ANTÔNIO ACACIO DE MELO NETO

**ESTUDO DA RETRAÇÃO EM ARGAMASSA
COM CIMENTO DE ESCÓRIA ATIVADA**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção de
Título de Mestre em Engenharia.**

**São Paulo
2002**

ANTÔNIO ACACIO DE MELO NETO

**ESTUDO DA RETRAÇÃO EM ARGAMASSA
COM CIMENTO DE ESCÓRIA ATIVADA**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção de Título de Mestre em
Engenharia.**

**Área de concentração:
Engenharia de Construção Civil e
Urbana**

**Orientador:
Prof^o Wellington Longuini Repette**

**São Paulo
2002**

Melo Neto, Antônio Acacio de

Estudo da retração em argamassa com cimento de escória
ativada / Antônio Acacio de Melo Neto - São Paulo, 2002.
161p.

Dissertação (Mestrado)-Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana.

1. Cimento de escória 2. Retração 3. Escória de alto forno
4. Ativação alcalina I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana II.t.

Aos meus pais e à minha família,

Agradeço todo amor, investimento e carinho dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família que me apoiou e incentivou financeiramente quando pensava que era loucura sair de Recife para São Paulo para fazer um teste, vocês confiaram na minha capacidade mais do que eu mesmo. Tenham certeza de que eu só estou aqui por vocês. Agradeço às minhas avós, Anunciada, Leninha e Heloisa e ao meu avô Alcides que moveram mundos e fundos para que eu chegasse até este trabalho. Agradeço a meus tios Lula, Petrônio, Sílvio, Glauco, Manuel, Josué Antônio, Amauri, Alcidinho, Moura, Mamede, Josué Henrique, Jorge e às minhas tias Sandra, Dulce, Vera, Auxiliadora, Olga, Manuela, Fatinha, Margarida, Ayne, Tânia, Julia, Lucia, Tereza e à toda família, tenho que parar por aqui senão vou gastar umas dez páginas!

Agradeço ao Prof^o Dr^o Wellington Repette pela orientação precisa e ensinamentos sobre como fazer pesquisa de qualidade, com contribuição decisiva no andamento do programa experimental. Agradeço à Prof^a Dr^a Maria Alba Cincotto pela orientação, paciência e dedicação a este trabalho, com contribuições importantes na escrita e análise dos resultados.

Aos meus colegas da POLI-Pernambuco, importantes para a minha formação e amigos para todas as horas. Agradeço a Carlos Wellington e a todo pessoal do Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco – ITEP, onde realizei a iniciação científica.

Agradeço a Aluizio Caldas que com sua amizade e coração abriu as portas da sua casa para mim quando cheguei a São Paulo, Flávio pela amizade e solidariedade constante e a toda Republica Pernambucana instalada na POLI-USP. Aos companheiros de início de curso, Carine, Maira e Marcelo. Este último junto com Evandro e Narbal, companheiros de república.

Agradeço à Prof^a Dr^a Sílvia Selmo pela conduta ética e empenho decisivo nos momentos difíceis, ao Prof^o Dr^o Paulo Helene pela atenção e ajuda quando precisei e aos professores Vanderley John, Antônio Figueiredo, Kai Uemoto, Neide Sato, Ubiraci e a todos os professores das disciplinas que cursei.

Agradeço aos colegas, Pedro Kopschitz (conselheiro e amigo), Rolando Ramirez (estatístico de plantão), Alexandre Gigante, Artemária, Rubiane, Luís Otávio, Fabrício, Nelson Diaz, Yoakim Galego, Rita, Ângelo, Willian, Rogério Santovito, Hudson Gracie, Érica, Luciana Alves, Claudia de Jesus, Maria Cristiana, Daniel Japonês, Sergio Rodovalho, Eduardo Ohashi, Julio Lindo, Charles, Eliana, Yêda, Claudia Oliveira e como tenho certeza que fiz mais amigos do que posso lembrar na hora de escrever este parágrafo, agradeço a você que está lendo e seu nome não está aí.

Aos meus amigos Sergio Ângulo, Leonardo Miranda, Tomás e Leonardo Grilo, responsáveis diretos pela minha participação em eventos sócio-culturais em São Paulo, Ribeirão Preto, Cabo Frio e onde mais tiver festas para ir.

Agradeço aos funcionários, João (grande ajudante na hora da moldagem dos corpos-de-prova, não gosta que chame ele de vovô), Dorval (prestativo e competente na hora de resolver problemas, além de animar e organizar nossas festas), Mario (colaboração imprescindível na realização do programa experimental, não sei como me agüentou!), Engrácia (séria candidata ao ministério de fazenda), Reginaldo (organização e zelo pelo laboratório), Adilson, Renata, Fátima (secretaria), Cristina, Patrícia, Edson, Paulinho, Léo, Regina, Fátima (biblioteca), Eduardo (estagiário). Agradeço aos demais departamentos: PEF, PHD e PTR.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp, pela concessão de recursos de auxílio à pesquisa e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa de mestrado. Agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho

SUMÁRIO

Lista de figuras

Lista de tabelas

Resumo

Abstract

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	4
1.2 OBJETIVOS	5
1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	5
2. CIMENTO DE ESCÓRIA	6
2.1 INTRODUÇÃO.....	6
2.2 HISTÓRICO DAS PESQUISAS PRECEDENTES NO BRASIL.....	7
2.3 CARACTERÍSTICAS DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO GRANULADA	8
2.4 ATIVAÇÃO DA ESCÓRIA	9
2.5 HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS DE ESCÓRIA	11
2.6 CARACTERÍSTICAS DA ARGAMASSA DE CIMENTO DE ESCÓRIA	12
2.6.1 NO ESTADO FRESCO	12
2.6.2 NO ESTADO ENDURECIDO	13
2.6.2.1 Resistência à compressão e à tração	13
2.6.2.2 Porosidade	14
2.6.2.3 Durabilidade	16
3. RETRAÇÃO DO CIMENTO DE ESCÓRIA	18
3.1 INTRODUÇÃO.....	18
3.2 DEFINIÇÕES.....	18
3.2.1 A ÁGUA NA ESTRUTURA DO CIMENTO HIDRATADO	18
3.2.2 MECANISMOS ASSOCIADOS À PERDA OU GANHO DE ÁGUA	19
3.2.2.1 Mecanismo de tensão ou depressão capilar	20
3.2.2.2 Mecanismo de variação da pressão de separação	22

3.2.2.3	Mecanismo de variação da tensão superficial	23
3.2.3	RETRAÇÃO: TIPOS E MECANISMOS	23
3.3	ESTUDOS REALIZADOS NO BRASIL E NO EXTERIOR.....	26
3.4	FATORES QUE INFLUENCIAM NA RETRAÇÃO DO CIMENTO DE ESCÓRIA.....	30
3.4.1	MICROESTRUTURA	30
3.4.2	TIPO E TEOR DE ATIVADOR	34
3.4.3	FINURA DA ESCÓRIA	35
3.4.4	POROSIDADE	35
3.4.5	CURA E CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO	35
3.5	COMENTÁRIOS.....	38
4.	PROGRAMA EXPERIMENTAL E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	40
4.1	DEFINIÇÃO DO PROGRAMA EXPERIMENTAL	40
4.1.1	VARIÁVEIS	41
4.1.1.1	Tipo e concentração dos ativadores	41
4.1.1.2	Dosagem das argamassas	41
4.1.1.3	Cimento portland de referência	42
4.1.1.4	Condições de cura e exposição	42
4.1.2	PROPRIEDADES ESTUDADAS	43
4.2	MATERIAIS EMPREGADOS.....	44
4.2.1	ESCÓRIA DE ALTO-FORNO	44
4.2.2	CIMENTO PORTLAND	44
4.2.3	AREIA	45
4.2.4	ATIVADORES	45
4.2.4.1	Silicato de sódio e hidróxido de sódio	45
4.2.4.2	Cal hidratada	46
4.2.4.3	Gipsita	46
4.3	PROCEDIMENTOS DE ENSAIO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	47
4.3.1	DOSAGEM E MOLDAGEM DAS ARGAMASSAS	47
4.3.2	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DILATAÇÃO TÉRMICA	47
4.3.2.1	Procedimento de ensaio	47

4.3.2.2	Resultados	48
4.3.3	VARIAÇÃO DE TEMPERATURA	49
4.3.3.1	Procedimento de ensaio	49
4.3.3.2	Resultados	50
4.3.4	RETRAÇÃO POR SECAGEM	51
4.3.4.1	Procedimento de ensaio	51
4.3.4.2	Resultados	52
4.3.5	RETRAÇÃO AUTÓGENA	53
4.3.5.1	Resultados	54
4.3.6	RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO E À TRAÇÃO NA FLEXÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE	54
4.3.6.1	Procedimento de ensaio	55
4.3.6.2	Resultados	57
4.3.7	CALOR DE HIDRATAÇÃO	60
4.3.7.1	Procedimento de ensaio	60
4.3.7.2	Resultados	60
4.3.8	ANÁLISE POR TERMOGRAVIMETRIA	62
4.3.8.1	Procedimento de ensaio	62
4.3.8.2	Resultados	64
4.3.9	POROSIMETRIA	67
4.3.9.1	Procedimento de ensaio	67
4.3.9.2	Resultados	68
4.3.10	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	72
4.3.10.1	Procedimento de ensaio	73
4.3.10.2	Resultados	73
4.4	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	76
4.5	COMENTÁRIOS.....	76
5.	ANÁLISE DOS RESULTADOS	77
5.1	TERMOGRAVIMETRIA.....	77
5.1.1	METODOLOGIA APLICADA NA ANÁLISE	77
5.1.2	EFEITO DO TIPO DE ATIVADOR	77
5.1.3	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR	83

5.2	CALOR DE HIDRATAÇÃO	86
5.2.1	EFEITO DO TIPO DE ATIVADOR	86
5.2.2	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR	87
5.3	POROSIDADE	88
5.3.1	EFEITO DO TIPO DE ATIVADOR	88
5.3.2	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR	93
5.3.3	POROSIDADE <i>VERSUS</i> TERMOGRAVIMETRIA	94
5.4	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, À TRAÇÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	95
5.4.1	EFEITO DO TIPO DE ATIVADOR	95
5.4.1.1	Resistência à compressão	95
5.4.1.2	Resistência à tração e módulo de elasticidade	96
5.4.2	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR	96
5.4.2.1	Resistência à compressão	96
5.4.2.2	Resistência à tração e módulo de elasticidade	98
5.4.3	EFEITO DO TIPO DE CURA	98
5.4.3.1	Resistência à compressão	98
5.4.3.2	Resistência à tração e módulo de elasticidade	101
5.4.4	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO <i>VERSUS</i> POROSIDADE E TERMOGRAVIMETRIA	101
5.4.5	COMENTÁRIOS	103
5.5	RETRAÇÃO AUTÓGENA.....	105
5.5.1	EFEITO DO TIPO DE ATIVADOR	105
5.5.2	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR	109
5.5.3	RETRAÇÃO AUTÓGENA <i>VERSUS</i> POROSIDADE, CALOR DE HIDRATAÇÃO E PERDA DE MASSA (TGA)	111
5.5.4	COMENTÁRIOS	115
5.6	RETRAÇÃO POR SECAGEM	116
5.6.1	EFEITO DO TIPO DE ATIVADOR	116
5.6.2	EFEITO DO TEOR DE ATIVADOR	119
5.6.3	RETRAÇÃO POR SECAGEM <i>VERSUS</i> VARIAÇÃO DE MASSA E POROSIDADE	120
5.6.4	RETRAÇÃO POR SECAGEM <i>VERSUS</i> RETRAÇÃO AUTÓGENA	129
5.6.5	COMENTÁRIOS	132

6. CONCLUSÕES	134
6.1 TERMOGRAVIMETRIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X	134
6.2 CALOR DE HIDRATAÇÃO	134
6.3 POROSIDADE	135
6.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E À TRAÇÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE	135
6.5 RETRAÇÃO AUTÓGENA.....	136
6.6 RETRAÇÃO POR SECAGEM	137
6.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	138
6.8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
ANEXO A	141
ANEXO B	145
ANEXO C	148
ANEXO D	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 Difratoograma de raios X (Cu_α) da escória de alto forno (CINCOTTO et al., 1992).....	8
Fig. 2.2 Distribuição acumulativa de poros em pasta de cimento de escória ativado com silicato de sódio em pó (AASP) e em pasta de cimento portland comum (OPCP), aos 3, 7, 28 e 56 dias. água/aglom = 0,50 (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).....	15
Fig. 2.3 Porcentagem de mesoporos (a) e de macroporos (b) de acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC para pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio em pó (AASP) e em pasta de cimento portland comum (OPCP), aos 3, 7, 28 e 56 dias. água/aglom = 0,50 (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).....	16
Fig. 3.1 Representação esquemática da adsorção da água em um capilar de pasta de cimento (BAZANT, 1972, apud YOUNG, 1988).....	22
Fig. 3.2 Retração por secagem em concretos com escória ativada com 3% NaOH (AA GS), concretos com 30% de cimento portland e 70% de escória (GS+PC) e concretos com apenas cimento de portland (PC). Relação água/aglomerante: 0,35; cura submersa em água ($T=40^\circ\text{C}$) por 3 semanas (HÄKKINEN, 1992).....	27
Fig. 3.3 Retração por secagem em concretos de escória ativada com silicato de sódio (AASC) ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O) e concretos com cimento comum (OPCC); água/aglom=0,5; cura em câmara seca (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).....	29
Fig. 3.4 Perda de massa em concretos de escória ativada com silicato de sódio (AASC) ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O) e concretos com cimento portland comum (OPCC) ; água/aglom=0,5; cura em câmara seca (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).....	29
Fig. 3.5 Características da morfologia dos produtos hidratados com 1 dia de idade e uma relação água/aglomerante de 0,40. a) pasta de cimento de escória ativada e b) pasta de cimento portland comum (HÄKKINEN, 1992).....	30
Fig. 3.6 Imagens de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura de pasta após duas horas, água/aglomerante = 0,29: a) escória ativada e b) cimento portland comum (KUTTI, 1992).....	31
Fig. 3.7 Imagens de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura de pasta de escória após dois meses, água/aglomerante = 0,29: a) aumento de 10.000 vezes e b) aumento de 30.000 vezes (KUTTI, 1992).....	32
Fig. 3.8 a) e b) micrografias de elétrons secundários em superfície de fratura em pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (5% de Na_2O e $M_s = 1,7$).c) O ponto P7 indica local onde foi realizado a microanálise por EDS (SILVA, 1998).....	33
Fig. 3.9 Retração por secagem, após sete dias em cura submersa seguida pela exposição a 23°C e 50% U.R. (COLLINS; SANJAYAN, 1999b).....	37
Fig. 3.10 Retração por secagem, cura ambiente a 23°C e 50% de umidade relativa a partir de 1 dia (COLLINS; SANJAYAN, 1999b).....	37
Fig. 3.11 Retração com cura selada a 23°C (COLLINS; SANJAYAN, 1999b).....	38
Fig. 4.1 Esquema do procedimento de realização do ensaio de determinação do coeficiente de dilatação linear.....	48
Fig. 4.2 Corpos-de-prova e posicionamento dos termopares.....	50
Fig. 4.3 Variação da temperatura das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, desmoldagem após 6 horas, 50% U.R. e 24°C	50
Fig. 4.4 Variação da temperatura das argamassas de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio (5C) e ativada com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG). água/aglom=0,48, desmoldagem após 24 horas, 50% U.R. e 24°C	51

Fig. 4.5 Retração por secagem das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	52
Fig. 4.6 Variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	53
Fig. 4.7 Retração autógena das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	54
Fig. 4.8 Ensaio de resistência à tração na flexão, de acordo com a BS EN 196 (1995). Detalhe da ruptura do corpo-de-prova para reaproveitamento em outros ensaios.	55
Fig. 4.9 Ensaio de resistência à compressão de acordo com a BS EN 196 (1995).	56
Fig. 4.10 Ensaio de módulo de deformação. Detalhe do posicionamento dos extensômetros no corpo-de-prova.....	56
Fig. 4.11 Resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C.....	57
Fig. 4.12 Resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	57
Fig. 4.13 Resistência à tração na flexão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C.....	58
Fig. 4.14 Resistência à tração na flexão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	58
Fig. 4.15 Módulo de elasticidade das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C.....	59
Fig. 4.16 Módulo de elasticidade das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	59
Fig. 4.17 Evolução acumulativa do calor de hidratação das pastas cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48.	61
Fig. 4.18 Evolução da taxa de liberação do calor de hidratação das pastas cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48.	61
Fig. 4.19 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS). água/aglom= 0,48.....	64

Fig. 4.20 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (3NS). água/aglom = 0,48.	64
Fig. 4.21 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (2NS). água/aglom = 0,48.	65
Fig. 4.22 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio (5N). água/aglom = 0,48.	65
Fig. 4.23 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom = 0,48.	66
Fig. 4.24 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio (5C). água/aglom = 0,48.	66
Fig. 4.25 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG). água/aglom = 0,48.	67
Fig. 4.26 Evolução da porosidade acumulada das pastas de cimento 4NS (a), 3NS (b) e 2NS (c). água/aglom=0,48.	69
Fig. 4.27 Evolução da porosidade acumulada das pastas de cimento 5N (a), ARI (b), 5C (c) e 2CG (d). água/aglom=0,48.	70
Fig. 4.28 Evolução do incremento da porosidade das pastas de cimento 4NS (a), 3NS (b) e 2NS (c). água/aglom=0,48.	71
Fig. 4.29 Evolução do incremento da porosidade das pastas de cimento 5N (a), ARI (b), 5C (c) e 2CG (d). água/aglom=0,48.	72
Fig. 4.30 Difrátograma da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (2NS) aos 28 dias. a/aglom=0,48.	74
Fig. 4.31 Difrátograma da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (3NS) aos 28 dias. água/aglom=0,48.	74
Fig. 4.32 Difrátograma da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio (5N) aos 28 dias. água/aglom=0,48.	75
Fig. 4.33 Difrátograma da pasta de cimento portland ARI aos 28 dias. água/aglom=0,48.	75
Fig. 5.1 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	79
Fig. 5.2 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (3NS). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	79
Fig. 5.3 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (2NS). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	80
Fig. 5.4 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio (5N). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	80
Fig. 5.5 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	81
Fig. 5.6 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio (5C). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	81
Fig. 5.7 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	82
Fig. 5.8 Gráfico comparativo aos 28 dias da derivada da curva de perda de massa (TG) das pastas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.	83
Fig. 5.9 Influência do teor de Na ₂ O na evolução da perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom= 0,48.	84

Fig. 5.10 Influência do teor de Na_2O na evolução da perda de massa (TG) entre 300°C e 500°C das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom= 0,48.	84
Fig. 5.11 Influência do teor de Na_2O no calor acumulado das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom= 0,48.	87
Fig. 5.12 Volume da porosidade total, de macroporos e de mesoporos das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS, 2NS). água/aglom=0,48.	89
Fig. 5.13 Volume da porosidade total, de macroporos e de mesoporos da pasta de cimento de escória ativada: com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C) e com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48.	90
Fig. 5.14 Gráfico comparativo da porosidade acumulada aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom= 0,48.	91
Fig. 5.15 Gráfico comparativo do incremento da porosidade aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom= 0,48.	91
Fig. 5.16 Gráfico comparativo da porosidade acumulada aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom= 0,48.	92
Fig. 5.17 Gráfico comparativo do incremento da porosidade aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com hidróxido de cálcio (5C) e com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG). água/aglom= 0,48.	92
Fig. 5.18 Influência do teor de Na_2O na porosidade total e nos mesoporos das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom=0,48.	93
Fig. 5.19 Correlação linear entre a evolução do volume de mesoporos e a perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom=0,48.	94
Fig. 5.20 Influência do teor de Na_2O na resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C.	98
Fig. 5.21 Influência do tipo de cura na resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativadas com silicato de sódio, com hidróxido de sódio, com hidróxido de cálcio, com hidróxido de cálcio mais gipsita e da argamassa de cimento portland. água/aglom= 0,48, desmoldadas após 6 horas e colocadas na câmara úmida (100% U.R. e 24°C) e em câmara seca (50% U.R. e 24°C).	100
Fig. 5.22 Correlação linear entre a evolução da resistência à compressão e da perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). ...	102
Fig. 5.23 Correlação entre a evolução da resistência à compressão e da porcentagem de mesoporos para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS e 3NS).	103
Fig. 5.24 Gráfico comparativo da evolução da retração autógena e da taxa de retração das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.	108
Fig. 5.25 Gráfico comparativo da evolução da retração autógena e da taxa de retração da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.	109
Fig. 5.26 Evolução da taxa de retração autógena das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio. água/aglom= 0,48.	110
Fig. 5.27 Influência do teor de Na_2O na retração autógena das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom= 0,48.	111
Fig. 5.28 Gráfico comparativo entre a evolução da retração autógena, do calor de hidratação (H), da perda de massa (TGA) e da quantidade de mesoporos (P) das misturas de escória ativada com silicato de sódio (Ms=1,7).	112

Fig. 5.29 Correlação entre a evolução da retração autógena e do calor liberado para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS e 3NS).....	113
Fig. 5.30 Correlação entre a evolução da retração autógena e da perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS).....	114
Fig. 5.31 Correlação entre a evolução da retração autógena e da porcentagem de mesoporos para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS).....	114
Fig. 5.32 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da taxa de retração das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	117
Fig. 5.33 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da taxa de retração da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	118
Fig. 5.34 Influência do teor de Na ₂ O na retração por secagem das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	120
Fig. 5.35 Retração por secagem versus a variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	121
Fig. 5.36 Retração por secagem versus a variação de massa da argamassa com cimento portland. água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	122
Fig. 5.37 Apresentação simultânea do gráfico da evolução da retração por secagem e do gráfico da respectiva variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	123
Fig. 5.38 Gráfico comparativo da evolução da taxa de variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio e da argamassa de cimento portland. água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	124
Fig. 5.39 Gráfico comparativo da evolução da taxa de retração por secagem e de variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	125
Fig. 5.40 Gráfico comparativo da evolução da taxa de retração por secagem e de variação de massa da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	126
Fig. 5.41 Primeira Retração - Correlação entre a evolução da retração por secagem e da variação de massa para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	128
Fig. 5.42 Segunda Retração - Correlação entre a evolução da retração por secagem e da variação de massa para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS e 3NS) e para a mistura de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.....	128
Fig. 5.43 Correlação entre a evolução da retração por secagem e do volume de mesoporos para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom= 0,48.....	129
Fig. 5.44 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da retração autógena da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom= 0,48.....	130
Fig. 5.45 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da retração autógena das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom= 0,48.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Composição dos cimentos utilizados e a simbologia adotada. _____	41
Tabela 4.2 Resumo do programa experimental _____	43
Tabela 4.3 Composição química da escória, método IPT * (OLIVEIRA, 2000) _____	44
Tabela 4.4 Características do cimento CPV-ARI, CIMINAS. _____	45
Tabela 4.5 Composição química do silicato de sódio e do hidróxido de sódio, dados fornecidos pelo fabricantes (% em massa). _____	46
Tabela 4.6 Composição química da cal hidratada (OLIVEIRA, 2000) _____	46
Tabela 4.7 Composição química da gipsita (OLIVEIRA, 2000) _____	46
Tabela 4.8 Coeficiente de dilatação linear das argamassas ensaiadas, todas com uma relação água/aglomerante igual a 0,48. _____	49

PCC - USP**ESTUDO DA RETRAÇÃO EM ARGAMASSA DE CIMENTO DE
ESCÓRIA¹****Antônio Acacio de Melo Neto****RESUMO**

O uso de escória de alto forno como aglomerante alternativo ao cimento portland tem sido objeto de vários estudos no Brasil e no exterior. Além de representar vantagens ao meio ambiente por ser um resíduo, a escória apresenta boas possibilidades de emprego, principalmente pelo baixo custo e por suas vantagens técnicas das quais se destacam a elevada resistência mecânica, a boa durabilidade em meios agressivos, o baixo calor de hidratação. No entanto, o emprego deste material carece de estudos detalhados da retração, muito superior à do cimento portland.

Este trabalho teve como objetivo estudar a cinética das retrações autógena e por secagem não restringidas do cimento de escória ativada em função, principalmente, do tipo e teor de ativadores empregados. Para a retração autógena, o corpo-de-prova foi selado com papel alumínio protegido internamente com plástico. As medidas estenderam-se de 6 horas até 112 dias. O fenômeno da retração também foi analisado com base nos resultados dos ensaios de porosimetria, calorimetria, termogravimetria e difração de raios X. Foram empregados como ativadores: silicato de sódio, cal hidratada + gipsita, cal hidratada e hidróxido de sódio. Como referência foi adotado o cimento portland da alta resistência inicial CPV-ARI.

De acordo com os resultados obtidos, a ativação da escória com silicato de sódio apresentou retração por secagem e autógena superior à apresentada pelos demais ativadores e pelo cimento portland. A maior parte dessa retração medida ocorre até os 7 dias. A retração por secagem ocorre em dois estágios: o primeiro logo após a desmoldagem e o segundo a partir do início da formação dos produtos hidratados. O início da retração autógena coincide com o segundo estágio da retração por secagem. Com base nos ensaios de microestrutura, são determinantes para a elevada retração do cimento de escória ativada com silicato de sódio: a baixa porosidade, caracterizada pela predominância quase total de mesoporos; o elevado grau de hidratação e natureza dos produtos hidratados, com predominância quase total de silicato cálcio hidratado (C-S-H).

Na ativação com cal e com cal mais gipsita, a composição diferente dos produtos hidratados (baixa formação de C-S-H e presença significativa de fases aluminato e sulfoluminato, respectivamente) altera a porosidade e a retração, principalmente a autógena que apresenta valores inferiores à do cimento portland.

A ativação com hidróxido sódio é caracterizada pela elevada retração autógena e baixa formação de C-S-H, com presença significativa de fases aluminato.

¹ Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PCC/USP), sob orientação do Prof. Dr. Wellington Longuini Repette.

PCC - USP**SHRINKAGE OF ALKALI-ACTIVATED SLAG²****Antônio Acacio de Melo Neto****ABSTRACT**

The use of ground granulated blast furnace slag (BFS) as an alternative binder to portland cement has been the subject of numerous studies in Brazil and other countries. Because BFS is a residue, its use benefits the environment. Furthermore, BFS cement is less costly and shows technical advantages if compared with normal portland cement, namely the higher strength, good durability in aggressive environments, and low heat of hydration. On the other hand, the high shrinkage of BFS cement is often indicated as one of the major limiting aspects for its use.

The objective of this research was to study the development of unrestrained autogenous and drying shrinkage of BFS cement as function, mainly, of the chemical activator types and dosages. Autogenous shrinkage was measured in fully aluminum foil and plastic sheet wrapped specimens. Measurements were taken from 6 hours up to 112 days. Shrinkage was also analyzed in conjunction with mercury porosimetry, conduction calorimetry, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction tests. Activators used were sodium silicate, hydrated lime + gypsite, hydrated lime and sodium hydroxide. High early strength portland cement was used as reference.

The results showed that autogenous and drying shrinkage were larger when BFS was activated with sodium silicate. Most of the shrinkage occurs before 7 days of hydration. Drying shrinkage occurs in two phases: the first phase immediately after demolding, and the second phase concurrently with the formation of the hydrated products. Autogenous shrinkage coincides with the second phase of the drying shrinkage.

Based on microstructure analysis, determining factors could be identified that respond for the high shrinkage of sodium silicate activated BFS cement: low porosity, mostly mesopores; high degree of hydration and chemical nature of the hydrated products, essentially calcium silicate hydrate - C-S-H.

Activation with hydrated lime and hydrated lime plus dehydrated calcium results low amounts of C-S-H and significant quantities of aluminate and sulphoaluminate phases, respectively. Porosity and shrinkage, mainly autogenous, are lower than that verified for portland cement mixtures.

Activation with sodium hydroxide causes high autogenous shrinkage, small amounts of C-S-H and significant quantities of aluminate phases.

² Master of Science Thesis submitted to the Engineering Civil Construction Department of the São Paulo University Polytechnic School (PCC/USP), under supervision of Prof. Dr. Wellington Longuini Repette.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho está inserido na linha de pesquisa do Departamento de Construção Civil-PCC da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que enfoca o reaproveitamento de resíduos na Construção Civil. O resíduo estudado é a escória granulada de alto-forno, subproduto da Indústria Siderúrgica, visando sua aplicação como um cimento hidráulico. Nesta etapa, aborda-se o fenômeno da retração.

A escória de alto forno granulada, proveniente do resíduo da produção de ferro gusa, tem sido empregada como adição na produção de cimentos portland, em substituição a parte do clínquer. Desta forma, reduz-se o consumo de energia na produção do cimento e minimiza-se o custo referente à disposição da escória. No Brasil, estima-se que a indústria de cimento utiliza somente 50% do volume disponível; o excedente acarreta custos elevados de disposição e estocagem para a Indústria Siderúrgica (SILVA *et al.*, 1996), além de ser um risco para o meio ambiente, principalmente quanto à contaminação dos lençóis freáticos. O aumento do emprego da escória nos materiais de construção representa vantagens técnicas e ambientais, e o desenvolvimento de cimentos cujo único aglomerante é a escória implicaria no maior consumo deste resíduo. Além disso, o elevado volume de produção de escória no Brasil, aproximadamente 9 milhões de toneladas (IBS, 2002)¹, propicia a viabilidade econômica do desenvolvimento de um cimento de escória² de alto-forno.

