>et al.</i> , 2015)
Cimento Portland	5%	28 MPa**	(ANGULSKI DA LUZ; HOOTON, 2015)
Cimento Portland	10%	34 MPa*	(BAZALDÚA-MEPELLÍN <i>et al.</i> , 2015)
Cimento Portland	5%	-	(MAJUMDAR; SINGH; EVANS, 1981)
Cimento Portland	5%	-	(MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982)
Cimento Portland	5%	12,14 MPa***	(ERDEM;OLMEZ, 1993)
Cimento Portland	1%	38 MPa***	(MATSCHEI; BELLMANN; STARK, 2005)
Cimento Portland	2%	-	(MIDGLEY; PETTIFER, 1971)
Cimento Portland	5%	-	(GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 1995)
Ca(OH) ₂	5%	-	(MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982)
KOH	0,8%	37 MPa***	(LUZ; PEREIRA FILHO, 2015)
KOH	0,5%	38 MPa***	(GRUSKOVNJAK <i>et al.</i> ,2008)
KOH	0,5%	35 MPa***	(LUZ; PEREIRA FILHO, 2015)
KOH	0,5%	34 MPa***	(BUTH <i>et al.</i> , 2015)
KOH	0,2%	30 MPa***	(LUZ; PEREIRA FILHO, 2015)
KOH	2%	± 3 MPa***	(BUTH <i>et al.</i> , 2015)
KOH	5%	± 9 MPa***	(BUTH <i>et al.</i> , 2015)
KOH	8%	± 8 MPa***	(BUTH <i>et al.</i> , 2015)
KOH	0,2%	32 MPa***	(GRACIOLI <i>et al.</i> , 2017)
KOH	0,5%	34 MPa***	(GRACIOLI <i>et al.</i> , 2017)
KOH		23 MPa***	(GRACIOLI <i>et al.</i> , 2017)
KOH	0,8%	32,5 MPa***	(GRACIOLI <i>et al.</i> , 2017)
KOH	0,5%	34 MPa***	(GRACIOLI <i>et al.</i> , 2016)
KOH	0,2%	34 MPa***	(RUBERT <i>et al.</i> , 2018)
KOH	0,5%	35 MPa***	(RUBERT <i>et al.</i> , 2018)
KOH	0,8%	21 MPa***	(RUBERT <i>et al.</i> , 2018)
Ca(OH) ₂	0,8%	±33 MPa***	(LUZ; PEREIRA FILHO, 2015)
Ca(OH) ₂	0,5%	± 30 MPa***	(LUZ; PEREIRA FILHO, 2015)
Ca(OH) ₂	0,2%	±33 MPa***	(LUZ; PEREIRA FILHO, 2015)
Ca(OH) ₂	2%	-	(MAJUMDAR; SINGH; EVANS, 1981)
Clínquer	2%	-	(MIDGLEY; PETTIFER., 1971)
Clínquer	5%	-	(DUTTA; BORTHAKUR, 1990)
Clínquer	2%	55,6 MPa***	(BIJEN.J; NIEL.E;1981)
NaOH	5%	±6 MPa***	(BUTH <i>et al.</i> , 2015)

*180 Dias de hidratação; **7 Dias de hidratação; *** 28 Dias de hidratação; Os trabalhos que não realizaram o teste de resistência à compressão estão simbolizados com (-).

O ativador mais utilizado é o Cimento Portland, variando de proporções entre 0,5%, 1%, 2%, 5% e 10% (BAZALDÚA-MEDELLÍN *et al.*, 2015; ANGULSKI DA LUZ e HOOTON, 2015; MAJUMDAR, SINGH e EVANS, 1981; MEHROTRA, SAI e KAPUR, 1982; ERDEM e OLMEZ, 1993; MATSCHEI, BELLMANN e STARK, 2005; MIDGLEY e PETTIFER, 1971; GROUNDS, NOWELL e WILBURN, 1995). Contudo, ativadores como KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por exemplo, o seu estudo vem aumentando. Um dos motivos é por possuírem as características de serem solúveis em água e apresentam pH alcalino. Sendo este essencial para que ocorra a dissolução de escória e auxiliem nos produtos de hidratação do CSS.

4. MATERIAIS

Neste item estão apresentados os materiais empregados, a sua caracterização e os métodos utilizados, a fim de avaliar a influência do tipo e concentração do ativador alcalino. Para tanto, a Figura 11 representa o fluxograma metodológica da pesquisa.

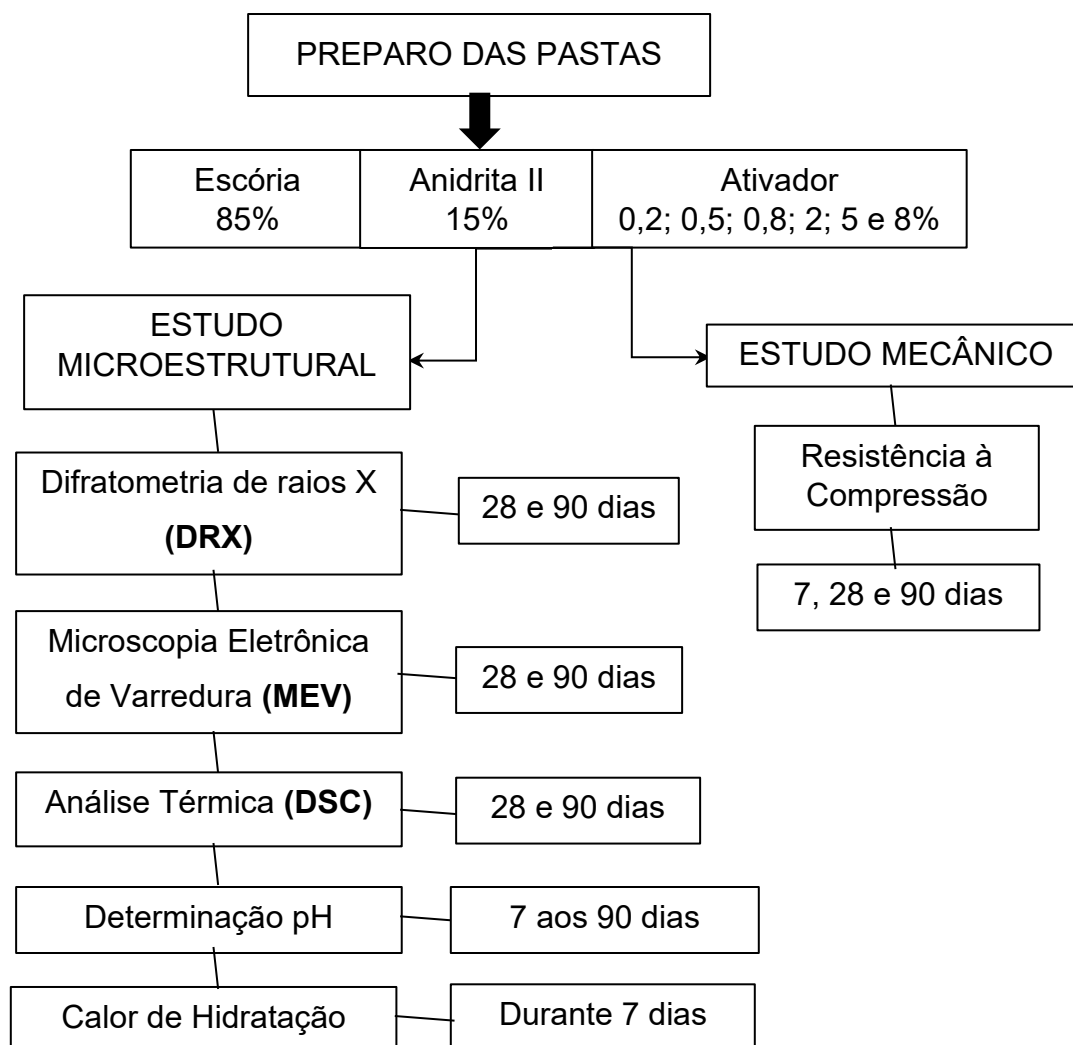


Figura 11: Fluxograma metodológico do estudo desenvolvido neste trabalho. Fonte: Pessoal

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Escória de Alto-Forno

O preparo da escória foi baseado no procedimento utilizado por Rubert (2015). Na primeira etapa do procedimento, a escória foi seca por aproximadamente 24 horas em temperatura de 105°C em estufa, e logo após, foi moída por duas horas no moinho de bolas da marca Servitech, modelo CT 242, no laboratório de materiais na UTFPR-PB.

Na Tabela 2 encontra-se a composição química da escória utilizada na preparação do CSS, obtida por Fluorescência de raios X (FRX).

A escória utilizada na obtenção do CSS deste trabalho está de acordo com a norma europeia EN 15743/2010, pois a relação (em massa) $\text{CaO}+\text{MgO}/\text{SiO}_2$ exceder 1,0 e a escória utilizada obteve a relação de (1,7).

Tabela 2: Composição química da escória básica em porcentagem (%).

Óxidos	Escória (%)	EN15743
SiO ₂	32,2	-
Al ₂ O ₂	8,2	-
Fe ₂ O ₂	0,8	-
CaO	49,5	-
MgO	5,0	-
SO ₂	1,4	-
Na ₂ O	0,1	-
K ₂ O	0,5	-
TiO ₂	0,6	-
MnO	1,3	-
CaO/SiO ₂	1,54	-
CaO+MgO+ SiO ₂	86,7	≥66,7
(CaO+MgO)/SiO ₂	1,7	≥1,0

Fonte: Arquivo pessoal.

Pelo difratograma de raio X da escória de alto-forno, Figura 12, é possível observar uma predominância do caráter amorfo, que é desejada para o uso na produção de cimento supersulfatado.

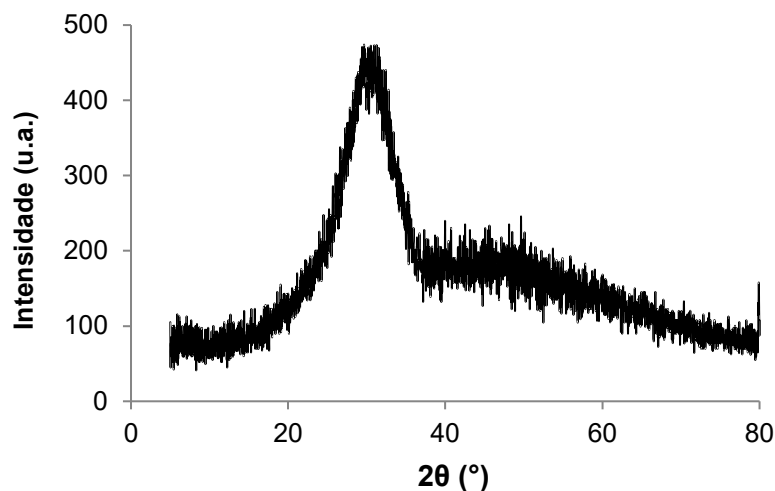


Figura 12: Difratograma de raios X da escória de alto-forno utilizada no CSS desse trabalho.

4.1.2 Ativadores Alcalinos

Os ativadores alcalinos utilizados neste estudo foram KOH, NaOH, Ca(OH)₂ e CPV ARI (marca Itambé). A escolha do CPV se deve o fato deste cimento menor teor de adição. A tabela 3 apresenta sua composição e finura.

Tabela 3: Composição e finura do cimento Portland tipo V ARI.

SiO ₂	22,38%
Al ₂ O ₃	6,45%
Fe ₂ O ₃	3,41%
CaO	54,75%
MgO	4,66%
SO ₃	2,68%
Superfície específica (cm ² /g)	4743

Fonte: Itambé

4.1.3 Anidrita

Na obtenção do CSS, foi utilizado como fonte de sulfato de cálcio a anidrita (CaSO_4), ou anidrita tipo II, preparado seguindo o mesmo procedimento de Rubert (2015).

Na preparação da anidrita, inicialmente a mesma foi moída em moinho de bolas, depois passada em peneira 0,150 mm e posteriormente calcinada 650°C por 1 hora em mufla. A seguir na Figura 13, encontra-se o difratograma de raios X da anidrita obtida.

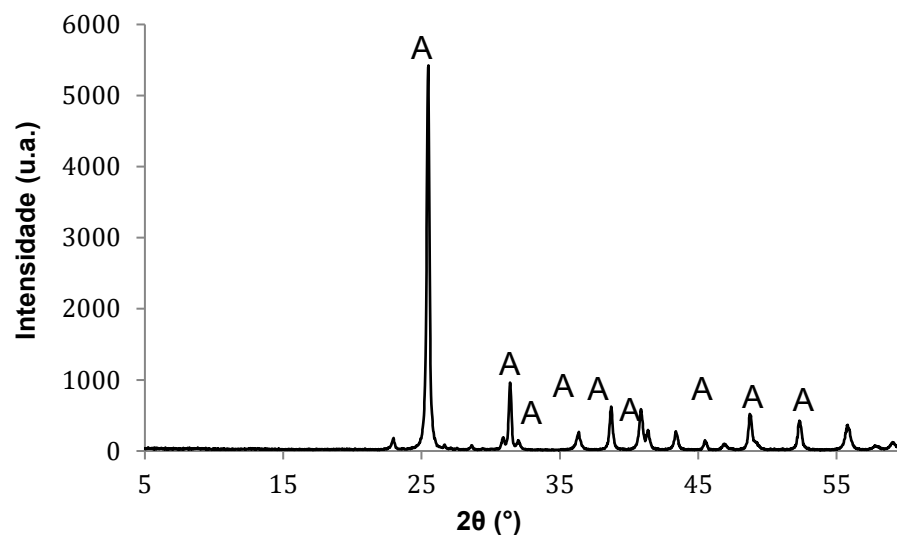


Figura 13: Difratograma de raios X da anidrita, onde **A**: anidrita. Fonte: Pessoal.

4.2. MÉTODOS

4.2.1 Teores e tipos dos Ativadores Alcalinos

Para o preparo das amostras do CSS, foi utilizada a proporção fixa de 85% de escória e 15% de anidrita, encontrado na literatura (Rubert, 2015), variando-se a concentração dos ativadores alcalinos (KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CPV ARI), como descrito na Tabela 4. Os ativadores alcalinos utilizados na obtenção do CSS neste trabalho foram o hidróxido de potássio (KOH) (ANGULSKI DA LUZ; PEREIRA FILHO, 2015; GRUSKOVNJAK *et al.*, 2008; GRACIOLI *et al.*, 2016; RUBERT *et al.*, 2018),

hidróxido de sódio (NaOH) (BUTH *et al.*, 2015), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) (ANGULSKI DA LUZ; PEREIRA FILHO, 2015; MAJUMDAR; SINGH; EVANS, 1981) e o cimento Portland (CPV ARI) (MEHROTRA; SAI; KAPUR, 1982; GROUNDS; NOWELL; WILBURN, 1995) , sendo suas concentrações definidas de acordo com a literatura.

As variações nas concentrações dos ativadores alcalinos foram realizadas no intuito de verificar sua influência no processo de hidratação do CSS.

Tabela 4: Composição do cimento supersulfatado testado neste trabalho em (%).