O cimento de escória é composto de uma escória básica³ (ou ácida) e um ativador, espécie química capaz de acelerar as reações de hidratação, isto é, a evolução do seu endurecimento⁴. A produção de um cimento de escória de alto-forno tem como vantagens sobre a produção do cimento portland: economia de energia de produção,

¹ Estima-se que 1 tonelada de ferro gusa resulta em 300 kg de escória granulada de alto-forno.

² A expressão cimento de escória identifica cimento de escória sem clínquer. Em contraposição à expressão cimento portland com escória identifica o cimento portland com adição de escória (JOHN, 1995).

³ A escória é dita básica quando apresenta uma relação CaO/SiO_2 superior a 1, caso contrário, a escória é dita ácida.

⁴ Endurecimento tem o significado de ganho de resistência mecânica, objetivo visado no seu emprego como aglomerante.

menor consumo de recursos naturais não renováveis e a redução do volume de resíduo siderúrgico acumulado (JOHN, 1995).

Principalmente nos países do leste europeu, o uso da escória ativada como aglomerante é bastante difundido. Na Rússia (antiga União Soviética) e na Polônia, GLUKHOVSKY (1994) e KRIVENKO (1994) relataram inúmeras aplicações realizadas desde 1964, como o emprego em tubulações, lajes e fundações.

A exploração comercial da escória pela indústria de cimento, embora relevante, não desmotivou o desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de seu aproveitamento como aglomerante sob outras formas. Exemplos são os estudos realizados por CINCOTTO; JOHN (1990), JOHN (1995), SILVA (1998), OLIVEIRA (2000), entre outros. Em 1996, um estudo foi iniciado para o desenvolvimento de painéis pré-moldados leves de cimentos de escória reforçados com fibra de vidro E⁵-GRS (E-glass reinforced slag cement), para utilização em paredes internas e externas, fruto de uma parceria entre a Universidade de São Paulo, a Companhia Siderúrgica de Tubarão e a empresa Owens Corning contando com incentivos da lei 8661/1993 e financiamento parcial da FINEP, através do FINEP-TEC (SILVA *et al.* 1996).

A reciclagem e utilização de resíduos pela indústria da construção civil são considerados uma linha de pesquisa de importância relevante na atualidade, testemunhada pela divulgação em publicações, Seminários, Workshops e Congressos. Motivam este interesse, a busca por um desenvolvimento sustentável e a preservação do meio ambiente. Em setores industriais, a falta de matéria-prima e a demanda pela aplicação de subprodutos e resíduos industriais resulta no surgimento de novas tecnologias e produtos (TALLING; BRANDSTETR, 1989).

O CaO, obtido de rochas carbonáticas, é o principal constituinte do clínquer,. A transformação térmica do carbonato e a clinquerização consomem grande quantidade de combustível e de energia. Como o cimento portland é um dos materiais mais fabricados no mundo, resulta em uma fonte que aumenta significativamente a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera (ROY *et al.*, 2000). Por exemplo, o processo de produção de uma tonelada de cimento portland gera uma tonelada de

⁵ Fibra de vidro produzida com o vidro do tipo E (elétrico), apresenta elevada resistividade elétrica.

CO₂ (ROY, 1999). Assim, a utilização da escória como um aglomerante é uma alternativa econômica e ambientalmente interessante.

Além dos benefícios econômicos e ambientais, o cimento de escória apresenta outras vantagens em comparação ao cimento portland: superior resistência à compressão, embora dependa do tipo de ativador, durabilidade em ambientes agressivos (SHI; STEGEMANN, 2000), baixo calor de hidratação, entre outras. Porém, a falta de conhecimento sobre o material faz com que seu uso ainda seja bastante reduzido (WANG; SCRIVENER, 1995). GLUKHOVSKY *et al.* (1980) já ressaltavam os benefícios do uso do cimento de escória, tais como um menor custo por um produto de elevado desempenho e durabilidade.

Os cimentos de escória têm uma característica importante quando se pensa na sua utilização em aplicações práticas, pois, de acordo com o tipo e teor de ativador, podem ser obtidos cimentos com características bastante distintas. Isto permite adequar o cimento de escória de acordo com o seu emprego. JOHN (1995) ressalta que esta característica de poder atender necessidades específicas é uma importante vantagem competitiva.

ROY (1999) aponta alguns fatores que podem aumentar as oportunidades de uso do cimento de escória: o conhecimento substancial de suas propriedades e mecanismos de hidratação; bom desempenho em várias aplicações e menor impacto ambiental, se comparado ao cimento portland comum.

Em contrapartida, o mesmo autor cita necessidades atuais de pesquisa e limitações ao uso destes materiais, como:

- Normalização para difundir o uso deste material, como por exemplo, normas de desempenho que não devem ser necessariamente baseadas nas de cimento portland.
- Desenvolvimento de uma base de dados que torne o uso e a previsão do comportamento do material mais confiável.
- Os mecanismos das reações de hidratação ainda necessitam de um entendimento que permita evidenciar a eficiência de diferentes sistemas de ativação.

- Necessidade de estudos adicionais sobre o processamento da matéria prima, relacionando o efeito de diferentes processos de obtenção do material no seu desempenho quando aplicado.
- Aplicação de outras técnicas de caracterização⁶.

O estudo aqui proposto é mais uma contribuição ao tema pesquisado em trabalhos realizados anteriormente no Departamento de Construção Civil por JOHN (1995), SILVA (1998) e OLIVEIRA (2000).

1.1 JUSTIFICATIVA

Estudos realizados no projeto E-GRS evidenciaram a necessidade pesquisas mais aprofundadas sobre a retração nos cimentos de escória, já citada por TAYLOR (1997) como uma das principais características negativas deste tipo de cimento, juntamente com a perda rápida do índice de consistência, observada por SECO DE LA GARZA *apud* JOHN (1995). O controle da retração do cimento de escória é determinante para a sua aplicação, já que ela pode causar fissuração e danos às peças executadas com este tipo de cimento.

Sabe-se que a retração do cimento de escória é elevada se comparada à do cimento portland, no entanto, faltam conhecimentos aprofundados sobre o seu comportamento, a sua intensidade, a idade em que ela é mais intensa, o papel da retração autógena e o efeito do teor de ativador. Isto limita os procedimentos utilizados para amenizar a retração, como a cura úmida e, atualmente, o uso de aditivos compensadores (REPETTE *et al.*, 1998) e redutores de retração (FOLLIARD; BERKE, 1997).

Descrever o comportamento da retração do cimento de escória, de modo a fornecer parâmetros para aplicação de métodos que a amenizem, justificou assim a realização desta pesquisa.

⁶ A ressonância nuclear magnética (NMR) é uma técnica que recentemente está sendo empregada na caracterização de sistemas inorgânicos complexos, como os produtos de hidratação do cimento.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos visados foram os seguintes:

- Caracterização do comportamento do fenômeno da retração livre, no estado endurecido, em argamassa com cimento de escória ativada com silicato de sódio, hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio mais gipsita, comparada ao do cimento portland.
- Determinar a influência dos tipos e teores de ativadores na retração, bem como no desenvolvimento do módulo de deformação, resistências à compressão e à tração e calor de hidratação.
- Analisar a influência do tipo e teor de ativador nas propriedades químicas e na microestrutura, correlacionado-as com a retração.
- Contribuir para o estabelecimento de uma metodologia de estudo da retração.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

No primeiro capítulo, apresenta-se a introdução, justificativa e objetivos do trabalho.

O segundo capítulo trata da revisão bibliográfica sobre o cimento de escória. Estudos importantes para o entendimento da retração do cimento de escória também fazem parte deste capítulo.

No terceiro capítulo, apresenta-se a revisão bibliográfica sobre os fundamentos para a ocorrência da retração em pastas de cimento e os estudos da retração de cimento de escória, ressaltando-se os fatores que potencialmente influenciam no seu desenvolvimento.

No quarto capítulo descreve-se o programa experimental, materiais e métodos utilizados neste estudo, e apresenta-se os resultados experimentais obtidos.

No quinto capítulo, apresenta-se a discussão dos resultados, com a análise da influência do tipo e teor de ativador.

As conclusões estão dispostas no sexto capítulo, assim como propostas para pesquisas futuras. No final do trabalho, encontram-se os anexos com os procedimentos detalhados de ensaio (anexo A, B e C), a análise estatística (anexo D), e as referências bibliográficas utilizadas neste estudo.

2. CIMENTO DE ESCÓRIA

2.1 INTRODUÇÃO

Na literatura internacional, o cimento de escória ativada com álcalis é conhecido como cimento de escória álcali-ativada (do inglês “alkali-activated slag cement”). WANG *et al.* (1995) definem o cimento de escória como sendo composto de escória moída e uma espécie química alcalina, que podem ser hidróxidos alcalinos (ROH), sais não silicosos de ácidos fracos como carbonato, sulfeto e fluoreto (R_2CO_3 , R_2S , RF) ou sais silicosos do tipo $R_2O \cdot (n)SiO_2$, onde R é um metal alcalino, Na, K ou Li.

A ativação da escória com álcalis é conhecida desde 1940, através de estudo realizado por PURDON (1940), na Bélgica, que utilizou escórias com composições variadas ativadas com hidróxido de sódio. No entanto, foi em Kiev, ex-União Soviética, a partir da década de 50, onde inúmeros estudos sobre o cimento de escória, cujo principal ativador era o silicato de sódio, possibilitaram um grande número de aplicações práticas e um acúmulo de experiência na produção e operação de estruturas de concreto com este material (GLUKHOVSKY *et al.* 1980). Os ativadores mais tradicionais e antigos utilizados são o cimento portland, hidróxido de cálcio e o sulfato de cálcio.

GLUKHOVSKY (1994) compara o cimento de escória ativada por álcalis com cimentos utilizados em construções históricas como pirâmides e templos romanos. No estudo, ele deduz que assim como os aglomerantes empregados em construções históricas, o cimento de escória apresenta uma durabilidade maior em razão da microestrutura de seus compostos hidratados ser mais estável, assemelhando-se a rochas naturais existentes na crosta terrestre. Em razão dessa semelhança o autor denomina este aglomerante de “solo cimento” (do inglês “soil cements”), pois assemelha-se a uma rocha natural e ao cimento por ser cimentante. É consensual que para uma melhor resistência mecânica e outras propriedades, o silicato de sódio mostra-se como o ativador de melhor desempenho.

Trabalhos precedentes (TALLING; BRANDSTETR, 1989; GLUKHOVSKY, 1994; KRIVENKO, 1994; JOHN, 1995; WANG, 1995; SILVA, 1998; OLIVEIRA, 2000)

apresentam revisão bibliográfica recente sobre este tema. Os pontos básicos referentes ao cimento de escória são apresentados a seguir.

2.2 HISTÓRICO DAS PESQUISAS PRECEDENTES NO BRASIL

Estudos sobre a ativação da escória no Brasil foram iniciados no IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo no início da década de 80, cujos resultados estão relatados no boletim 65 (CINCOTTO *et al.* 1992). Nesse estudo, a escória de alto-forno moída foi ativada com hidróxido de sódio ou com cal hidratada. A pesquisa sobre escória avançou em duas frentes:

- a) O uso da escória como aglomerante, comandada pelo IPT, sem clínquer;
- b) O uso da escória como adição ao cimento portland, comandada pela Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP (BATTAGIN; ESPER, 1988)

As pesquisas realizadas no IPT entre o ano de 1984 e início dos anos 90, (CINCOTTO *et al.*, 1986; CINCOTTO; JOHN, 1990) concentraram-se na ativação de escória com cal e gipsita, objetivando a produção de matriz cimentícia com baixa alcalinidade, ao contrário do cimento portland, para viabilizar a reciclagem de fibras vegetais residuais, como as de coco e de sisal, na produção de materiais compósitos. O estudo da ativação de escória com silicato de sódio foi iniciado por JOHN (1995) em sua tese de doutorado e marcou a entrada da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP nesta linha de pesquisa. Já em 1996, juntamente com a CST (Companhia Siderúrgica de Tubarão) e a Owens Corning, a EPUSP iniciou o projeto E-GRS para o desenvolvimento de painéis de cimento de escória reforçados com fibra de vidro E. Deste projeto resultaram: o estudo do efeito da cura térmica sobre o cimento de escória e o estabelecimento de parâmetros de cura ótimos para cada um dos ativadores utilizados (cal hidratada, cal hidratada+gipsita, hidróxido de sódio, cimento portland e silicato de sódio) (SILVA, 1998); o estudo da composição da água do poro de cimentos de escória, parâmetro influente na durabilidade da fibra de vidro em presença do cimento de escória (OLIVEIRA, 2000).

2.3 CARACTERÍSTICAS DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO GRANULADA

A escória de alto forno granulada é um material vítreo formado quando a escória de alto forno fundida é rapidamente esfriada, processo denominado granulação. A reatividade da escória depende de algumas características, tais como: *finura*, em geral, a escória é utilizada com uma finura entre $250 \text{ m}^2/\text{kg}$ e $700 \text{ m}^2/\text{kg}$ (TALLING; BRANDSTETR, 1989); *composição química*, constituída, em sua maioria, de SiO_2 , CaO , MgO e Al_2O_3 e uma relação CaO/SiO_2 na faixa de 1,14 a 1,33 (CINCOTTO *et al.* 1992; SONG; JENNINGS, 1999); e *teor de fase vítrea*, em média, 95% (CINCOTTO *et al.* 1992).

O teor de fase vítrea comanda a reatividade da escória de alto forno. Esta fase pode ser estimada por contagem da fração cristalina por microscopia óptica ou por difração de raios X, onde este material apresenta um halo vítreo na proximidade de 30° (2θ), conforme a Fig. 2.1.

Fig. 2.1 Difratograma de raios X ($\text{Cu}\alpha$) da escória de alto forno (CINCOTTO *et al.*, 1992)

O esfriamento brusco impede a organização de uma estrutura cristalina, retendo energia na estrutura atômica da fase vítrea. Quando a escória é esfriada lentamente é em grande parte cristalina e quase não apresenta propriedade aglomerante (SMOLCZYK, 1980).

Outro parâmetro para avaliação do comportamento da escória como aglomerante é o módulo ou índice de hidraulicidade, ou ainda módulo de basicidade, que consiste na relação entre óxidos, entre eles CaO , MgO e SiO_2 presentes na escória. Alguns autores observaram correlação entre este índice e as propriedades mecânicas, porém restritas ao cimento e à escória empregados no estudo. ZACHARIESEN *apud* JOHN (1995) estabelece que o módulo de hidraulicidade é a relação entre elementos

modificadores de cadeia e formadores de cadeia, no qual o módulo mais elementar é o que relaciona a quantidade de CaO e SiO_2 .

A perda de reatividade da escória é um grande problema para as indústrias de cimento no Brasil. Existe um grande acúmulo de escória por parte das indústrias cimenteiras e como elas compram mais escória do que usam, acaba ocorrendo um armazenamento por períodos longos, podendo afetar o comportamento da escória, através da perda de reatividade (PECCHIO; BATTAGIN, 1999). Esta influência é mais sentida nos casos em que a escória é utilizada como adição ao cimento portland. No uso da escória como aglomerante, sem clínquer, um período de armazenamento longo afeta menos o comportamento do cimento resultante (TALLING; BRANDSTETR, 1989). Portanto, a possibilidade de um armazenamento longo, quando comparado ao cimento portland comum, torna-se uma importante característica do cimento de escória ativada com álcalis, pois a perda de estabilidade ou de reatividade afetará pouco o seu desempenho se comparado ao que ocorre com o cimento portland.

2.4 ATIVAÇÃO DA ESCÓRIA

A ativação química da escória é a mais usual, empregando-se quantidades relativamente pequenas de espécies químicas, em massa. Segundo REGOURD (1980), a ativação ainda pode ser obtida através do aumento de temperatura, denominada *ativação térmica*. Apesar de ser assim designada, não ocorre uma “ativação térmica” propriamente dita, mas sim aceleração da cinética da reação de hidratação.

Os principais tipos de ativação química, geralmente nomeados segundo as espécies químicas empregadas, são:

- ❖ **Ativação por álcalis:** utilizam-se hidróxidos alcalinos (ROH), sais não silicosos de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF) ou sais silicosos do tipo $\text{R}_2\text{O} \cdot (n)\text{SiO}_2$, onde R é um metal alcalino (Na, K ou Li). O hidróxido de sódio (NaOH), o silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) são os compostos químicos mais utilizados na ativação alcalina da escória. REGOURD (1980) inclui neste tipo de ativação, a ativação

com cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), denominada *ativação cálcica* por JOHN *et al.* (1994).

- ❖ ***Ativação por sulfatos alcalinos***: os sulfatos alcalinos também têm a propriedade de ativar a escória de alto forno, pois propiciam a elevação do pH do meio. Como exemplo de um sulfato alcalino utilizado, tem-se o sulfato de sódio (PARAMESWARAN; CHATTERJEE, 1986). Os sulfatos de cálcio são utilizados como espécie química complementar para a ativação da escória, pois não eleva o pH significativamente.
- ❖ ***Ativação mista***: muitos dos ativadores citados são utilizados em conjunto, sendo esta combinação denominada de ativação mista por REGOURD (1980). Em geral, a espécie química mais utilizada quando da ativação com cal hidratada é o sulfato de cálcio, provavelmente com o intuito de acelerar o início da pega do cimento de escória ativada. Outra combinação seria a ativação da escória com silicato de sódio junto com a cal hidratada que neste caso teria o papel de retardar o início de pega, que é rápido neste tipo de cimento. Outras espécies químicas também utilizadas essencialmente junto com outros tipos de ativadores são: a gipsita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o fosfogesso⁷, o hemidrato ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita (Ca_2SO_4) (REGOURD, 1980).

A preferência no uso de álcalis na ativação da escória se dá em razão de sua capacidade de elevar o pH do meio que, como citado no item sobre hidratação da escória, é o fator preponderante para uma evolução satisfatória das reações de hidratação. Segundo VOINOVITCH *et al.* (1980), o pH a ser atingido necessariamente deve ser maior do que 12,6.

⁷ Subproduto obtido durante a produção do ácido fosfórico, com fórmula química idêntica à gipsita, porém que contém impurezas como o fósforo (ANTUNES, 1999).

2.5 HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS DE ESCÓRIA

Quando a escória entra em contato com a água começa a dissolver-se, mas uma película superficial é formada rapidamente sobre os grãos. Esta película é deficiente em Ca^{2+} e inibe o avanço da reação de hidratação; para que a reação continue, é necessário que o pH seja mantido em valor alto (VOINOVITCH *et al.*, 1980).

No cimento portland, a dissolução do clínquer é por ataque hidrolítico (ação das moléculas de água), sendo a alcalinidade mantida pelo hidróxido de cálcio e álcalis liberados. A escória pode ser ativada se houver um suprimento de íons OH^- , pois sua dissolução se dá por ataque hidroxílico (ataque pelos íons OH^-). Entre outras fontes de ativador podem ser citados: o hidróxido de sódio, silicato de sódio, cal hidratada, (TAYLOR, 1997; JOHN, 1995). Os produtos hidratados do cimento de escória são principalmente C-S-H (I)⁸, AFm⁹ e hidrotalcita¹⁰, enquanto o cimento portland são C-S-H e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ROY, 1999; ROY *et al.*, 2000).

A hidratação da escória foi um dos temas discutidos no 7th. International Congress on the Chemistry of Cements, realizado em Paris, 1980. Discutiu-se a estrutura da escória e a hidratação do cimento de escória, assim como a hidratação da escória quando usada como adição ao cimento portland. A ativação da escória e o papel do ativador na hidratação foram discutidos principalmente com relação ao uso da cal hidratada, do hidróxido de sódio e da gipsita como ativadores. Das discussões do tema por pesquisadores de renome como REGOURD, VON EUW, DRON, SMOLCZYK, entre outros, consolidaram-se os seguintes conceitos sobre a hidratação do cimento de escória, aceitos e difundidos atualmente (WANG; SCRIVENER, 1995):

⁸ No cimento portland é encontrado geralmente nas primeiras idade e tem morfologia fibrilar (DIAMOND *apud* TAYLOR, 1997)

⁹ Monosulfoaluminato de cálcio hidratado, cuja fórmula geral é $[\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6]\cdot\text{X}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde X é um ânion mono negativo ou meio ânion dinegativo, via de regra OH^- , CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} (TAYLOR, 1997).

¹⁰ A hidrotalcita propriamente dita é um mineral natural com fórmula igual a $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e tem estrutura baseada em camadas de brucita intercaladas por moléculas de água e íons de CO_3^{2-} (WANG; SCRIVENER, 1995).

- a) Formação dos produtos hidratados por dissolução e precipitação nas primeiras idades;
- b) Em idades avançadas pode ocorrer por mecanismo “solid-state” (seria a formação de produtos numa fase sólido-sólido, algo semelhante a uma reação topoquímica).

RICHARDSON; CABRERA (2000) comparam a natureza do C-S-H formado no cimento de escória com o formado em sistemas envolvendo C_3S , demonstrando que a morfologia dos produtos hidratados da camada externa (“outer-shell”) do cimento de escória é diferente dos sistemas envolvendo C_3S , passando de uma morfologia fibrilar para uma morfologia semelhante a foliculas (“foil-like”).

WANG *et al.* (1995) realizaram estudo em pastas de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio e silicato de sódio (“waterglass”). Concluíram que o C-S-H formado em cimento de escória ativada apresenta baixa relação Ca/Si, entre 1 e 1,2, enquanto pastas de cimento portland apresentam relação entre 1,5 e 1,8.

SHI; DAY (1996), em estudo por calorimetria de condução para análise de fatores que afetam a hidratação inicial do cimento de escória ativado com três tipos de ativadores (hidróxido de sódio, silicato de sódio e carbonato de sódio), mostram que o aumento na concentração de Na_2O , quando se utiliza o silicato de sódio, encurta o período de indução e aumenta a taxa de evolução do calor de hidratação. O aumento da relação água/aglomerante prolonga o período de indução e retarda a evolução do calor de hidratação. O cimento de escória ativado com hidróxido de sódio ou com carbonato de sódio tem taxa de evolução do calor de hidratação e calor acumulado menores do que o cimento portland. Com silicato de sódio, teor de Na_2O igual a 6%, a taxa de evolução do calor de hidratação é equivalente à do cimento portland. Com teor de 8% de Na_2O , a taxa de evolução é maior.

2.6 CARACTERÍSTICAS DA ARGAMASSA DE CIMENTO DE ESCÓRIA

2.6.1 No estado fresco

É consensual a excelente fluidez inicial do concreto ou argamassa com cimento de escória ativado com silicato de sódio, porém a perda de fluidez ocorre rapidamente.

COLLINS; SANJAYAN (1999a) demonstraram este fato em um estudo de concretos de escória ativada por silicato de sódio ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O) com e sem a adição de materiais finos, como a sílica ativa e a cinza volante, onde o concreto com escória ativada e adição de sílica ativa apresentou maiores abatimentos no ensaio com tronco de cone.

O cimento de escória ativado com silicato de sódio apresenta início de pega rápido, mas que, segundo TALLING; BRANDSTETR (1989), uma mistura contínua poderia retardar o início de pega. Ressalta-se que faltam estudos conclusivos que possibilitem afirmar a eficiência desta prática. Esse fenômeno pode-se dar em razão da formação de produto da reação entre Ca^{2+} dissolvido da superfície do grão de escória e os ânions ou grupos aniônicos dos ativadores (SHI *et al.*, 1992).

WANG *et al.* (1995) sugerem que em cimentos de escória ativada com silicato de sódio, o início de pega em torno de 15 minutos se dá em razão da formação conjunta de C-S-H e de um gel rico em sílica. Percebe-se que ainda faltam estudos detalhados sobre o mecanismo de endurecimento e de pega no cimento de escória ativada com silicato de sódio. O aumento do teor de SiO_2 e do módulo de sílica são fatores determinantes para que ocorra um rápido início de pega, relatado exhaustivamente por vários autores.

2.6.2 No estado endurecido

2.6.2.1 Resistência à compressão e à tração

JIMÉNEZ *et al.* (1999) desenvolveram um estudo amplo sobre o desempenho quanto a resistência à compressão e à tração de argamassa de escória ativada, onde foram analisados vários fatores: finura da escória, temperatura de cura, concentração do ativador e natureza do ativador. Os autores construíram um arranjo fatorial, variando os níveis de cada um dos fatores: finura da escória (450 m^2/kg e 900 m^2/kg), temperatura de cura (25 °C e 45 °C), concentração do ativador (3% e 4% de Na_2O) e natureza do ativador (silicato de sódio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio). Os ensaios de resistência à compressão e à tração na flexão foram realizados aos 3, 7, 28, 90 e 180 dias. Em todas as idades, o nível de relevância para a resistência à

compressão foi nesta ordem: natureza do ativador > concentração do ativador > finura da escória. As argamassas de escória ativada com silicato de sódio apresentaram os maiores resultados, enquanto as argamassas ativadas com hidróxido de sódio apresentam os resultados menores. Na resistência à tração na flexão o nível de relevância foi distinto e dependente da idade. Até os 28 dias, a importância dos fatores foi na seguinte ordem: natureza do ativador, concentração do ativador, finura da escória e temperatura de cura. Para idades superiores a 28 dias, a cura passa a ser o segundo fator de maior relevância.

O tipo de cura é de fundamental importância para o desenvolvimento das propriedades mecânicas de concretos ou argamassas confeccionados com cimento de escória ativada silicato de sódio, principalmente a cura úmida. A falta de cura úmida pode ocasionar a perda de até 17,2% da resistência à compressão aos 28 dias e de até 53,5% aos 365 dias neste tipo de ativação (COLLINS; SANJAYAN, 2001).

SHI *et al.* (1992) afirmam que a zona de transição de concretos com cimento de escória ativada é diferente da observada em concretos de cimento portland, em razão do cimento de escória não ter grande quantidade de sulfoaluminatos e Ca(OH)_2 . Estas duas espécies químicas seriam o principal fator para a existência de uma zona de transição menos resistente em concretos de cimento portland, ficando implícito por parte dos autores que seria uma das possíveis razões para a elevada resistência mecânica da escória ativada com silicato de sódio.

2.6.2.2 Porosidade

É consensual a existência de uma correlação entre a porosidade e as propriedades mecânicas do cimento portland. Em seus estudos, SHI (1996) indica que argamassas com escória ativada com silicato de sódio apresentam, em geral, maior resistência e menor porosidade, sendo a porosidade aos 3 dias menor do que a porosidade de uma argamassa de cimento portland aos 90 dias. Enquanto a argamassa de cimento portland apresentou distribuição contínua do volume de poros na faixa de 5 nm a 1200 nm, a argamassa de escória ativada com silicato de sódio teve distribuição contínua na faixa de 10 nm a 200 nm, com a maior parte dos poros contidos até o valor de 10 nm.

Estes resultados foram confirmados por OLIVEIRA (2000), em estudo de pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (2% de Na_2O e $\text{Ms}=1,7$ e 5% de Na_2O e $\text{Ms}=1,5$) e de pastas de cimento portland (tipo ARI). As pastas com cimento portland tiveram a maior parte de seus poros compreendida na faixa de 10 nm e 100 nm enquanto as pastas com cimento de escória ativada com silicato de sódio, 5% de Na_2O ($\text{Ms}=1,5$), tiveram a maior parte de seu poros abaixo de 10 nm. Ressalta-se que os autores utilizaram a porosimetria por intrusão de mercúrio que não detecta diâmetros abaixo de 3 nm.

A Fig. 2.2 mostra a distribuição acumulativa de poros para pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio em pó e de cimento portland comum (COLLINS; SANJAYAN, 2000c). Pode-se observar um maior refinamento¹¹ de poros da pasta de escória do que na pasta de cimento.

Fig. 2.2 Distribuição acumulativa de poros em pasta de cimento de escória ativado com silicato de sódio em pó (AASP) e em pasta de cimento portland comum (OPCP), aos 3, 7, 28 e 56 dias. água/aglom = 0,50 (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).

Utilizando dados publicados por COLLINS; SANJAYAN (2000c), foi construída a Fig. 2.3, que mostra que a proporção de mesoporos da pasta de escória ativada é maior, em qualquer idade, do que na pasta de cimento portland.

¹¹ Deslocamento da concentração de poros de uma faixa com diâmetros de poros maiores para uma faixa com diâmetros menores.

Fig. 2.3 Porcentagem de mesoporos (a) e de macroporos (b) de acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC para pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio em pó (AASP) e em pasta de cimento portland comum (OPCP), aos 3, 7, 28 e 56 dias. água/aglom = 0,50 (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).

SHI (1996) utilizou modelos que correlacionam a porosidade total com a resistência à compressão, consagrados para o cimento portland, para argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio, com hidróxido de sódio ou com carbonato de sódio. Foram obtidas correlações significativas, porém pouco se sabe o porquê desta distribuição de poros tão distinta da distribuição do cimento portland. Em geral, pastas de escória ativada com álcalis possuem mais mesoporos¹² e poucos macroporos em relação à pasta de cimento portland, contribuindo assim para uma baixa permeabilidade de compósitos com cimento de escória (WANG *et al.*, 1995).

2.6.2.3 Durabilidade

A reação álcali – agregado é um dos fenômenos que pode afetar a durabilidade de compósitos com cimento de escória ativada, principalmente no caso em que o ativador utilizado é o silicato de sódio ou hidróxido de sódio. BAKHAREV *et al.* (2001) realizaram estudo em concretos com cimento de escória ativada com silicato de sódio ($M_s = 0,75$ e 4% de Na_2O), no qual os corpos-de-prova foram confeccionados com agregados não reativos e agregados reativos e monitorados por 18 meses quanto à sua variação de comprimento. Os autores verificaram que, quando

¹² Os poros são classificados em três categorias de acordo com o diâmetro ($\varnothing$): microporos $\varnothing < 2\text{nm}$; mesoporos $2 < \varnothing < 50\text{ nm}$ e macroporos $\varnothing > 50\text{ nm}$ (IUPAC, 1997).

comparado com o concreto com cimento portland e agregado reativo, o concreto com escória ativada e agregado reativo apresentava uma expansão significativa, evidenciando a reação álcali-agregado. GIFFORD; GILLOTT (1995) apresentam dados que confirma esta susceptibilidade à reação álcali-agregado.

O cimento de escória ativada com silicato de sódio apresenta boa proteção à armadura, pois sua fase líquida na estrutura endurecida é fortemente básica (pH em torno de 12). Outro fator que contribui para esta vantagem é a baixa difusão de íons cloreto em razão da baixa porosidade da escória ativada com silicato de sódio (WANG *et al.*, 1995).

SHI; STEGEMANN (2000) apresentam resultados da resistência à lixiviação ácida de diferentes aglomerantes em ácido acético e ácido nítrico, onde a pasta de escória ativada com silicato de sódio apresentou maior resistência quando comparada com a pasta de cimento portland. Este comportamento foi justificado pelos autores como sendo em razão do teor de cal mais baixo no cimento de escória, ocasionando menor lixiviação. No cimento portland, a dissolução de Ca(OH)_2 , sulfoaluminatos e a descalcificação do C-S-H (que tem uma elevada relação C/S, entre 1,5 e 1,8, comparado ao C-S-H do cimento de escória, com uma relação em torno de 1) incorre na formação de uma camada porosa, diminuindo a resistência e acelerando a lixiviação da pasta.

A eflorescência é um dos problemas freqüentes em concretos e argamassas com cimento de escória ativada, principalmente quando se utilizam ativadores com Na_2O . A lixiviação dos álcalis livres com a evaporação da água é o fenômeno que dá origem à eflorescência (WANG *et al.*, 1995).

KRIVENKO (1994) afirma que os produtos hidratados formados em cimentos tradicionais não são encontrados na natureza e que este fato contribui para a instabilidade e uma durabilidade não tão elevada. Os cimentos de escória ativada com álcalis, ao contrário, formam produtos hidratados análogos a produtos hidratados e anidros estáveis, estes originalmente formados na crosta terrestre no processo de formação de rochas e minerais. O autor define os cimentos de escória como “geocimentos”.

3. RETRAÇÃO DO CIMENTO DE ESCÓRIA

3.1 INTRODUÇÃO

O cimento de escória é um aglomerante que possui características e comportamento distintos do cimento portland, com destaque para sua elevada retração. Este capítulo tem como objetivo reunir conhecimentos sobre o fenômeno da retração no cimento de escória, embasando o programa experimental e a análise dos resultados obtidos segundo a metodologia proposta. São definidos os conceitos básicos relativos à retração, necessários para o entendimento do fenômeno, e é apresentado um levantamento dos estudos sobre a retração do cimento de escória, enfatizando os fatores que mais contribuem para sua ocorrência.

3.2 DEFINIÇÕES

3.2.1 A água na estrutura do cimento hidratado

Antes da apresentação dos principais conceitos sobre retração, é importante definir as condições em que se encontra a água nas misturas cimentícias, no estado fresco e endurecido, em razão do seu importante papel nos mecanismos responsáveis pelas deformações observadas em laboratório e em obra.

A matriz cimentícia do cimento de escória é composta principalmente por silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e vazios, que podem estar saturados, secos ou parcialmente preenchidos por água. A movimentação da água presente faz com que se tenha uma deformação da estrutura do cimento hidratado, a qual irá depender da forma como a água está ligada e do tipo de poro em que a água está contida.

Os poros na estrutura do cimento hidratado são basicamente classificados em *poros de gel* e *poros capilares* (YOUNG, 1988). Os poros de gel são os poros da estrutura interna do C-S-H e têm diâmetro compreendido na faixa¹³ denominada dos microporos ($\emptyset < 2\text{nm}$); já os poros capilares correspondem aos formados pelos vazios

¹³ Os poros podem ser classificados em três categorias de acordo com o diâmetro ($\emptyset$): microporos $\emptyset < 2\text{nm}$; mesoporos $2 < \emptyset < 50\text{ nm}$ e macroporos $\emptyset > 50\text{ nm}$ (IUPAC, 1997).

intergranulares (BUIL; OLLIVIER, 1992) e têm diâmetro compreendido na faixa de mesoporos e macroporos (respectivamente, $2 < \varnothing < 50$ nm e $\varnothing > 50$ nm). Os tipos de água são classificados em função do diâmetro dos poros em que ela se localiza e da sua dificuldade de remoção, sendo atualmente classificada em:

- ❖ *Água quimicamente combinada*: é a água retida nos produtos hidratados do aglomerante, removida apenas em temperaturas acima de 100°C.
- ❖ *Água interlamelar*: é a água que ocupa os espaços entre as camadas internas da estrutura do C-S-H, removida quando em ambiente com umidade relativa em torno ou abaixo de 11% de umidade (TAYLOR, 1997).
- ❖ *Água adsorvida*: é a água que em razão da força de atração molecular permanece fisicamente retida na superfície dos produtos sólidos do aglomerante, presente nos microporos e nos mesoporos.
- ❖ *Água capilar*: é a água contida nos maiores poros capilares, especificamente na faixa de macroporos, também denominada água livre em razão da baixa tensão superficial. Sua remoção não implica na variação de volume.

3.2.2 Mecanismos associados à perda ou ganho de água

A variação dimensional das peças produzidas com cimento, em razão da perda ou ganho de água ou de variação térmica foi bastante estudada e descrita por POWERS (1968) com base em leis da termodinâmica. Ressalta-se que o autor utilizou cimento portland na pesquisa.

É comum separar a atuação dos mecanismos que explicam o efeito movimentação da água conforme a faixa de umidade (XI; JENNINGS, 1989). Outros fatores importantes para diferenciação entre os mecanismos atuantes são: a porosidade, a microestrutura da fração sólida do material e a forma com que a água contida está ligada a esta fração sólida. Os principais mecanismos causadores da retração são apresentados a seguir.

3.2.2.1 *Mecanismo de tensão ou depressão capilar*

A água condensada no interior do poro capilar está sujeita a uma pressão de confinamento, principalmente na faixa de mesoporos. O mecanismo que provoca a deformação quando da perda desta água, quer seja para o ambiente ou para a formação de produtos hidratados, está fundamentado no efeito físico da retração por depressão capilar.

A pressão do líquido que se encontra dentro de capilares é denominada pressão capilar. A tensão superficial e o raio de curvatura da superfície formada pelo líquido (menisco) são parâmetros com os quais se calcula a pressão capilar, de acordo com a Equação de Laplace.

$$P_c = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq.(3.1)}$$

Onde:

P_c = Pressão capilar;

σ = Tensão superficial;

R_1 e R_2 = São os raios de curvatura do menisco nas direções ortogonais.

A pressão capilar exerce uma força de atração (F_a) entre as paredes do capilar ou entre duas partículas separadas por um líquido que preenche o capilar. Em um ambiente com umidade relativa igual a 100%, tem-se uma pressão de vapor saturante¹⁴ em equilíbrio com a pressão capilar. Quando o material poroso é exposto a um ambiente com umidade relativa¹⁵ abaixo de 100%, ocorre desequilíbrio entre a pressão de vapor parcial¹³ e a pressão capilar, causando evaporação do líquido que forma o menisco para que seja atingido um equilíbrio (QUAGLIANO;

¹⁴ É a pressão exercida pela máxima quantidade de vapor de água contido no ar a uma determinada temperatura.

¹⁵ Quando a quantidade de vapor de água não é suficiente para saturar o ar, a pressão é dita pressão parcial de vapor. A umidade relativa nada mais é do que a razão entre a pressão parcial de vapor (p) e a pressão de vapor saturante (p_o), expressa em porcentagem.

VALLARINO, 1985). A pressão capilar de equilíbrio é expressa pela equação de Kelvin.

$$p_c = \frac{M_v}{\rho_a RT} \cdot \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{Eq.(3.2)}$$

Onde:

p_c = pressão capilar;

M_v = massa de um mol de água;

ρ_a = densidade da água;

R = constante geral dos gases perfeitos;

T = temperatura;

$\frac{p}{p_0}$ = umidade relativa¹⁵.

Com a evaporação da água em ambientes com umidade relativa abaixo de 100%, ocorre a diminuição do raio do menisco até ser atingida a pressão de equilíbrio, como estabelecido pela equação de Kelvin. De acordo com a equação de Laplace, a diminuição do raio do menisco provocará um aumento da pressão capilar e, conseqüentemente, da força de atração entre as partículas, manifestada pela retração do material (WITTMANN, 1982; YOUNG, 1988; BASTOS, 2001).

Há um estágio limite onde a resistência à tração da água é excedida, não sendo mais possível existir o menisco. YOUNG (1988) sugere que a pressão capilar só é significativa em poros com diâmetro abaixo de 35 nm, atingindo um valor máximo em poros em torno de 2,5 nm em ambiente com umidade relativa entre 40% e 50%. XI; JENNINGS (1989) confirmam que o estágio limite é atingido para poros com 2,5 nm, em ambiente com 40% de umidade relativa.

3.2.2.2 Mecanismo de variação da pressão de separação¹⁶

Com a secagem progressiva do material poroso, ocorre a formação de meniscos em poros capilares, no entanto, admite-se que neste mesmo poro existem superfícies sólidas muito mais próximas do que o admitido pela teoria de depressão capilar. Neste caso, uma tensão normal resulta das camadas de água adsorvidas sobre as duas superfícies formadas pelo estreitamento do poro (Fig. 3.1), impedindo que haja uma maior aproximação entre as superfícies sólidas (XI; JENNINGS, 1989). Esta tensão é designada pressão de separação.

Fig. 3.1 Representação esquemática da adsorção da água em um capilar de pasta de cimento (BAZANT, 1972, apud YOUNG, 1988).

Em virtude do estabelecimento do equilíbrio com a umidade relativa, a água sai do capilar e há diminuição da espessura das camadas de água adsorvida. Isto resulta na diminuição da tensão de separação e, conseqüentemente, resulta em retração. Apesar de estar relacionado à perda de água em poros capilares em ambientes com umidade relativa acima de 50% (WITTMANN, 1982), o mecanismo de variação da pressão de separação também é considerado como a principal causa da retração em razão da

¹⁶ Na literatura nacional, freqüentemente se encontra este mecanismo denominado como *pressão de desligamento*, o que seria uma tradução literal da expressão em inglês, *disjoining pressure*. Esta denominação também se deve à explicação do mecanismo ser baseada na adsorção de água de acordo com o *modelo de Munich*. Neste estudo, adotou-se o termo *pressão de separação* por descrever de uma forma mais adequada o mecanismo do fenômeno da dessorção.

perda da água interlamelar, o que seria uma contradição, pois a perda desta água somente ocorre em ambiente com umidade relativa inferior a 11% (TAYLOR, 1997).

3.2.2.3 *Mecanismo de variação da tensão superficial*

A tensão superficial resulta do desequilíbrio de forças na superfície dos materiais, decorrente de cargas não neutralizadas presentes na superfície. O desequilíbrio destas forças resulta em tensões de tração na superfície livre ou na interface entre dois materiais; sendo a interface sólido-líquido, a tensão superficial provoca a compressão do sólido.

Quando ocorre a adsorção de um filme de água na superfície de um sólido, as moléculas de água são capazes de neutralizar, em alguma extensão as forças presentes na superfície sólida, reduzindo o nível de energia superficial do sólido. Em um material poroso, com umidade abaixo de 40%, a secagem progressiva reduz o filme de água adsorvida à superfície das partículas sólidas e, por consequência, aumenta a tensão superficial entre a água e a superfície sólida. Isto provoca uma compressão da superfície sólida que se manifesta por uma contração da massa. Como os materiais cimentícios em geral têm uma grande área específica, a diminuição da umidade relativa aumenta a tensão superficial na interface sólido – líquido, que pode resultar em uma retração significativa do material. Alguns aditivos redutores de retração agem diminuindo a tensão superficial da água, obtendo com isto deformação por retração menor.

3.2.3 Retração: tipos e mecanismos

Existem dificuldades no entendimento do fenômeno da retração em razão da complexidade dos diferentes mecanismos atuantes e de fatores que podem influenciar o fenômeno. Com base nas descrições dos mecanismos associados à perda de água, pode-se resumir que no decorrer da secagem do material ocorre:

- Perda da água capilar contida nos poros de maior diâmetro (macroporos), porém sem atingir valores significativos de tensão capilar;
- Início da formação de meniscos na faixa de mesoporos e do conseqüente aumento da tensão capilar. Ao mesmo tempo, a difusão da água contida em poros

com diâmetro menor, porém conectados, também provoca uma variação da pressão de separação;

- Em ambientes com umidade relativa baixa, os diâmetros de poros pequenos (40% de umidade relativa e 2,5 nm), atingem um estágio onde não é possível existir o menisco. A partir desse instante, a variação dimensional se dá em razão da variação de tensão superficial da água adsorvida na superfície sólida e da variação da pressão de desligamento da água interlamelar do C-S-H.

Em geral, vários mecanismos podem atuar causando deformação volumétrica, porém, pode-se simplificá-los para exemplificar a deformação no cimento hidratado:

$$\epsilon = \epsilon_{rs} + \epsilon_f + \epsilon_{ra} + \epsilon_{\Delta t} + \epsilon_c \quad \text{Eq.(3.3)}$$

Onde:

ϵ = deformação total

ϵ_{rs} = deformação resultante da retração por secagem

ϵ_f = deformação resultante da fluência

ϵ_{ra} = deformação resultante da retração autógena

$\epsilon_{\Delta t}$ = deformação resultante da variação de temperatura

ϵ_c = deformação resultante da carbonatação

A deformação resultante da fluência e nem o grau de restrição da peça foram objetos desta pesquisa, optou-se pelo estudo em peças livre de restrições. O grau de restrição da peça é importante quando analisado o surgimento de tensões em razão de deformações ocorridas na peça.

As retrações em materiais cimentícios podem ser classificadas nos seguintes tipos:

- ❖ **Retração plástica:** ocorre antes do fim de pega, ainda no estado fresco através da evaporação rápida inicial da água de amassamento, pela superfície exposta da mistura cimentícia, resultando em fissuração superficial, facilmente observável.
- ❖ **Retração por secagem:** acontece depois do fim da pega do cimento e ocorre devido à redução dimensional causada pela evaporação da água de poro da

mistura cimentícia. Em um ambiente com umidade abaixo de 100%, na pasta de cimento dá-se à perda de água e a conseqüente retração (POWERS, 1968).

- ❖ **Retração química:** diminuição dimensional em razão do volume de produtos hidratados ser inferior ao volume de produtos anidros. Também denominada de *contração Le Chatelier*, autor da descoberta do fenômeno.
- ❖ **Retração autógena:** definida como a mudança de volume sob temperatura constante, e sem perda de umidade da mistura cimentícia para o meio ambiente, é causada pela redução da umidade relativa no interior dos poros em decorrência da evolução da hidratação do cimento (POWERS, 1968). Neste tipo de retração, ocorre o consumo da água dos capilares em razão das reações de hidratação resultando na retração do material. Este mecanismo também é conhecido como auto-secagem. TAZAWA *et al.* (2000) sugere que o resultado macroscópico da retração autógena é soma da retração química mais o efeito físico da auto-secagem, que seria a retração por depressão capilar.
- ❖ **Retração ou contração térmica:** A reação entre o cimento e a água é exotérmica, gerando calor, liberado para o ambiente, sendo parte deste calor liberado nas idades iniciais quando a mistura cimentícia ainda é suscetível a deformações; em grandes volumes parte deste calor é acumulada ocasionando uma expansão térmica. Quando a taxa de hidratação diminui, a temperatura diminui e, como conseqüência, tem-se a retração térmica ou contração térmica, que pode causar sérios danos a determinadas estruturas (WITTMANN, 1982).

A retração por secagem e a retração autógena são causadas, principalmente, pelo mesmo mecanismo de tensão capilar. A causa da retração por secagem é a perda da umidade para o ambiente e a retração autógena para as reações de hidratação.

Parte da retração pode ser considerada reversível, retornando a valores mais próximos das dimensões originais (MEHTA, MONTEIRO, 1994). Geralmente, esta recuperação se dá através de um molhamento da peça. Porém, a maior parte da retração não é recuperada com o molhamento, sendo esta parte denominada de retração irreversível, provavelmente em razão de mudanças na estrutura do C-S-H durante o período de secagem (MEHTA, MONTEIRO, 1994).

3.3 ESTUDOS REALIZADOS NO BRASIL E NO EXTERIOR

No Brasil, um dos estudos pioneiros sobre cimento de escória foi o realizado por TEZUKA *et al.* (1984). A escória de alto-forno moída foi ativada com hidróxido de sódio e com cal hidratada. Os autores concluíram que as argamassas ativadas com cal hidratada tiveram retração maior do que as argamassas ativadas com hidróxido de sódio e ambas tiveram retração maior do que as argamassas de cimento portland; porém não aprofundaram os estudos para descobrirem as possíveis causas da retração elevada nas argamassas ativadas.

JOHN (1995) ressaltou dentro de vários itens de sua tese, a necessidade de se estudar de maneira mais aprofundada a retração dos cimentos de escória ativada. Pelos dados disponíveis não foi possível correlacionar a distribuição de poros com a retração por secagem, propondo que características da microestrutura do C-S-H, tais como o grau de polimerização e a elevada superfície específica poderiam vir a explicar a elevada retração deste tipo de cimento. JIANG *et al.* (1997), em estudo realizado em argamassas de escória ativada com silicato de sódio ou hidróxido de sódio, confirmaram a retração elevada da escória ativada com silicato de sódio.

ANDERSSON; GRAM (1988) realizaram estudo sobre as propriedades dos cimentos de escória, obtidos por ativação com hidróxido de sódio, com carbonato de sódio e com silicato de sódio. A retração foi analisada com muitas variações de teores de ativadores. Os autores concluíram que a retração em argamassa de escória ativada com silicato de sódio curadas ao ambiente foi quase 3 vezes maior do que em argamassas com cimento portland.

HÄKKINEN (1992) estudou a tendência à fissuração em corpos-de-prova (40x40x160 mm) de concretos com cimento de escória álcali-ativada. Como ativador alcalino foi utilizado somente o hidróxido de sódio (NaOH) no teor de 3% da massa de escória. O outro ativador utilizado foi o cimento portland de alta resistência inicial, numa relação de 70% de escória e 30% de cimento, e como mistura de referência foi confeccionado um traço com 100% de cimento portland de alta resistência inicial. Foi observado que a retração do concreto com cimento de escória ativada com 3% de NaOH continua a crescer ao longo do tempo, atingindo valores

maiores do que o concreto com cimento portland e o concreto com adição de 70% de escória (Fig. 3.2).

Fig. 3.2 Retração por secagem em concretos com escória ativada com 3% NaOH (AA GS), concretos com 30% de cimento portland e 70% de escória (GS+PC) e concretos com apenas cimento de portland (PC). Relação água/aglomerante: 0,35; cura submersa em água ($T=40^{\circ}\text{C}$) por 3 semanas (HÄKKINEN, 1992).

KUTTI (1992) realizou estudo mais aprofundado sobre o efeito da microestrutura dos cimentos de escória ativada com hidróxido de sódio na retração. O autor concluiu que a formação de um gel rico em sílica é a principal causa da retração e que a mesma é substancial.

Diversos autores (KUKKO; MANNONEN, 1982; ANDERSSON; GRAM, 1988; HÄKKINEN, 1992; WANG *et al.*, 1995; TAYLOR, 1997; BAKHAREV *et al.* 1999; COLLINS; SANJAYAN, 1999a) confirmam que a retração em cimentos de escoria ativada é bem maior do que nos cimentos portland comuns. Porém, poucos detalham de maneira aprofundada o comportamento da retração, faltando apresentar dados como a perda de massa, fundamental para se correlacionar dados de retração por secagem com a hidratação. Posteriormente, COLLINS; SANJAYAN (2000c) discutem essa relação.

As pesquisas mais recentes sobre o cimento de escória ativada foram realizadas na Austrália, no Departamento de Engenharia Civil e de Engenharia dos Materiais da Universidade de Monash. Esse grupo de pesquisa produziu vários trabalhos sobre o cimento de escória ativada, a maioria com a metodologia baseada no comportamento do material aplicado (estudos simulados em lajes e vigas), observação do comportamento e tentativa de solução dos problemas do material. Os relatos dos estudos iniciais do grupo de pesquisa australiano (BAKHAREV *et al.*, 1999;

COLLINS; SANJAYAN, 1999a; COLLINS; SANJAYAN, 1999b) mostraram-se bastante confusos, em muitos dos quais faltavam informações¹⁷ básicas para uma boa análise, tais como: teores de ativador, dosagem das argamassas, perda de massa, tempo de cura, entre outras.

Este grupo realizou vários estudos com objetivo de solucionar o problema da retração, porém a falta de uma caracterização do comportamento da retração e de uma sistemática adequada dos estudos parece ter dificultado o entendimento do fenômeno. No entanto, cabe ressaltar a importância de se aproveitar essas experiências no que diz respeito a resultados obtidos em concretos e em aplicações práticas. A base de toda metodologia e materiais utilizados pelo grupo foi baseada no trabalho realizado por COLLINS; SANJAYAN (1999a). Em vários trabalhos subsequentes foi utilizada a mesma metodologia e materiais, variando-se detalhes que pretendiam solucionar o problema da retração.

COLLINS; SANJAYAN (1999b) estudaram concretos de cimento de escória ativada com silicato de sódio ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O), utilizando agregado poroso saturado como meio de reduzir a retração por secagem, pois a água contida no agregado poroso funcionaria como uma cura interna do concreto, diminuindo a retração por secagem. Os resultados obtidos foram bons quanto à diminuição da retração por secagem do cimento de escória ativado, porém a retração continuava significativamente maior do que a retração no concreto com cimento portland comum. É possível que isto seja decorrente da maior retração autógena do cimento de escória ativada quando comparada à do concreto de cimento portland.

Em um dos poucos trabalhos que apresentam a perda de massa, COLLINS; SANJAYAN (2000c) verificaram que o concreto com cimento portland teve uma perda de massa maior que o concreto com escória ativada (Fig. 3.4), porém este último teve retração maior (Fig. 3.3). Os autores concluíram que a perda de massa não é inteiramente responsável pela elevada retração do concreto com cimento de escória. Realmente, fica evidente que a perda de água não explica a retração elevada do cimento de escória ativada com silicato de sódio. Estudos anteriores

¹⁷ Algumas informações foram obtidas por meio de comunicação via e-mail diretamente com os autores.

(WITTMANM, 1982; YOUNG, 1988) mostram que a distribuição dos poros e as características do C-S-H têm uma influência crítica na retração por secagem, podendo elucidar determinados aspectos do comportamento da retração.

Fig. 3.3 Retração por secagem em concretos de escória ativada com silicato de sódio (AASC) ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O) e concretos com cimento comum (OPCC); água/aglom=0,5; cura em câmara seca (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).

Fig. 3.4 Perda de massa em concretos de escória ativada com silicato de sódio (AASC) ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O) e concretos com cimento portland comum (OPCC) ; água/aglom=0,5; cura em câmara seca (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).

Ainda neste estudo, os autores verificaram que a retração do cimento de escória é realmente elevada, pois mesmo em concretos com quantidade significativa de agregado e, conseqüentemente, quantidade menor de pasta, foi verificada uma retração quase 4 vezes superior a do concreto com cimento portland normal.

Em resumo, pode-se dizer que apesar de ser apontado como um dos pontos negativos do cimento de escória, nota-se que existem poucos estudos sistêmicos sobre sua retração. Como descrito anteriormente, com diferentes tipos e teores de ativador têm-se cimentos com características distintas, fazendo com que estudos realizados sobre a

retração do cimento de escória sejam difíceis de ser comparados devido ao grande número de combinações de ativadores.

3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA RETRAÇÃO DO CIMENTO DE ESCÓRIA

São vários os fatores que podem influenciar a retração do cimento de escória. Neste capítulo são apresentados alguns dos mais importantes. Porém, é importante ressaltar que muitos dos fatores aqui analisados individualmente podem interagir e influenciar conjuntamente a retração.

3.4.1 Microestrutura

A influência da microestrutura sobre a retração foi proposta por HÄKKINEN (1992) que estudou a escória ativada com hidróxido de sódio, 3% da massa de escória. Concluiu que a tendência à fissuração do concreto de escória álcali-ativado pode ser devido à baixa capacidade de deformação da estrutura granular pela falta de produto hidratado com morfologia fibrosa. Segundo a autora, a principal diferença entre a morfologia dos produtos formados no cimento de escória e o cimento portland, é que na escória ativada, formam-se produtos de hidratação com textura lisa e granular (Fig. 3.5 a), faltando o produto hidratado com morfologia fibrosa, característica dos cimentos portland (Fig. 3.5 b). Nas primeiras idades, quando a resistência da matriz ainda é baixa, podem ser formadas microfissuras devido às deformações geradas pelo endurecimento, ocorrendo a diminuição das fissuras com o passar da idade e, conseqüentemente, aumento da resistência da matriz.

Fig. 3.5 Características da morfologia dos produtos hidratados com 1 dia de idade e uma relação água/aglomerante de 0,40. a) pasta de cimento de escória ativada e b) pasta de cimento portland comum (HÄKKINEN, 1992).

Apesar de não estar contido no escopo do trabalho, a autora, supõe algumas razões para que os produtos hidratados do cimento de escória álcali-ativada tenham a morfologia do tipo granular e falta de material do tipo fibroso. Uma das razões seria a porcentagem de cálcio mais baixa comparada ao cimento portland ou a baixa cristalização dos produtos hidratados. No entanto, o estudo não embasa estas suposições com ensaios específicos ou outros estudos, necessitando-se de afirmações mais concretas sobre a influência da microestrutura na retração.

KUTTI (1992) realizou a sua pesquisa com pastas de escória ativada com 8% de hidróxido de sódio, não com o objetivo de analisar a composição dos produtos hidratados, mas de observar a microestrutura em diferentes estágios de hidratação, ao microscópio eletrônico de varredura. A relação água/aglomerante foi igual a 0,29 tanto para as pastas de cimento de escória quanto para as pastas de referência feitas, de cimento portland comum.

Na Fig. 3.6, tem-se uma pasta de cimento de escória e uma pasta de cimento portland após duas horas. Pode-se observar que os produtos precipitados na pasta de escória têm uma forma globular e volumosa e cobrem praticamente toda a superfície dos grãos de escória, enquanto na pasta de cimento portland, a precipitação não é tão uniforme sobre a superfície dos grãos, parecendo prevalecer em determinadas fases do grão. Os produtos precipitados na pasta de cimento portland têm aparência estratificada e menor tamanho do que os produtos precipitados na pasta de escória.

Fig. 3.6 Imagens de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura de pasta após duas horas, água/aglomerante = 0,29: a) escória ativada e b) cimento portland comum (KUTTI, 1992).

Na Fig. 3.7, apresenta-se imagens de pastas de escória ativada após dois meses, onde pode-se identificar duas fases: uma mais globular e volumosa, formando uma massa contínua; e outra com características irregulares e mais porosa, assemelhando-se à fase C-S-H do cimento portland hidratado. Às observações do autor, acrescenta-se que essa morfologia é típica de relações água/aglomerante baixas. Este estudo é citado por vários autores, como base para a explicação da retração elevada do cimento de escória ativada com silicato de sódio, mesmo sem apresentar resultados com este tipo de ativador.

Fig. 3.7 Imagens de elétrons secundários por microscopia eletrônica de varredura de pasta de escória após dois meses, água/aglomerante = 0,29: a) aumento de 10.000 vezes e b) aumento de 30.000 vezes (KUTTI, 1992).

De acordo com GLUKHOVSKY *et al.* *apud* KUTTI (1992), a fase inicial formada nos cimentos de escória álcali-ativada é rica em silicatos hidratados e ácido silícico. O ácido silícico pode polimerizar-se na solução alcalina, resultando em gel de sílica em poucos minutos. O autor define o gel de sílica como sendo um material amorfo, descrito como uma rígida rede tridimensional constituída por partículas coloidais de sílica. O gel de sílica é instável e começa a retrair, liberando espontaneamente água de sua massa. Durante o processo de sinérese¹⁸, uma parte líquida retida pelo gel é expelida, restando ainda um teor alto, em torno de 90%. Essa quantidade alta de água contida no gel de sílica pode ser perdida com o tempo, gerando uma retração contínua e uma quebra progressiva das ligações partícula-partícula da estrutura. Essa retração é considerada pelo autor como essencialmente irreversível.

¹⁸ Exsudação de líquido de um gel, no sentido químico.