Identificação da Amostra	Escória	Anidrita	Teores do Ativador Alcalino	Tipo de Ativador
<i>KOH 0,2</i>			0,2	KOH
<i>KOH 0,5</i>			0,5	KOH
<i>KOH 0,8</i>			0,8	KOH
<i>NaOH 0,2</i>			0,2	NaOH
<i>NaOH 0,5</i>			0,5	NaOH
<i>NaOH 0,8</i>	85	15	0,8	NaOH
<i>Ca(OH)₂ 2</i>			2%	Ca(OH) ₂
<i>Ca(OH)₂ 5</i>			5%	Ca(OH) ₂
<i>Ca(OH)₂ 8</i>			8%	Ca(OH) ₂
<i>CPV 2</i>			2%	CPV
<i>CPV 5</i>			5%	CPV
<i>CPV 8</i>			8%	CPV

Fonte: Arquivo pessoal

4.2.2 Preparação das Pastas

O procedimento para o preparo das pastas cimento é descrito a seguir:

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

Etapa 2 - Preparo da solução dos ativadores alcalinos, pela dissolução do KOH e NaOH em água; o CPV e Ca(OH)₂ foram adicionados junto à parte sólida da pasta, mantendo a relação água/cimento de 0,4, para todas as amostras;

Etapa 3 - Mistura dos componentes sólidos e líquidos: após pesagem dos reagentes, a porção sólida (escória e anidrita) foi cuidadosamente adicionada à porção líquida (água e ativadores alcalinos) com agitação manual por 60 segundos;

Etapa 4 - Moldagem e desmoldagem: após completa homogeneização, as pastas foram moldadas e identificadas, em moldes cilíndricos com 20 mm de diâmetro X 40 mm de altura, sendo estes acondicionados em câmara úmida com umidade de 95% e ambiente climatizado sob temperatura constante de 23°C. Passadas 24 horas, as amostras foram desmoldadas e mantidas nas mesmas condições de temperatura e umidade, vide Figura 14.



Figura 14: Corpos de prova do CSS. Fonte: Arquivo pessoal.

As pastas obtidas foram monitoradas durante o processo de hidratação do CSS por medidas de pH, verificação do calor de hidratação e resistência mecânica. Também foram empregadas na análise microestrutural por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica – calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.2.3 Determinação do pH

A verificação dos valores de pH foi realizada nos primeiros sete dias e, posteriormente, um acompanhamento semanal até o período de 90 dias. A primeira

análise foi feita após 24 horas, que foi o momento em que as pastas foram desmoldadas e, em seguida, imersas em água, cuja a quantidade foi o suficiente para cobri-las.

O pH foi medido com o auxílio de um pHgâmetro marca AKSO, modelo AK90, localizado no laboratório de materiais, UTFPR-PB, Figura 15.



Figura 15: pHgâmetro marca AKSO, modelo AK90. Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.4. Calor de Hidratação

A técnica da calorimetria tem o objetivo de medir o calor liberado (reação exotérmica), durante o processo de hidratação do aglomerante (OBERLINK, 2011).

No teste de calorimetria existem três técnicas que podem ser aplicadas para a determinação do calor de hidratação do cimento: calor de dissolução, calorimetria semi-adiabática e a calorimetria isotérmica ou de condução. Neste trabalho foi utilizada a técnica de calorimetria de condução que possui a característica de revelar informações referentes às reações químicas que ocorrem durante o processo de hidratação do CSS, bem como, promover estimativas do calor evoluído no momento instantâneo da taxa de liberação de calor. Será avaliado o pico de calor, taxa de calor e o calor acumulado (BENSTED, 1987; RUBERT, 2015).

Para as análises da calorimetria de condução utilizaram-se pastas com as proporções definidas na Tabela 4, totalizando 40 g de material seco e 16 g de água, respeitando a relação água/cimento de 0,4. Foram realizadas análises durante os primeiros sete dias de hidratação, em temperatura controlada de 23°C.

O equipamento utilizado foi da marca Calmetrix, modelo I-cal 2000 HPC, localizado no laboratório de materiais na UTFPR-PB, Figura 16.



Figura 16: Aparelho de calorimetria de condução. Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.5. Determinação da Resistência Mecânica

Para as avaliações de resistência à compressão, foi utilizada uma prensa da marca EMIC, modelo DL-30000, com uma célula de carga de 300kN (vide Figura 17), em pastas com 7, 28 e 90 dias de cura, realizado em triplicatas para se obter a média dos valores encontrados.



Figura 17: Equipamento de teste para resistência à compressão. Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.6 Análise Microestrutural

As amostras foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica (DSC), após serem realizados os testes de resistência à compressão nas mesmas, tendo como objetivo dessas análises observar a influência do tipo e concentração de cada ativador no processo de hidratação do CSS. As análises de DRX e DSC foram realizadas na Central de Análise da UTFPR-Pato Branco.

Para a realização das análises de MEV, DRX e DSC, as pastas tiveram seu processo de hidratação interrompido (aos 7, aos 28 e aos 90 dias). As amostras foram cortadas em pedaços menores e imersas em acetona P.A. durante 2 horas. Logo após, filtradas com auxílio de uma bomba a vácuo e levadas para a estufa com temperatura aproximada de 75°C por 20 minutos para concluir o processo de secagem. Em seguida as amostras foram separadas em duas partes, uma porção foi mantida em pedaços menores para a análise de MEV, e a outra foi triturada com o auxílio do almofariz e pistilo, passada em peneira de 0,150mm, e acondicionada em recipiente plástico para as análises de DRX e DSC.

Usando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), foram realizados gráficos com a variação da intensidade encontrada para anidrita e etringita nas pastas de CSS

com todos os ativadores alcalinos. Para a elaboração destes gráficos, foram coletados os dados da intensidade da anidrita com 2θ igual $25,4^\circ$ e para etringita em 2θ igual a $9,11^\circ$, ambas aos 28 e 90 dias de hidratação. Na análise térmica (DSC) foi possível observar as fases hidratadas do cimento (etringita, CSH, gipsita, etc.), assim como os materiais de partida (anidrita). O equipamento utilizado nas análises de DRX foi o Rigaku Mini Flex 600, nas seguintes condições: radiação de Cu-K α ($1,54 \text{ \AA}$); intervalo de leitura de 5° a 80° (2θ); passo de $0,02^\circ$ com tempo de 0,4 segundos para cada passo; voltagem da corrente de 40kV.

Já o equipamento utilizado para a análise térmica (DSC), foi SDT Q-600 nas seguintes condições: atmosfera inerte de gás N $_2$ com vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$., com intervalo de temperatura de 30 a 600°C .

No trabalho de GOBBO (2009) realizou-se o teste de microscopia eletrônica de varredura (MEV) sendo possível observar a morfologia e o tamanho das fases hidratadas no CSS. O equipamento utilizado foi da marca EVO, modelo MA 15, acoplado ao EDS, localizado na UTFPR - Campus Curitiba, com a condição de corrente de 15 Kv. As análises foram realizadas com idades de 28 e 90 dias, sendo escolhidas uma amostra de cada ativador e concentração, utilizando NaOH 0,5%, 28 dias, KOH 0,8%, 28 dias, Ca(OH) $_2$ 8% 90 dias e CPV 2% 90 dias.

5. RESULTADOS

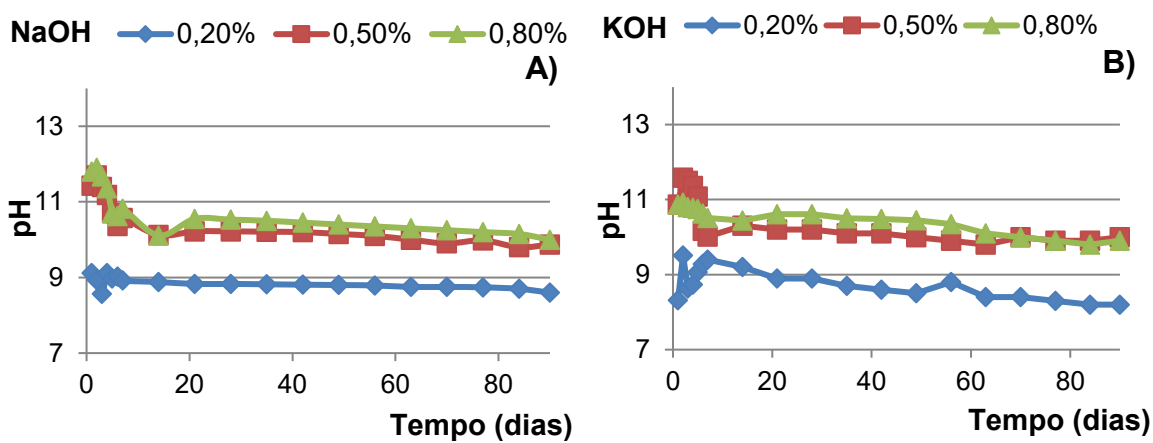
5.1. Monitoramento do pH

O monitoramento do pH ocorreu durante os 90 dias de hidratação do CSS para todas as amostras. Esse monitoramento foi realizado com o objetivo de analisar a influência do pH na formação dos produtos hidratados, tendo valor ideal entre 11 e 12 (JUENGER *et al.*, 2011).

O ativador NaOH 0,2% (Figura 18), obteve valores abaixo do ideal no começo do processo de hidratação (pH registrado de 8,57), estabilizando o valor em 8,8 depois de 14 dias. Observa-se de maneira direta a influência da concentração deste ativador nos valores de pH, sendo que para os teores 0,5% e 0,8% o pH, nos primeiros dias de hidratação, atingiu valor de 11,8 e posteriormente estabilizado em 10,22 no restante do período de hidratação, Figura 18(a). Esse mesmo comportamento foi verificado para o ativador alcalino KOH, Figura 18(b).

O hidróxido de cálcio teve valores de pH próximos em todas as concentrações utilizadas, iniciando com pH 9,0 e chegando a 13, nos 90 dias de hidratação, Figura 18(c).

Para o CPV ARI, os teores de 2% e 8% alcançaram valores de pH próximos ao ideal (pH 10,9), estabilizando o valor em 10,2 com 28 dias de hidratação. Já para a concentração de 5%, aos 28 dias alcançou um pH de apenas 9,7.



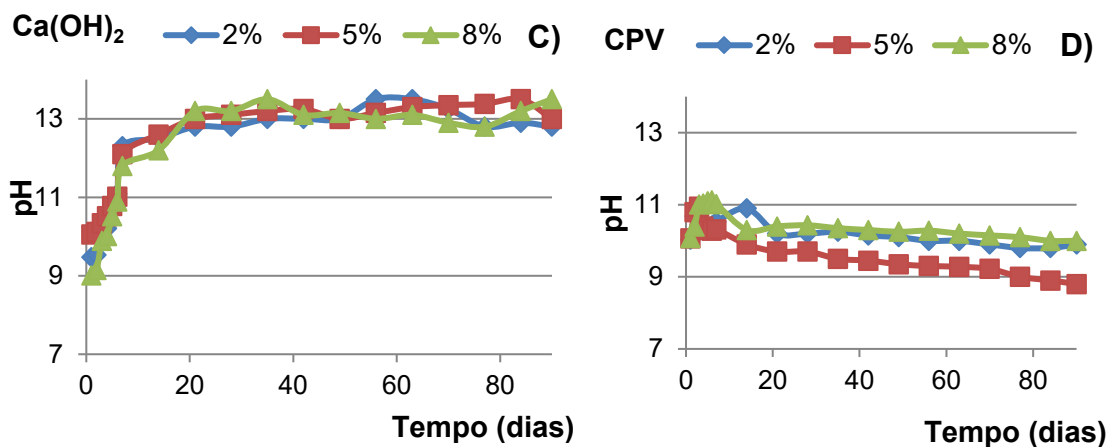
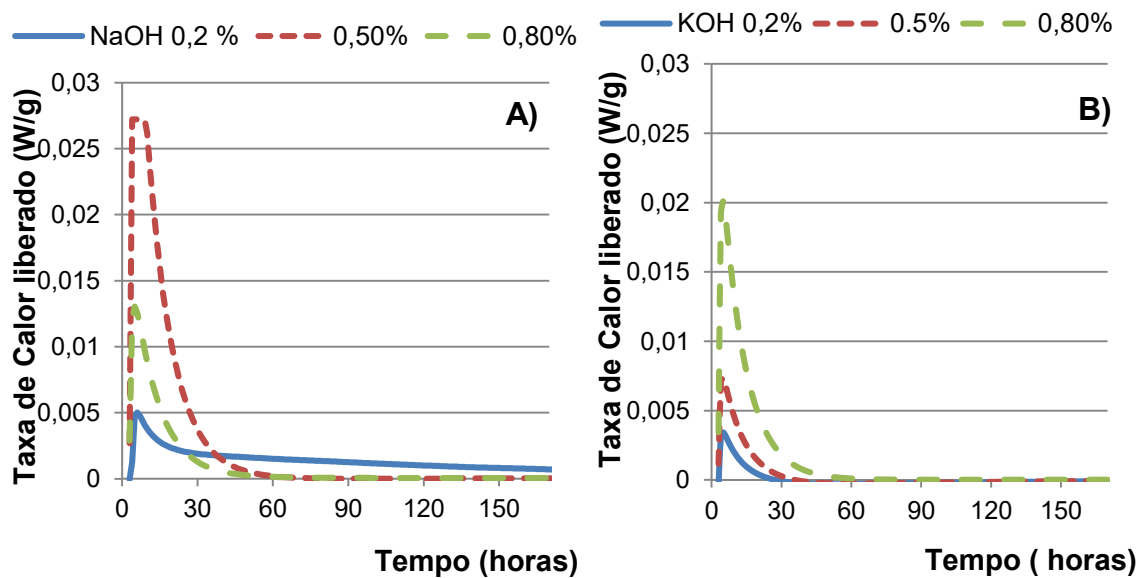


Figura 18: Monitoramento de pH durante o período de hidratação do CSS (7, 28 e 90 dias) com o ativador alcalino (A) NaOH, (B) KOH, (C) Ca(OH)₂ e (D) CPV. Fonte: Arquivo pessoal

5.2 Calor de Hidratação (*Condução Isotérmica*)

O monitoramento do calor total acumulado/taxa de calor liberado das amostras foram analisados por período de 168 horas, ou sete dias do processo de hidratação. As Figuras 19 e 20 apresentam os resultados relativos aos diferentes teores de ativadores alcalinos nas pastas de CSS.