As características da deformação da sílica gel correspondem às encontradas na fase gel presente em cimentos de escória ativada, indicando que o gel formado no primeiro estágio de hidratação seja um tipo de sílica gel. Este gel rico em sílica, formado nas primeiras idades, é volumoso, contínuo e contém uma grande quantidade de água. Por não estar firmemente combinada é perdida em quantidades consideráveis ao longo do tempo, o que resulta em fissuras dentro do gel (KUTTI, 1992).

SILVA (1998) em trabalho com cimento de escória ativada com silicato de sódio (5% de Na_2O e $M_s = 1,7$) também apresenta algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e identifica a existência de um gel rico em sílica de acordo com microanálise por EDS (espectrometria de dispersão de energia). Na Fig. 3.8, observam-se os produtos hidratados com morfologia amorfa, caracterizando um gel, o qual, de acordo com a microanálise por EDS, é rico em sílica.

Fig. 3.8 a) e b) micrografias de elétrons secundários em superfície de fratura em pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (5% de Na_2O e $M_s = 1,7$). c) O ponto P7 indica local onde foi realizado a microanálise por EDS (SILVA, 1998).

Como conclusão sobre a influência da microestrutura na retração, pode-se afirmar que existe a necessidade de estudos mais incisivos para confirmar se realmente o gel

rico em sílica é determinante para a retração do cimento de escória. Questiona-se também a existência do gel rico em sílica e do seu papel na retração quando da ativação com o silicato de sódio, pois na maior parte dos estudos citados anteriormente, é empregado o hidróxido de sódio como ativador. Em estudos realizados com cimento de escoria ativada com silicato de sódio, observou-se a maior retração deste quando comparado ao cimento portland, porém a mistura com cimento de escória apresentou menor perda de água do que o cimento portland (COLLINS; SANJAYAN, 2000c). Portanto, é questionável que a perda de água de um gel rico em sílica seja a principal causa de retração do cimento de escória, necessitando-se de estudos que correlacionem a perda de água com a estrutura porosa formada.

3.4.2 Tipo e teor de ativador

Parece ser consensual que misturas de escória ativada com silicato de sódio apresentam retração por secagem bem maior do que misturas ativadas com outros ativadores, porém esta retração varia bastante de acordo com a concentração de Na_2O e SiO_2 . JOHN (1995) verificou que as misturas ativadas apenas com silicato de sódio ($M_s=1,48$ e 5% de Na_2O) apresentaram uma retração maior do que as outras misturas ativadas com hidróxido (5%) de sódio ou com cal hidratada (5%). Segundo a análise, o autor atribui esses resultados à influência do teor de SiO_2 , mas observa que esta influência não é significativa após 42 dias. Admite também que a retração tem uma taxa maior nas misturas com SiO_2 , mas que isto não deve ser interpretado como uma tendência maior à fissuração resultante dos esforços de retração, pois estas argamassas possuem resistência mecânica elevada. No entanto, não foi objetivo do estudo descrever a cinética da retração por secagem desde das primeiras idades, tanto que os corpos-de-prova foram submetidos à cura úmida durante 16 dias, perdendo grande parte do comportamento.

De modo geral, o cimento de escória ativada com hidróxido de sódio apresenta retração por secagem menor do que o cimento ativado com silicato de sódio. Quando se utiliza a cal hidratada como ativador tem-se uma retração por secagem levemente maior do que quando se utiliza o hidróxido de sódio. Um dado importante verificado por JOHN (1995) foi que a adição de cal hidratada reduz de maneira significativa a

retração das misturas com silicato de sódio, porém, nas misturas ativadas apenas com cal hidratada, o aumento no teor de cal hidratada provoca aumento na retração.

3.4.3 Finura da escória

TEZUKA *et al.* (1984) comparam a retração em argamassas de escórias com diferentes finuras: 400, 600 e 900 m²/kg, todas com a/aglo=0,48, e dois tipos de ativadores: hidróxido de sódio e cal hidratada tanto nas argamassas ativadas com cal hidratada como nas argamassas ativadas com hidróxido de sódio. Quanto maior a finura da escória, maior a retração por secagem. ANDERSSON; GRAM (1988) confirmam o aumento retração por secagem com o aumento da finura da escória, provavelmente em razão do maior refinamento de poros.

3.4.4 Porosidade

Discutindo os resultados da retração, JOHN (1995) tentou correlacionar os resultados da porosimetria com a retração por secagem, pois a porosidade total está associada à retração e a uma quantidade maior de poros, em uma determinada faixa (abaixo de 30 nm). No entanto, mesmo confirmando que as misturas ativadas com silicato de sódio tiveram volume maior de poros na faixa (mesoporos) que pode causar uma retração maior, o autor não conseguiu obter uma correlação significativa.

A distribuição de poros tem uma importante influência na retração, pois de acordo com o raio do poro, a pressão de desligamento ou a movimentação da água podem fazer com que se tenha um aumento da retração (COLLINS; SANJAYAN, 2000c).

3.4.5 Cura e condições de exposição

YONGDE; YAO (2000) comprovaram que existe um grande efeito da cura sobre o desenvolvimento da resistência à compressão e da retração do cimento de escória. Corpos-de-prova (4x4x16 cm) curados em água a 20°C apresentaram maiores resistências e uma retração menor. COLLINS; SANJAYAN (2000a) também confirmam que a cura melhora de maneira significativa o desempenho quanto à retração do cimento de escória.

ANDERSSON; GRAM (1988), em estudo sobre cimento de escória ativada com silicato de sódio ou hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, determinaram a retração em corpos-de-prova (4x4x16 cm) de argamassa após 7, 14, 21, 35, 63, 119 e 231 dias em ambiente com temperatura de 20°C e 80% de umidade, chegando à conclusão que a ativação com o silicato de sódio apresenta retração por secagem maior do que a dos demais ativadores. Porém, não seria esta conclusão a mais interessante a ser extraída deste estudo, e sim que a condição de exposição e metodologia adotada antes do início das leituras de variação linear de comprimento prejudicaram a caracterização do comportamento da retração. Os autores realizaram as leituras iniciais de 1 a 3 dias após a desmoldagem, retornaram a medir apenas aos 7 dias, não acompanhando a retração entre 3 e 7 dias. TEZUKA *et al.* (1984) e JOHN (1995) também adotaram o mesmo procedimento similar de leitura da variação linear de comprimento.

O acompanhamento da retração nas primeiras idades é de suma importância, principalmente no caso do cimento de escória ativada com álcalis, pois a retração é acentuada logo após a desmoldagem (MELO NETO *et al.*, 2001). COLLINS; SANJAYAN (2000b) também ressaltam que se não for feita uma análise dos procedimentos usados por outros pesquisadores, não se tem como comparar resultados publicados de maneira satisfatória, e que a caracterização do comportamento da retração após um tempo de cura úmida de 7 ou 28 dias também dificulta a análise, pois grande parte da retração já terá ocorrido. O que se tem são valores pontuais, não se tendo informações sobre a evolução do fenômeno.

COLLINS; SANJAYAN (1999b) relatam a tentativa de solucionar o problema da retração com um tipo de cura denominada “interna”, com a substituição do agregado graúdo normal do concreto de escória ativada com silicato de sódio por um agregado poroso saturado com água, no caso uma escória de alto forno resfriada. A água absorvida pelo agregado supriria a água perdida por evaporação, diminuindo a retração por secagem. A retração foi determinada em corpos-de-prova (75x75x285 mm) de concreto com uma relação água/aglomerante igual a 0,50 sob três condições de exposição: exposta, selada e de acordo com a norma australiana AS1012, parte 13 (sete dias em cura submersa seguida de exposição à 23°C e 50% U.R.).

Seguindo a mesma tendência observada em pastas e argamassas, o concreto de escória ativada com silicato de sódio (AAS-Basalt) ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O) apresentou maior retração comparado ao concreto feito com cimento portland comum (OPC-Basalt) nas condições da AS1012. O concreto de escória ativada com silicato de sódio ($M_s=0,75$ e 4% de Na_2O) e com agregado gráudo poroso saturado (AAS-BFS) apresentou retração significativamente menor, mas aos 56 dias ainda foi 17% maior do que no concreto feito com cimento comum (Fig. 3.9).

Fig. 3.9 Retração por secagem, após sete dias em cura submersa seguida pela exposição a 23°C e 50% U.R. (COLLINS; SANJAYAN, 1999b).

Com exposição imediatamente após a desmoldagem à temperatura de 23°C e 50% U.R. todas as misturas apresentaram maior retração por secagem do que na condição proposta pela normalização australiana. Porém, é importante ressaltar que a retração por secagem do concreto de escória ativada com silicato de sódio foi 19% menor com a utilização de agregado gráudo poroso, conforme ilustrado na Fig. 3.10.

Fig. 3.10 Retração por secagem, cura ambiente a 23°C e 50% de umidade relativa a partir de 1 dia (COLLINS; SANJAYAN, 1999b).

Com os corpos-de-prova selados, pode-se notar que existe uma diferença quase desprezível entre a retração dos concretos com agregado gráudo poroso e com

agregado normal. Este comportamento é estranho, pois mesmo selado o agregado poroso saturado deveria suprir a água, que nesse caso seria perdida apenas para as reações de hidratação. No entanto, o comportamento foi praticamente igual, tendo os dois uma retração bem maior do que no concreto confeccionado com cimento portland comum.

Fig. 3.11 Retração com cura selada a 23°C (COLLINS; SANJAYAN, 1999b).

Para KUTTI (1992), a retração por secagem é considerável tanto em umidade normal como em umidades altas. Com relação ao comportamento de retração do cimento de escória, o autor também relata que: a cura úmida inicial não impede a retração; enquanto os cimentos de escória álcali-ativada apresentaram uma retração significativa, o cimento portland comum apresenta uma expansão; a porção irreversível da retração, em razão da secagem inicial, foi maior do que no cimento portland. A falta de cura aumenta de maneira significativa o número de microfissuras em argamassa de cimento de escória ativada (COLLINS; SANJAYAN, 2001) e, conseqüentemente, a resistência à compressão.

3.5 COMENTÁRIOS

Com base nesta revisão bibliográfica, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- A retração em corpos-de-prova ou componentes de cimento de escória ativada é significativamente maior do que em elementos com cimento portland.
- O mecanismo que comanda o fenômeno da retração em cimentos de escória ativada não é apenas a perda de água ou o efeito químico da hidratação, existindo evidências de que a natureza dos produtos hidratados pode também ser responsável pela elevada retração deste tipo de cimento.

- Desses dados levantados, conclui-se que há necessidade de estudos mais sistemáticos e detalhados da evolução do fenômeno, que possam servir como base de melhor conhecimento do desempenho desse material. O que motivou o presente estudo, segundo os objetivos citados no item 1.2.
- Lacunas no conhecimento do cimento de escória dificultam a difusão de sua utilização como material de construção civil.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 DEFINIÇÃO DO PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este programa experimental foi elaborado com o objetivo de caracterizar o comportamento da retração livre em argamassa de cimento de escória ativada. Os ensaios para determinação do comportamento da evolução da retração por secagem e autógena foram definidos como tema central do programa experimental, sendo a sua análise apoiada na determinação da cinética das reações de hidratação, natureza e quantidade dos produtos hidratados formados e porosidade. Complementam esses ensaios a caracterização de propriedades mecânicas.

De acordo com a natureza do produto hidratado e sua quantificação, pode-se analisar o comportamento das propriedades estudadas nesta pesquisa. A difração por raios X identifica a natureza dos produtos hidratados, auxiliando a análise da termogravimetria. Por esta técnica são identificados e quantificados os principais compostos, com base na perda de massa correspondente a eventos que ocorrem durante o aquecimento de 25°C a 1000°C. O ensaio de calorimetria permite acompanhar a cinética das reações de hidratação, determinante para a melhor compreensão do comportamento das propriedades estudadas. A porosidade, determinada por intrusão de mercúrio, é conseqüente à evolução das reações e produtos formados; como discutido no capítulo 3, o volume de poros em determinadas faixas de diâmetro relaciona-se com a retração por secagem e autógena.

Os ensaios mecânicos para determinação da resistência à compressão e à tração e módulo de elasticidade foram previstos por serem parâmetros fundamentais para uma futura análise das tensões geradas pela retração, além da resistência à compressão ser um importante indicador de desempenho.

Este trabalho está inserido no contexto de trabalhos anteriores e integra uma série de trabalhos realizados no Departamento de Construção Civil da Escola Politécnica da USP. Por isto, dando prosseguimento aos trabalhos desta linha de pesquisa, algumas

das variáveis adotadas foram extraídas de estudos anteriores de JOHN (1995), SILVA (1998) e OLIVEIRA (2000).

4.1.1 Variáveis

4.1.1.1 Tipo e concentração dos ativadores

Foram utilizados quatro tipos de ativadores: hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio e gipsita mais hidróxido de cálcio e o silicato de sódio em três níveis de concentração de Na_2O e SiO_2 , mantido o módulo de sílica ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) igual a 1,7.

A Tabela 4.1 apresenta os tipos de ativadores aplicados, suas concentrações em relação a massa de aglomerante e a simbologia adotada para cada cimento deste estudo.

Tabela 4.1 Composição dos cimentos utilizados e a simbologia adotada.

Cimento	Ativador			Simbologia
	Tipo	Teor (% massa)	Módulo de sílica	
Escória de Alto-forno	Silicato de sódio	2,5% Na_2O +4,25% SiO_2	1,7	2NS
	Silicato de sódio	3,5% Na_2O +5,95% SiO_2	1,7	3NS
	Silicato de sódio	4,5% Na_2O +7,65% SiO_2	1,7	4NS
	Hidróxido de sódio	5% Na_2O	-----	5N
	Cal hidratada + Gipsita	2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 6% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-----	2CG
	Cal hidratada	5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	-----	5C
Cimento portland	-----	-----	-----	ARI

4.1.1.2 Dosagem das argamassas

Foi empregada a proporção 1:2:0,48 dos materiais aglomerante : agregado : água, em massa. Adequado às condições de moldagem e sem exsudação de água elevada. Neste estudo foi considerado que o aglomerante corresponde à soma da massa de escória mais a parte sólida do ativador.

4.1.1.3 Cimento portland de referência

Como referência foi adotado o cimento portland CPV-ARI – ABNT NBR 5733/91 – *Cimento Portland de alta resistência inicial*, pois apresenta finura mais próxima do cimento de escória, menor teor de adições (OLIVEIRA, 2000) e, principalmente, a possibilidade de desmoldagem na mesma idade do cimento de escória ativada com silicato de sódio ou hidróxido de sódio, ou seja, após 6 horas.

4.1.1.4 Condições de cura e exposição

Para os ensaios de retração por secagem, retração autógena, resistências à compressão e à tração e módulo de elasticidade, os corpos-de-prova foram desmoldados após 6 horas e estocados em uma câmara seca ($T=24^{\circ}\text{C}$, U.R.= 50%). Este procedimento permite o detalhamento da evolução do comportamento da retração, fornece parâmetros para uma possível aplicação de aditivos redutores ou compensadores de retração e a vantagem da rápida desmoldagem dos corpos-de-prova. Não foi utilizada a cura úmida para o ensaio de retração, pois ela encobre grande parte da retração que ocorre nas primeiras idades (MELO NETO *et al.*, 2001).

As misturas de cimento de escória ativada com cal hidratada (5C) e ativada com gipsita mais cal hidratada (2CG) não apresentaram resistência mecânica suficiente para permitir a desmoldagem após 6 horas. Estas misturas foram desmoldadas após 24 horas e estocadas em câmara seca.

Em todas as misturas, além da cura seca, foi também aplicada a cura úmida ($T=24^{\circ}\text{C}$, U.R.=100%) para realização dos ensaios de resistências à compressão e à tração na flexão e módulo de elasticidade, visando a análise da influência da cura nessas propriedades. A condição de exposição foi mantida antes da aplicação da cura úmida, desmoldagem após 24 horas para as misturas 5C e 2CG, e desmoldagem após 6 horas para as demais.

4.1.2 Propriedades estudadas

Foram estudadas as seguintes propriedades, cujos detalhes estão resumidos na Tabela 4.2.

- Resistências à compressão (**Rc**) e à tração na flexão (**Rf**) e o módulo de deformação (**Md**) aos 1, 3, 7, 14, 21, 28 e 56 dias de idade;
- Retração por secagem (**Rs**) e retração autóloga (**Ra**) a 6, 8, 10, 12 horas e aos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 14, 21, 28, 35, 42, 56 e 112 dias;
- Coefficiente de dilatação linear (**Cd**).

Para possibilitar a compreensão do comportamento das propriedades citadas, foram realizados os seguintes ensaios:

- Porosimetria por intrusão de mercúrio (**P**);
- Análise por termogravimetria (**TG**);
- Determinação da variação de temperatura (**T**) com auxílio de termopares;
- Calor de hidratação(**Ch**) pelo calorímetro de condução.

Tabela 4.2 Resumo do programa experimental

Tipo de cimento	Condição de exposição e cura Temperatura = 24°C			Ensaio e propriedades
	Desmoldagem	Tipo de Cura	Umidade	
2NS 5N ARI 3NS 4NS	Após 6 h	seca	50%	<ul style="list-style-type: none"> Retração por secagem e retração autóloga ¹ Resistências à compressão e à tração e módulo de elasticidade ² Calor de hidratação, variação da temperatura e coeficiente de dilatação linear. Porosidade e termogravimetria ³
	Após 6 h	úmida	100%	<ul style="list-style-type: none"> Resistências à compressão e à tração e módulo de elasticidade ²
2CG 5C	Após 24 h	seca	50%	<ul style="list-style-type: none"> Retração por secagem e retração autóloga ⁵ Resistências à compressão e à tração e módulo de elasticidade ² Calor de hidratação, variação da temperatura e coeficiente de dilatação linear. Porosidade e termogravimetria ⁴
	Após 24 h	úmida	100%	<ul style="list-style-type: none"> Resistências à compressão e à tração e módulo de elasticidade ²

¹ Leituras a 6, 8, 10, 12 horas e aos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 14, 21, 28, 35, 42, 56 e 112 dias.

² Aos 1, 3, 7, 14, 21, 28 e 56 dias.

³ A 6, 8, 10, 12 horas e aos 1, 2, 3, 7, 14 e 28 dias.

⁴ Aos 1, 2, 3, 7, 14 e 28 dias.

⁵ Leituras aos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 14, 21, 28, 35, 42, 56 e 112 dias.

4.2 MATERIAIS EMPREGADOS

O material utilizado na realização deste programa experimental foi o mesmo utilizado por OLIVEIRA (2000) em sua tese de doutorado. Portanto, a caracterização apresentada a seguir foi extraída desta autora, com exceção do cimento portland CPV-ARI e do silicato de sódio que pertencem aos mesmos fabricantes, mas são de lotes diferentes.

4.2.1 Escória de alto-forno

Para utilização neste trabalho, lotes de 14 Kg de escória de alto-forno granulada foram previamente moídos em moinho de bolas, com o controle da finura através do tempo de moagem. Admitiu-se um intervalo de variação da finura de $500 \pm 50 \text{ m}^2/\text{kg}$ medida pelo permeabilímetro de Blaine (NBR NM 76/98), sendo descartados os lotes que apresentaram a finura acima deste intervalo. O conjunto de lotes com a finura especificada foram misturados em homogeneizador. A escória, proveniente da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), apresentou um teor de fração vítrea igual a 99,5% por contagem ao microscópio óptico e é classificada como sendo básica, pois a relação CaO/SiO_2 é igual a 1,3 (>1). A Tabela 4.3 apresenta a composição da escória.

Tabela 4.3 Composição química da escória, método IPT (OLIVEIRA, 2000)*

Determinação	Teor em massa (%)	Determinação	Teor em massa (%)
PF	1,67	MgO	7,46
SiO ₂	33,78	SO ₃	0,15
Al ₂ O ₃	13,11	Na ₂ O	0,16
Fe ₂ O ₃	0,51	K ₂ O	0,32
CaO	42,47	S ²⁻	1,14
RI	0,53	Cão livre	0,1
CO ₂	1,18		

* Não existe método normalizado.

4.2.2 Cimento portland

Foi utilizado um cimento Portland CPV-ARI da marca comercial CIMINAS fabricado pelo grupo Holcim. A caracterização química, física e mecânica fornecida pelo fabricantes é apresentada na Tabela 4.4. Observa-se que o cimento empregado

apresenta alta resistência inicial e início e fim de pega compatíveis com a necessidade de desmoldagem após 6 horas.

Tabela 4.4 Características do cimento CPV-ARI, CIMINAS.

Composição Química			Características Físicas	Área específica (NM 76/98) 461,8 m²/kg
Determinação	Método NBR	Teor (%)	Resistência à compressão (NBR 7215/96)	
SiO₂	9203/85	19,45	1 dia – 29,2 MPa	Início de Pega (NBR 11581/91) 138 minutos
Al₂O₃	9203/85	4,86		
Fe₂O₃	9203/85	3,12	3 dias – 42,6 MPa	
CaO	9203/85	64,44		
MgO	9203/85	0,62	7 dias – 46,9 MPa	Fim de pega (NBR 11581/91) 200 minutos
SO₃	5745/89	2,94		
K₂O	5747/89	0,70	28 dias – 56,1 MPa	
PF (1000°C)	5743/89	2,92		

4.2.3 Areia

A areia utilizada foi preparada para este trabalho e consta de uma proporção em massa das quatro frações da Areia Normal Brasileira, produzida pelo IPT, de acordo com a norma NBR 7214 (1982) - *Areia Normal para Ensaio de Cimento*. A utilização de areia padronizada economizou tempo no preparo das argamassas e garantiu a eliminação de uma variável. A areia foi preparada nas seguintes proporções:

- 25% em massa da Fração grossa: 2,4 mm < material retido < 1,2 mm
- 25% em massa da Fração média grossa: 1,2 mm < material retido < 0,6 mm
- 25% em massa da Fração média fina: 0,6 mm < material retido < 0,3 mm
- 25% em massa da Fração fina: 0,3 mm < material retido < 0,15 mm

4.2.4 Ativadores

4.2.4.1 Silicato de sódio e hidróxido de sódio

O silicato de sódio foi fornecido pela Ineos Sílicas Brasil Ltda com um módulo de sílica (relação SiO₂/Na₂O, em massa) igual a 3,3. Para corrigir este módulo com o

intuito de obter-se o valor fixado igual a 1,7, foi adicionada solução de hidróxido de sódio, cujo procedimento de preparo está detalhado no item 4.3.1. As características do silicato de sódio e do hidróxido de sódio estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Composição química do silicato de sódio e do hidróxido de sódio, dados fornecidos pelo fabricantes (% em massa).

Elemento químico	Silicato de sódio (%)	Hidróxido de sódio (%)
Na ₂ O	8,73	77,50
SiO ₂	28,77	-----
H ₂ O	62,50	22,50

4.2.4.2 Cal hidratada

Foi utilizada cal hidratada tipo CHI – ABNT NBR 7175/92 – *Cal hidratada para argamassas*, da marca comercial ICAL, cuja composição química é apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Composição química da cal hidratada (OLIVEIRA, 2000)

Composto	Teor (%)	Composto	Teor (%)
Ca(OH) ₂	91,00	SiO ₂	1,50
Mg(OH) ₂	0,56	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,89
CaSO ₄	0,49	Água livre	0,36
CaCO ₃	5,60	Óxidos totais na base não volátil	92,00

4.2.4.3 Gipsita

A gipsita utilizada é originária da região de Araripina, Estado de Pernambuco, e sua composição é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Composição química da gipsita (OLIVEIRA, 2000)

Composto	Teor (%)	Composto	Teor (%)
CaSO ₄ .2H ₂ O	88,9	MgCO ₃	0,42
CaSO ₄	7,12	MgO	0,16
CaCO ₃	1,54	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	0,84

4.3 PROCEDIMENTOS DE ENSAIO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.3.1 Dosagem e moldagem das argamassas

As argamassas foram preparadas em laboratório ($T=24^{\circ}\text{C}$) com a proporção em massa igual a 1:2:0,48 (aglomerante: areia: água). As argamassas ativadas com silicato de sódio ou hidróxido de sódio tiveram as soluções de ativadores dosados em massa com relação à massa de aglomerante (escória + ativador). No cálculo foi utilizada apenas a parte sólida do ativador, ou seja, foram utilizadas apenas as concentrações de Na_2O e SiO_2 fornecidas pelo fabricante. A quantidade de água de composição dos ativadores foi considerada como parte da água total de mistura. O procedimento detalhado do preparo das soluções de ativadores está descrito no Anexo C.

Na etapa de moldagem dos corpos-de-prova, as misturas preparadas com o silicato de sódio ou com hidróxido de sódio como ativador apresentaram características auto-nivelantes, bastando verter a argamassa nos moldes, necessitando-se de pouca vibração para o adensamento. Na moldagem das argamassas de cimento portland, de cimento de escória ativada com cal hidratada ou com cal hidratada e gipsita, ao contrário, foi necessário a aplicação de vibração durante a moldagem.

Como relatado por vários autores (WANG *et al.*, 1995; JOHN, 1995; SILVA, 1998; BAKHAREV *et al.*, 1999), os cimentos de escória ativada com silicato de sódio têm uma rápida perda de trabalhabilidade. Já os cimentos ativados com hidróxido de sódio têm grande perda, porém não tão rápida quanto os ativados com silicato de sódio. Como exemplo, pode-se citar a argamassa 4NS que apresentou rápido endurecimento, e já aos 12 minutos não podia ser acomodada às formas.

4.3.2 Determinação do coeficiente de dilatação térmica

4.3.2.1 Procedimento de ensaio

Foram moldados corpos-de-prova prismáticos (25x25x285 mm) que aos seis dias de idade recebiam uma camada de parafina, para impedir ou minimizar a perda de

umidade durante a realização do ensaio, sendo a determinação do coeficiente de dilatação linear de todas as misturas realizada aos 7 dias.

Os corpos-de-prova foram colocados em uma câmara climática fabricada pela Thermotron-modelo SM-3.5S com controle digital de temperatura ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($\pm 1\%$). Ao lado, foi colocado o equipamento de ensaio de retração (Anexo A) para determinação da variação linear. Após a leitura do comprimento inicial, o corpo-de-prova foi colocado na câmara climática a 20°C e 50% de umidade relativa. A cada 5 minutos, o corpo-de-prova era retirado da câmara climática para a leitura, realizada rapidamente ($\approx 10\text{s}$), e colocado novamente na câmara climática. Seguiu-se esse procedimento até medida constante¹⁹ do comprimento do corpo-de-prova. Mantendo a umidade constante, a temperatura foi elevada de acordo com a Fig. 4.1 e as leituras realizadas até a estabilização do comprimento do corpo-de-prova. Com as variações de comprimento, obtidas para cada patamar de temperatura, foi construído o gráfico da deformação versus variação de temperatura. A inclinação da reta obtida através de regressão linear é o coeficiente de dilatação linear (Fig. 4.1).

Fig. 4.1 Esquema do procedimento de realização do ensaio de determinação do coeficiente de dilatação linear.

4.3.2.2 Resultados

Na Tabela 4.8, apresenta-se a média aritmética do coeficiente de dilatação obtida pelo ensaio em dois corpos-de-prova.

¹⁹ Foi realizado um estudo exploratório com realização da leitura do comprimento a cada 5 minutos durante 30 minutos, constatando a constância de comprimento após 15 minutos em todas as temperaturas estudadas.

Tabela 4.8 Coeficiente de dilatação linear das argamassas ensaiadas, todas com uma relação água/aglomerante igual a 0,48.

Tipo de cimento	Coeficiente de dilatação (10^{-6} mm/°C)
4NS	12,095
3NS	12,290
2NS	10,170
5N	11,432
ARI	11,120
5C	13,227
2CG	13,110

4.3.3 Variação de temperatura

A variação de temperatura dos corpos-de-prova é um importante parâmetro no estudo da retração, pois, juntamente com a retração por secagem e retração autógena, causa deformação em concretos e argamassas. Durante a hidratação, o calor gerado pode provocar uma contração ou expansão térmica e, para compreender melhor o fenômeno da retração, faz-se necessário corrigir dos valores obtidos no ensaio de retração por secagem e autógena a deformação causada.

4.3.3.1 Procedimento de ensaio

Para a determinação da variação de temperatura foram utilizados termopares do tipo T²⁰ acoplados a um sistema de aquisição de dados fabricado pela Datataker-modelo DT800 com precisão de 0,1°C, com o registro de temperatura realizado a cada 5 minutos, durante 72 horas. O ensaio foi realizado em corpos-de-prova prismáticos (25x25x285 mm) estocados em câmara seca. Dois termopares foram inseridos em cada corpo-de-prova, conforme ilustra a Fig. 4.2, imediatamente após a moldagem.

²⁰ Termopar constituído por dois fios, um de cobre e o outro de constantan, com uma amplitude de medição de -200°C a 399°C.

Fig. 4.2 Corpos-de-prova e posicionamento dos termopares.

4.3.3.2 Resultados

As curvas de evolução da variação da temperatura para as diferentes misturas estão apresentadas nas Fig. 4.3 e Fig. 4.4, juntamente com a indicação dos momentos da desmoldagem.

Fig. 4.3 Variação da temperatura das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, desmoldagem após 6 horas, 50% U.R. e 24°C.

Fig. 4.4 Variação da temperatura das argamassas de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio (5C) e ativada com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG). água/aglom=0,48, desmoldagem após 24 horas, 50% U.R. e 24°C.

4.3.4 Retração por secagem

Foi estudada a retração por secagem em corpos-de-prova prismáticos (25x25x285 mm) com idades de 6, 8, 10, 12 horas e 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 14, 21, 28, 35, 42, 56 e 112 dias com o objetivo de caracterizar o seu comportamento no estado livre. A variação de temperatura foi medida e a deformação causada corrigida dos resultados obtidos.

4.3.4.1 Procedimento de ensaio

A norma ASTM C 490 (1997) foi utilizada como referência para a realização do experimento. Segundo esta norma, a temperatura do laboratório deve ser mantida entre 20 e 27,5 °C e a umidade relativa não deve estar abaixo de 50 %. A temperatura da água de amassamento deve ser de (23 ± 2) °C. Foi aplicada cura em câmara seca ($T=24^{\circ}\text{C}$, U.R.=50%) logo após a desmoldagem. A variação de massa foi medida em balança de precisão de 0,01g antes de realizar a leitura da retração. A balança utilizada teve a sua precisão aferida com pesos padrão de calibração, sendo adequada ao nível de precisão desejada para o ensaio.

Foram moldados 9 corpos-de-prova de 25x25x285 mm para cada tipo de cimento, este número elevado de corpos-de-prova deve-se à grande variabilidade de resultados deste ensaio e à grande possibilidade de quebra dos corpos-de-prova durante a desmoldagem. O procedimento detalhado de ensaio está descrito no Anexo A.

4.3.4.2 Resultados

As curvas da retração por secagem para cada composição de cimento utilizada, cuja simbologia e dosagem está descrita na Tabela 4.1, estão apresentadas na Fig. 4.5. Cada curva apresenta a média aritmética da retração dos resultados obtidos (o número corpos-de-prova variou entre 4 e 9 em razão da quebra de parte deles durante a desmoldagem). Apresenta-se, também, o intervalo de confiança normal de 95% ao redor da média, estimado pelo valor da média adicionado e subtraído de 1,96 vezes o seu desvio padrão. Na Fig. 4.6 estão apresentadas as curvas de variação de massa obtidas no momento da realização da leitura da retração.

Fig. 4.5 Retração por secagem das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS; 3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Fig. 4.6 Variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

4.3.5 Retração autógena

Apesar de poucas referências normativas a respeito da determinação da retração autógena em argamassas e concretos, pode-se utilizar o mesmo método de ensaio para determinação da retração por secagem, mas sem perda de umidade. Neste trabalho foi estudada a retração autógena nas idades de 6, 8, 10, 12 horas e 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 14, 21, 28, 35, 42, 56 e 112 dias. A deformação decorrente da variação de temperatura foi descontada dos valores obtidos no ensaio da retração.

Foi utilizado papel alumínio revestido com uma fita plástica para a vedação dos corpos-de-prova prismáticos (25x25x285 mm), sendo esta garantida através do controle da pesagem da massa em balança com precisão de 0,01g antes de realizar a leitura da retração. A perda de massa ocorreu, mas pode ser considerada não significativa, pois alcançou no máximo 0,2% aos 56 dias em uma das misturas, enquanto sem vedação atingiu 11% aos 56 dias. O procedimento detalhado do ensaio está descrito no Anexo B.

4.3.5.1 Resultados

Na Fig. 4.7 estão apresentadas as curvas de evolução da retração autóloga das misturas estudadas. Cada curva apresenta a média aritmética da retração dos resultados obtidos (o número corpos-de-prova variou entre 4 e 9 em razão da quebra durante a desmoldagem). Apresenta-se, também, o intervalo de confiança normal de 95% ao redor da média.

Fig. 4.7 Retração autóloga das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS; 3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

4.3.6 Resistências à compressão e à tração na flexão e Módulo de elasticidade

As propriedades mecânicas foram avaliadas em corpos-de-prova prismáticos (4 x 4 x 16 cm). Foi utilizada a prensa hidráulica fabricada pela Shimadzu-modelo UH-200A com célula de carga de 20 toneladas para o ensaio de resistência à compressão e a prensa hidráulica fabricada pela Emic-modelo DL10000 com célula de carga de 10 toneladas para o ensaio de resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade.

4.3.6.1 Procedimento de ensaio

Foram confeccionados 6 corpos-de-prova de 4 x 4 x 16 (cm) para cada tipo de argamassa, sendo 3 corpos-de-prova submetidos a cura úmida ($T=24^{\circ}\text{C}$, U.R.=100%) e 3 corpos-de-prova submetidos a cura seca ($T=24^{\circ}\text{C}$, U.R.=50%), com desmoldagem após 6 horas (misturas 4NS, 3NS, 2NS, 5N e ARI) e após 24 horas (misturas 5C e 2CG). Esta variação da condição de cura permite analisar a influência da cura nas propriedades citadas e possibilita a correlação entre a retração e as propriedades mecânicas nas mesmas condições de cura e exposição. Primeiramente foi realizado o ensaio de resistência a tração com aplicação da carga (2400 N/s) perpendicularmente ao sentido da maior dimensão do corpo-de-prova, no ponto central, de acordo com a BS EN – 196 parte 1 (1995). Como o corpo-de-prova é bi-apoiado, ele romper-se-á em duas metades, como pode ser visualizado na Fig. 4.8.

Fig. 4.8 Ensaio de resistência à tração na flexão, de acordo com a BS EN 196 (1995). Detalhe da ruptura do corpo-de-prova para reaproveitamento em outros ensaios.

A resistência à tração na flexão foi calculada utilizando o valor da carga de ruptura de acordo a equação 4.1.

$$R_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{b^3} \quad \text{Eq.(4.1)}$$

Onde:

R_f = Resistência à tração na flexão.

F = Carga aplicada no meio do corpo-de-prova até a ruptura.

L = Distância entre os dois apoios.

b = Seção transversal do corpo-de-prova.

Com as duas metades restantes foram realizados os ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade. O ensaio de resistência à compressão foi

realizado de acordo BS EN 196 (Fig. 4.9) utilizando uma velocidade de carregamento igual a 2400 N/s.

Fig. 4.9 Ensaio de resistência à compressão de acordo com a BS EN 196 (1995).

A determinação do módulo de elasticidade não é especificada na BS EN 196, mas foi feita uma analogia a NBR 7190/96 – *Projeto de estruturas de madeira*, assim como MIRANDA (2000). Foram aplicados (2400 N/s) dois ciclos a 10% e 50% da carga limite de ruptura estimada a partir dos resultados obtidos na resistência à compressão. As deformações foram obtidas com dois extensômetros acoplados (Fig. 4.10) ao corpo-de-prova, com distância base dos extensômetros igual a 16 mm. O cálculo do módulo de elasticidade foi realizado com base na curva tensão-deformação, sendo o módulo secante determinado entre 10% e 50% da carga limite de ruptura.

Fig. 4.10 Ensaio de módulo de deformação. Detalhe do posicionamento dos extensômetros no corpo-de-prova.

4.3.6.2 Resultados

As curvas de resistência à compressão das argamassas submetidas à cura úmida estão apresentadas na Fig. 4.11 e à cura seca na Fig. 4.12. Cada curva apresenta a média aritmética da resistência à compressão obtida pelo ensaio de 3 corpos-de-prova.

Fig. 4.11 Resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C.

Fig. 4.12 Resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Nas Fig. 4.13 e Fig. 4.14 estão apresentados, respectivamente, os resultados de resistência à tração na flexão com aplicação de cura úmida e cura seca das misturas estudadas. Cada curva apresenta a média aritmética da resistência à tração obtida pelo ensaio de 3 corpos-de-prova. Os corpos-de-prova da mistura 2NS que seriam ensaiados aos 56 dias foram perdidos em razão de problemas técnicos na prensa.

Fig. 4.13 Resistência à tração na flexão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C.

Fig. 4.14 Resistência à tração na flexão das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

As curvas de módulo de elasticidade das argamassas submetidas à cura úmida estão apresentadas na Fig. 4.15 e à cura seca na Fig. 4.16. Cada curva apresenta a média aritmética da resistência à compressão obtida pelo ensaio de 3 corpos-de-prova. Os corpos-de-prova da mistura 2NS e 5N que seriam ensaiados aos 56 dias foram perdidos em razão de problemas técnicos na prensa.

Fig. 4.15 Módulo de elasticidade das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C.

Fig. 4.16 Módulo de elasticidade das argamassas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

4.3.7 Calor de hidratação

O calor de hidratação foi determinado pelo calorímetro de condução. O perfil da curva permite acompanhar a formação dos compostos hidratados e a conseqüente evolução da temperatura. A calorimetria de condução permite, também, a determinação do calor total liberado. Para este ensaio, foi utilizado o calorímetro JAF96 da Wexham Developments com procedimento de ensaio baseado no descrito por SILVA (1998).

4.3.7.1 Procedimento de ensaio

O ensaio foi realizado simultaneamente em duas amostras de cada tipo de cimento em porta-amostra diferentes, sendo a aquisição de dados registrada a cada 3 minutos em computador. Para este ensaio foram preparados 20 gramas de pasta com relação água/aglomerante igual a 0,48, misturadas manualmente em um saco plástico durante 3 minutos. Após a mistura, o saco plástico contendo a amostra foi colocado dentro do porta-amostra grande, o qual foi colocado no calorímetro (cilindro de acrílico com os sensores). O conjunto foi inserido dentro do sistema de banho principal, que mantém a água em temperatura constante, previamente estabilizado e iniciou-se a aquisição de dados.

Este método garante o molhamento completo da amostra, porém não permite a obtenção do pico de molhamento, pois a aquisição de dados inicia-se 5 minutos após a mistura. Para a obtenção do pico de molhamento, o ensaio deve ser realizado por injeção de água diretamente na amostra, dentro do calorímetro. Porém, este procedimento não garante que a injeção de água foi suficiente para molhar por completo a amostra.

4.3.7.2 Resultados

As curvas de evolução acumulativa do calor de hidratação e da taxa de liberação do calor de hidratação para as diferentes misturas estão apresentadas, respectivamente na Fig. 4.17 e Fig. 4.18. Cada curva apresenta a média aritmética de 2 amostras ensaiadas simultaneamente.

Fig. 4.17 Evolução acumulativa do calor de hidratação das pastas cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48.

Fig. 4.18 Evolução da taxa de liberação do calor de hidratação das pastas cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48.

4.3.8 Análise por termogravimetria

O ensaio foi realizado em equipamento da marca NETSZCH modelo TG 209-C, adquirido especialmente para este estudo, que permite realização simultânea da análise termogravimétrica e termodiferencial em uma amostra.

4.3.8.1 Procedimento de ensaio

O ensaio foi realizado em pastas com relação água/aglomerante igual a 0,48. A mistura dos materiais para cada tipo de cimento foi realizada em uma única vez e, em seguida, utilizando sacos plásticos como molde, foram confeccionados os corpos-de-prova. Após a moldagem, os corpos-de-prova foram estocados em dessecadores contendo sílica gel, sob vácuo, até a idade estabelecida para a interrupção da hidratação. Na idade estabelecida, o corpo-de-prova foi imerso em nitrogênio líquido a uma temperatura em torno de -180°C , ocorrendo um congelamento instantâneo da água livre, interrompendo a hidratação.

Após o congelamento, a amostra foi seccionada em pedaços, em almofariz e acondicionada em tubos plásticos com tampa. As amostras congeladas foram levadas ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo - IPT para serem liofilizadas. A liofilização²¹ consiste na aplicação de baixa pressão ($0,25 \times 10^{-4}$ torr) e baixa temperatura (-60°C)²², seguida de aumento gradual e lento da temperatura durante 24 horas até 20°C , o qual proporciona a secagem da amostra por meio da sublimação da água. Este método garante que, durante a secagem, a água presente na amostra não passará para o estado líquido antes de evaporar, ou seja, a amostra não irá hidratar durante a sua secagem, estabelecendo o controle e uniformização do grau de hidratação para todas as amostras.

Outra vantagem da liofilização é proporcionar a secagem de amostras e ao mesmo tempo estabelecer atmosfera com umidade relativa inferior a 11%, condição

²¹ A liofilização também é denominada internacionalmente de *Freeze drying*.

²² A pressão e a temperatura aplicados estão bem abaixo das medidas referentes ao ponto triplo da água ($0,01^{\circ}\text{C}$ e 4,58 torr) que é o ponto onde existe equilíbrio entre sólido, líquido e vapor. Em temperaturas e pressões abaixo desse ponto, apenas é possível a passagem do estado sólido para estado de vapor (sublimação).

importante para o preparo de amostras destinadas ao ensaio de termogravimetria. Pois, como afirma TAYLOR (1997), uma amostra somente quando exposta a umidades inferiores a 11% perde a água interlamelar da estrutura do C-S-H, ou seja, a perda de massa determinada durante o aquecimento será em razão apenas da água quimicamente combinada dos produtos hidratados.

O método mais usual para interrupção da hidratação é a imersão em álcool isopropílico anidro, porém existem evidências de que este método afeta o ensaio de termogravimetria, pois a remoção do mesmo da estrutura do C-S-H é difícil, causando interferência na curva de perda de massa (TAYLOR, 1997).

Após a liofilização, as amostras foram colocadas em dessecadores a vácuo contendo sílica gel, evitando a absorção de umidade, e hidróxido de bário que retém o CO₂ do ar contido no dessecador, evitando a carbonatação. Antes do ensaio, a amostra foi moída em almofariz e peneirada. Foram utilizadas peneiras com aberturas da malha de 150 µm e 75 µm, utilizando no ensaio apenas a fração retida na 150 µm e passante na 75 µm.

A termogravimetria foi realizada com o aquecimento (taxa de 10°C/min) de uma amostra em pó, da pasta, com cerca de 30 mg estocada em temperatura ambiente (26°C). Foi aplicado fluxo do gás de nitrogênio de 30 ml/min para manutenção de atmosfera inerte. A temperatura inicial do forno foi mantida, através de banho termoregulador de água, em 26°C e o aquecimento foi iniciado imediatamente após a inserção da amostra no seu interior. Optou-se não esperar o equilíbrio entre a temperatura da amostra e do forno, pois os dois se encontravam em temperaturas semelhantes.

4.3.8.2 Resultados

Nas Fig. 4.19 a Fig. 4.25 são apresentados os resultados do ensaio de termogravimetria para cada mistura em várias idades, onde o eixo das ordenadas é a perda de massa (%) e o eixo das abscissas é a temperatura (°C).

Fig. 4.19 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS). água/aglom = 0,48.

Fig. 4.20 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (3NS). água/aglom = 0,48.

Fig. 4.21 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (2NS). água/aglom = 0,48.

Fig. 4.22 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio (5N). água/aglom = 0,48.

Fig. 4.23 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom = 0,48.

Fig. 4.24 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio (5C). água/aglom = 0,48.

Fig. 4.25 Perda de massa (TG/%) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG). água/aglom = 0,48.

4.3.9 Porosimetria

A distribuição e tamanho dos poros foram obtidos através do método de intrusão por mercúrio, utilizando-se um equipamento da marca Micromeritics, modelo Autopore III 9410, que detecta um diâmetro mínimo de 3×10^{-9} m (3 nm).

4.3.9.1 Procedimento de ensaio

Foram utilizadas amostras de pasta em pedaços, as mesmas preparadas para o ensaio de termogravimetria (item 4.3.8.1). Para o cálculo do diâmetro do poro, assumiu-se que os poros têm formato cilíndrico, tensão superficial do mercúrio igual a $0,485 \text{ N/mm}^2$, densidade mercúrio igual a $13,5413 \text{ g/cm}^3$, e o ângulo de contato entre o mercúrio e sólido igual a 130° .

Em geral, os resultados do ensaio de porosimetria são expressos em termos de volume de intrusão de mercúrio por grama de amostra (ml/g), mas para isto é preciso uniformizar bastante o tamanho e a massa da amostra. Neste estudo, optou-se pela determinação do volume da amostra que elimina a necessidade de padronização

rigorosa das dimensões da amostra e ainda permite apresentar os resultados em termos de porcentagem. Este procedimento acrescenta maior confiabilidade nos ensaios, pois elimina parte dos erros causados no preparo da amostra.

Para o cálculo da porosidade em porcentagem, faz-se necessária a determinação do volume da amostra e do volume de mercúrio que penetra na amostra. O equipamento permite a determinação da referência que é o volume de mercúrio necessário para preencher o porta-amostra vazio. Com isto, o equipamento pode calcular a diferença entre o volume de mercúrio que preenche o porta-amostra vazio e o volume de mercúrio com a amostra após a aplicação da baixa pressão (25 psi), assumindo não ser significativa a penetração de mercúrio na amostra sob baixa pressão. A diferença de volume de mercúrio nas duas condições foi considerado como sendo o volume da amostra.

4.3.9.2 Resultados

Nas Fig. 4.26 e Fig. 4.27 são apresentados os resultados da evolução da porosidade acumulada para cada mistura. A evolução do incremento da porosidade está apresentada na Fig. 4.28 e na Fig. 4.29. Em algumas misturas, os resultados das primeiras idades foram apresentados em gráfico separado para diminuir o número de curvas no mesmo gráfico.

Fig. 4.26 Evolução da porosidade acumulada das pastas de cimento 4NS (a), 3NS (b) e 2NS (c). água/glom=0,48.

Fig. 4.27 Evolução da porosidade acumulada das pastas de cimento 5N (a), ARI (b), 5C (c) e 2CG (d). água/glom=0,48.

Fig. 4.28 Evolução do incremento da porosidade das pastas de cimento 4NS (a), 3NS (b) e 2NS (c). água/glom=0,48.

Fig. 4.29 Evolução do incremento da porosidade das pastas de cimento 5N (a), ARI (b), 5C (c) e 2CG (d). água/glom=0,48.

4.3.10 Difração de raios X (DRX)

Este ensaio foi realizado com o objetivo de se identificar os compostos hidratados relativos às transformações observadas nos ensaios de termogravimetria. Estudos anteriores (JOHN, 1995; SILVA, 1998; OLIVEIRA, 2000) apresentam difratogramas de misturas semelhantes às estudadas neste trabalho. Portanto, foram ensaiadas apenas as misturas que não foram objeto de estudos anteriores ou que apresentavam

dúvidas provenientes do ensaio de termogravimetria. Para cada mistura escolhida foi realizada apenas uma determinação, aos 28 dias. Foi utilizado um difratômetro Philips, modelo MPD 1880 (radiação Cu α , varredura com passo de 0,02 (2θ) com tempo de coleta de 1s por passo).

4.3.10.1 Procedimento de ensaio

As amostras foram obtidas através do mesmo procedimento empregado para a análise por termogravimetria, descrito no item 4.3.8.1. A pasta em pó foi prensada manualmente formando as pastilhas necessárias para o ensaio. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data realizada automaticamente pelo programa computacional do difratômetro. As fases também foram identificadas com base em TAYLOR (1997), JOHN (1995), SILVA (1998) e OLIVEIRA (2000).

4.3.10.2 Resultados

Nas Fig. 4.30 a Fig. 4.33 estão apresentados os resultados da difração de raios X, com a identificação dos principais compostos das pastas 2NS, 3NS, 5N e ARI. Foram identificadas as fases: aluminatos hidratados (AFm ou etringita), hidrotalcita, C-S-H e hidróxido de cálcio. As misturas 2CG e 5C foram ensaiadas por OLIVEIRA (2000) e a mistura 4NS por JOHN (1995). Algumas fases identificadas têm um símbolo de interrogação ao lado, pois houve dúvida quanto à natureza do composto.

Fig. 4.30 Difratoograma da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (2NS) aos 28 dias. $a/glom=0,48$.

Fig. 4.31 Difratoograma da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (3NS) aos 28 dias. $\acute{a}gua/glom=0,48$.

Fig. 4.32 Difractograma da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio (5N) aos 28 dias. água/glom=0,48.

Fig. 4.33 Difractograma da pasta de cimento portland ARI aos 28 dias. água/glom=0,48.

4.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Para a análise estatística dos resultados foram utilizados os programas computacionais “Statistica for Window” versão 5.0 e “Minitab” versão 13, e a análise de variância (ANOVA) para verificar a significância estatística do efeito das diferentes variáveis no parâmetro medido.

Na maioria das propriedades estudadas foram considerados duas variáveis ou fatores principais: tipo de cimento e idade, sendo realizada a ANOVA – dois fatores para análise do efeito combinado. A variável “tipo de cimento” apresentou sete níveis: 2NS, 3NS, 4NS, 5N, ARI, 5C e 2CG, enquanto a variável “idade” apresentou número de níveis diferentes para cada propriedade estudada. Além da ANOVA, o teste Duncan de comparação múltipla de médias também foi aplicado, pois permite distinguir quais níveis são diferentes estatisticamente entre si.

Regressões lineares foram utilizadas para correlacionar algumas propriedades, principalmente no caso da ativação com silicato de sódio que teve uma variação de teores com arranjo fatorial. Todo o projeto experimental foi realizado e analisado com base em MONTGOMERY (2000). Em todas as análises realizadas, as hipóteses sobre a homogeneidade de variância e a normalidade dos dados foram testadas, e considerados significativos os resultados com nível de significância igual ou superior a 95% (teste de Duncan com $p < 0,05$). Os resultados da análise estão apresentados no Anexo D.

4.5 COMENTÁRIOS

Na elaboração do programa experimental, notou-se a falta de procedimentos detalhados de determinados ensaios e de uma metodologia completa sobre o estudo do comportamento da retração. Isto motivou um maior detalhamento dos procedimentos dos ensaios realizados que poderão servir como base de estudos posteriores.

5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1 TERMOGRAVIMETRIA

5.1.1 Metodologia aplicada na análise

Os resultados da termogravimetria apresentados no item 4.3.8, ilustram a perda de massa que ocorre durante o aquecimento, em temperaturas características, não perfeitamente distinguidas. Assim, é interessante efetuar a derivada dos resultados (item 5.1.2). Com isto, pode-se identificar os produtos hidratados de acordo com o pico de temperatura característico a cada evento. A identificação dos compostos foi realizada cruzando dados do levantamento bibliográfico (TAYLOR, 1997) com os resultados dos ensaios de difração de raios X. Praticamente não existem resultados sobre termogravimetria de cimentos de escória ativada, porém a identificação dos seus produtos hidratados por meio de outras técnicas realizadas por outros autores (item 2.5), permitiu a análise dos resultados obtidos.

Um dos objetivos é relacionar a natureza dos produtos hidratados com determinadas propriedades do cimento de escória, principalmente a retração. No entanto, determinados produtos hidratados têm uma perda de massa simultânea, dificultando a separação da perda de massa para cada composto individualmente. O produto hidratado de maior interesse neste estudo é o C-S-H, cuja perda de massa por desidratação ocorre de 50°C a 500°C (TAYLOR, 1997), sendo a maior parte até 220°C. Portanto, para a análise de todas as misturas estudadas foi adotada uma faixa de temperatura fixa de 30°C até 220°C para o C-S-H, sendo a perda de massa quantificada em porcentagem. Nessa faixa ocorre também a desidratação de aluminatos e sulfoaluminatos.

5.1.2 Efeito do tipo de ativador

As Fig. 5.1 a Fig. 5.7 apresentam a derivada da curva de perda de massa das misturas estudadas. Inicialmente, observa-se a adequação da faixa de temperatura adotada (item 5.1.1) para quantificação do C-S-H, pois em todas as misturas o primeiro pico ocorreu dentro da faixa especificada (30°C a 220°C). Nas misturas de cimento de

escória ativada com silicato de sódio são identificados três picos, sendo o primeiro relacionado à perda de água do C-S-H, o segundo em razão da perda de água das fases aluminato hidratadas (hidrotalcita, AFm) e o terceiro relacionado à decomposição de carbonatos. Este último, pode referir-se à carbonatação ocorrida durante a estocagem do corpo-de-prova ou da escória anidra moída. Ressalta-se a ausência do pico característico da portlandita (entre 400° e 500°C) nas misturas ativadas com silicato de sódio, com hidróxido de sódio e com hidróxido de cálcio mais gipsita, diferente da mistura de cimento portland hidratado.

A mistura de escória ativada com hidróxido de cálcio (5C) e a mistura de cimento portland (ARI) apresentam, além do pico do C-S-H, picos característicos referentes à perda de água da portlandita e da decomposição de carbonato, sendo este último relacionado com a presença de carbonatos existentes no material anidro (carbonato de cálcio na mistura 5C e filler calcário na mistura ARI) ou em razão da carbonatação durante a estocagem da amostra. A mistura de cimento portland (ARI) apresenta um ombro (entre 130°C e 200°C) junto ao pico principal do C-S-H em razão da presença de fases sulfoaluminatos, mais nítido a partir da idade de 1 dia. A mistura 5N também apresenta um ombro (entre 130°C e 200°C) junto ao pico principal do C-S-H e, como mostra o resultado da difração de raios X (Fig. 4.32), este pico pode ser atribuído às fases aluminato presente em quantidades significativas. Este ombro indica a sobreposição de duas transformações químicas: a desidratação do C-S-H e a desidratação das fases aluminato, o que dificulta a separação dos fenômenos e, conseqüentemente, a determinação da quantidade de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

A provável explicação para este pico aparecer na mistura de escória ativada com hidróxido de sódio e ser ausente na mistura ativada com silicato de sódio é que o hidróxido de sódio eleva a alcalinidade do meio garantindo a dissolução da escória, porém não existem íons silicato suficiente para a formação de quantidade significativa de C-S-H como na misturas ativadas com silicato de sódio. Resta, então, aos íons de cálcio a combinação com íons aluminato, formando fases aluminato hidratados, como identificado por difração de raios X. Entende-se que a formação dos produtos hidratados é um fenômeno bastante complexo que envolve outras reações, sendo discutido apenas a formação dos produtos hidratados principais.

Fig. 5.1 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Fig. 5.2 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (3NS). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Fig. 5.3 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com silicato de sódio (2NS). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Fig. 5.4 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio (5N). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Fig. 5.5 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Fig. 5.6 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio (5C). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Fig. 5.7 Derivada da curva de perda de massa (DTG) da pasta de cimento de escória ativada com hidróxido de cálcio e gipsita (2CG). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

A mistura 2CG apresenta grande perda de massa entre 30°C e 220°C, sendo aos 28 dias, menor apenas do que na mistura 4NS. Considerando que a temperatura de transformação da etringita é 120°C (TAYLOR, 1997), conclui-se ser este o composto, identificado por difração de raios X (OLIVEIRA, 2000), que apresenta maior contribuição para a perda de massa, não descartando a possibilidade da contribuição do C-S-H. Coerente com este resultado, esta mistura foi a que apresentou os piores resultados de resistência à compressão, juntamente com a mistura 2NS.

Na Fig. 5.8, apresenta-se a derivada das curvas de perda de massa das misturas de escória ativada com silicato de sódio, com hidróxido de sódio e da mistura de cimento portland. Observa-se que aos 28 dias a intensidade do pico relativo ao C-S-H da mistura de escória ativada com o maior teor de silicato de sódio (4NS) é maior do que nas demais misturas. Na análise da resistência à compressão (item 5.4) fica evidente a correlação entre a perda de massa relativa ao C-S-H e a resistência à compressão. O fato do C-S-H e parte dos aluminatos desidratarem na mesma faixa de temperatura, dificulta a análise para as misturas estudadas, com exceção das misturas de escória ativada com silicato de sódio, pois têm como principal composto o C-S-H.

Fig. 5.8 Gráfico comparativo aos 28 dias da derivada da curva de perda de massa (TG) das pastas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Ainda na Fig. 5.8, pode-se observar a maior intensidade do pico relacionado a hidrotalcita, perda de massa entre 300°C e 500°C (TAYLOR, 1997), da mistura 5N quando comparada as misturas de escória ativada com silicato de sódio (2NS, 3NS e 4NS).

Pode-se afirmar que as misturas de escória ativada com silicato de sódio apresentam maior grau de hidratação, confirmado pela maior quantidade de C-S-H, o qual constitui a maior parte dos produtos hidratados deste tipo de cimento. A ativada com hidróxido de sódio (5N) foi a que apresentou maior quantidade de fases aluminato e hidrotalcita. A portlandita foi observada na mistura de escória ativada com hidróxido de cálcio e, em quantidade significativa, na mistura de cimento portland.

5.1.3 Efeito do teor de ativador

Na Fig. 5.9, apresenta-se a evolução da perda de massa referente ao C-S-H de acordo com o teor de Na₂O (a influência do teor SiO₂ é matematicamente igual, pois foi utilizada uma proporção constante entre os dois compostos), observando-se o aumento da perda de massa com o aumento do teor de sódio. Pode-se afirmar que a formação de C-S-H é dependente da dissolução da escória, proporcionada pelo

aumento da alcalinidade do meio e pela maior disponibilidade de íons silicato, fornecidos pelo ativador.

Fig. 5.9 Influência do teor de Na_2O na evolução da perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio ($MS=1,7$). água/aglom = 0,48.

Conforme ilustrado nas Fig. 5.1, Fig. 5.2 e Fig. 5.3, a intensidade do pico referente à hidrotalcita parece diminuir com o aumento do teor de ativador, porém a perda de massa não apresentou variação significativa com o aumento do teor de ativador (Fig. 5.10). Pode-se concluir que o ativador não influencia a reação de hidratação do magnésio presente na escória.

Fig. 5.10 Influência do teor de Na_2O na evolução da perda de massa (TG) entre 300°C e 500°C das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio ($MS=1,7$). água/aglom = 0,48.