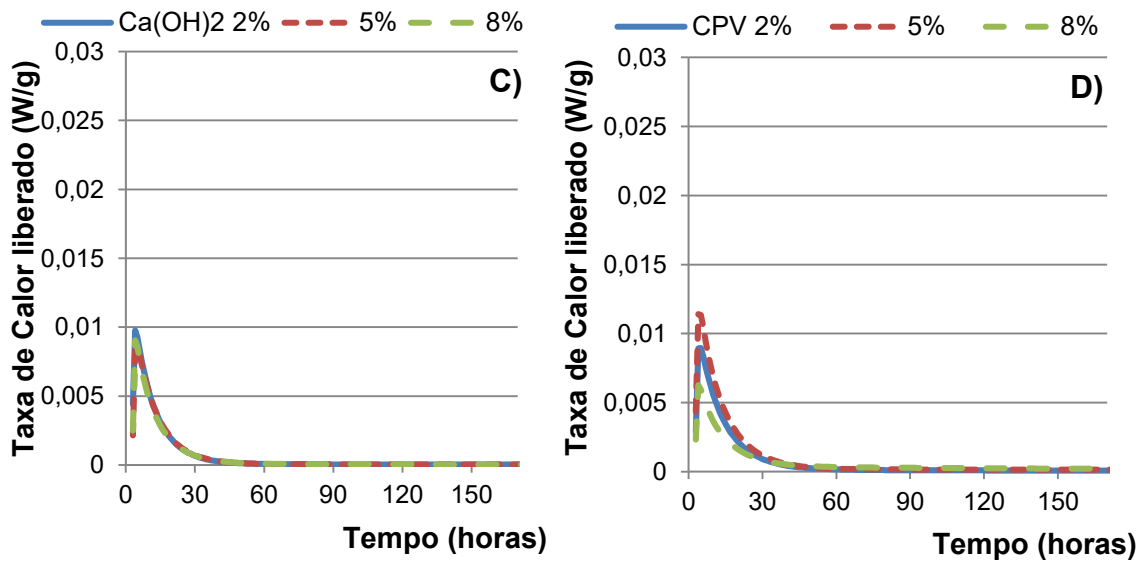
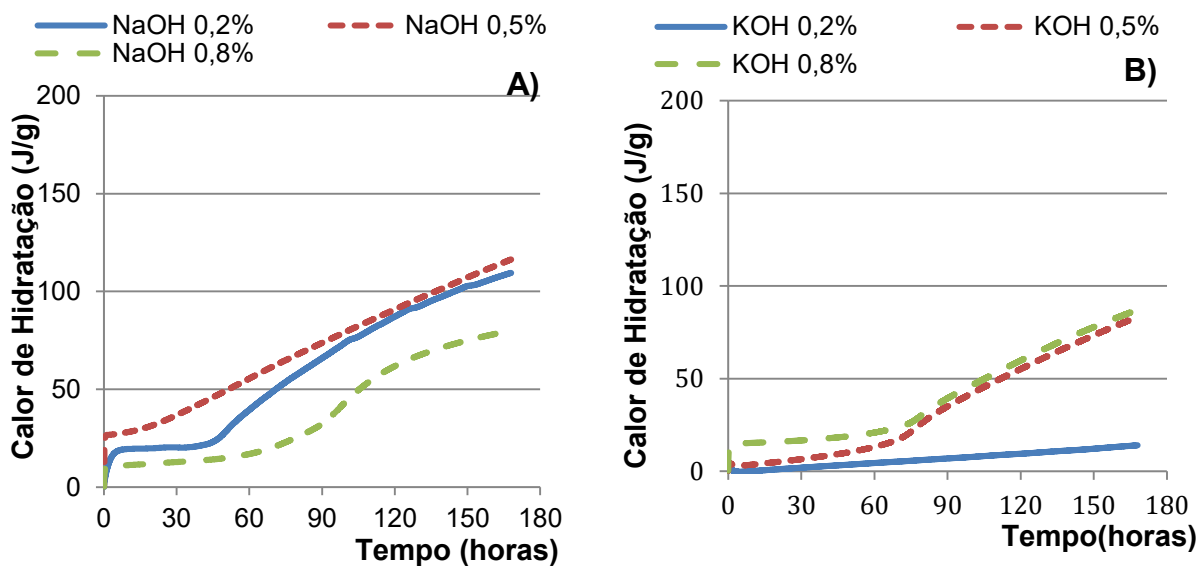


Figura 19: Curvas calorimétricas de taxa de calor liberado do CSS com diferentes teores do ativador alcalino NaOH(A), KOH (B), Ca(OH)₂ (C) e CPV (D) no processo de hidratação em 168 horas.



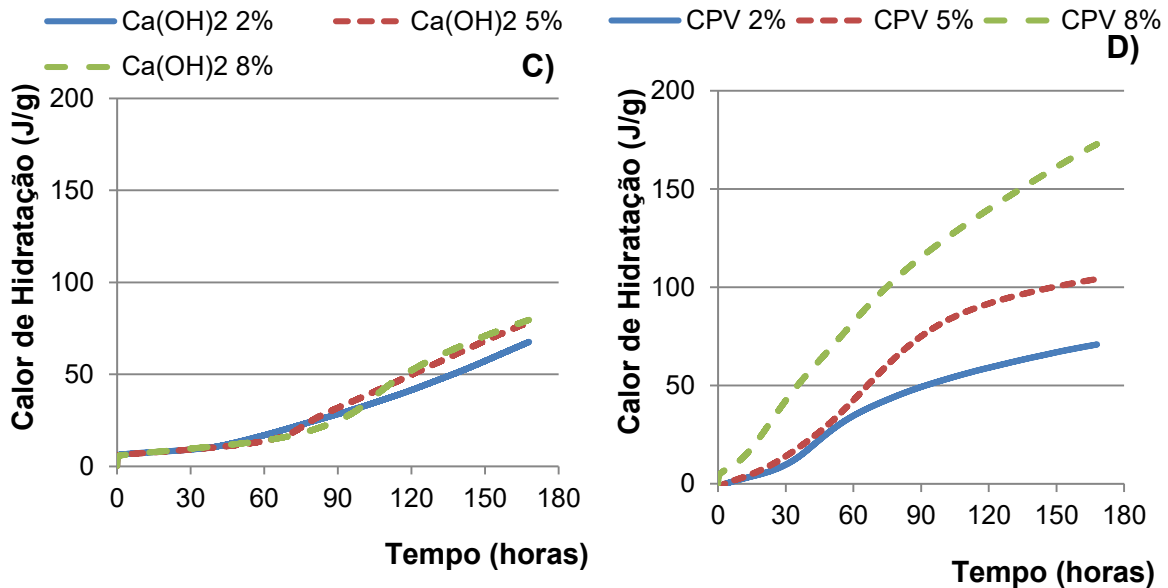


Figura 20: Curvas calorimétricas de taxa de calor acumulado do CSS com diferentes teores do ativador alcalino NaOH(A), KOH (B) ,Ca(OH)₂ (C) e CPV (D) no processo de hidratação em 168 horas. Fonte: Arquivo pessoal

Nas amostras de CSS com 0,5% de NaOH, o pico máximo ocorreu entre 6 e 9 horas de hidratação com uma taxa de liberação de calor 0,027 W/g, já a amostra com 0,2% também apresentou valor máximo às 4 horas de hidratação, mas com uma taxa inferior de 0,012 W/g (Figura 19(a)), 2 horas antes da amostra com 0,5% e maior fluxo de calor acumulado.

Os gráficos de calor de hidratação, Figura 20 (a) revelam que as amostras contendo 0,2% e 0,8% do ativador alcalino NaOH apresentam os maiores acúmulos de calor no tempo da análise.

Para a amostra de CSS com KOH, as pastas com os teores 0,2%, 0,5% e 0,8%, registraram o máximo de taxa de hidratação em 3, 4 e 6 horas respectivamente, sendo que a amostra com o teor 0,8% apresentou maior valor do calor acumulado em todo período de hidratação, Figuras 19(b) e Figura 20(b). Aproximadamente às 75 horas de hidratação, vide Figura 19 (b), os valores dos calores acumulados foram próximos para os teores 0,5% e 0,8%.

Para amostras com Ca(OH)_2 , todos os teores atingiram o máximo de hidratação em 4 horas de processo, Figura 19 (c), mantendo a taxa de liberação de calor muito próximas. Até próximo de 40 horas de hidratação, os calores acumulados foram os mesmos, após esse período, a amostra com maior concentração de Ca(OH)_2 , apresentou uma pequena elevação do calor acumulado em relação aos outros teores. Para essas amostras foi observado que os calores acumulados permaneceram próximos, Figura 20 (c).

O comportamento das amostras de CPV ARI foi semelhante às de KOH, onde o maior teor apresentou o maior valor, entretanto quando utilizado a CPV ARI o calor acumulado foi superior, Figura 20 (d). Entretanto, a amostra com o teor 0,5% só atingiu a ápice da sua hidratação com 5 horas de processo, enquanto a amostra com teor de 8% atingiu seu máximo 1 hora mais tarde em relação aos 5%.

Com exceção do ativador alcalino NaOH, para todas amostras restantes as concentrações foram proporcionais às liberações de calor, ou seja, maiores concentrações e maiores valores de calores acumulados, com maior formação de produtos hidratados.

Pode-se verificar que, quando utilizados os ativadores NaOH 0,5 e KOH 0,8, estes alcançaram as maiores taxas de liberação de calor. Como a solubilidade desses materiais é maior em relação aos outros ativadores, pode-se associar esses maiores valores à formação mais rápida dos produtos de hidratação. Segundo Gruskovnjak *et al.* (2008), há uma relação com o tipo e volume dos produtos hidratados que se formam no processo de hidratação, isto é, ocorrendo maiores interações com os materiais de partida, maior é a formação de produtos hidratados.

5.3 Resistência à Compressão

Na Figura 21, podem-se observar os resultados obtidos das resistências à compressão onde é verificado o comportamento das pastas com ativadores alcalinos em diferentes concentrações. Para isso, o teste foi realizado com idades de 7, 28 e 90 dias.

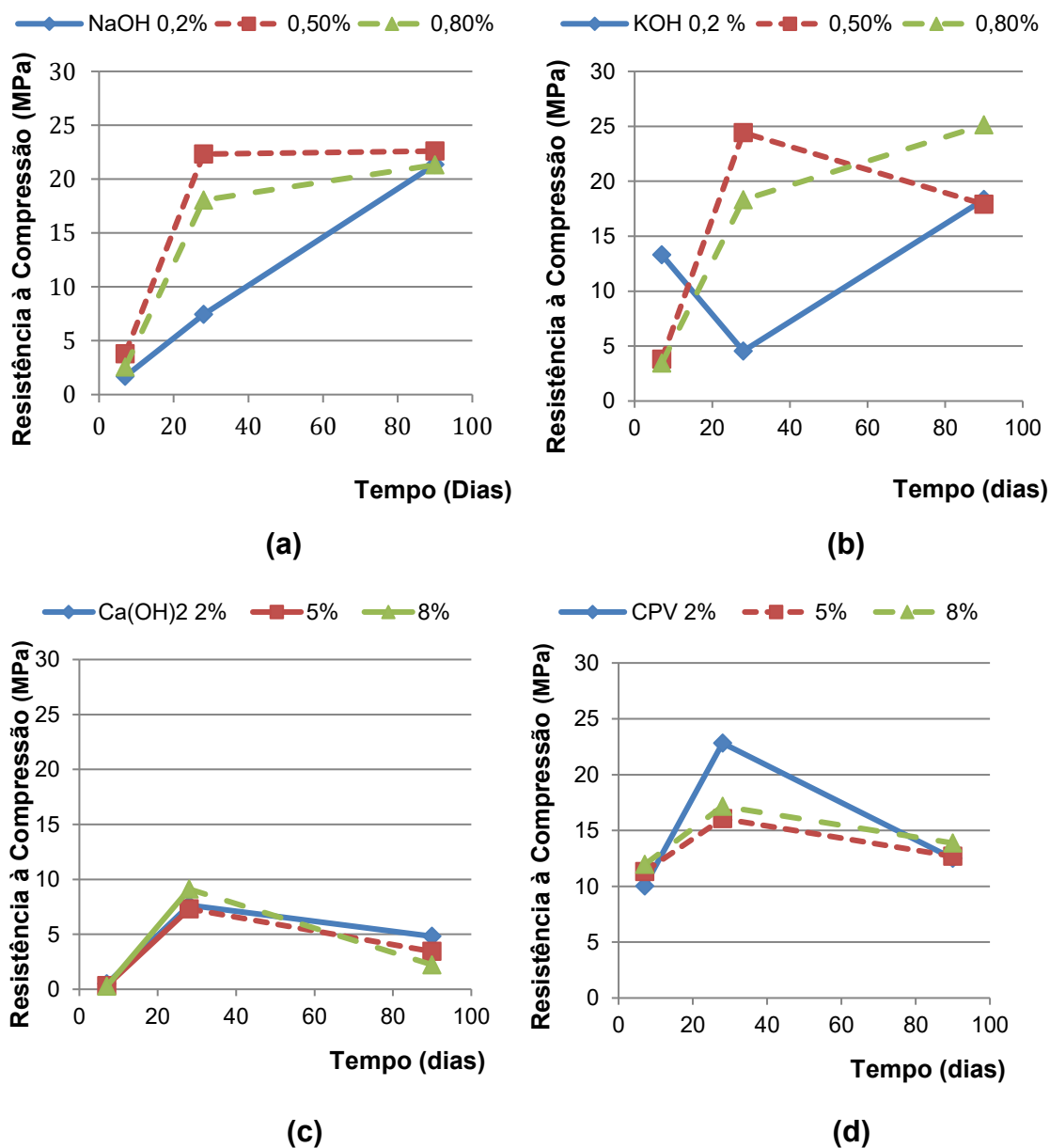


Figura 21: Resistência à compressão para as idades de 7, 28 e 90 dias de hidratação do CSS para os ativadores alcalinos: **(a)** NaOH, **(b)** KOH, **(c)** Ca(OH)₂ e **(d)** CPV. O desvio padrão estão nos apêndices.

Com o ativador NaOH, Figura 21 (a), é possível observar que, com a concentração de 0,5%, obteve-se maior resistência com idade de 28 dias no valor de 22,32 MPa, com uma pequena alteração para 90 dias, para 22,60 MPa. Para as amostras nas concentrações de 0,2% e 0,8% os valores de resistência foram menores para todas as idades avaliadas, porém nos 90 dias de hidratação, os valores das resistências apresentaram-se com pouca diferença. Dessa forma verifica-se que o teor do ativador interfere diretamente na hidratação e posteriormente na resistência da amostra, visto que, na análise de calorimetria, a taxa maior de calor liberado também foi da amostra com 0,5%, justificando, assim, a maior formação de produtos hidratados.

Para o ativador KOH, Figura 21 (b), a resistência à compressão apresentou maiores valores nos resultados para a amostra com teor de 0,8%, atingindo a resistência de 24,42 MPa com 90 de hidratação, corroborando com o resultado da calorimetria, onde essa amostra teve maior valor na taxa de calor liberado. Para amostra com 0,5% a resistência à compressão alcançou valor máximo aos 28 dias, entretanto houve uma redução para 17,90 MPa.

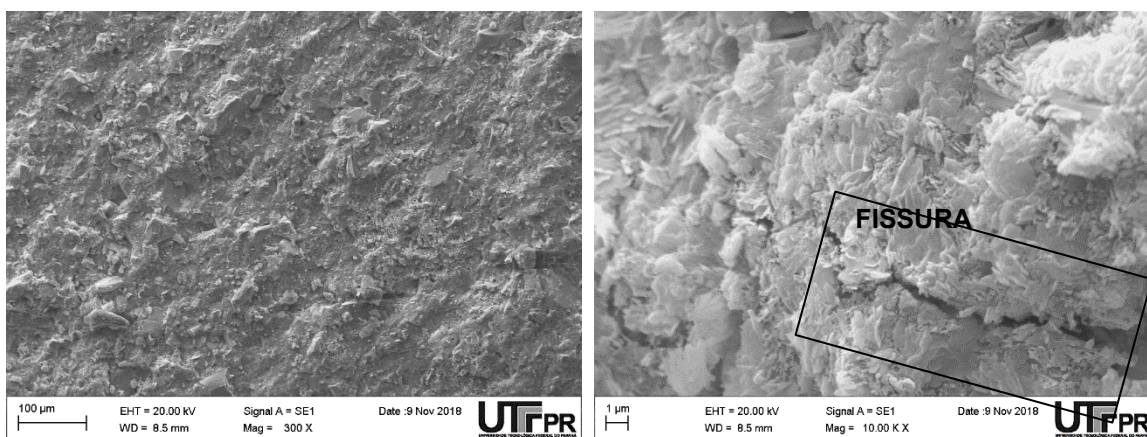
Com o ativador do Ca(OH)₂, o resultado mais significativo foi verificado aos 28 dias com a concentração de 8%, a resistência foi de 9,11 MPa. Entretanto, as amostras com 90 dias tiveram uma queda para 2,23 MPa. Quando analisado o pH desse ativador, foi verificado que é altamente alcalino (pH= 13), prejudicando o processo de hidratação, Figura 21 (c). As resistências não apresentaram alterações significativas em seus valores para os três teores com idade de 90 dias, quando comparadas com as resistências aos 28 dias. Uma hipótese que pode justificar esses valores inferiores pode estar associada à baixa solubilidade do Ca(OH)₂ em relação ao NaOH e o KOH, tornando o processo de hidratação mais lento e a pouca presença de produtos de hidratação.