Como conclusão, pode-se afirmar que o aumento do teor de silicato de sódio, mantido o módulo de sílica, proporciona um maior grau de hidratação, comprovado pelo aumento da quantidade de C-S-H. Com base no perfil das curvas de perda de massa, obtidas na termogravimetria, confirma-se a presença do C-S-H como o principal e majoritário produto hidratado do cimento de escória ativada com silicato de sódio, com presença minoritária de fases aluminato, provavelmente hidrotalcita.

5.2 CALOR DE HIDRATAÇÃO

5.2.1 Efeito do tipo de ativador

A ativação da escória com hidróxido de sódio (5N) proporcionou a maior liberação de calor entre todos os ativadores utilizados, sendo esta liberação caracterizada pela alta taxa nas primeiras horas, com um pico único de intensidade máxima em torno de 3 horas. Como as argamassas preparadas com este tipo de ativador não apresentaram resultados elevados de resistência à compressão e os resultados da termogravimetria e da difração de raios X indicam a existência de quantidades significativas de aluminato hidratados, este pico pode ser atribuído à formação do C-S-H em conjunto com as fases aluminatos. Para as demais misturas, a evolução da taxa de liberação foi caracterizada por um período de indução seguido pelo pico de formação dos produtos hidratados.

O período de indução do cimento de escória ativada com silicato de sódio foi o mais longo observado. A intensidade do pico de formação dos produtos hidratados foi menor do que no cimento portland (ARI) e no cimento de escória ativada com hidróxido de sódio (5N). A formação de quantidades significativas de fases aluminato nas misturas 5N e ARI, compostos que liberam maior quantidade de calor, justifica esse comportamento. Com relação às misturas contendo cal, a 2CG teve maior liberação de calor do que a 5C (Fig. 4.17) em razão da formação de etringita, presença confirmada por difração de raios X (OLIVEIRA, 2000).

A mistura de cimento portland apresentou um ombro antes do pico de formação do C-S-H que, de acordo com a difração de raios X, pode ser atribuído a formação de sulfoaluminatos (Fig. 4.18).

As misturas de escória ativada apresentaram uma liberação total de calor bem menor quando comparadas ao cimento portland (Fig. 4.17). Ressalta-se que este cimento não contém adições e apresenta finura Blaine elevada. Os resultados confirmam que um cimento de escória ativada com desempenho quanto à resistência semelhante (3NS) ou superior (4NS) a um cimento portland pode ser obtido com uma liberação de calor menor.

5.2.2 Efeito do teor de ativador

Dentre as argamassas de escória ativada com silicato sódio, quanto maior o teor de silicato de sódio, mais cedo se tem o pico de formação dos produtos hidratados e maior é sua intensidade. Tem-se em ordem decrescente de velocidade de hidratação: 4NS, 3NS e 2NS (Fig. 4.18), confirmada pela taxa liberada e calor acumulado.

A concentração de sódio tem grande influência na formação dos produtos hidratados, garantindo a continuidade da dissolução do grão de escória. Após ou durante a dissolução, a quantidade de íons silicato torna-se importante para a formação do C-S-H. Portanto, o teor de ativador interfere diretamente nas reações de hidratação e, conseqüentemente, na liberação de calor. Esta influência pode ser constatada na Fig. 5.11, onde ao aumento do teor de ativador corresponde o aumento na liberação de calor.

Fig. 5.11 Influência do teor de Na₂O no calor acumulado das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom= 0,48.

Como conclusão, pode-se afirmar que o aumento do teor de ativador, mantido módulo de sílica igual a 1,7, diminui o período de indução e aumenta a intensidade do pico de formação dos produtos hidratados. A possível explicação é a maior velocidade, grau de hidratação e volume de produtos hidratados proporcionado pela elevação da alcalinidade e da quantidade de íons silicato com o aumento do teor de ativador.

5.3 POROSIDADE

Nas Fig. 4.26 e Fig. 4.27, observa-se uma mudança sensível na distribuição dos poros, pois o perfil dos resultados obtidos nas primeiras idades (6, 8, 10 e 12 horas) é caracterizado pelo crescimento brusco da porosidade em torno da faixa de diâmetros 1000 nm e 10000 nm, o que difere completamente diferente dos resultados obtidos das idades subseqüentes, principalmente nas misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). Esta mudança pode ser atribuída ao aumento da resistência da matriz porosa com a evolução da hidratação, confirmada pela coincidência com a idade em que ocorre o início da formação dos produtos hidratados, determinado pela calorimetria (itens 4.3.7 e 4.3.8). Uma vez que os dados obtidos com baixa resistência podem comprometer a interpretação global, algumas análises foram feitas com base nos resultados obtidos apenas a partir da idade em que a amostra apresentou resistência.

O diâmetro do poro no qual a água está sendo perdida é um parâmetro fundamental na análise da retração e, como no capítulo 3, a faixa de porosidade responsável pela maior parte da retração é a de mesoporos. Levando em conta a importância da faixa de porosidade, a análise dos resultados teve como critério a determinação do volume total de poros e o das faixas de mesoporos ($2 < \varnothing < 50$ nm) e macroporos ($\varnothing > 50$ nm).

5.3.1 Efeito do tipo de ativador

As misturas de cimento de escória ativada com silicato de sódio apresentaram volume menor de poros do que as misturas com os demais ativadores. Em qualquer idade, tanto a mistura 4NS quanto a 3NS apresentam uma porosidade total menor do que a mistura ARI, que por sua vez apresenta uma porosidade total semelhante à mistura 2NS. A porosidade das misturas ativadas com silicato de sódio tem uma característica marcante: *a frequência de poros está localizada quase que totalmente na faixa de mesoporos*. Esta característica difere totalmente das demais, pois têm frequência de poros distribuída entre a faixa de mesoporos e a de macroporos. Em função do tempo de hidratação, a variação da porosidade total e da frequência de poros das misturas estão apresentadas nas Fig. 5.12 e Fig. 5.13.

Fig. 5.12 Volume da porosidade total, de macroporos e de mesoporos das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS, 2NS). água/aglom=0,48.

Fig. 5.13 Volume da porosidade total, de macroporos e de mesoporos da pasta de cimento de escória ativada: com hidróxido de sódio (5N), com hidróxido de cálcio (5C) e com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48

Observa-se que o refinamento dos poros ao longo do tempo é maior para a escória ativada com silicato de sódio. Outro parâmetro de comparação da porosidade das misturas estudadas, pode ser observado na Fig. 5.14. Aos 28 dias, a escória ativada com silicato de sódio tem seu diâmetro limite²³ localizado na faixa de mesoporos, enquanto nas misturas 5N e ARI, esse diâmetro está localizado na faixa de macroporos. Quando se constrói o gráfico do incremento²⁴ do volume de poros (Fig. 5.15), observa-se claramente que a escória ativada com silicato de sódio tem a maior

²³ SATO (1998) define o diâmetro limite como a menor dimensão de poro acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados de uma extremidade a outra da amostra, determinado pela inflexão na curva de porosidade acumulada. O diâmetro limite é freqüentemente citado como parâmetro de durabilidade, pois a conectividade dos poros influencia a entrada de agentes agressivos em concreto e argamassas, portanto um diâmetro limite menor significa maior dificuldade de entrada dos agentes agressivos.

²⁴ O incremento da porosidade em um poro de determinado diâmetro é o aumento relativo à porosidade medida no diâmetro determinado imediatamente anterior, sendo a soma dos incrementos igual à porosidade total.

parte de seu volume, situado na faixa de mesoporos, fator importante na durabilidade e desempenho mecânico deste tipo de cimento. Este comportamento é similar para as demais idades.

Fig. 5.14 Gráfico comparativo da porosidade acumulada aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom= 0,48.

Fig. 5.15 Gráfico comparativo do incremento da porosidade aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom= 0,48.

Quando a comparação é feita entre as misturas 5C e 2CG, observa-se que aos 28 dias o diâmetro limite de ambas está localizado fora da faixa de mesoporos (Fig. 5.16), mas a mistura 5C apresenta maior frequência de poros na faixa de mesoporos (Fig. 5.17) que pode ser determinante nas propriedades estudadas, principalmente na resistência à compressão e retração.

Fig. 5.16 Gráfico comparativo da porosidade acumulada aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com hidróxido de cálcio (5C), com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG) e da pasta de cimento portland (ARI). água/aglom= 0,48.

Fig. 5.17 Gráfico comparativo do incremento da porosidade aos 28 dias das pastas de cimento de escória ativada: com hidróxido de cálcio (5C) e com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG). água/aglom= 0,48.

Como conclusão do efeito do tipo de ativador, pode-se afirmar que as misturas ativadas com silicato de sódio apresentam menor porosidade e maior refinamento dos poros ao longo do tempo, estando a porosidade localizada em sua maioria na faixa de mesoporos. As demais misturas apresentaram maior volume de poros distribuído entre as faixas de mesoporos e macroporos.

5.3.2 Efeito do teor de ativador

Para módulo de sílica mantido igual a 1,7, o teor de ativador tem uma influência significativa na porosidade. Com o aumento do teor de ativador, observa-se maior refinamento dos poros (Fig. 5.14), assim como o deslocamento do diâmetro limite para valores menores. A mistura 4NS apresentou porosidade total menor do que as misturas 3NS e 2NS e, também, um refinamento tão intenso que parte da sua porosidade não pode ser quantificada, pois supõe-se que esteja em poros abaixo do diâmetro de 3 nm, a partir do qual não se consegue efetuar a intrusão de mercúrio (Fig. 5.15).

Se considerado o teor de Na_2O , observa-se que o seu aumento incorre na diminuição da porosidade total e do volume de mesoporos (Fig. 5.18). Não foi possível realizar o ensaio da mistura 2NS com 1 dia de idade. Para cada idade ensaiada foi realizada a correlação linear dos valores obtidos da porosidade total e do volume de mesoporos com o teor de Na_2O , observando-se coeficiente de correlação linear sempre superior a 90%.

Fig. 5.18 Influência do teor de Na_2O na porosidade total e nos mesoporos das pastas de cimento de escória ativada com silicato de sódio ($MS=1,7$). água/aglom=0,48.

Analisando individualmente cada mistura de cimento de escória ativada com silicato de sódio (Fig. 5.12), observa-se que a porosidade total variou dentro de uma faixa estreita, porém o volume de mesoporos aumentou à custa da diminuição de macroporos, efeito nítido da evolução da hidratação. Na mistura 4NS, o incremento da porosidade é mais lento e durou até os 28 dias de idade.

5.3.3 Porosidade *versus* termogravimetria

Mantida a relação água/aglomerante, a estrutura porosa da matriz depende do volume de C-S-H formado. No cimento de escória ativada com silicato de sódio, a natureza dos produtos hidratados proporciona maior evidência da correlação entre quantidade de C-S-H e o volume de poros (Fig. 5.19) em razão da predominância desse composto. Nas outras misturas estudadas, a presença de outros compostos hidratados não evidencia esta correlação.

Fig. 5.19 Correlação linear entre a evolução do volume de mesoporos e a perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom=0,48.

5.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, À TRAÇÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE

5.4.1 Efeito do tipo de ativador

5.4.1.1 Resistência à compressão

De acordo com os resultados da Análise de Variância - ANOVA (Tabela D.1, anexo D), a variação do tipo de ativador possui efeito estatisticamente muito significativo, mas que depende da interação com os demais fatores: tipo de cura e idade.

Dentre os ativadores utilizados, o silicato de sódio foi o que apresentou a maior resistência à compressão, sendo a mistura 4NS estatisticamente maior a partir de 3 dias de idade do que as demais misturas (Tabela D. 2, anexo D). A argamassa 2NS foi a que apresentou a menor resistência à compressão. A justificativa para estes resultados está na natureza e quantidade de C-S-H formado, analisado no item 5.4.4.

A argamassa 5C apresentou resistência à compressão superior à argamassa 2CG e a 5N; não havendo diferença estatisticamente significativa na maior parte das idades estudadas (de 1 dia até os 14 dias e aos 56 dias) entre as duas últimas.

A resistência à compressão da mistura 5C foi maior do que a 2CG, no entanto, a última apresenta maior perda de massa na faixa referente ao C-S-H, conforme mostram os resultados de termogravimetria (item 4.3.8). Isto pode ser explicado pela natureza dos produtos hidratados: os principais produtos hidratados para a mistura 5C são o C-S-H e a portlandita, enquanto para a 2CG, o C-S-H e a etringita, esta última em quantidade significativa em razão da hidratação da gipsita e da cal hidratada. Portanto, na mistura 2CG a perda de massa na faixa de 30°C e 220 é atribuída à desidratação do C-S-H e da etringita.

De modo geral, a resistência à compressão da escória ativada com silicato de sódio foi maior do que a do cimento portland, o que possivelmente está relacionado com as características da porosidade e da natureza dos produtos hidratados deste tipo de cimento.

5.4.1.2 Resistência à tração e módulo de elasticidade

O tipo de ativador apresentou influência estatisticamente menor na resistência à tração do que a observada na resistência à compressão. Dentre todas as misturas, até os 7 dias, a ARI apresentou os resultados mais elevados, enquanto a 2NS apresentou os piores resultados. A partir dessa idade, de acordo com a análise estatística (Tabela D. 6, anexo D), não há diferença entre as misturas 4NS e ARI até os 21 dias. A resistência à tração final (56 dias) das misturas ARI, 4NS e 3NS são estatisticamente iguais.

A ativação com hidróxido de cálcio mais gipsita (2CG) apresentou resultados estatisticamente iguais à ativação com hidróxido de sódio (5N) e com hidróxido de cálcio (5C) em várias idades (Tabela D. 6, anexo D). De acordo com a Fig. 4.13 e a análise estatística, pode-se afirmar que os resultados da resistência à tração, com cura úmida, não variaram muito em função do tipo de ativador, não tanto quanto a variação observada na resistência à compressão.

Entre as propriedades mecânicas estudadas, o módulo de elasticidade foi a que apresentou menor influência do tipo de ativador (Tabela D.9, anexo D), o que pode ser explicado pela variabilidade elevada dos resultados obtidos neste ensaio. Esta baixa influência pode ser confirmada pela igualdade estatística dos resultados, a partir de 3 dias de idade, das misturas 4NS, 3NS e ARI (Tabela D. 10, anexo D). As misturas 2NS, 5N, 5C e 2CG apresentam, em várias idades, resultados estatisticamente iguais. Esta análise pode ser ilustrada na Fig. 4.15, com a visualização dos dois grupos de misturas (4NS-3NS-ARI e 2NS-5N-5C-2CG) com resultados semelhantes.

5.4.2 Efeito do teor de ativador

5.4.2.1 Resistência à compressão

Para o módulo de sílica igual a 1,7, o teor de ativador influencia significativamente a resistência à compressão. A argamassa 4NS apresenta elevada resistência à compressão inicial, estatisticamente igual à argamassa com cimento portland ARI até 3 dias de idade. A partir desta idade, a mistura 4NS apresenta valores

estatisticamente superiores a todas as argamassas estudadas, tendo inclusive uma resistência a partir dos 3 dias de idade em torno de 1,5 vezes maior do que a argamassa ARI, alcançando uma resistência final aos 56 dias de 102 MPa contra 75 MPa da argamassa ARI.

A argamassa 3NS apresentou resistência à compressão a 1 dia quase nula, crescendo para 37 MPa aos 3 dias, e resistência final aos 56 dias igual à alcançada pela argamassa de cimento portland ARI (75 MPa). Esta igualdade de resistência à compressão é comprovada estatisticamente pela comparação das médias (Tabela D. 2, anexo D), também aos 14, 21 e 56 dias. A resistência nula com 1 dia e o crescimento rápido aos 3 dias pode ser explicada pela curva de evolução do calor de hidratação, com o início de formação de produtos hidratados com 24 horas e intensidade máxima com 32 horas (Fig. 4.18).

A argamassa 2NS apresentou valores nulos até os 7 dias de idade em função do aparecimento tardio do pico de formação dos produtos hidratados, com início em torno de 48 horas, e alcançando uma máxima intensidade com 60 horas (Fig. 4.18). Outro fator que pode ter prejudicado o desempenho desta argamassa é a velocidade de carregamento utilizada no ensaio de resistência à compressão que foi especificada para argamassas com resistências à compressão elevadas. Considerando-se que a argamassa 2NS foi a que apresentou a menor resistência à compressão, a velocidade de carregamento pode ter induzido a ruptura precoce dos corpos-de-prova.

Confirmando os dados da termogravimetria, observa-se na Fig. 5.20 o crescimento da resistência à compressão com o teor de Na_2O . O coeficiente de correlação linear entre os resultados da resistência à compressão e o teor de Na_2O foi igual ou superior a 92%, exceto com 1 dia de idade (77%).

Fig. 5.20 Influência do teor de Na_2O na resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio ($MS=1,7$). água/aglom=0,48, 100% U.R. e 24°C .

A mistura 2NS apresentou os piores resultados, indicando que a eficiência da ativação da escória com silicato de sódio é dependente de um teor adequado de adição, para atingir um desempenho mecânico desejado. Isto com o módulo de sílica igual a 1,7.

5.4.2.2 Resistência à tração e módulo de elasticidade

O aumento de teor de ativador incorreu no aumento da resistência à tração, porém as misturas 4NS e 3NS apresentaram resultados próximos (Fig. 4.13), sendo a resistência final aos 28 e 56 dias estatisticamente iguais (Tabela D. 6, anexo D).

Com relação aos resultados de módulo de elasticidade, as duas misturas são estatisticamente iguais em qualquer idade, porém a variação do teor de ativador foi significativa quando as mesmas são comparadas com a mistura 2NS, em qualquer idade. No entanto, esta análise pode ter sido prejudicada pela grande variabilidade dos resultados obtidos.

5.4.3 Efeito do tipo de cura

5.4.3.1 Resistência à compressão

Os corpos-de-prova para resistência à compressão foram submetidos a dois tipos de cura: úmida (100% U.R. e 24°C) e seca (50% U.R. e 24°C), cujos resultados estão

apresentados na Fig. 5.21. De acordo com os resultados da ANOVA (Tabela D.1, anexo D), a variação do tipo de cura possui efeito estatisticamente significativo e uma interação também muito significativa com o tipo de ativador. As misturas 2NS, 5N e 2CG não apresentaram diferença estatisticamente significante entre os resultados da resistência à compressão com aplicação de cura úmida e cura seca na maior parte das idades ensaiadas (Tabela D. 4, anexo D), indicando que o tipo de cura não apresentou efeito no desempenho dessas misturas. As misturas 4NS, 3NS, ARI e 5C apresentaram diferenças estatisticamente significantes em praticamente todas as idades, indicando que a ausência de cura úmida nestes tipos de cimento é prejudicial.

De acordo com os resultados obtidos, as misturas de cimento de escória ativada com silicato de sódio são mais prejudicadas pela ausência de cura úmida, principalmente quanto à sua resistência final. Exemplificando, a resistência à compressão, aos 28 dias, da mistura 4NS foi reduzida em 47% e da mistura 3NS em 59%. A mistura 2NS não foi afetada pela ausência de cura úmida, mas a sua baixa resistência nas primeiras idades pode ter prejudicado a análise. A argamassa de cimento portland (ARI) teve redução menor, de 23%, considerada significativa.

A acentuada redução na resistência à compressão por falta de cura úmida permite concluir que a hidratação da escória ativada com silicato de sódio é mais prejudicada do que o cimento portland pela falta de água. Esta maior necessidade de água da escória ativada com silicato de sódio deve refletir-se acentuadamente na retração autógena.

Fig. 5.21 Influência do tipo de cura na resistência à compressão das argamassas de cimento de escória ativadas com silicato de sódio, com hidróxido de sódio, com hidróxido de cálcio, com hidróxido de cálcio mais gipsita e da argamassa de cimento portland. água/aglom= 0,48, desmoldadas após 6 horas e colocadas na câmara úmida (100% U.R. e 24°C) e em câmara seca (50% U.R. e 24°C).

O comportamento da resistência à compressão da mistura 5N foi distinto das demais misturas, pois os resultados sem cura foram estatisticamente iguais aos resultados com cura úmida em qualquer idade (Tabela D. 4, anexo D). A cinética de hidratação é diferente, indicado pela calorimetria: a qual detecta um único pico de formação de produtos hidratados em poucas horas (Fig. 4.18), sem o período de indução. Isto pode explicar o desempenho similar da mistura com cura seca e com cura úmida. Independentemente do tipo de cura, o momento da formação dos produtos hidratados ocorre em uma fase em que a mistura tem água disponível em quantidade suficiente para garantir a hidratação sem a necessidade de cura úmida. Nas outras misturas, a existência do período de indução facilita a perda de água livre para o ambiente durante a cura seca, prejudicando a hidratação.

Com base nos resultados, pode-se afirmar que a aplicação de cura úmida é fundamental para a hidratação do cimento de escória ativada com silicato de sódio, em razão da redução significativa da resistência à compressão. O falta de cura é menos prejudicial para as demais misturas, porém ainda essencial para o desenvolvimento adequado da resistência e das propriedades de durabilidade.

5.4.3.2 Resistência à tração e módulo de elasticidade

Com a aplicação de cura seca, a mistura de cimento portland (ARI) foi a única que não apresentou efeito significativo estatisticamente, comparada à cura úmida, tanto para a resistência à tração como para o módulo de elasticidade (Tabela D. 8 e Tabela D. 12, anexo D).

As demais misturas apresentaram forte efeito da ausência de cura úmida, com quedas significativas nas misturas de cimento de escória ativada com silicato de sódio. Este comportamento mais uma vez ratifica a maior necessidade de cura úmida do cimento de escória ativado com silicato de sódio quando comparado ao cimento portland e à outros tipo de ativadores, conforme relatado por ANDERSSON; GRAM (1988).

5.4.4 Resistência à compressão *versus* porosidade e termogravimetria

O aumento do teor de silicato de sódio (MS=1,7) implica no progressivo encurtamento do início da formação do pico dos produtos hidratados, explicando

porque a argamassa 4NS apresenta uma resistência inicial elevada quando comparada às argamassas 3NS e 2NS. Os resultados da termogravimetria demonstram que o aumento do teor de silicato de sódio incorre em uma quantidade maior de produtos hidratados na faixa específica do C-S-H e, conseqüentemente, em maior resistência à compressão. A correlação linear entre a resistência à compressão e a perda de massa referente ao C-S-H nas idades estudadas é apresentada na Fig. 5.22. As composições 4NS e 3NS apresentam uma boa correlação entre as propriedades estudadas, no entanto a correlação para a composição 2NS não apresenta um valor próximo ao obtidos nas outras misturas. A dificuldade de ganho de resistência desta mistura talvez tenha prejudicado a correlação, pois até os 7 dias de idade ainda apresentava valores nulos (Fig. 4.11).

Fig. 5.22 Correlação linear entre a evolução da resistência à compressão e da perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS).

A porosidade é fator determinante na resistência à compressão, porém a correlação entre as duas propriedades não explica totalmente a elevada resistência à compressão do cimento de escória ativada com silicato de sódio quando comparado com o cimento portland. No entanto, uma correlação matemática que não seja significativa não impede que a baixa porosidade de misturas cimentícias de escória ativada com silicato de sódio seja uma explicação coerente da elevada resistência da mesma, ainda mais quando os resultados do ensaio de porosimetria evidenciam que a porosidade destes cimentos é constituída em sua quase totalidade por mesoporos.

Esta distribuição da porosidade característica difere das misturas de escória que utilizam outros ativadores e da mistura de cimento portland, pois estas apresentam maior distribuição entre os volumes de mesoporos e de macroporos (item 5.1).

Conforme ilustrado na Fig. 5.23, o coeficiente de correlação linear para a mistura 4NS é em torno de 96%, enquanto na mistura 3NS ela é em torno de 77%. Uma explicação para esta correlação mais baixa da 3NS é a baixa taxa de aumento do volume de mesoporos com evolução da idade. Enquanto na 4NS, observa-se claramente o crescimento maior do volume de mesoporos (Fig. 5.12). A ausência de resistência nas primeiras idades da mistura 2NS impede esta avaliação (dispõe-se de baixo número de resultados para realizar uma correlação significativa).

Fig. 5.23 Correlação entre a evolução da resistência à compressão e da porcentagem de mesoporos para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS e 3NS).

5.4.5 Comentários

É consensual o melhor desempenho da resistência à compressão do cimento de escória ativada com silicato de sódio quando comparado ao cimento portland e aos demais tipos de ativadores. Com base nos resultados de termogravimetria e porosimetria, pode-se supor que a elevada resistência deste tipo de cimento é devido ao elevado grau de hidratação e a porosidade característica. Porém, sua necessidade de cura úmida é mais forte do que para as demais misturas.

Com relação ao módulo de elasticidade e à resistência à tração, observou-se uma similaridade entre a mistura de escória ativada com o maior teor de silicato de sódio (4NS) e a mistura de cimento portland (ARI), atingindo resultados elevados em ambas as propriedades. Assim como na resistência à compressão, a ausência de cura úmida prejudicou mais o cimento de escória ativada com silicato de sódio do que o cimento portland.

Mantido o módulo de sílica igual a 1,7, a variação do teor de ativador teve um efeito significativo na variação da resistência à compressão, com o aumento do teor de ativador incorrendo no aumento da resistência à compressão. Este efeito não foi tão significativo na resistência à tração e no módulo de elasticidade.

5.5 RETRAÇÃO AUTÓGENA

5.5.1 Efeito do tipo de ativador

Em geral, as argamassas confeccionadas com escória ativada com silicato de sódio apresentaram retração autógena superior à da argamassa de cimento portland ARI (item 4.3.5.1). Esta afirmação também é baseada na análise estatística (Tabela D. 16, anexo D), pois a retração da mistura de cimento portland é estatisticamente menor das misturas de escória ativada com silicato de sódio nas seguintes idades: a partir de 3 dias quando comparada à mistura 2NS, de 1 dia comparada à mistura 3NS, e de 10 horas comparada à mistura 4NS.

É importante ressaltar que a magnitude da retração autógena final (112 dias) da mistura 4NS foi em torno de 4,5 vezes superior à retração da mistura ARI, o que permite afirmar que o cimento de escória ativada com silicato de sódio apresenta uma elevada retração autógena quando comparado ao cimento portland ARI; a retração autógena da mistura 3NS foi 3,9 vezes maior, e da mistura 2NS foi 3,6 vezes maior.

A mistura 2CG foi a que apresentou a menor retração autógena final (112 dias), apresentando apenas resultados estatisticamente iguais aos da mistura 5C a partir de 2 dias de idade até 35 dias, e aos da mistura ARI nas primeiras idades (Tabela D. 16, anexo D). A mistura 5C apresentou retração autógena estatisticamente igual à observada na mistura ARI dos 9 dias até a última leitura aos 112 dias.

Cabe uma discussão sobre o método de ensaio para determinação da retração autógena. BUIL; BARON (1980) descrevem a retração autógena em cimento portland, observada do estado fresco até o endurecido, como sendo dividida em três estágios distintos e sucessivos: inicialmente tem-se uma primeira retração em razão da deformação plástica da mistura, seguida por uma expansão e uma segunda retração. Os autores discutem o porquê da diferença entre o ensaio realizado com medidas unidimensionais²⁵ e o ensaio com medidas volumétricas²⁶, pois o último

²⁵ Ensaio realizado em corpos-de-prova semelhantes aos utilizados neste estudo, com a medição da variação de comprimento linear.

método não apresenta nenhuma expansão. Sugerem que a expansão que ocorre quando se utiliza o ensaio unidimensional decorra da reabsorção da água de amassamento e da compressão causada pelo peso de parte da pasta sobre uma parte ainda fraca.

A reabsorção da água de amassamento ou o aumento do volume aparente do corpo-de-prova causado pela formação dos produtos hidratados (DÉTRICHÉ *apud* BASTOS, 2001) parece ser uma explicação mais coerente do que o efeito do peso próprio do corpo-de-prova, dados a dimensão e o volume reduzidos do mesmo. Os autores sugerem que, para minimizar efeitos os externos sobre o fenômeno da retração autógena medida no estado fresco, o ensaio unidimensional seja considerado representativo apenas para as deformações observadas a partir das horas seguintes ao início de pega.

A ocorrência da expansão, também, poderia ser decorrente de reações entre o aluminato tricálcico (C_3A) e a gipsita, mais comum no cimento portland (DÉTRICHÉ *apud* BASTOS, 2001). Outra explicação para expansão seria o aumento de temperatura em razão das reações de hidratação, porém, mesmo com todos os gráficos corrigidos da deformação decorrente do calor gerado, ainda se observa a expansão em algumas misturas. Além do que os resultados da medida de temperatura mostram que a quantidade de calor gerada não foi significativa, em razão das dimensões do corpo-de-prova.

A evolução da retração pode ser melhor visualizada, principalmente nas primeiras idades, através da *taxa de retração*, que corresponde à relação da variação da retração e o tempo transcorrido correspondente ao intervalo de leitura. As Fig. 5.24 e Fig. 5.25 apresentam a evolução e a taxa de retração autógena para as misturas de escória ativada com silicato de sódio e para a mistura de cimento portland. Sabe-se que o mecanismo de hidratação é o mesmo para as três misturas, não havendo interferência da concentração de sódio ou sílicato (item 4.3.7). No entanto, a cinética é diferente, afetando o tempo de indução e a intensidade da reação. Observa-se claramente que o comportamento da retração autógena está dividido em dois

²⁶ Os autores não descrevem o método de ensaio para determinação da retração volumétrica.

estágios: antes e depois do início da formação dos produtos hidratados, determinado pela evolução do calor após o período de indução. Após o início da formação dos produtos hidratados, todas as misturas apresentaram retração que pode ser atribuída à retração química e ao efeito físico da auto-secagem durante a formação dos produtos hidratados.

O que diferencia os perfis é o período anterior ao início da formação dos produtos hidratados. Sendo o fim do período de indução o mais rápido para mistura 4NS, nenhum fenômeno pode ser observado antes do início da medida de retração. Para a mistura 3NS e 2NS há uma expansão que antecede a formação dos produtos hidratados. Como a reação da 2NS é a mais lenta, o ensaio detectou um primeiro pico de retração.

A reabsorção da água presente na mistura é a provável explicação para a expansão observada nas misturas de cimento de escória ativada com silicato de sódio e de cimento portland, pois a idade da ocorrência da expansão seguiu o mesmo comportamento em todas: *imediatamente anterior ao início da formação dos produtos hidratado determinado pela calorimetria de condução*, indicando que ocorre a reabsorção da água de amassamento pelas reações de hidratação. Somadas às hipóteses anteriormente aventadas para o cimento de escória, no caso do cimento portland (ARI) a formação de quantidades significativas de sulfoaluminatos, cuja presença é confirmada pela difração de raios X (item 4.3.10) e pela termogravimetria (item 5.1), também pode ter contribuído para a ligeira expansão.

Fig. 5.24 Gráfico comparativo da evolução da retração autógena e da taxa de retração das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Fig. 5.25 Gráfico comparativo da evolução da retração autóloga e da taxa de retração da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que a retração autóloga do cimento de escória ativada com silicato de sódio é maior do que no cimento portland e nas demais misturas com outros ativadores. Como discutido, a cinética da hidratação é determinante para a descrição do comportamento da retração autóloga.

5.5.2 Efeito do teor de ativador

Como discutido ao longo deste capítulo, o teor de ativador tem grande influência nas propriedades mecânicas, na porosidade e no grau de hidratação que são fatores determinantes no comportamento da retração autóloga. O aumento do teor de ativador incorreu no aumento na retração autóloga, pois causou a diminuição da porosidade total e o aumento da quantidade de mesoporos que são relacionados diretamente com o efeito físico da auto-secagem. Além de proporcionar o aumento do grau de hidratação, ou seja, o aumento da quantidade de produtos hidratados causando maior retração química. Com respeito à evolução da retração autóloga do cimento de escória ativada com silicato de sódio, observa-se na Fig. 5.26 que a maior parte da retração autóloga ocorre até 7 dias de idade, representando cerca de 75% da retração final (112 dias) da mistura 4NS, 59% da mistura 3NS e 32% da mistura 2NS.

Fig. 5.26 Evolução da taxa de retração autóloga das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio. água/aglom= 0,48.

A retração autóloga da mistura 4NS foi maior do que a observada nas misturas 2NS e 3NS, estatisticamente diferente a partir da idade de 12 horas (Tabela D. 16, anexo D), alcançando em torno de 2900 mm/mm ($\times 10^{-6}$) aos 112 dias. A retração autóloga das misturas 2NS e 3NS é estatisticamente diferente a partir de 1 dia de idade, apesar de ambas apresentarem retração autóloga similar aos 112 dias, em torno de 1800 mm/mm ($\times 10^{-6}$). Exemplificando a intensidade da retração autóloga da escória ativada com silicato de sódio: a retração observada na mistura de cimento portland alcançou em torno de 500 mm/mm ($\times 10^{-6}$) aos 112 dias.

Na Fig. 5.27, apresenta-se a influência do teor de sódio na retração autóloga. Para cada idade ensaiada foi realizada a correlação entre os resultados obtidos da retração autóloga e o teor de Na_2O , sendo sempre obtido um coeficiente de correlação linear igual ou superior a 97%, exceto para um dia de idade, que foi de 64%. Como discutido anteriormente, o efeito sinérgico do aumento da alcalinidade proporcionado pelo sódio com disponibilidade de íons silicato é um fator fundamental no aumento do grau de hidratação. Conclui-se que o aumento do teor de ativador, mantido o módulo igual a 1,7, causa o aumento da magnitude da retração autóloga e da sua velocidade.

Fig. 5.27 Influência do teor de Na₂O na retração autóloga das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (MS=1,7). água/aglom= 0,48.

5.5.3 Retração autóloga versus porosidade, calor de hidratação e perda de massa (TGA)

Na Fig. 5.28 estão apresentados simultaneamente as evoluções da retração autóloga, do calor de hidratação e da porcentagem de mesoporos das misturas de escória ativada com silicato de sódio. Observa-se claramente que o perfil da curva de evolução da retração autóloga é bastante semelhante ao perfil das outras propriedades apresentadas, principalmente quando comparado com a curva de evolução do calor liberado. Isto pode ser razoavelmente explicado com base no conceito da retração autóloga, pois a curva de liberação de calor indica o início da formação dos produtos hidratados, ou seja, o início da retração química e do efeito físico da auto-secagem com o consumo de água.

Fig. 5.28 Gráfico comparativo entre a evolução da retração autógena, do calor de hidratação (H), da perda de massa (TGA) e da quantidade de mesoporos (P) das misturas de escória ativada com silicato de sódio ($M_s=1,7$).

Em razão da predominância quase que total de C-S-H no seu produto hidratado, observa-se que a magnitude da retração autógena do cimento de escória ativado com silicato de sódio tem uma boa correlação com a magnitude do calor liberado, pois seria a formação do C-S-H o principal responsável por esta liberação de calor. Isto realmente se confirma para as misturas 3NS e 4NS, obtendo-se ótimos coeficientes de correlação linear até os 3 dias de idade (Fig. 5.29). O início tardio da formação dos produtos hidratados, em torno de 2 dias, impossibilitou realizar a correlação para a mistura 2NS.

Fig. 5.29 Correlação entre a evolução da retração autógena e do calor liberado para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS e 3NS).

Confirmando que a semelhança entre os perfis das curvas apresentadas na Fig. 5.28 não é uma mera coincidência, observa-se (Fig. 5.30) a boa correlação linear entre a quantidade de produtos hidratados (perda de massa TG) e a retração autógena das misturas 4NS e 2NS. A correlação observada na mistura 3NS também pode ser considerada boa (85%). Foram correlacionados apenas os valores a partir da idade em que ocorreu o início da formação dos produtos hidratados: 12 horas na mistura 4NS, 1 dia na mistura 3NS e 2 dias na mistura 2NS.

Fig. 5.30 Correlação entre a evolução da retração autógena e da perda de massa (TGA) entre 30°C e 220°C para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS).

Observa-se na Fig. 5.31 que correlação linear entre o volume de mesoporos e a retração autógena da mistura 4NS foi muito boa (98%), razoável para a mistura 3NS (76%) e ruim para a mistura 2NS (46%). Supõe-se que esta “ordem” crescente (2NS, 3NS e 4NS), não é por acaso e indica o maior ou menor efeito físico da auto-secagem na retração autógena. Simplificadamente, pode-se dividir a retração autógena em duas partes: a retração química e o efeito físico da auto-secagem, porém, separar os efeitos não foi objetivo desta pesquisa.

Fig. 5.31 Correlação entre a evolução da retração autógena e da porcentagem de mesoporos para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS).

5.5.4 Comentários

A retração autógena da escória ativada com silicato de sódio é elevada quando comparada aos demais ativadores e ao cimento portland. Isto indica que a aplicação de cura úmida pode diminuir a retração por secagem, mas a parcela referente à retração autógena ainda seria elevada. Com a caracterização do comportamento da retração autógena da escória ativada com silicato de sódio realizada nesta pesquisa, pode-se afirmar que sua maior parte ocorre nas primeiras idades e que a partir de 7 dias de idade sua taxa de crescimento diminui consideravelmente. O conhecimento gerado fornece parâmetros de desempenho para métodos que podem vir a ser utilizados para controlá-la, como: extensão e intensidade da retração, e a natureza do fenômeno.

A elevada retração autógena da escória ativada pode ser relacionada ao elevado grau de hidratação proporcionado pelo silicato de sódio e volume de C-S-H. Esta característica interfere significativamente na retração causada pela auto-secagem e na retração química, pois têm como consequências menor volume de poros, constituído majoritariamente por mesoporos; e maior volume de produtos hidratados.

5.6 RETRAÇÃO POR SECAGEM

5.6.1 Efeito do tipo de ativador

Em geral, as argamassas confeccionadas com escória ativada apresentaram uma retração por secagem superior à retração da argamassa de cimento portland (item 4.3.4.2). Dentre os ativadores utilizados, o silicato de sódio foi o que apresentou os maiores resultados de retração por secagem, sendo a mistura 4NS estatisticamente superior à todas misturas em qualquer idade (Tabela D. 14, anexo D).

Com base na análise estatística (Tabela D. 14, anexo D) e ilustrado na Fig. 4.5, pode-se afirmar que a retração por secagem da mistura de cimento portland é menor entre todas as misturas, estatisticamente diferente da mistura 5N a partir de 14 dias e da mistura 2CG a partir de 35 dias. Como as misturas 5C e 2CG apresentaram retração por secagem final (112 dias) maior do que a observada na mistura ARI e retração autógena similar ou menor (item 5.5), supõe-se que a ativação não foi tão eficiente quando comparada com os demais ativadores, confirmado pelos resultados de resistência à compressão (item 4.3.6). Supõe-se que grande parte da água presente nas argamassas 2CG e 5C não estava quimicamente combinada aos produtos de hidratação, sendo perdida para o ambiente e, conseqüentemente, causando a retração por secagem. A escória ativada com hidróxido de cálcio (5C) apresentou elevada retração, menor apenas do que as misturas 4NS e 3NS, porém não existe diferença estatística, aos 112 dias, com a mistura 5N (Tabela D. 14, anexo D). Esta afirmação é ilustrada na Fig. 4.5. Pode-se afirmar, quanto à influência do tipo de ativador, que a magnitude da retração por secagem aos 112 dias das misturas estudadas cresce de acordo com a seguinte ordem: $2CG < 2NS < 5N < 5C < 3NS < 4NS$.

De acordo com as Fig. 5.32 e Fig. 5.33, observa-se que a retração por secagem das misturas de escória ativada com silicato de sódio e da mistura de cimento portland apresenta dois estágios diferentes, claramente identificados pela presença de dois picos na curva de evolução da taxa de retração por secagem. A argamassa de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio apresentou apenas um pico na curva de evolução da taxa de retração por secagem.

Fig. 5.32 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da taxa de retração das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS; 3NS; 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Fig. 5.33 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da taxa de retração da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Pode-se afirmar que a retração por secagem das misturas estudadas apresenta um pico inicial de retração e segundo pico de retração. Neste estudo, denominaremos os dois picos de *primeira retração* e *segunda retração*. A intensidade do pico da primeira retração e da segunda retração, a expansão, a ausência de dois picos na mistura 5N são questões relacionadas à cinética da hidratação e à microestrutura de cada uma das misturas. Analisando as Fig. 5.32 e Fig. 5.33, observa-se, assim como na retração autógena, que a passagem entre a primeira e a segunda retração coincide exatamente com o início da formação dos compostos hidratados determinado pela calorimetria. É provável que a expansão observada na retração autógena contribua para diminuição, até mesmo para a expansão, observada entre a primeira e segunda retração.

Isto explica a presença de apenas um pico na mistura 5N, pois de acordo com a calorimetria esta mistura apresenta um início de formação dos produtos hidratados em poucas horas (3h), antes do início do ensaio de retração que foi realizado 6 horas após a moldagem. As misturas 5C e 2CG também não apresentam dois picos no gráfico de evolução da taxa de retração, muito provavelmente em razão da realização do ensaio de retração 1 dia após a moldagem.

A primeira retração possivelmente está relacionada à deformação causada pela saída da água, presente nos capilares grandes (macroporos), imediatamente após a

desmoldagem. Isto pode ser confirmado pela porcentagem elevada de perda de água logo após a desmoldagem, observada na análise da variação de massa (item 5.6.3). Com a evolução da hidratação ocorre a segunda retração, marcada pela mudança no comportamento da curva de retração, pois a água estaria sendo perdida em poros capilares menores (mesoporos). Nesta etapa há também contribuição significativa da retração autógena, pois como discutido no item 5.5, apresenta maior intensidade após o início da formação dos produtos hidratados.

A caracterização do comportamento da retração por secagem desde as primeiras idades tem grande importância prática para: o desenvolvimento de aditivos redutores e compensadores de retração; a seleção do procedimento de cura a ser utilizado; e de outros procedimentos que a reduzem, pois fornece parâmetros sobre a forma de atuação necessária para amenizar o primeiro e/ou segundo pico de retração.

5.6.2 Efeito do teor de ativador

Assim como na retração autógena, o teor de ativador tem grande influência na retração por secagem. O aumento do teor de silicato de sódio ($MS=1,7$) incorre no aumento da retração por secagem, isto em razão do aumento da retração autógena e da deformação causada pela perda de água para o ambiente.

A mistura 4NS, com maior teor de SiO_2 e Na_2O , apresentou retração por secagem significativamente maior do que as misturas com teores menores, estatisticamente diferente em todas as idades (Tabela D. 14, anexo D). Ressalta-se que a retração por secagem final (112 dias) da mistura 4NS foi em torno de 8 vezes superior à da mistura ARI, quantificando a elevada retração do cimento de escória ativada registrada em literatura. Mesmo a mistura 3NS teve retração por secagem em torno de 6 vezes superior à da mistura com cimento portland (ARI).

A Fig. 5.34 apresenta a influência do teor de sódio para cada idade ensaiada, sendo o coeficiente de correlação linear entre os resultados da retração por secagem e o teor de Na_2O obtido igual ou superior a 92%, exceto para um dia de idade, que foi de 72%. Conforme discutido no item 5.6.1, o início da segunda retração ocorre correspondentemente ao início da formação dos produtos hidratados. Portanto, como o aumento do teor de ativador incorre na diminuição do período de indução (item

5.2), pode-se observar na Fig. 5.32 que a diminuição do teor de ativador retarda o início da segunda retração.

Fig. 5.34 Influência do teor de Na_2O na retração por secagem das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio ($MS=1,7$). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C .

5.6.3 Retração por secagem versus variação de massa e porosidade

Conforme discutido no Capítulo 3, a perda da água presente nos poros para o ambiente é a causa da retração por secagem. Por isto, é importante analisar a existência da correlação entre a retração e a variação de massa medidas nas idades estabelecidas. A Fig. 5.35 apresenta o gráfico da retração por secagem versus a variação de massa para as misturas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS) com a indicação da extensão da primeira retração e da segunda retração. Observa-se que à medida que o teor de ativador aumenta, mais rápido é o início da segunda retração.

Fig. 5.35 Retração por secagem versus a variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Fig. 5.36 Retração por secagem versus a variação de massa da argamassa com cimento portland. água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

As misturas 2NS e ARI apresentam aumento de massa, observado mais claramente na mistura ARI (Fig. 5.36). No caso da argamassa com cimento portland (ARI), é provável que tenha ocorrido a carbonatação da portlandita, provocando o aumento de massa a partir dos 14 dias de idade (Fig. 5.36). Já na mistura de cimento de escória ativada com o menor teor de silicato de sódio (2NS), é provável que, em razão do seu baixo grau de hidratação, tenha ocorrido a carbonatação dos álcalis não combinados²⁷.

É interessante ressaltar que a maior parte da primeira retração ocorre entre a primeira (6h) e a segunda (8h) leitura (Fig. 5.32 e Fig. 5.33), provavelmente causada pela perda de água dos poros capilares grandes (macroporos) imediatamente após a desmoldagem. Em seguida, exceto na mistura 4NS, observa-se a estabilização da retração, apesar da amostra perder quantidade significativa de água.

Analisando as Fig. 4.5 e Fig. 4.6 simultaneamente (Fig. 5.37), confirma-se a situação observada por COLLINS; SANJAYAN (2000c) em estudo realizado com concreto (item 3.3) de cimento de escória ativada com silicato de sódio, o qual, apesar de apresentar maior retração por secagem, tem perda de massa menor do que o concreto com cimento portland comum. Segundo os autores, esse resultado indica que o

²⁷ Foi constatada uma deposição a partir de 3 dias de idade de um material com cor branca sobre os corpos-de-prova da mistura 2NS, solúvel em ácido clorídrico diluído com efervescência, indicando tratar-se de um carbonato.

fenômeno da elevada retração por secagem no cimento de escória ativada não é inteiramente quantificado pela variação de massa. Realmente, a elevada retração do cimento de escória não pode ser inteiramente atribuída à variação de massa, pois como analisado no item 5.5, a retração autógena também é elevada quando comparada ao cimento portland. Na Fig. 5.37, observa-se também que o aumento do teor de ativador causa o aumento da retração, porém o comportamento é oposto quando se analisa a variação de massa, ou seja, o aumento do teor de ativador incorre em uma perda de água menor, discutida a seguir.

Fig. 5.37 Apresentação simultânea do gráfico da evolução da retração por secagem e do gráfico da respectiva variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS), com hidróxido de sódio (5N) e da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Na Fig. 5.38, apresenta-se a taxa de variação de massa das misturas de escória ativada com silicato de sódio e da mistura de cimento portland. Conclui-se que o perfil da curva da taxa de variação de massa nas primeiras idades é idêntico para as misturas apresentadas. Este comportamento indica que a dinâmica de evaporação da água é a mesma, o que pode ser atribuído às condições de temperatura (24°C) e umidade relativa (50%) constantes durante a realização do ensaio.

O que diferencia é a intensidade com que ocorre a perda de água, sendo a mistura 4NS a que apresenta a menor intensidade de perda de água. A intensidade da perda de água depende de um conjunto de características da mistura no momento da perda de água, principalmente a cinética de hidratação, a natureza dos produtos hidratados e a estrutura porosa.

A perda de água imediatamente após a desmoldagem, referente ao primeiro pico (Fig. 5.38), foi igual estatisticamente para todas as misturas (Tabela D. 18, anexo D). Isto indica que a perda de água após a desmoldagem independe do tipo de cimento e é um ponto crítico que pode ser amenizado com cura úmida.

Fig. 5.38 Gráfico comparativo da evolução da taxa de variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio e da argamassa de cimento portland. água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Nas Fig. 5.39 e Fig. 5.40, compara-se a evolução da taxa de retração por secagem e da taxa de variação de massa. O perfil das duas curvas é igual para a mistura 4NS, ou seja, a perda de água inicial após a desmoldagem causa a primeira retração e depois, juntamente com a retração autógena, contribui para a segunda retração observada. Isto comprova o porquê dessa mistura ter perdido menos água do que as demais após a desmoldagem, pois como a dinâmica da perda de água é igual, o que diferenciou foi a maior dificuldade de evaporação em razão da baixa porosidade e o elevado consumo por parte das reações de hidratação.

Fig. 5.39 Gráfico comparativo da evolução da taxa de retração por secagem e de variação de massa das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS;3NS; 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Fig. 5.40 Gráfico comparativo da evolução da taxa de retração por secagem e de variação de massa da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

A mistura de cimento portland também apresentou similaridade entre o perfil da curva da taxa de retração por secagem e de variação de massa. No entanto, observa-se que a retração por secagem foi bem menor do que na mistura 4NS, porém a perda de água, tanto a total (Fig. 4.6) como a taxa (Fig. 5.38), foi maior. A provável explicação é a contribuição da elevada retração autógena da mistura 4NS (item 5.5.2), além da diferença de porosidade entre as duas: a mistura 4NS apresenta menor porosidade e maior volume de mesoporos, enquanto a mistura ARI apresenta maior porosidade e menor volume de mesoporos (item 5.3).

Nas misturas 3NS e 2NS, apenas o perfil da curva da primeira retração coincide com o perfil da curva de variação de massa (Fig. 5.39). Na mistura 2NS, logo após a primeira retração, como a dinâmica da perda de água não se altera e o período de indução dessa mistura é maior, ocorre a perda de água sem que haja retração significativa. Como a segunda retração tem início correspondente ao início da formação dos produtos hidratados e, para esta mistura, a maior parte da água já foi perdida, pode-se atribuir grande influência da retração autógena na natureza da segunda retração da mistura 2NS. Isto pode ser confirmado comparando a magnitude da retração por secagem e da retração autógena (item 5.6.4, Fig. 5.45).

A mistura 3NS apresentou período de indução menor do que a mistura 2NS, 1 dia contra 2 dias. Isto fez com que a perda de água ocorresse em grande parte, de 1 dia

até 3 dias, junto com a hidratação dessa mistura, ou seja, juntamente com o refinamento da porosidade e da retração autógena. A maior dificuldade para evaporação e o consumo de água pela hidratação explica a menor perda de água quando comparada à mistura 2NS e resultado similar ao da mistura ARI.

Com base na análise do comportamento da retração por secagem (ilustrado na Fig. 5.35), foi realizada a correlação linear entre a variação de massa e a retração por secagem da primeira (Fig. 5.41) e da segunda (Fig. 5.42) retração. A expansão que ocorreu nas primeiras idades para a mistura ARI e o aumento de massa a partir de 3 dias para a mistura 2NS, impossibilitou realizar a correlação da primeira e da segunda retração, respectivamente.

De acordo com a Fig. 5.41, a correlação entre a primeira retração e a perda de massa é constatada para a escória ativada com silicato de sódio, indicando que a retração que ocorre imediatamente após a desmoldagem é causada pela perda de água.

A segunda retração também está relacionada com a perda de massa, além da retração autógena. Observa-se que a mistura 4NS apresenta bom coeficiente de correlação linear (95%) entre a retração por secagem e a variação de massa referente ao período de duração da segunda retração. A mistura 3NS também apresenta um ótimo coeficiente de correlação (98%), fornecendo indícios da contribuição da perda de água na segunda retração.

Assim como a mistura 2NS, a mistura de cimento portland (ARI) também apresentou aumento de massa, porém realizando a correlação apenas dos resultados até a idade em que teve início o aumento de massa (14 dias), observa-se que existe boa correlação linear (95%) entre a variação da retração por secagem e a variação de massa referente ao período de duração da segunda retração.

Fig. 5.41 **Primeira Retração** - Correlação entre a evolução da retração por secagem e da variação de massa para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

Fig. 5.42 **Segunda Retração** - Correlação entre a evolução da retração por secagem e da variação de massa para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS e 3NS) e para a mistura de cimento portland (ARI). água/aglom=0,48, 50% U.R. e 24°C.

A mistura 5N não apresenta dois estágios de retração, tendo o estágio único uma correlação exponencial forte ($r^2 = 0,96$) entre a variação da massa e a retração por secagem. As misturas 2CG e 5C também não apresentaram dois estágios de retração

(item 5.6.1), com o estágio único apresentando boa correlação exponencial entre a variação da massa e a retração por secagem ($r^2 = 99\%$ para ambas).

A Fig. 5.43 apresenta a correlação entre a quantidade de mesoporos e a retração por secagem, a partir da idade em que se inicia a formação dos produtos hidratados (período equivalente à segunda retração), onde se verifica a importância da porosidade no fenômeno de retração.

Fig. 5.43 Correlação entre a evolução da retração por secagem e do volume de mesoporos para as misturas de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom = 0,48.

Pode-se afirmar que retração por secagem, principalmente no primeiro estágio, está correlacionada à variação de massa. A dinâmica da perda de água é idêntica em todas as misturas, porém a intensidade dessa perda depende da cinética de hidratação, do grau de hidratação e da porosidade. A segunda retração é causada pelo efeito sinérgico da retração autógena e da retração por perda de água.

5.6.4 Retração por secagem *versus* retração autógena

É importante ter o conhecimento da contribuição da retração autógena para a retração por secagem, embora seja discutível afirmar que a retração autógena, medida isoladamente, tenha o mesmo comportamento durante o ensaio da retração por secagem. Ressalta-se, portanto, que se trata de uma simplificação para análise.

As Fig. 5.44 e Fig. 5.45 apresentam, para cada mistura, a evolução da retração por secagem e da retração autógena. Observa-se que a retração por secagem da mistura 4NS apresenta um período inicial sem que ocorra retração autógena, período referente à primeira retração. Com o início da formação dos produtos hidratados (12 horas), inicia-se de forma mais significativa a retração autógena. Assumindo a simplificação proposta, a retração autógena representa, aos 28 dias, 30% da retração por secagem. Na mistura 3NS, a retração autógena inicia-se ao 2 dias de idade, representando, aos 28 dias, 30% da retração por secagem.

A mistura 2NS apresentou comportamento distinto das demais misturas de escória ativada com silicato de sódio, pois a retração autógena representa, aos 28 dias, 72% e, aos 112 dias, 90% da retração por secagem, porcentagens bem maiores do que as observadas nas misturas 3NS e 4NS. Na mistura de cimento portland (ARI), a retração autógena representa, aos 28 dias, 32% da retração por secagem (Fig. 5.44).

Fig. 5.44 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da retração autógena da argamassa de cimento portland (ARI). água/aglom = 0,48.

Fig. 5.45 Gráfico comparativo da evolução da retração por secagem e da retração autóloga das argamassas de cimento de escória ativada com silicato de sódio (4NS, 3NS e 2NS). água/aglom= 0,48.

Pode-se concluir que a retração autógena é parcela considerável da retração por secagem, assumindo a simplificação proposta no início deste item. Porém, ressalta-se que a retração por secagem é bem maior do que a retração autógena, indicando que a perda de água prevalece sobre a retração química mais a auto-secagem. É importante deixar claro que esta análise só pode ser feita com corpos-de-prova de mesma dimensão, já que as parcelas de autógena na secagem são dependentes da forma e volume do corpo-de-prova.

5.6.5 Comentários

Nota-se que a magnitude da retração por secagem observada neste estudo foi bem maior do que em outros estudos (COLLINS; SANJAYAN, 2000c; HÄKKINEN, 1992). Em muitos deles, a metodologia adotada não caracteriza de forma completa o comportamento, por exemplo, com aplicação de cura úmida por um tempo prolongado, o que “mascara” o fenômeno, e a realização de estudos em concretos. Não se critica aqui os procedimentos empregados pelos autores citados, mas julga-se serem mais indicados para uma segunda etapa do desenvolvimento da pesquisa. Com o conhecimento detalhado do fenômeno, os métodos para amenizar a retração seriam selecionados de forma mais objetiva, incluindo, por exemplo, a cura úmida. Para a comparação e estudo do comportamento da retração é interessante observar o fenômeno com o mínimo possível de interferências externas e a partir das primeiras idades, deixando claro que deve existir viabilidade técnica e econômica nos métodos empregados para atingir este objetivo.

Com a caracterização da evolução da microestrutura e da retração nas idades iniciais foi possível avançar no entendimento do fenômeno da retração em cimento de escória, obtendo-se as correlações com a natureza da hidratação e dos produtos hidratados formados.

Esta pesquisa vai facilitar o emprego dos aditivos expansores e redutores de retração, além de procedimentos de cura adequados a cada tipo de cimento de escória. É de grande importância o conhecimento da cinética e fenômenos desencadeadores das retrações para o desenvolvimento e uso de aditivos expansores à base de sulfoaluminatos (REPETTE; MAILVAGANAM, 1999). O desenvolvimento de aditivos expansores está avançando significativamente (REPETTE et al., 1998),

porém ainda não há difusão significativa no Brasil, existindo espaço para o seu desenvolvimento e aplicação para combater a retração.

Os aditivos redutores também são empregados em várias partes do mundo (FOLLIARD; BERKE, 1997; COLLINS; SANJAYAN, 2000b) e, com a recente introdução do produto, é provável que pesquisas sejam necessárias para avaliar o seu desempenho nas condições específicas existentes no Brasil.

6. CONCLUSÕES

6.1 TERMOGRAVIMETRIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

De acordo com a difração de raios X, o C-S-H é o principal produto hidratado dos diferentes tipos de cimento estudados, ao lado da portlandita e de fases aluminato, em quantidade significativa, enquanto no cimento de escória ele é o predominante.

Esse resultado é confirmado pela análise por termogravimetria, onde se observa para as misturas de cimento de escória ativada com silicato de sódio um pico de perda de massa entre 30°C e 220°C, característico da desidratação do C-S-H. Já na mistura de cimento portland e na mistura de cimento de escória ativada com hidróxido de sódio, o pico referente ao C-S-H apresenta um ombro referente à perda de água de fases aluminato. Nas misturas de cimento de escória ativada com silicato de sódio, observa-se também a presença de um pico relacionado à hidrotalcita (entre 300°C e 500°C), produto da hidratação do magnésio.

A escória ativada com silicato de sódio foi a que apresentou maior quantidade de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), tendo elevado grau de hidratação. O aumento da quantidade de C-S-H com o aumento do teor de ativador, indica que a elevação da alcalinidade e da quantidade de íons silicato fornecidos pelo ativador é fundamental para a evolução da hidratação; é um fator determinante no seu desempenho, pois influencia propriedades como a resistência à compressão, a retração e a porosidade.

6.2 CALOR DE HIDRATAÇÃO

A determinação da cinética de hidratação pela calorimetria foi fundamental nesta pesquisa, pois, além de confirmar a menor liberação de calor do cimento de escória, dados sobre o início da formação dos produtos hidratados explicaram bem a cinética da retração por secagem e autógena.