Quando utilizado o CPV ARI como ativador alcalino, Figura 21 (d), as amostras apresentaram comportamento semelhante, havendo aumento de resistência nos 28 dias de hidratação, e posteriormente, aos 90 dias, houve perda da resistência. A maior queda de resistência foi para a amostra com 2% de CPV ARI, na qual, em 28 dias foi registrado 22,82 MPa e com 90 dias 13,87 MPa. Isso pode ser explicado pelo valor de pH ser baixo (pH = 8,8), o que pode ocasionar a instabilidade da etringita, podendo formar poros em sua superfície ocorrendo, assim, a queda da resistência (MATSCHEI, BELLMANN e STARK 2005; JUENGER *et al.*, 2011). Os melhores resultados foram com menores concentrações.

No final do processo aos 90 dias pode-se observar que para o NaOH 0,5 apresentou a maior resistência de 22,6 MPa, no KOH 0,8 obteve maior resistência chegando ao valor de 25,13 MPa. Para o ativador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2 foi o que melhor apresentou a resistência com 4,81MPa, já para o CPV ARI 8 apresentou resistência de 13,87 MPa. Nos teores e ativadores analisados o que mais se destacou foi KOH 0,8.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 22, pode-se observar as micrografias das superfícies das amostras de CSS que utilizaram o NaOH como ativador na concentração 0,5%. Foi possível identificar os produtos de hidratação, etringita e gipsita secundária com 28 dias de hidratação.



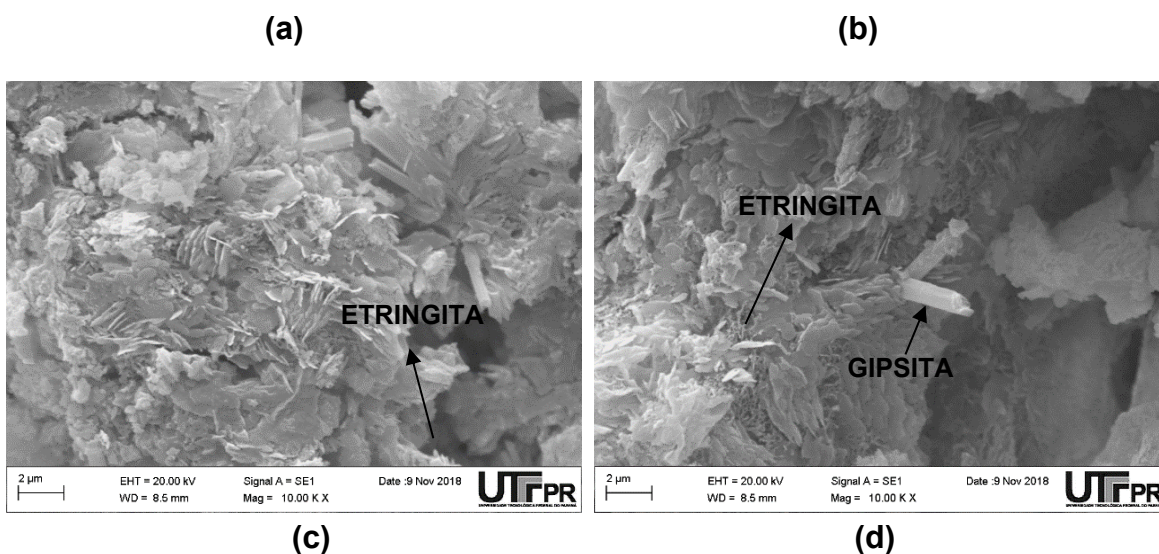
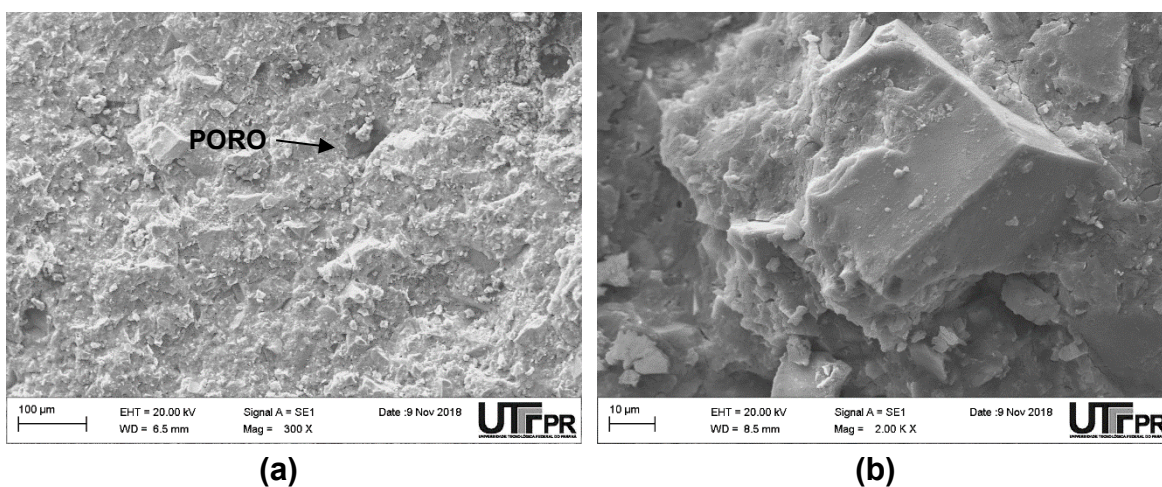


Figura 22: Micrografias das amostras de CSS utilizando 0,5% de NaOH como ativador alcalino aos 28 dias de hidratação. Fonte: Arquivo pessoal.

Para as amostras com KOH, as micrografias das amostras de CSS com 28 dias de hidratação e 0,8% de ativador mostraram uma matriz sólida sem apresentar fissuras, o que confirma sua resistência maior em relação aos outros teores; é possível observar na Figura 23 (d) a presença de gipsita secundária.



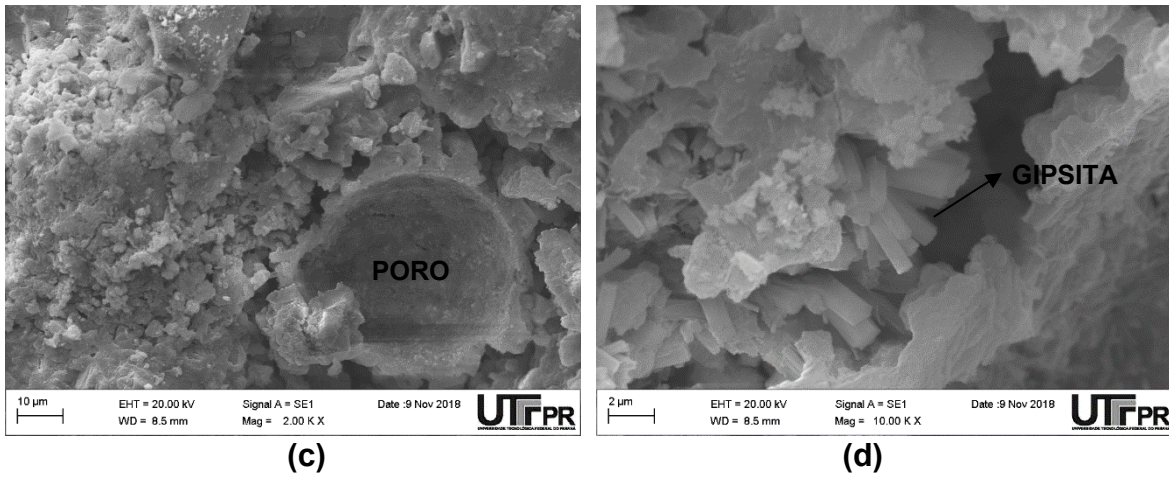
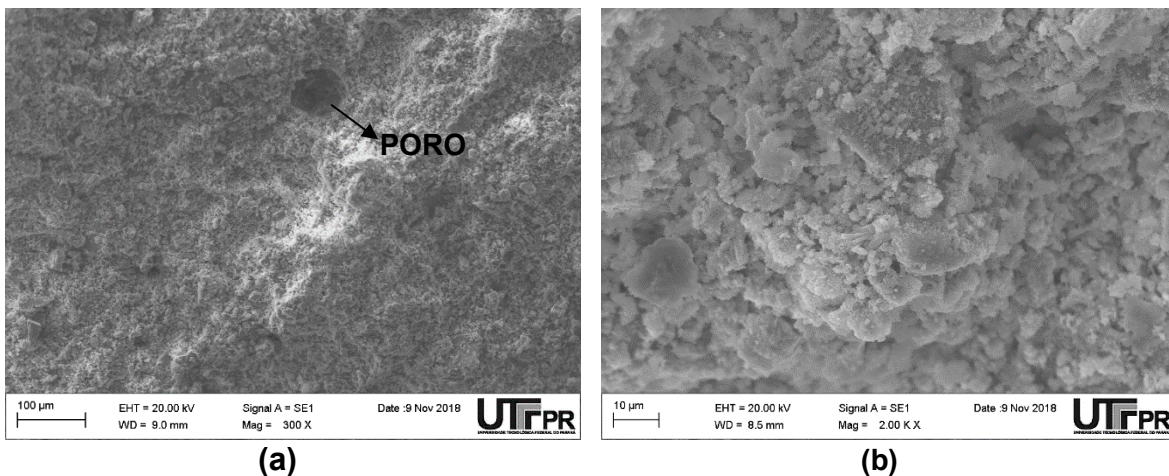


Figura 23: Micrografias das amostras de CSS utilizando 0,8% de KOH como ativador alcalino aos 28 dias de hidratação. Fonte: Arquivo pessoal

Nas amostras com o ativador $\text{Ca}(\text{OH})_2$, não é possível visualizar de forma clara nenhum produto hidratado, apenas uma superfície mais compacta, Figura 24. Isso pode estar relacionado ao pH próximo a 13 que a amostra apresentou com 20 dias de hidratação como observado no monitoramento de pH. Com esse pH elevado possivelmente não houve formação dos produtos como etringita e CSH, o que pode estar relacionado aos menores valores das resistências à compressão e menor calor acumulado entre todos os ativadores alcalinos.



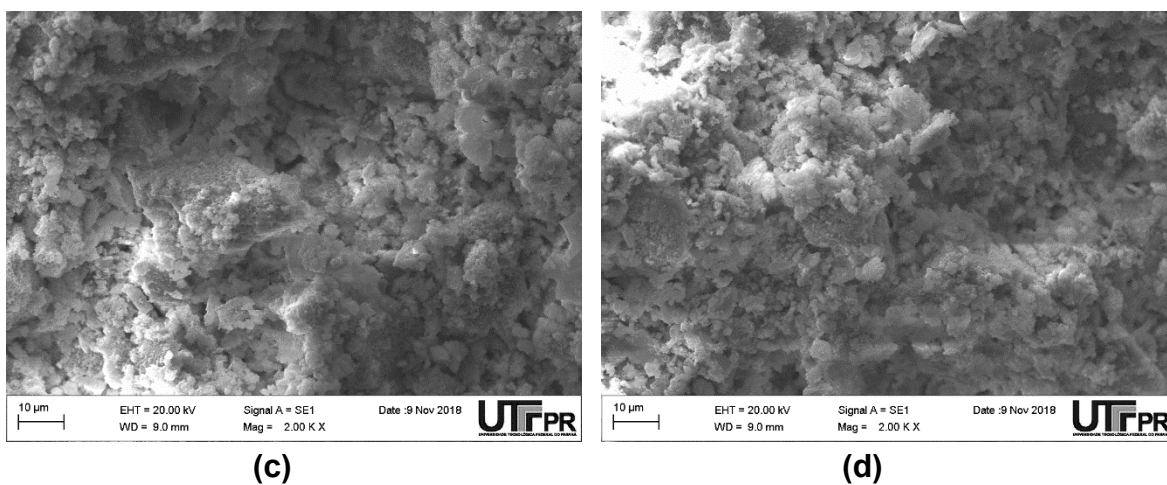
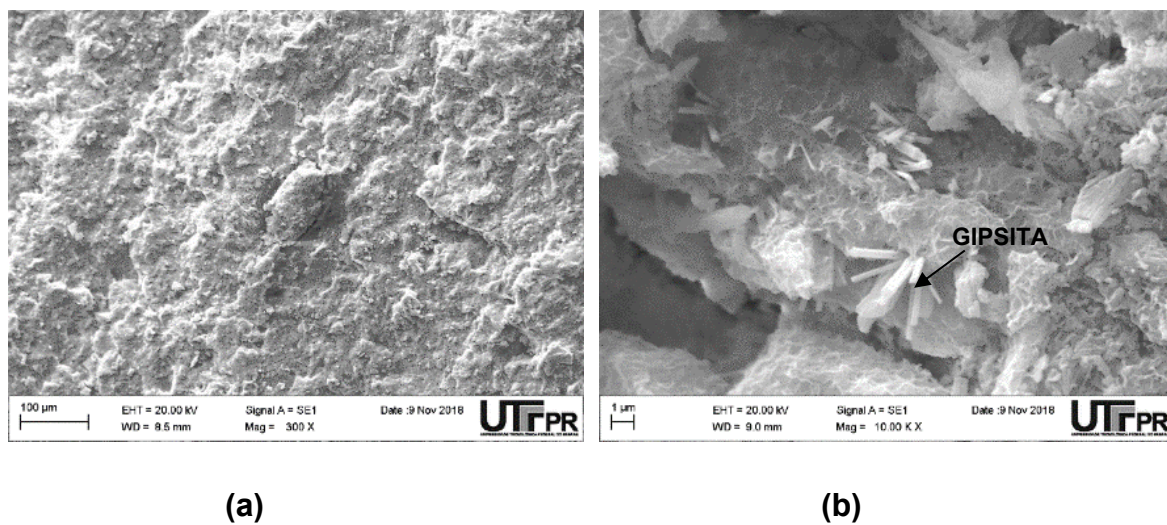
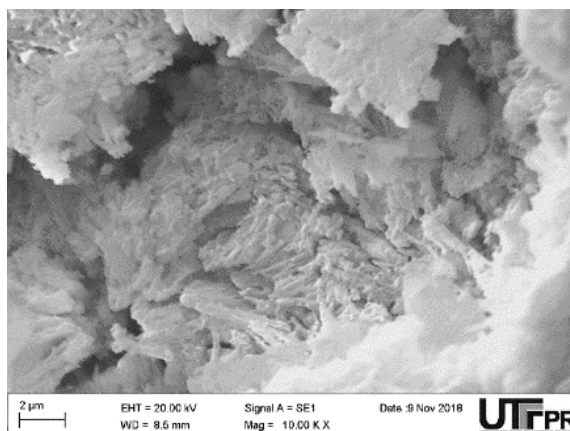


Figura 24: Micrografias das amostras de CSS utilizando 8% de Ca(OH)_2 como ativador alcalino aos 90 dias de hidratação.

Nas amostras com o ativador CPV é possível visualizar novamente gipsita secundária e algumas agulhas de etringita em sua superfície, além de apresentar matriz sólida e compacta.





(c)

Figura 25: Micrografias das amostras de CSS utilizando 2% de CP V como ativador alcalino, com 90 dias de hidratação.

5.5 Difratomia de raios X (DRX)

Os compostos identificados nas análises de DRX foram à etringita e anidrita.

Quando analisada a quantidade de anidrita nas amostras de CSS/NaOH, o teor que apresentou maior intensidade foi utilizado de 0,2%, onde permanece constante entre 28 dias e 90 dias de hidratação, sendo pouco consumida (Figuras 26 (a) e (b)). Nos teores 0,5% e 0,8%, a anidrita foi um pouco mais consumida quando investigado os três teores, vide Figuras 27 (a) e (b) e 28 (a) e (b). Para os teores 0,2 e 0,8% a etringita aumentou dos 28 para 90 dias de hidratação, sendo justificado pelo aumento da resistência à compressão. Já no teor de 0,5% a etringita diminuiu dos 28 para 90 dias, o teste de resistência à compressão para este teor ficou estável, não apresentou o aumento da resistência para 90 dias.

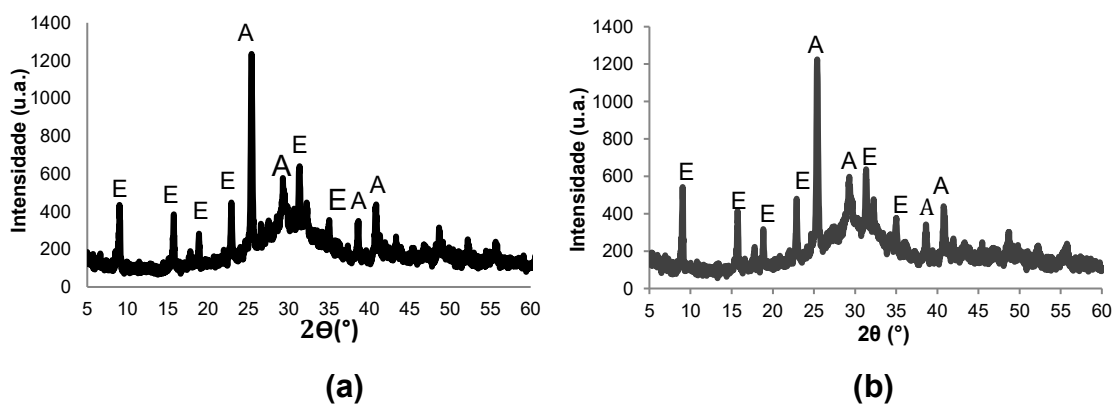


Figura 25: Difratoograma da amostra de CSS/NaOH 0,2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.

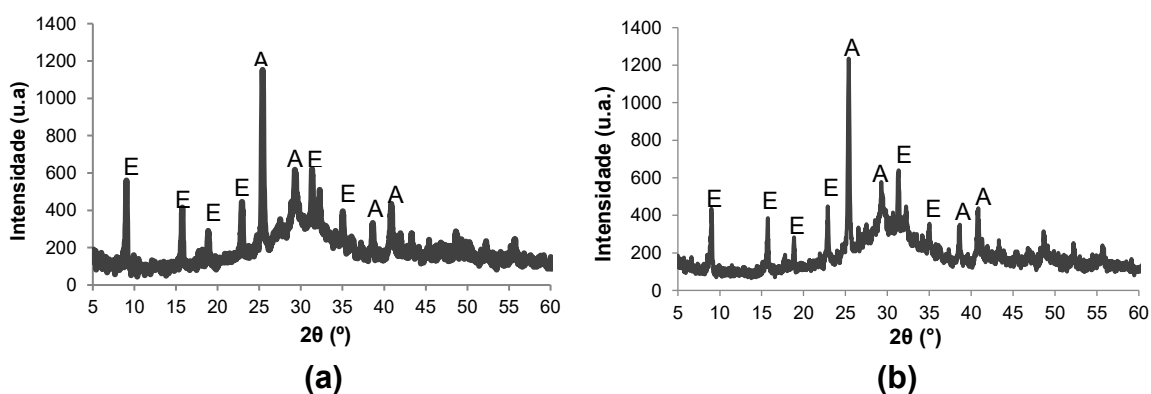


Figura 26: Difratoograma da amostra de CSS/NaOH 0,5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.

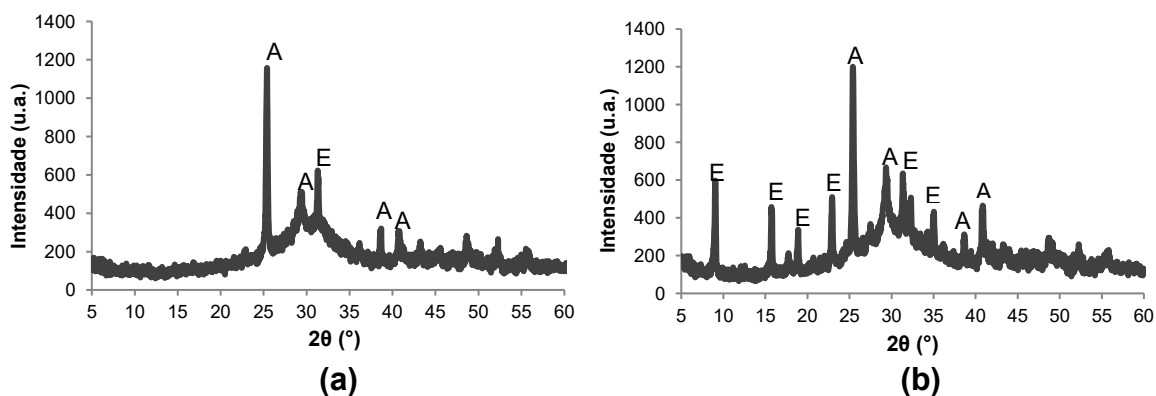


Figura 27: Difratoograma da amostra de CSS/NaOH 0,8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.

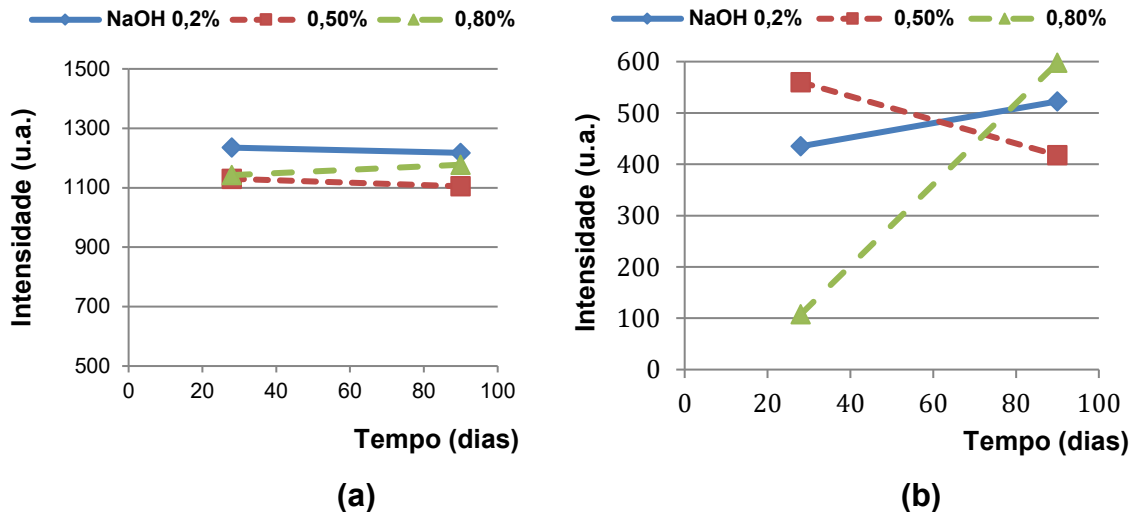


Figura 28: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador NaOH.

Para o ativador alcalino KOH, a menor intensidade de anidrita foi registrada com 28 dias e 0,8%, mas sendo mais consumidas com 90 dias, Figuras 32 (a) e (b). Nos outros teores de KOH a anidrita se manteve constante para as idades de 28 e 90 dias, Figuras 29 e 31 (a) e (b).

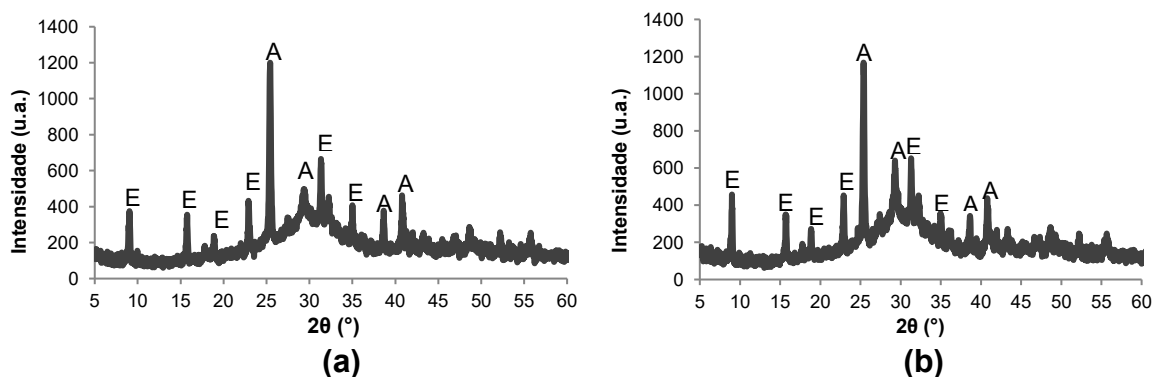


Figura 29: Difratograma da amostra de CSS/KOH 0,2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde **A:** Anidrita e **E:** Etringita.

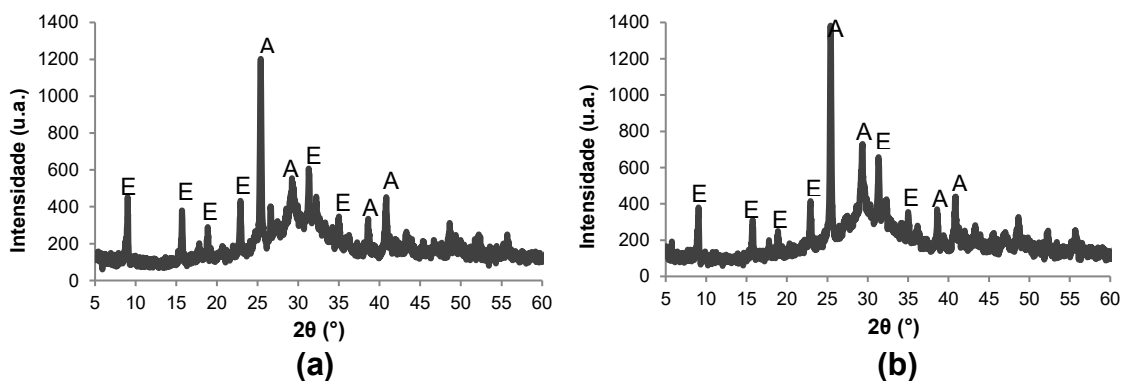


Figura 30: Difratoograma da amostra de CSS/KOH 0,5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.

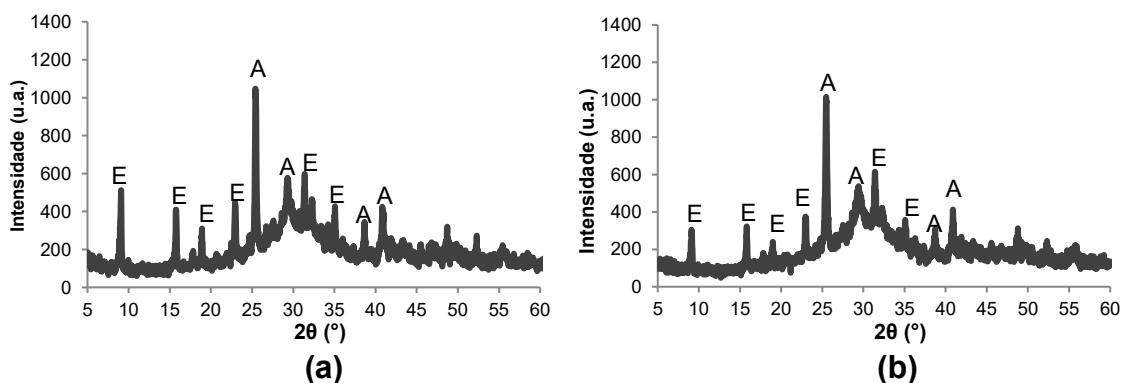


Figura 31: Difratoograma da amostra de CSS/KOH 0,8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.

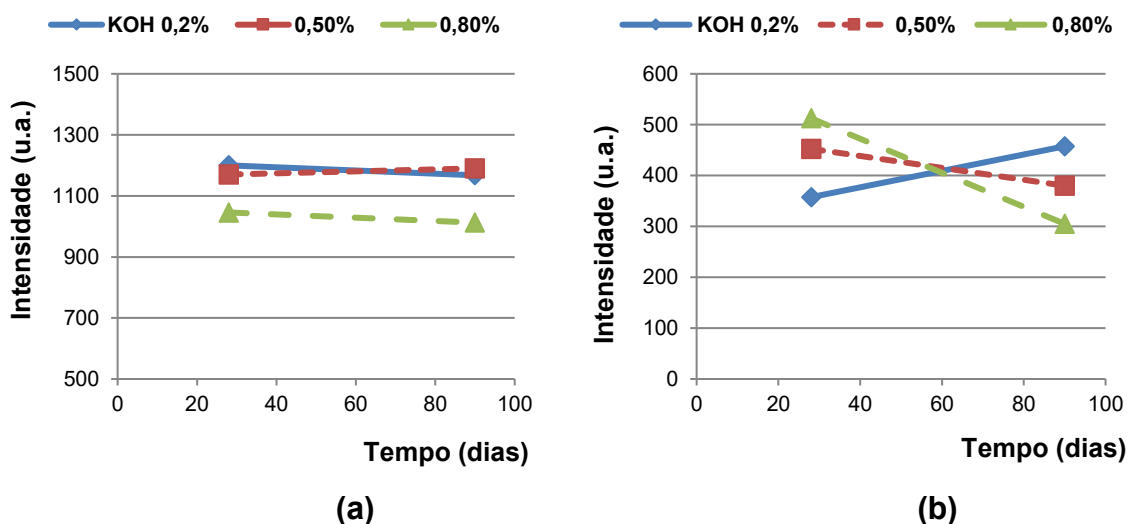


Figura 32: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador KOH.

O KOH 0,2% teve aumento no teor da etringita com o aumento do tempo de hidratação, já para 0,5 % e 0,8%, a intensidade da etringita diminuiu nesse mesmo período. Para as amostras onde houve diminuição da etringita, pode estar relacionado à instabilidade da etringita, onde ocorre o deslocamento do equilíbrio da reação, agindo como produto ou reagente Figura 31 (a) e (b) (WARREN; REARDON, 1994).

O ativador $\text{Ca}(\text{OH})_2$, todas as pastas apresentaram aumento de etringita no período de cura de 28 a 90 dias de hidratação. Pelos difratogramas, Figura 33 (a) e (b), pode-se observar que em 28 e 90 dias respectivamente, o pico da anidrita para o teor de 2% apresentou pouca variação. Entretanto, para os teores de 5% e 8%, pode-se observar que o pico da anidrita atingiu uma maior intensidade, pois ocorreu um menor consumo da mesma com o aumento dos teores desse ativador, Figuras 33 e 36 (a) e (b), a solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é menor quando comparado aos ativadores KOH e NaOH, por ser pouco solúvel a baixa resistência à compressão pode ter ocasionado a baixa produção de produtos hidratados.

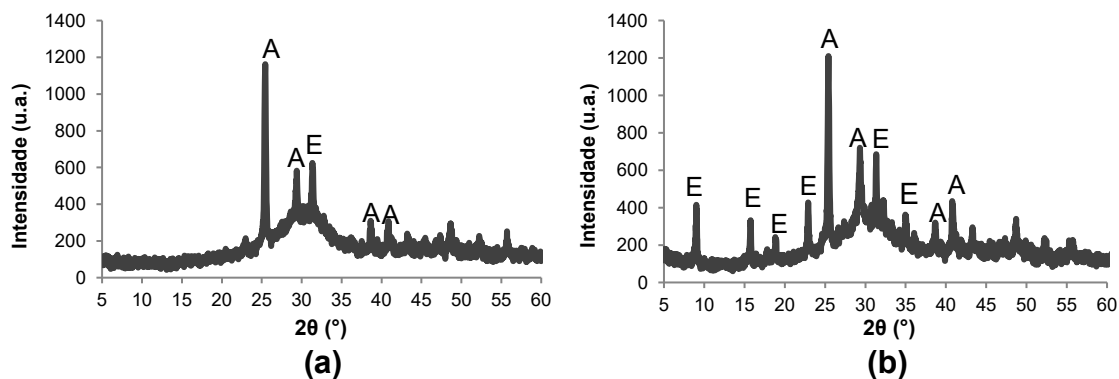


Figura 33: Difratoograma da amostra de CSS/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde **A:** Anidrita e **E:** Etringita.

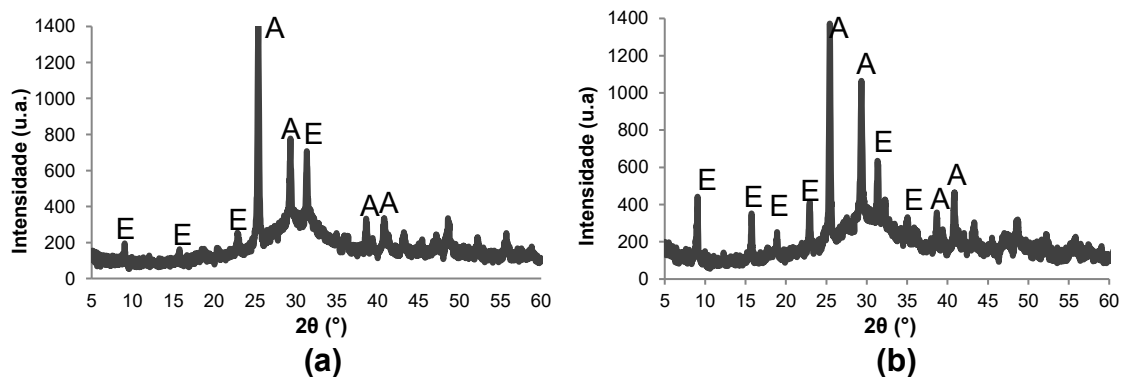


Figura 34: Difratoograma da amostra de CSS/Ca(OH)₂ 5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.

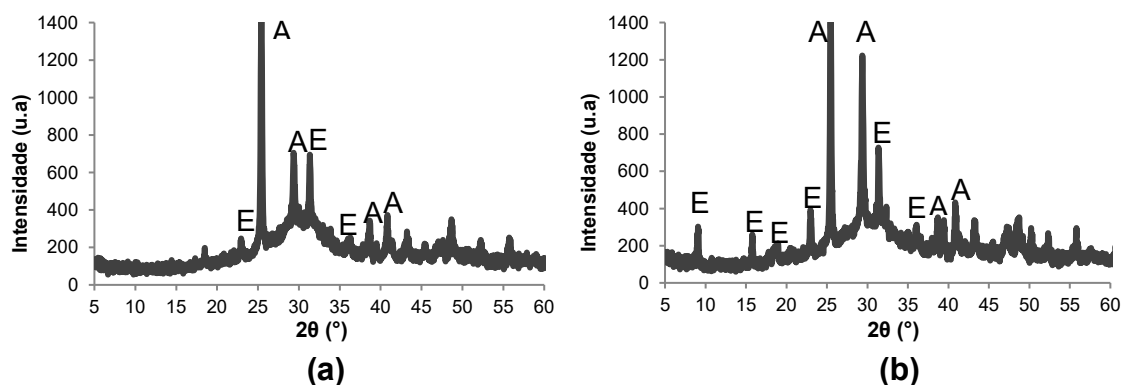
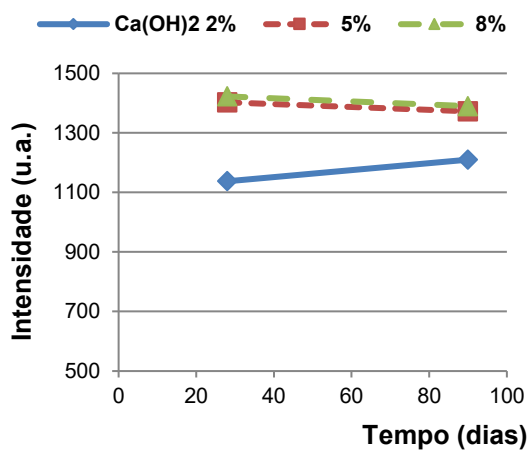
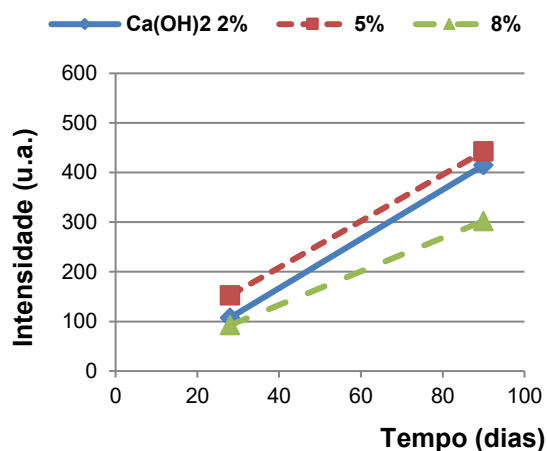


Figura 35: Difratoograma da amostra de CSS/Ca(OH)₂ 8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita e E: Etringita.



(a)



(b)

Figura 36: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador Ca(OH)₂.

A formação de etringita, foi crescente para as todas as concentrações do ativador $\text{Ca}(\text{OH})_2$, porém na resistência à compressão ocorreu uma queda entre as idade de 28 para 90 dias de hidratação, o que pode ter ocasionado a instabilidade da etringita, por ter apresentado pH valores muito alcalinos ($\text{pH}=13$), ou seja, o alto pH ocasionou na baixa produção de produtos hidratados, vide Figuras 40 (a) e (b).

Para o CPV com os teores de 2% (Figuras 37 (a) e (b)) e 5% (Figuras 38 (a) e (b)), pode-se observar um aumento dos picos relativos à etringita e gipsita com o período de hidratação. Para o teor de 8% (Figuras 39 (a) e (b)), ocorreu o efeito contrário ao esperado, uma diminuição dos picos de etringita com o maior período de hidratação. Para essa concentração (8%), posse se associar a hipótese de uma menor solubilização da anidrita, diminuindo a formação de etringita, e posteriormente menor resistência à compressão.

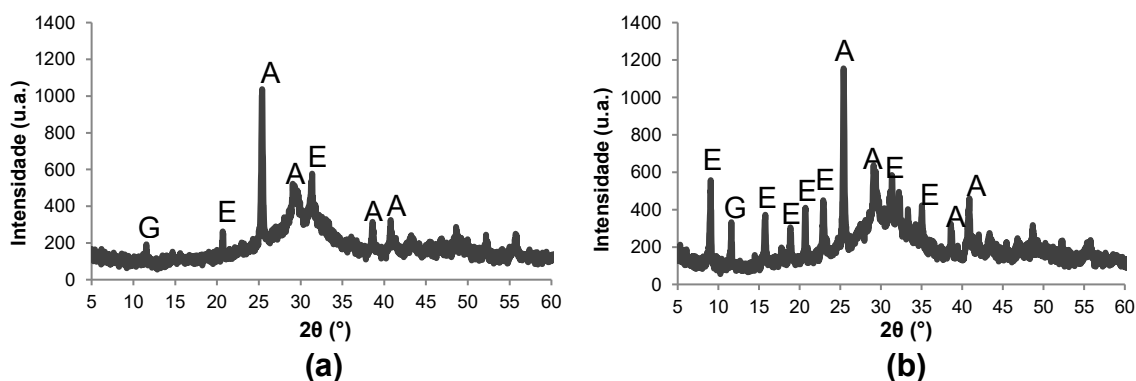


Figura 37: Difratoograma da amostra de CSS/CPV 2% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde **A:** Anidrita, **E:** Etringita e **G:** Gipsita.

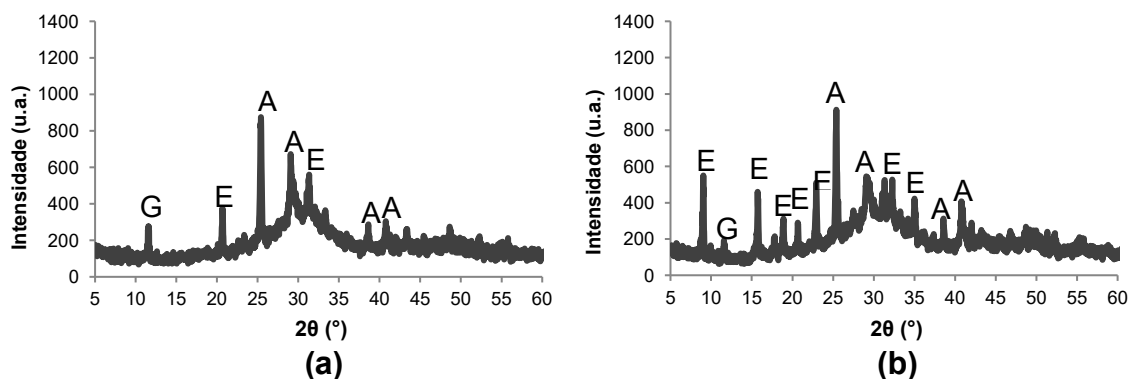


Figura 38: Difratoograma da amostra de CSS/CPV 5% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde **A:** Anidrita, **E:** Etringita e **G:** Gipsita.

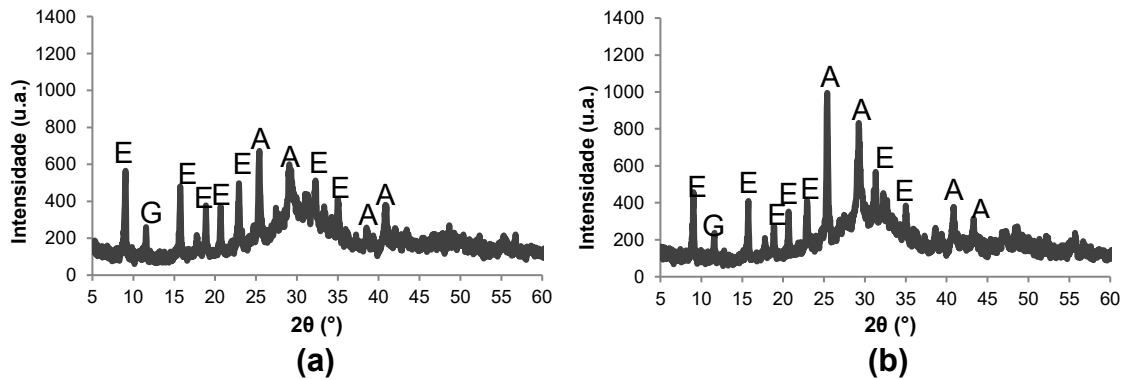


Figura 39: Difratoograma da amostra de CSS/CPV 8% com 28 dias (a) e 90 dias (b) de hidratação, onde A: Anidrita, E: Etringita e G: Gipsita.

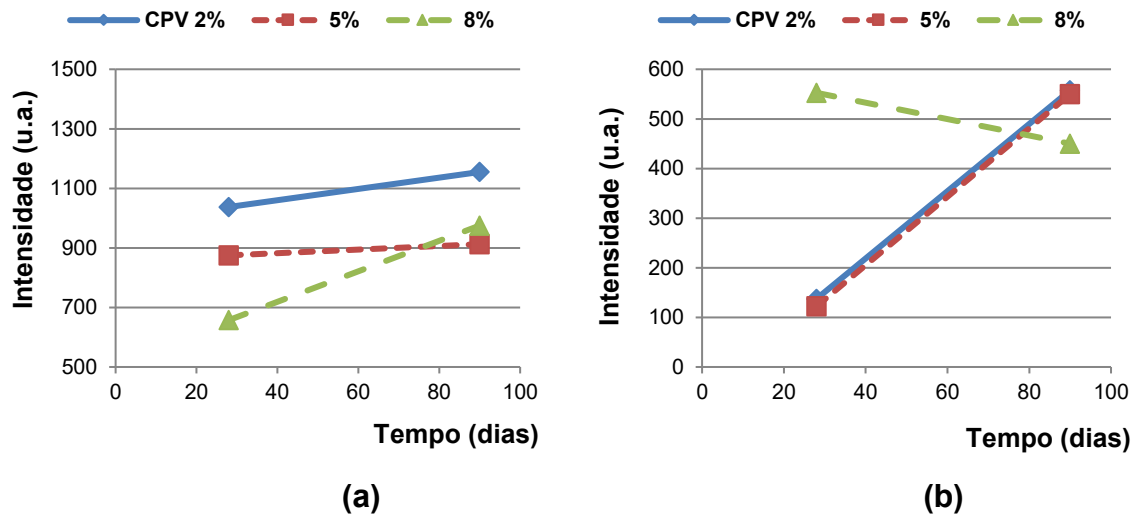


Figura 40: Intensidade de anidrita (a) e etringita (b) com idade de 28 e 90 dias de hidratação, para os diferentes teores do ativador CPV.

Entre os ativadores estudados o NaOH 0,8 obteve aumento o maior pico de etringita de 28 para 90 dias, o KOH 0,2 o pico teve um aumento de etringita, no $\text{Ca}(\text{OH})_2$ os três teores apresentaram comportamento semelhante, porém aquele que se destacou foi com 5%. No CPV ARI 2 e 5% apresentaram comportamento semelhante ficando os dois em 550 (u.a.). Entre todos os teores apresentados o KOH 0,8 foi o que mais se destacou, chegando a intensidade próximo á 600 (u.a) e assim justificando a sua maior resistência.

5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a análise de DSC, foi possível identificar picos referentes à etringita, CSH (silicato de cálcio hidratado) e gipsita para as amostras de CSS com os ativadores. Segundo GARG, JAIN e SINGH (2009), a faixa de temperatura onde é possível identificar o CSH situa-se em tre 70 - 90° C, a etringita entre 90° – 110°C, e gipsita entre 120 – 130 °C.

Nas Figuras 41 e 42, os picos identificados foram para o CSH entre 70-90°C, para etringita entre 100-120°C e gipsita entre 150 – 170° C.

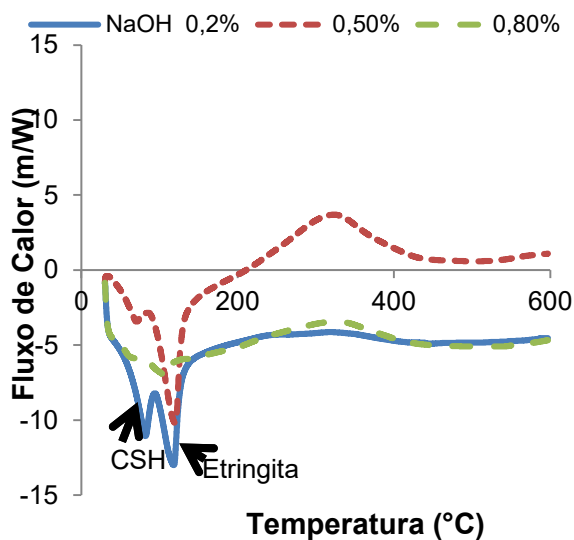


Figura 41: Curvas de DSC das amostras CSS/NaOH aos 28 dias de hidratação.

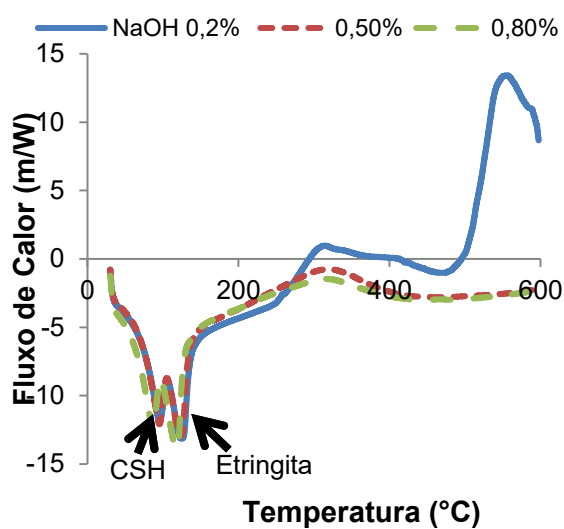


Figura 42: Curvas de DSC das amostras CSS/NaOH aos 90 dias de hidratação.

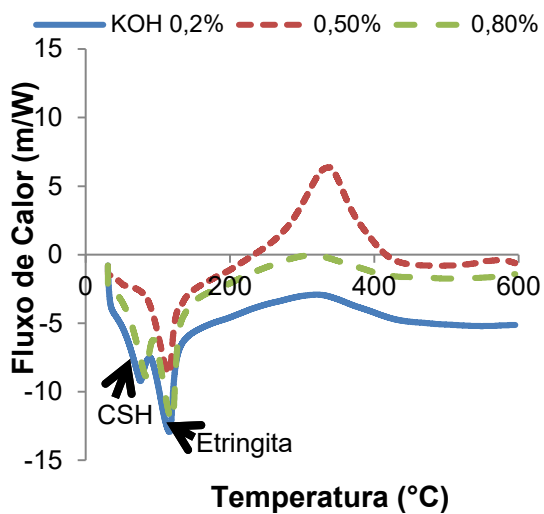


Figura 43: Curvas de DSC das amostras CSS/KOH aos 28 dias de hidratação.

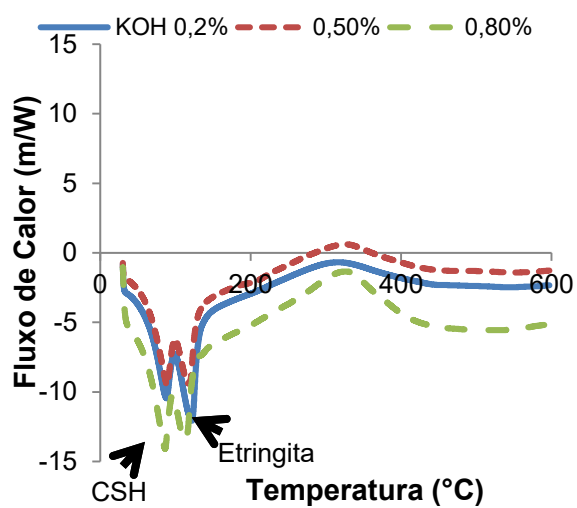


Figura 44: Curvas de DSC das amostras CSS/ KOH aos 90 dias de hidratação

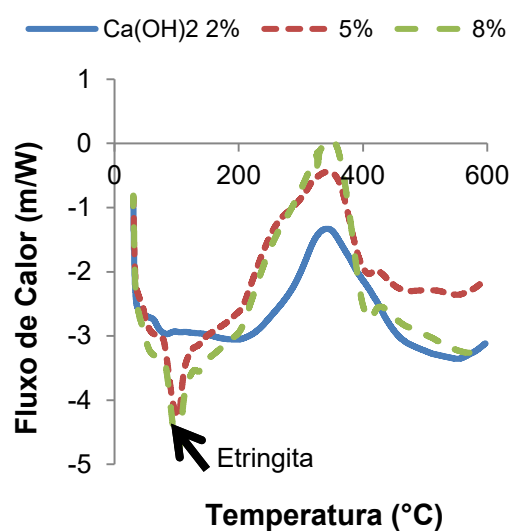


Figura 45: Curvas de DSC das amostras CSS/Ca(OH)₂ aos 28 dias de hidratação.

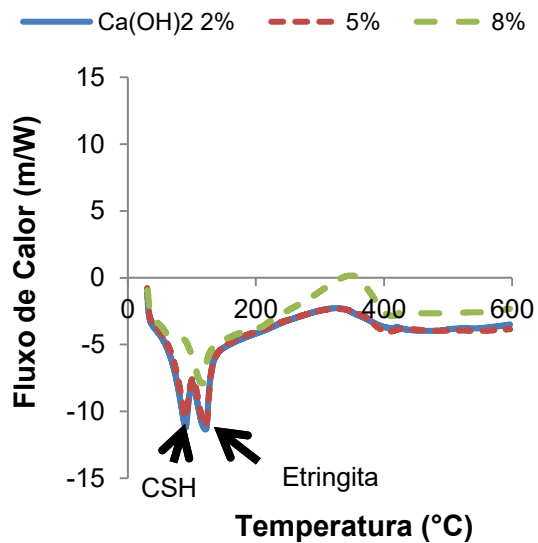


Figura 46: Curvas de DSC das amostras CSS/Ca(OH)₂ aos 90 dias de hidratação.

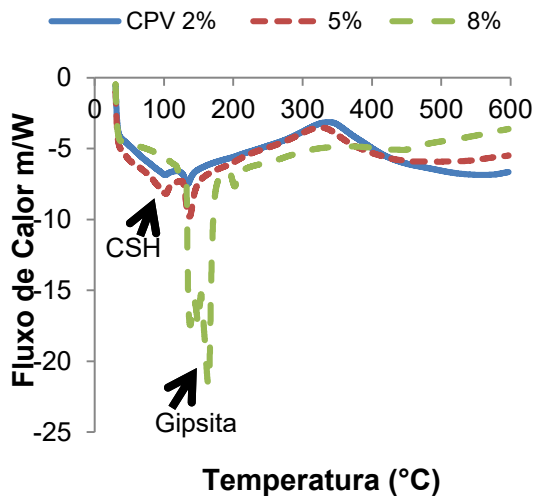


Figura 47: Curvas de DSC das amostras CSS/CPV aos 28 dias de hidratação.

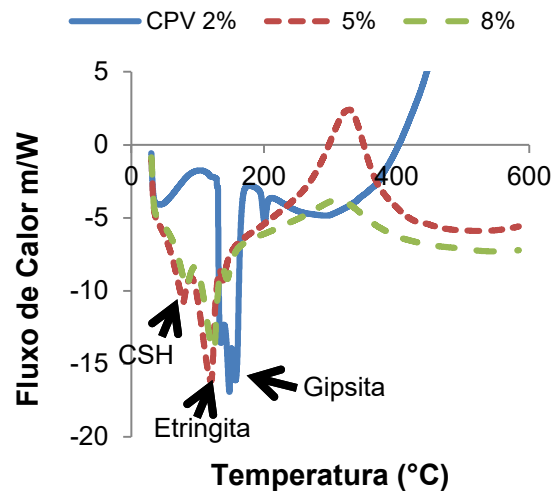


Figura 48: Curvas de DSC das amostras CSS/CPV aos 90 dias de hidratação.

Para o ativador NaOH aos 28 dias de hidratação foi possível observar os picos referentes à etringita e ao CSH (silicato de cálcio hidratado) mais evidenciados para o teor 0,2% nas matrizes de CSS com NaOH, demonstrando assim que a concentração do ativador influencia no processo de hidratação, (Figura 41). Na idade de 90 dias (Figura 42), foi possível identificar de forma direta picos semelhantes para esses produtos hidratados, visto que o CSH aparece com períodos maiores de hidratação em relação à etringita, comprovando que o aumento dos picos de produtos hidratados no teste de DSC, influencia na resistência à compressão. Ocorrendo, assim, a influência da concentração da quantidade de ativador alcalino, com menor teor de 0,2%, a formação de picos significativos da formação dos produtos hidratados foi mais rápida. Utilizando os teores de 0,5% e 0,8% o processo de hidratação foi mais lento, atingindo valores de resistência superior aos 28 dias quando comparado com o teor de 0,2%, porém não obtiveram valores superiores para 90 dias, já o teor 0,2% os produtos hidratados ocorreram de forma constante, e assim a resistência aumentou quando chegou aos 90 dias.

Nas amostras utilizando o KOH como ativador, com os teores 0,2% e 0,8%, puderam ser identificados os picos de CSH e etringita, aos 28 dias de hidratação,

(Figura 43). Já nas amostras com teor 0,5%, não foi possível identificar o pico de CSH, sendo possível identificar apenas o pico de etringita, sendo esta responsável pelo ganho da resistência nos primeiros dias de hidratação. Com 90 dias de hidratação (Figura 44), o perfil das curvas de DSC foi semelhante para os teores, onde podem-se ser observados os picos de CSH e etringita bem formados, com menor intensidade para teor de 0,5% e a maior para o teor 0,8%, o que justifica a resistência à compressão ser maior nesse teor com 90 dias. Este ativador possui alta solubilidade, isto facilita a formação dos produtos hidratados e comprova a importância do teste de pH, sendo que este teor ficou com pH=10, o que facilitou o processo de hidratação do CSS.

Para o ativador de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nas curvas de DSC, aos 28 dias de hidratação foi possível observar apenas os picos de etringita para os teores 5% e 8%, o que leva a perceber que a influência da concentração do ativador no CSS, com o teor de 2% o processo de hidratação não ocorreu de forma significativa, não formando produtos hidratados e com isso apresentando baixa resistência à compressão (Figura 45). Com 90 dias de hidratação, conforme a Figura 46, puderam ser verificados os picos de etringita e CSH 2 e 5%, com perfis semelhantes. Já na amostra com o teor de 8%, pode ser identificado com maior clareza o pico relativo à etringita, evidenciando o resultado baixo na resistência à compressão para essa amostra. Na amostra do MEV, não é possível identificar nenhuma formação de produtos hidratados, porém no DRX ocorreu o crescimento de etringita dos 28 para os 90 dias de hidratação e, mesmo assim, a resistência foi muito baixa, o que está relacionado à instabilidade da etringita, e um dos motivos de isso ocorrer é por conta do valor de pH muito elevado. Como comprovado no teste de pH.

Utilizando o CPV ARI como ativador alcalino, com 28 dias de hidratação foi possível visualizar, nas curvas com os teores 2% e 5%, o pico de CSH de maneira mais evidente que na curva do teor 8%, vide Figura 47. Destacando que para os períodos de 28 e 90 dias, identificou-se o pico de gipsita secundária mais evidente para o traço de 8%, e para nenhum teor apresenta picos de etringita, ocasionando assim a baixa resistência à compressão, pois a etringita é responsável pela formação da força. Para que ocorra a formação da etringita, a anidrita e a gipsita secundária devem ser

totalmente consumidas, o que não ocorreu, sendo que na amostra do MEV também é possível identificar somente a formação da gipsita secundária.

Na idade de 90 dias, nas curvas de DSC da Figura 48, observou-se os picos de CSH e etringita nos teores de 5% e 8%, não estando presente na amostra com o teor de 2%, porém para este teor observa-se o pico bem característico de gipsita secundária, ocasionando assim a não formação da etringita, ocasionado a baixa resistência à compressão. Comprovando que a concentração baixa desse ativador não foi o suficiente para ocorrer à hidratação do CSS.

5.7 Síntese dos Resultados

Ao analisar os teores e tipos de ativadores estudados, foi observado que em nosso estudo que tanto o tipo como a concentração influenciam no processo de hidratação do CSS. Atingindo assim os produtos hidratados, influenciando o pH e assim a resistência á compressão. Quando utilizado ativadores pertencentes a família dos metais alcalinos como o KOH e NaOH, possuem a característica de serem mais solúveis, aumentando assim formação de produtos hidratados, como é possível observar no teste de DSC, no qual ocorre a formação do CSH e etringita, e assim apresentando uma maior resistência á compressão.

Contudo, o teor que apresentou melhores resultados foi o NaOH 0,5 por apresentar maior resistência com 28 e 90 dias, tendo como pH 10,5, obteve o aumento do teor da etringita de 28 para 90 dias. Outro teor de destaque foi o KOH 0,8, apresentou a maior resistência em 90 dias, observada a influência do teor do ativador, ocorrendo assim formação de CSH e etringita nas idades de 28 e 90 dias, como é possível verificar no teste de DSC, porém seu teor de etringita diminuiu com a idade de 90 dias.

Tabela 5: Resumo dos resultados de pH, resistência á compressão, calor de hidratação e DRX.

Amostra	pH	Resistência(MPa)			Calor de Hidratação		DRX
		90 Dias	7 Dias	28 Dias	90 Dias	Calor de Hidratação (W/g)	
NaOH 0,2	9,0	1,68	7,45	22,00	0,0047	115	0,0435
NaOH 0,5	10,5	3,78	22,32	22,60	0,027	115	560
NaOH 0,8	10,3	2,54	18,05	21,32	0,013	79	105
KOH 0,2	8,4	13,30	4,55	17,90	0,0031	13,90	457,5
KOH 0,5	10	3,43	24,42	17,90	0,007	77	380
KOH 0,8	10	3,43	18,32	25,13	0,020	86,50	305
Ca(OH)₂ 2	12,8	0,50	7,65	4,81	0,009	66,90	415
Ca(OH)₂ 5	12,8	0,34	7,31	3,43	0,009	79,00	442,5
Ca(OH)₂ 8	13,4	0,28	9,11	2,23	0,009	79,00	302,5
CPV ARI 2	10,15	9,98	22,82	12,5	0,009	70,67	550
CPV ARI 5	9,3	11,31	16,06	12,68	0,011	104,01	550
CPV ARI 8	10,15	11,95	17,17	13,87	0,006	172,00	450

6. CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido teve como objetivo a avaliação da influência do ativador alcalino e seus diferentes teores no cimento supersulfatado, por meio do qual concluiu-se:

- As amostras de CSS/NaOH 0,5 e CSS/KOH 0,8 apresentaram os resultados mais satisfatórios na resistência à compressão, visto que seus ativadores apresentam maior solubilidade em água e com isso facilita o processo de hidratação. Verificou-se que, tanto a natureza quanto a concentração do ativador, influenciou de maneira direta no desenvolvimento da resistência à compressão e na formação dos produtos hidratados.

- O monitoramento de pH foi bastante importante, pois foi observado que para o NaOH e KOH, com o teor de 0,2% para ambos ativadores, o pH ficou abaixo de 10; nos teores de 0,5 e 0,8% o pH ficou próximo a 10, como tendo um pH alcalino este auxiliou para a formação de produtos hidratados. Nas amostras com o ativador $\text{Ca}(\text{OH})_2$, foi observado que os valores de pH bastante altos (próximo a 14) provocaram uma desestabilização na formação da etringita, e conseqüentemente, queda da resistência entre 28 e 90 dias de hidratação. Uma hipótese que justificaria essa desestabilização seria que com o pH próximo a 14, haveria um deslocamento de equilíbrio na reação de formação da etringita. Para o ativador CPV os valores de pH ficaram em 10, para os três teores; mesmo apresentando valores de pH ideais, obteve baixa resistência à compressão, o que pode ter ocasionado esse resultado foi a formação da gipsita secundária, e por esta não ser totalmente consumida e não poder formar produtos hidratados que aumentam a resistência à compressão das pastas.

- Dentre todas as amostras de CSS com os ativadores, os melhores resultados para resistência à compressão é da amostra com ativador NaOH com teor de 0,5%. Pelas análises de DRX foi realizado acompanhamento do processo de hidratação da amostra, onde houve um aumento da formação de etringita entre os 28 para 90 dias, o que condiz com o resultado de pH favorável à formação de produtos hidratados, acima de 10. As medidas calorimétricas obtiveram resultados satisfatórios para amostra de CSS/NaOH 0,5%, onde foi verificado os menores

valores para evolução de calor e taxa de calor de reação, quando comparada a outras amostras.

7.REFERÊNCIAS

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

BAZALDÚA-MEDELLÍN, M. E. et al. Early and late hydration of supersulphated cements of blast furnace slag with fluorgypsum. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, p. e043, 2015.

BIJEN, J.; NIËL, E. Supersulphated cement from blastfurnace slag and chemical gypsum available in the Netherlands and neighbouring countries. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 3, p. 307–322, 1981.

CHO, B. S.; LEE, H. H.; CHOI, Y. C. Effects of aluminate rich slag on compressive strength, drying shrinkage and microstructure of blast furnace slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 293–300, 2017.

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

MIDGLEY, H. G.; PETTIFER, K. THE MICRO STRUCTURE OF HYDRATED SUPER SULPHATED. **Cement and Concrete Research**. 1971.

MUN, K. J. et al. Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 6, p. 1342–1350, 2007.

RUBERT, S., VARELA, M., ANGULSKI DA LUZ, C, PEREIRA FILHO, J. I, HOOTON, R. D. The influence of the content and type of alkali activator on the process of hydration of supersulfated cements (SSC). **14th International Congress on the Chemistry of Cement**, p. 1–8, 2015.

RUBERT, S. et al. Hydration mechanisms of supersulfated cement: The role of alkali activator and calcium sulfate content. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 2, p. 971–980, 2018.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 1, p. 57–77, 2007.

VARELA, M. V. F. Comportamento do cimento supersulfatado ao ataque por sulfatos. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Pato Branco.

WARREN, C. J.; REARDON, E. J. THE SOLUBILITY OF ETTRINGITE AT 25°C. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 8, p. 1515–1524, 1994.

ZHANG, Z.; QIAN, J. EFFECT OF PROTOGENETIC ANHYDRITE ON THE HYDRATION OF CEMENT UNDER DIFFERENT CURING TEMPERATURE. **Construction and Building Materials**, v. 142, p. 417–422, 2017.

SILVA, D. L. DA.. *et al.* CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA (DEF) SOME. **Contruindo**, v. 9, 2017.

MIDGLEY, H. G.; PETTIFER, K. THE MICRO STRUCTURE OF HYDRATED SUPER SULPHATED CEMENTCEMENT. **Concrete research**. 1971.

OBERLINK, Anne Elizabeth, "NON-PORTLAND CEMENT ACTIVATION OF BLAST FURNACE SLAG" . **University ofKentucky Master's Theses**. Paper 25 (2010).

OSSORIO, M. *et al.* THE GYPSUM-ANHYDRITE PARADOX REVISITED. **Chemical Geology**, v. 386, p. 16–21, 2014.

PICANÇO, M. D. E. S. *et al.* CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO PROVENIENTE DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS VISANDO SEU USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL MAURÍLIO. **Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia CONTECC'2017**, 2017.

QUEIROZ, M. *et al.* RESULTADOS PRELIMINARES : UTILIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO A CARVÃO VEGETAL EM ESTRUTURAS. **SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, p. 1–8, 2007.

RESCHKE, J. S. ESCÓRIA GRANULADA DE FUNDIÇÃO UTILIZADA COMO SUBSTITUIÇÃO AO CIMENTO EM CONCRETOS: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES RELACIONADAS COM A DURABILIDADE ESCÓRIA GRANULADA DE FUNDIÇÃO UTILIZADA COMO SUBSTITUIÇÃO AO CIMENTO EM CONCRETOS, Tese (Dissertação de mestrado Engenharia Civil) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

RUBERT, S. CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE CIMENTOS SUPERSULFATADOS: FORMULAÇÃO E MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO. **UTFPR - Programa de Pós-graduação em tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos**, v. Mestrado, 2015.

RUBERT, S., VARELA, M., ANGULSKI DA LUZ, C, PEREIRA FILHO, J. I, HOOTON, R. D. THE INFLUENCE OF THE CONTENT AND TYPE OF ALKALI ACTIVATOR ON THE PROCESS OF HYDRATION OF SUPERSULFATED CEMENTS (SSC). **14th International Congress on the Chemistry of Cement**, p. 1–8, 2015.

SEVERO, C. G. S. *et al.* CARACTERÍSTICAS, PARTICULARIDADES E PRINCÍPIOS CIENTÍFICOS DOS MATERIAIS ATIVADOS ALCALINAMENTE. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 82, p. 55–67, 2013.

SILVA, E. FERRO: OCORRÊNCIA, OBTENÇÃO INDUSTRIAL, PROPRIEDADES E UTILIZAÇÃO. 2009. Disponível em <<http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/ferroocorrencia-obtencao-industrial-propriedades-e-utilizacao.htm>> Acesso em: 16 jun.2019. Feltre, Ricardo – 6.ed. – São Paulo: Moderna 2004 – v.2. Físico-química.

HORSLEY, C.; EMMERT, M. H.; SAKULICH, A. INFLUENCE OF ALTERNATIVE FUELS ON TRACE ELEMENT CONTENT OF ORDINARY PORTLAND CEMENT. **Fuel**, v. 184, p. 481–489, 2016.

WANG, S. *et al.* THE USE OF SUPERSULFATED CEMENT(SSC)IN MASS CONCRETE. **MATEC Web of Conferences**, v. 67, p. 07033, 2016.

GRUSKOVNJAK, A. *et al.* HYDRATION MECHANISMS OF SUPER SULPHATED SLAG CEMENT. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 7, p. 983–992, jul. 2008.

JUENGER, M. C. G. *et al.* ADVANCES IN ALTERNATIVE CEMENTITIOUS BINDERS. **Cement and Concrete Research**, Elsevier Ltd. 2011.

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

WOLTRON, G. *et al.* THE UTILISATION OF GGBFS FOR ADVANCED SUPERSULFATED CEMENTS. **worldcement**, 2009.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. RECICLAGEM DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO NO BRASIL. **Researchgate**, n. 1, p. 1–5, 2002.

BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. DE F.; LUZ, A. B. DA. Gipsita. ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS - **CETEM**, n. CT2005-122– 00, p. 449–470, 2005.

RUBERT, S. *et al.* HYDRATION MECHANISMS OF SUPERSULFATED CEMENT: THE ROLE OF ALKALI ACTIVATOR AND CALCIUM SULFATE CONTENT. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 2, p. 971–980, 2018.

GRACIOLI, B. *et al.* USO DO FOSFOGESSO EM SUBSTITUIÇÃO À FONTE CONVENCIONAL (GIPSITA) VISANDO À FORMULAÇÃO DE CIMENTOS SUPERSULFATADOS (CSS) COM ALTO TEOR DE SULFATO DE CÁLCIO. II **Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis**. Pirassununga/SP. 2016.

MELO NETO, A. A. DE. ESTUDO DA RETRAÇÃO EM ARGAMASSAS COM CIMENTO DE ESCÓRIA ATIVADA. Universidade de São Paulo, 2002. Dissertação (mestrado) Escola Politécnica Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Civil, Engenharia civil e urbana.

MAJUMDAR, A. J.; STUCKE, M. S. MICROSTRUCTURE OF GLASS FIBRE REINFORCED SUPERSULPHATED CEMENT. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 5–6, p. 781–788, 1981.

DUTTA, D. K.; BORTHAKUR, P. C. ACTIVATION OF LOW HIGH ALUMINA GRAULATED BLAST FURNACE SLAG BY ANYDRITE. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. c, p. 711–722, 1990.

ERDEM, E.; OLMEZ, H. THE MECHANICAL PROPERTIES OF SUPERSULPHATED CEMENT CONTAINING PHOSPHOGYPSUMCEMENT. **Concrete research**.1993 .

GROUNDS, T.; NOWELL, D. V.; WILBURN, F. W. THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND DIFFERENT STORAGE CONDITIONS ON THE STABILITY OF SUPERSULPHATED CEMENT. **Journal of Thermal Analysis**, v. 45, n. 3, p. 385–394, set. 1995.

BUTH, I. S, MORAES, M. C, FRARE, A., BEUTLER, C., VARELA, M., ANGULSKI DA LUZ, C. THE VALORISATION OF ACID BLAST FURNACE SLAG (BFS) IN SUPERSULFATED CEMENTS (SSC). 2015.

GRACIOLI, B. *et al.* CONSIDERAÇÕES SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA E O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS SUPERSULFATADOS (CSS) FORMULADOS COM FOSFOGESSO. **Revista Materia**, v. 22, n. 1, 2017.

MEHROTRA, V. P.; SAI, A. S. R.; KAPUR, P. C. PLASTER OF PARIS ACTIVTED UPERSULFATED SLAG CEMENT. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. c, p. 463–473, 1982.

ANGULSKI DA LUZ, A.; FILHO, PEREIRA. VALORIZATION OF PHOSPHOGYPSUM IN SUPERSULFATED CEMENT (SSC): A CONTRIBUTION FOR BINDERS FREE OF CO2 EMISSIONS.2015.

BENSTED, J. SOME APPLICATIONS OF CONDUCTION CALORIMETRY TO CEMENT HYDRATION. **Advances in Cement Research**, v. 1, n. 1, p. 35–44, 1987.

GARG, M.; JAIN, N.; SINGH, M. DEVELOPMENT OF ALPHA PLASTER FROM PHOSPHOGYPSUM FOR CEMENTITIOUS BINDERS. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 10, p. 3138–3143, 2009.

DIAS, Diogo Lopes. "SOLUBILIDADE DAS BASES"; *Brasil Escola*. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/solubilidade-das-bases.htm>. Acesso em 29 de janeiro de 2020.

Feltre, Ricardo – 6.ed. – São Paulo: Moderna 2004 – v.2. Físico-química.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Quantidade de material utilizada na elaboração das argamassas e pastas de CSS

Tabela 6- Proporções dos materiais utilizados no preparo das pastas

Amostra	Escória (g)	Anidrita (g)	Ativador (g)	Água (g)
<i>KOH 0,2</i>	58,65	10,35	0,138	27,6
<i>KOH 0,5</i>	58,65	10,35	0,345	27,6
<i>KOH 0,8</i>	58,65	10,35	0,552	27,6
<i>NaOH 0,2</i>	58,65	10,35	0,138	27,6
<i>NaOH 0,5</i>	58,65	10,35	0,345	27,6
<i>NaOH 0,8</i>	58,65	10,35	0,552	27,6
<i>Ca(OH)₂ 2</i>	57,48	10,15	1,38	27,6

$Ca(OH)_2$ 5	55,72	9,83	3,25	27,6
$Ca(OH)_2$ 8	50,83	8,97	5,2	27,6
CPV 2	57,48	10,15	1,38	27,6
CPV 5	55,72	9,83	3,25	27,6
CPV 8	50,83	8,97	5,2	27,6

Fonte: Pessoal

APÊNDICE B – Resistência à compressão das argamassas de CSS com diferentes teores de ativador.

Tabela 7- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador KOH com proporção 0,2%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
KOH 0,2	3,34	3,97	14,50
KOH 0,2	3,15	4,96	20,32
KOH 0,2	3,82	4,71	20,19
Média	3,43	4,55	18,34

Tabela 8- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador KOH com proporção 0,5%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
KOH 0,5	2,48	24,90	17,49
KOH 0,5	6,20	23,94	18,31
KOH 0,5	2,70	20,22	18,00
Média	3,79	23,02	17,90

Fonte: Pessoal

Tabela 9 - Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador KOH com proporção 0,8%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
KOH 0,8	3,34	14,72	14,85

<i>KOH 0,8</i>	3,15	20,03	33,07
<i>KOH 0,8</i>	3,82	20,22	27,47
Média	3,44	18,32	25,13

Fonte: Pessoal

Tabela 10 - Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador NaOH com proporção 0,2%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>NaOH 0,2</i>	1,40	8,04	23,75
<i>NaOH 0,2</i>	1,40	7,47	25,63
<i>NaOH 0,2</i>	2,23	6,84	14,66
Média	1,68	7,45	21,35

Fonte: Pessoal

Tabela 11- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador NaOH com proporção 0,5%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>NaOH 0,5</i>	1,69	20,03	33,42
<i>NaOH 0,5</i>	5,47	22,83	17,33
<i>NaOH 0,5</i>	4,17	24,10	17,07
Média	3,78	22,32	22,60

Fonte: Pessoal

Tabela 12- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador NaOH com proporção 0,8%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>NaOH 0,8</i>	1,97	17,54	18,95

<i>NaOH 0,8</i>	2,45	14,78	20,22
<i>NaOH 0,8</i>	3,21	21,84	24,80
Média	2,54	18,05	21,32

Fonte: Pessoal

Tabela 13- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador Ca(OH)_2 com proporção 2%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>Ca(OH)₂ 2</i>	0,60	9,09	3,62
<i>Ca(OH)₂ 2</i>	0,67	6,2	5,85
<i>Ca(OH)₂ 2</i>	0,22	6,2	4,96
Média	0,50	7,65	4,81

Fonte: Pessoal

Tabela 14- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador Ca(OH)_2 com proporção 5%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>Ca(OH)₂ 5</i>	0,19	5,25	3,21
<i>Ca(OH)₂ 5</i>	0,48	8,17	3,97
<i>Ca(OH)₂ 5</i>	0,48	8,52	3,12
Média	0,34	7,31	3,43

Fonte: Pessoa

Tabela 15- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador Ca(OH)_2 com proporção 8%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>Ca(OH)₂ 8</i>	0,16	9,44	2,17
<i>Ca(OH)₂ 8</i>	0,38	8,90	2,32
<i>Ca(OH)₂ 8</i>	0,29	9,00	2,19
Média	0,28	9,11	2,23

Fonte: Pessoal

Tabela 16- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador CPV com proporção 2%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>CPV 2</i>	10,62	17,07	11,76
<i>CPV 2</i>	10,40	24,55	16,69
<i>CPV 2</i>	8,93	26,84	9,06
Média	9,98	22,82	12,50

Fonte: Pessoal

Tabela 17- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador CPV com proporção 5%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias
<i>CPV 5</i>	13,61	15,71	15,07
<i>CPV 5</i>	11,51	16,50	15,07
<i>CPV 5</i>	8,81	15,96	7,89
Média	11,31	16,06	12,68

Fonte: Pessoal

Tabela 18- Resistência à compressão da amostra utilizando o ativador CPV com proporção 8%.

Resistência à compressão (MPa)			
Amostra	7 dias	28 dias	90 dias

CPV 8	12,34	17,20	15,42
CPV 8	12,37	19,08	12,43
CPV 8	11,13	15,23	13,77
Média	11,95	17,07	13,87

Fonte: Pessoal

Tabela 19 – Desvio Padrão da resistência á compressão

Desvio Padrão	
NaOH 0,2%	10,11114731
NaOH 0,5%	10,78581167
NaOH0,8%	10,03279124
KOH 0,2 %	6,976181965
KOH 0,5%	10,54330611
KOH 0,8%	11,09828882
Ca(OH)2 2%	3,599554113
Ca(OH)2 5%	3,49645548
Ca(OH)2 8%	4,642473399
CPV 2%	6,792135158
CPV 5%	2,443004374
CPV 8%	2,641441105