A mistura com cimento portland foi a que apresentou maior liberação de calor, principalmente em razão da formação de sulfoaluminatos. A escória ativada com hidróxido de sódio apresentou taxa de liberação de calor nas primeiras horas, sem período de indução. A escória ativada com cal hidratada mais gipsita (2CG) e com

cal hidratada (5C) apresentaram comportamento similar, com maior liberação de calor da primeira, possivelmente em razão da formação de sulfoaluminatos. As duas misturas apresentaram baixa intensidade do pico de formação dos produtos hidratados, porém uma prolongada liberação de calor, similar à da mistura 3NS e maior do que a 2NS.

Dentre as misturas de escória ativada com silicato de sódio, o aumento do teor de ativador causou a diminuição do período de indução e aumento da intensidade do pico de formação dos produtos hidratados.

6.3 POROSIDADE

A porosidade do cimento de escória ativada com silicato de sódio é caracterizada pela frequência de poros quase que na totalidade localizada na faixa de mesoporos, diferenciando-se totalmente dos demais ativadores e do cimento portland, que têm frequência de poros distribuída entre as faixas de mesoporos e macroporos.

O cimento de escória ativada com silicato de sódio apresenta também a menor porosidade total e a maior proporção de mesoporos, relacionada ao teor de ativador. Esta característica é explicada pelo elevado grau de hidratação e pela presença predominante de C-S-H nos produtos hidratados. Como exemplo, aos 28 dias a mistura ativada com o maior teor de silicato de sódio (4NS) apresenta 25% de porosidade total, 90% na faixa de mesoporos (isto é 22,5% do total), contra um total de 33% da mistura de cimento portland com 57% na faixa de mesoporos (isto é 18,8% do total).

6.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E À TRAÇÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Nas três propriedades, o desempenho do cimento de escória ativada com silicato de sódio foi excelente. A resistência à compressão aumentou com o teor de ativador para todas as idades. O teor intermediário de ativador (3NS) apresentou resistência à compressão aos 56 dias similar à do cimento portland. Exemplificando a importância do teor de silicato de sódio, a mistura com menor teor (2NS) apresentou resistências inferior às demais misturas, em razão do baixo grau e velocidade de hidratação. As

resistências à compressão, em todas as idades, das misturas de escória ativada com cal hidratada mais gipsita (2CG) e com cal hidratada (5C) foram menores do que a do cimento portland, explicada pela baixa ativação proporcionada.

Com base na termogravimetria e nos resultados de porosimetria e difração de raios X, pode-se afirmar que a elevada resistência à compressão da escória ativada com silicato de sódio deve-se ao maior grau de hidratação, à baixa porosidade e, principalmente, à natureza dos produtos hidratados, com predominância do C-S-H. Em geral, foi constatada a correlação entre a resistência à compressão e a perda de massa entre 30° e 220°C referente ao C-S-H, obtida pela termogravimetria. A presença significativa de outros compostos hidratados, principalmente aluminatos hidratados, prejudicou a análise para as demais misturas, pois também perdem massa na faixa referente ao C-S-H. A correlação entre a resistência à compressão e a porosidade foi também constatada, neste caso, com base no volume de mesoporos.

Com relação à influência da cura, conclui-se que o cimento de escória ativada com silicato de sódio é mais prejudicado pela ausência de cura úmida do que as demais misturas. Sem cura úmida, a ativação com o maior teor de silicato de sódio (4NS) apresenta redução da resistência à compressão em cerca de 47% (aos 28 dias).

A resistência à tração e o módulo de elasticidade apresentaram menor influência da composição da mistura, sendo os resultados da escória ativada com silicato de sódio similares aos obtidos com cimento portland. Ressalta-se que, ainda assim, os resultados podem ser considerados excelentes, pois o cimento portland de referência é o de maior classe de resistência existente no Brasil. Assim como na resistência à compressão, a ausência de cura úmida prejudicou mais a escória ativada com silicato de sódio.

6.5 RETRAÇÃO AUTÓGENA

O método proposto para determinação da retração autógena mostrou-se eficiente, permitindo a realização de leituras nas primeiras idades, otimizando o ensaio e, principalmente, sem perda significativa de massa do corpo-de-prova.

A retração autógena do cimento de escória ativada com silicato de sódio é bem maior do que nas demais misturas, e cerca de 4 vezes superior à do cimento portland.

Confirmando as afirmações de que a retração autógena é definida como resultante da retração química e da auto-secagem com a hidratação, foi observada uma relação direta com a formação dos produtos hidratados. Contribuiu para esta conclusão, o detalhamento do comportamento da retração logo após as 6 horas, tempo mínimo que possibilitou a desmoldagem. Assim, foi possível comparar esse resultado com o da cinética da hidratação determinado pela calorimetria. Todas as misturas apresentaram similaridade entre o início da retração autógena e o da formação dos produtos hidratados determinada pela calorimetria. Em geral, após o pico máximo de retração autógena, há decréscimo da taxa de retração após os 7 dias de idade.

Com relação à escória ativada com silicato de sódio, o aumento do teor de ativador causou o aumento proporcional da retração autógena. Como discutido anteriormente, o aumento do teor de ativador causa o aumento do grau de hidratação, do volume de C-S-H e diminuição da porosidade. São fatores que influenciam diretamente os dois principais mecanismos da retração autógena: a retração química e o efeito físico da auto-secagem. Foi constatada a relação entre a retração autógena e a perda de massa entre 30° e 220°C referente ao C-S-H, obtida pela termogravimetria.

6.6 RETRAÇÃO POR SECAGEM

Confirmando a discussão de vários autores, a retração por secagem do cimento de escória é maior do que a apresentada pelo cimento portland, ocorrendo grande parte até os 7 dias de idade. Fixando-se a idade de hidratação de 112 dias, a ordem decrescente de valores de retração é a seguinte: 4NS>3NS>5C>5N>2NS>2CG>ARI.

Com o detalhamento do comportamento da retração por secagem, por leituras realizadas nas primeiras horas e nos primeiros dias, pode-se analisar a evolução da taxa de retração das misturas estudadas. São identificados dois picos, denominados de primeira e segunda retração. A primeira retração é atribuída à perda de água imediatamente após a desmoldagem. A segunda retração tem seu início correspondente à formação dos produtos hidratados e é atribuída ao efeito sinérgico da retração autógena e da deformação causada pela perda de água para o ambiente.

A dinâmica da perda de água foi igual para todas as misturas estudadas, em razão da constância de temperatura (24°C) e umidade relativa (50%). Os perfis da curva de

taxa de variação de massa são similares, durante o período de 3 dias, apresentando dois picos: o primeiro devido à desmoldagem e o segundo à evolução da secagem propriamente dita.

O que diferencia o perfil da curva de variação de massa é a intensidade do segundo pico, sendo em ordem decrescente $2NS > 3NS > ARI > 4NS$. Como a dinâmica da perda de água mostrou-se independente da mistura, conclui-se que a intensidade da perda de água depende do grau de hidratação e da porosidade durante os primeiros três dias. O grau de hidratação fornece indícios do consumo de água pela hidratação e a porosidade indica a dificuldade que a água tem de ser perdida para o ambiente. Isto explica o porquê da mistura 4NS apresentar maior retração por secagem e menor perda de massa, pois devido à elevada velocidade e grau de hidratação ocorre grande consumo de água e o intenso refinamento da porosidade que dificulta a saída da água. A mistura 2NS apresentou maior perda de água em razão do início tardio da formação dos produtos hidratados (2 dias), ou seja, existe pouca água quimicamente combinada (não evaporável) e a quantidade elevada de água livre é perdida para o ambiente.

Assim como na retração autógena, o aumento do teor de silicato de sódio tem como consequência o aumento da retração por secagem. A retração por secagem do cimento de escória ativada com silicato de sódio é bem maior do que a do cimento portland, sendo necessárias medidas para minimizá-la sob devem ser tomadas sob o risco de ocorrer fissuração das peças confeccionadas com cimento de escória.

6.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A cinética das reações de hidratação e natureza dos produtos hidratados explicam as características positivas do cimento de escória ativada com silicato de sódio, como a elevada resistência mecânica. Mas, são também responsáveis por características negativas como a elevada retração.

Com o conhecimento gerado nesta pesquisa, contribuiu-se para o melhor entendimento da natureza e cinética da retração cimento de escória. Com isso, esta pesquisa fornece parâmetros para o estudo da utilização de aditivos redutores ou

compensadores de retração, já que dependem da idade em que ocorre a retração, sua intensidade e natureza.

Para o melhor uso do cimento de escória ativada é necessário solucionar o problema da elevada retração, pois o mesmo mostrou-se promissor no emprego de materiais de construção. Ajustes nas formas de cura, dosagens de ativadores, utilização de aditivos compensadores e redutores de retração, poderiam contribuir para a maior utilização deste cimento. É muito promissor o seu emprego em pré-moldados, habitações, habitações populares com aplicação de concreto celular, pisos industriais, pavimentos, entre outros.

6.8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da retração química do cimento de escória ativada, para com isso definir a sua contribuição na retração autógena.
- Avaliação dos métodos empregados para determinação da retração autógena.
- Estudo da retração restringida do cimento de escória para a definição da propensão à fissuração.
- Definição de modelos matemáticos da retração do cimento de escória, junto com parâmetros termodinâmicos para a utilização em projetos de componentes com estes cimentos.
- Estudo da retração no estado fresco em corpo-de-prova sem restrição.
- Aplicação de aditivos redutores e compensadores de retração, como meio de amenizar a retração, principalmente a retração por secagem.
- Estudar aplicações práticas do cimento de escória, aplicando os conhecimentos desenvolvidos em trabalhos anteriores para viabilizar e otimizar o seu uso.
- Estudo da aplicação de aditivos retardadores de início de pega, com o intuito de aumentar a trabalhabilidade do cimento de escória ativada com silicato de sódio,
- Estudo da dosagem específica de concretos com cimento de escória ativada com silicato de sódio, com ênfase na produção de concretos de baixo consumo de

cimento de escória, mas com desempenho equivalente a concretos de maior consumo de cimento portland.

- Desenvolvimento de projetos em conjunto com outras áreas da engenharia ou de outra ciência, visando a difusão e aplicação do conhecimento gerado.

ANEXO A

Retração por Secagem

a) Procedimento

Os moldes utilizados para medir a retração em argamassa estão apresentados na Fig. A.1.

Fig. A.1 Moldes para medida de retração de argamassas (NBR 8490/84)

Antes da execução da moldagem dos corpos-de-prova, deve-se passar desmoldante²⁸ na fôrma e colocar os pinos de medida, tomando-se o devido cuidado de mantê-los limpos e sem óleo, pois isto pode interferir na aderência do mesmo na argamassa.

A distância interna livre entre os pinos, de acordo com a NBR 8490/84 e ASTM C 490/97, deve ser de $(250,0 \pm 2,5)$ mm. Na realidade, esta distância não é facilmente alcançada, porque o pino pode ficar demasiadamente apertado no apoio, e ao desenroscá-lo, pode haver a quebra dos corpos-de-prova durante a operação de desmoldagem. A distância adotada de 256,35 mm mostrou-se mais adequada.

b) Condições de cura

Todas as argamassas de escória ativada com silicato de sódio ou hidróxido de sódio e as argamassas de cimento portland foram desmoldadas após 6 horas e colocadas na câmara seca (24 ± 1 °C e 50% U.R.) conforme a Fig. A.2. É importante apoiar os corpos-de-prova, de modo que haja circulação de ar em todas as faces do mesmo.

Fig. A.2 Detalhe da câmara seca e da estocagem dos corpos-de-prova.

c) Aferição do equipamento e verificação de variação do comprimento

As leituras são feitas, nas diversas idades previstas, com o corpo-de-prova encaixado verticalmente numa base metálica, dotada de um relógio comparador preso a ela, de acordo com a Fig. A.3. Imediatamente antes de cada leitura, é realizada a pesagem do corpo-de-prova, com precisão de décimos de miligrama.

²⁸ Como o mecanismo da retração por secagem é a perda de água, recomenda-se não usar óleo como desmoldante, pois pode haver alguma interferência no mecanismo de perda de água. Pode-se utilizar um desmoldante à base de água.

Fig. A.3 Equipamento de verificação da variação de comprimento (pórtico e barra de referência).

Zera-se o micrômetro graduado ou digital com a barra de referência. A barra deverá ser posta sempre no mesmo sentido no procedimento de aferição, ou seja, com a marca de referência para cima, conforme ilustra a Fig. A.3. Este procedimento deve ser aplicado a cada série de medições realizada.

As medidas iniciais do comprimento (L_i) dos corpos-de-prova foram realizadas tendo-se o cuidado de colocar as barras sempre em um mesmo sentido (pode-se fazer indicação por meio de uma seta no corpo-de-prova). Em seguida, gira-se a barra sobre o eixo e registra-se a menor medida indicada pelo micrômetro (Fig. A.4). Pode-se, alternadamente, utilizar a maior medida, o importante é sempre manter o mesmo procedimento. Este giro do corpo-de-prova é essencial para que o erro devido à excentricidade do corpo-de-prova seja minimizado. Após a leitura foi realizada a pesagem do corpo-de-prova, determinando a variação de massa.

Fig. A.4 Realização da leitura da variação de comprimento em um corpo-de-prova devidamente identificado.

d) Cálculo da variação de comprimento

O cálculo da variação de comprimento dos corpos-de-prova é realizado através da seguinte equação:

$$L = \frac{(L_{xi} - L_i)}{G} \times 100 \quad Eq.(A.1)$$

Onde: L_i – leitura inicial do comprimento do corpo-de-prova (mm);

L_{xi} – demais leituras do comprimento, feitas em intervalos de tempo pré-determinados (mm);

G = distância interna livre entre os pinos (256,35 mm – valor adotado).

Este cálculo fornece a medida da variação de comprimento linear em porcentagem, contudo, esta unidade de medida dificulta a análise dos resultados. Neste estudo, adotou-se a utilização da unidade de *microdeformação* (do inglês “microstrain”), definida por MEHTA; MONTEIRO (1994) como mm/mm x 10^{-6} . Atualmente, esta unidade é a mais utilizada internacionalmente, facilitando a comparação e análise de resultados de outros trabalhos realizados.

e) Cuidados especiais com o ensaio de retração por secagem

- Antes de realizar as medidas iniciais dos corpos-de-prova, os pinos e o local de encaixe do equipamento devem estar isentos de materiais pulverulentos e de resíduos de argamassa.
- Equipamento deve ser ajustado de acordo com o comprimento dos corpos-de-prova.
- Dependendo do tipo de argamassa, deve-se tomar cuidado com a desmoldagem e o manuseio dos corpos-de-prova, pois os mesmos podem não ter resistência suficiente para realizar esta operação, resultando na sua quebra.
- Deve-se selar as laterais dos moldes para evitar a perda de material e assim que os corpos-de-prova forem moldados, colocar um vidro sobre os mesmos para evitar a perda de água para o meio ambiente antes da desmoldagem.

ANEXO B

Retração Autógena

A ASTM C 684-99 - Standard Test Method for Making, Accelerated Curing, and Testing Concrete Compression Test Specimens, prescreve resumidamente a cura autógena, onde os corpos-de-prova são envolvidos com papel alumínio não permitindo a perda da água de amassamento. Ela não enfoca especificamente o ensaio de retração. O papel alumínio é o principal material utilizado para vedar os corpos-de-prova, devido a sua maleabilidade permitir que ele se adapte aos mais diversos formatos.

Neste estudo, inicialmente foram utilizados os mesmos procedimentos do ensaio de retração por secagem, número e dimensões dos corpos-de-prova, etc. Para garantir a vedação dos corpos-de-prova, antes da moldagem foram cortados os pedaços de papel alumínio e colocados na fôrma, sobre os quais foram moldadas as argamassas. As argamassas eram moldadas dentro do papel alumínio que estava dentro da fôrma. Após a moldagem, o topo do molde foi vedado com fita adesiva de alumínio, como ilustra a Fig. B.1. Na desmoldagem, os corpos-de-prova também receberam um acabamento com a fita adesiva alumínio, de modo que houvesse uma melhor vedação, de acordo com a Fig. B.1. No início do estudo foi realizado um estudo exploratório de modo a otimizar este processo e garantir uma boa vedação dos corpos-de-prova, a qual era controlada com a pesagem dos corpos-de-prova.

Fig. B.1 Moldagem dos corpos-de-prova para o ensaio de retração autógena

Ao longo da etapa de moldagem dos corpos-de-prova, verificou-se que é muito difícil garantir que não haja nenhuma perda de massa e acredita-se que esta deva ser

uma dificuldade comum a muitos pesquisadores. Caso houvesse uma norma que especificasse o ensaio, poderia se informar o quanto se pode perder de massa sem que haja invalidação do ensaio. A perda de massa ocorreu, mas foi relativamente pequena, atingindo no máximo 0,2% aos 56 dias. De acordo com dados obtidos no estudo exploratório foi estabelecido que a perda de massa no ensaio de retração autógena aos 28 dias não poderia ultrapassar 5% da perda de massa verificada no ensaio de retração por secagem na mesma idade, caso contrário, o corpo-de-prova deveria ser desprezado.

Neste estudo exploratório, também foi verificada a inadequação do papel alumínio à esta pesquisa, pois quando da moldagem da argamassa de escória ativada com 5% de cal hidratada (5C) notou-se o excessivo aparecimento de bolhas de ar na interface entre o papel alumínio e a argamassa. Este fato ocorreu devido à reação entre os álcalis da argamassa e o alumínio do papel, gerando gás hidrogênio. Esta reação é muito utilizada em aditivos incorporadores de ar. Na Fig. B.2, pode-se observar a degradação do papel alumínio e a grande incorporação de ar.

Este fenômeno foi mais intenso na argamassa de escória ativada com cal hidratada, mas também ocorreu, com menor intensidade, nas argamassas ativadas com silicato de sódio ou com hidróxido de sódio. Deste modo, este fato inviabilizou a utilização do papel alumínio.

Fig. B.2 Detalhes da reação entre a argamassa e papel alumínio

Como solução para o problema da reação do papel alumínio com as argamassas, optou-se pelo revestimento do papel alumínio com uma fita adesiva plástica, isolando a argamassa do mesmo e aproveitando sua maleabilidade. Após a desmoldagem os corpos-de-prova recebiam um acabamento com a fita adesiva

plástica, de modo que houvesse uma melhor vedação, como pode ser observado na Fig. B.3.

Fig. B.3 Moldagem dos corpos-de-prova para o ensaio de retração autógena, utilizando a fita adesiva plástica.

Os procedimentos para realização das leituras e do cálculo da variação de comprimento são os mesmos descritos (Anexo A) para a retração por secagem.

ANEXO C

Preparo das Soluções Ativadoras

Define-se como aglomerante, a escória de alto forno mais a parte sólida do ativador. Neste estudo, a proporção de materiais utilizada foi de 1:2:0,48 (aglomerante : agregado : água, em massa). Como exemplo é apresentado o cálculo de uma argamassa de cimento de escória ativada com silicato de sódio

a) Ajuste do Módulo de sílica ($M_s = \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$)

O silicato de sódio foi fornecido com módulo de sílica igual a 3,3 e o hidróxido de sódio em escamas, ambos detalhados quanto ao percentual de sólidos (conforme a Tabela 4.5). Para obtenção do módulo de sílica desejado, igual a 1,7, foi adicionada solução de hidróxido de sódio. A quantidade é calculada com base no percentual de sólidos fornecido pelo fabricante, pois o hidróxido de sódio fornecido em escamas contém água na sua composição. Para garantir uma dissolução efetiva do hidróxido de sódio, o mesmo foi dissolvido em água 24 horas antes do ensaio, mantido protegido do contato com o ar. A quantidade de solução a adicionar depende do teor de SiO_2 fixado, sendo esse valor o ponto de partida para o cálculo. O volume de água também deve ser ajustado, levando em conta tanto os teores de água do silicato de sódio como o da soda. Um exemplo de cálculo é apresentado em seguida.

b) Dosagem de uma argamassa de cimento de escória (1:2:0,48) ativada com silicato de sódio ($M_s=1,7$, 4,5% Na_2O e 7,65% SiO_2)

Supondo uma massa de aglomerante (M_{agl}) igual a 1000 gramas, tem-se:

$$\text{Massa de areia } (M_{ar}) = 1000 \text{ g} \times 2 = 2000 \text{ g}$$

$$\text{Massa de } \text{SiO}_2 \text{ } (M_{si}) = M_{agl} \times 7,65\% = 1000\text{g} \times 7,65/100 = 76,50 \text{ g de } \text{SiO}_2$$

Como o silicato de sódio é fornecido com um percentual de SiO_2 especificado como igual 28,77% e 8,73% de Na_2O , calcula-se a quantidade de silicato de sódio necessária para garantir que se tenha 76,50 g de SiO_2 .

$$\text{Massa de silicato de sódio } (M_{ss}) = M_{si} / 28,77\% = 76,50\text{g} / (28,77/100) = 265,90 \text{ g de silicato de sódio}$$

$$\text{Massa de } \text{Na}_2\text{O} \text{ } (M_{na}) = M_{agl} \times 4,5\% = 1000\text{g} \times 4,5/100 = 45,00 \text{ g de } \text{Na}_2\text{O}$$

No entanto, a massa de silicato de sódio dosada para obter 7,65% de SiO₂ também tem a espécie química Na₂O em sua composição (8,73%) e esta tem que ser descontada da massa calculada para 4,5% de Na₂O.

$$M_{nacorrigida} = M_{na} - M_{ss} \times 8,73\% = 45,00g - 265,90g \times (8,73/100) = 21,79 \text{ g de Na}_2\text{O}$$

Como o hidróxido de sódio é fornecido com um percentual de Na₂O especificado como igual 77,50% e com 22,50% de H₂O, calcula-se a quantidade de hidróxido de sódio necessária para garantir que se tenha 21,79 g de Na₂O.

$$\text{Massa de hidróxido de sódio (M}_{hs}) = M_{nacorrigida} / 77,50\% = 21,79g / (77,50/100) = 28,11 \text{ g de hidróxido de sódio}$$

$$\text{Massa de escória (M}_{esc}) = M_{agl} - M_{si} - M_{na} = 1000g - 76,50g - 45g = 878,50 \text{ g de escória}$$

$$\text{Massa de água (M}_{H_2O}) = 1000g \times 0,48 = 480 \text{ g de água}$$

Porém, o silicato de sódio e o hidróxido de sódio têm água em sua composição que precisa ser descontada para obter a quantidade de água correta.

$$M_{H_2O\text{ corrigida}} = M_{H_2O} - M_{hs} \times 22,50\% - M_{ss} \times 62,50\%$$

$$M_{H_2O\text{ corrigida}} = 480g - 28,11 \times (22,50/100) - 265,90 \times (62,50/100) = 307,49 \text{ g de água}$$

Portanto, para a dosagem de uma argamassa de cimento de escória (1:2:0,48) ativada com silicato de sódio (Ms=1,7, 4,5%Na₂O e 7,65% SiO₂), tem-se:

2000 gramas de areia

878,50 gramas de escória

307,49 gramas de água

265,90 gramas de silicato de sódio (Ms=3,3)

28,11 gramas de hidróxido de sódio

Para a ativação apenas com hidróxido de sódio, o cálculo segue a mesma sequência, porém, sem a parte que envolve o silicato de sódio. A dosagem quando se utiliza o hidróxido de cálcio ou gipsita + hidróxido de cálcio é calculada da forma tradicional, teores em massa.

ANEXO D

Análise estatística

Antes da Análise de Variância, foi verificada a normalidade dos resultados por meio de teste qualitativo em papel normal e a homogeneidade de variâncias.

Resistência à compressão

Tabela D.1 Resumo da ANOVA da influência do tipo de cimento, da idade e tipo de cura na resistência à compressão. O asterisco indica influência não significativa.

1 - Tipo de cimento (2NS, 3NS, 4NS, 5N, ARI, 5C, 2CG)

2 - Idade (1d, 3d, 7d, 14d, 21d, 28d, 56d)

3 - Tipo de cura (seca U.R.=50% ou úmida U.R.=100%)

Efeito	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F	Nível de significância
1	6	17677,59	3649,62	0,00E+00
2	6	4476,22	924,14	0,00E+00
3	1	7468,06	1541,81	0,00E+00
12	36	199,46	41,18	0,00E+00
13	6	1224,36	252,77	0,00E+00
23	6	502,64	103,77	0,00E+00
123	36	108,12	22,32	0,00E+00
Erro	189	4,8437		
Total	286			

Ob: Significativos os resultados com nível de significância igual ou superior a 95%

Tabela D. 2 Resistência à compressão com aplicação de cura úmida. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS							
4NS							
5N	21d						
ARI		14d, 21d, 56d	1d, 3d				
5C	1d, 21d	1d		3d			
2CG	14d, 28d			1d até 14d e 56d		3d	

Tabela D. 3 Resistência à compressão com aplicação de cura seca. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS							
4NS							
5N		56d					
ARI			14d, 21d, 56d				
5C	1d, 14d	1d		3d, 7d, 14d			
2CG	14d			1d até 14d		3d até 56d	

Tabela D. 4 A influência do tipo de cura (úmida ou seca) na resistência à compressão. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS	1d, 3d, 14d, 56d						
3NS		1d					
4NS							
5N				1d até 56d			
ARI					1d		
5C						1d, 3d	
2CG							1d até 28d

Resistência à tração na flexão

Tabela D.5 Resumo da ANOVA da influência do tipo de cimento, da idade e tipo de cura na resistência à tração. O asterisco indica influência não significativa.

1 - Tipo de cimento (2NS, 3NS, 4NS, 5N, ARI, 5C, 2CG)

2 - Idade (1d, 3d, 7d, 14d, 21d, 28d, 56d)

3 - Tipo de cura (seca U.R.=50% ou úmida U.R.=100%)

Efeito	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F	Nível de significância
1	6	597,01	2746,02	0,00E+00
2	6	1092,64	5025,70	0,00E+00
3	1	599,58	2757,81	0,00E+00
12	36	473,85	2179,51	0,00E+00
13	6	25,36	116,65	0,00E+00
23	6	19,23	88,47	0,00E+00
123	36	2,97	13,66	0,00E+00
Erro	187	0,2174		
Total	284			

Tabela D. 6 Resistência à tração com aplicação de cura úmida. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS							
4NS		3d, 28d, 56d					
5N		21d					
ARI		28d, 56d	7d até 21d, 56d				
5C	1d	1d, 14d, 21d		3d, 21d	28d		
2CG		14d, 21d		1d, 3d, 7d, 21d, 28d		3d até 21d, 56d	

Tabela D. 7 Resistência à tração com aplicação de cura seca. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS							
4NS	28d	3d até 21d					
5N	3d	14d	3d até 56d				
ARI			1d				
5C	1d, 7d, 21d, 28d	1d	14d até 56d	14d até 56d			
2CG	21d, 28d	3d até 14d	7d até 56d	1d até 56d		14d até 56d	

Tabela D. 8 A influência do tipo de cura (úmida ou seca) na resistência à tração. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS	1d, 3d, 56d						
3NS		1d					
4NS							
5N				1d			
ARI					21d até 56d		
5C						1d	
2CG							1d

Módulo de elasticidade

Tabela D.9 Resumo da ANOVA da influência do tipo de cimento, da idade e tipo de cura no módulo de elasticidade. O asterisco indica influência não significativa.

1 - Tipo de cimento (2NS, 3NS, 4NS, 5N, ARI, 5C, 2CG)

2 - Idade (1d, 3d, 7d, 14d, 21d, 28d, 56d)

3 - Tipo de cura (seca U.R.=50% ou úmida U.R.=100%)

Efeito	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F	Nível de significância
1	6	4280,38	565,88	0,00E+00
2	6	4302,83	568,85	0,00E+00
3	1	4648,34	614,53	0,00E+00
12	36	1498,59	198,12	0,00E+00
13	6	215,56	28,50	1,14E-22
23	6	394,19	52,11	0,00E+00
123	36	277,04	36,63	0,00E+00
Erro	152	7,5641		
Total	249			

Tabela D. 10 Módulo de elasticidade com aplicação de cura úmida. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS							
4NS		3d até 56d					
5N	14d até 28d						
ARI		3d até 56d	3d até 56d	1d			
5C	14d até 28d	56d		3d até 28d	28d, 56d		
2CG	14d até 28d		1d, 3d, 21d	1d até 28d		7d até 56d	1d até 28d

Tabela D. 11 Módulo de elasticidade com aplicação de cura seca. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS	21d, 28d						
4NS	21d, 28d	3d até 56d					
5N	21d, 28d	3d até 56d	1d até 14d, 28d, 56d				
ARI		3d	1d, 3d	1d			
5C	14d até 28d	3d até 28d	3d até 56d	3d, 14d até 56d			
2CG	21d, 28d	7d até 56d	1d até 56d	1d, 7d até 56d	1d, 3d	7d até 21d, 56d	

Tabela D. 12 A influência do tipo de cura (úmida ou seca) no módulo de elasticidade. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS	21d, 28d						
3NS		1d					
4NS			1d				
5N				1d até 28d			
ARI					1d, 7d até 56d		
5C						3d até 21d	
2CG							

Retração por secagem

Tabela D.13 Resumo da ANOVA da influência do tipo de cimento e da idade na retração por secagem. O asterisco indica influência não significativa.

1 - Tipo de cimento (2NS, 3NS, 4NS, 5N, ARI, 5C, 2CG)

2 - Idade (8h, 10h, 12h, 1d, 2d, 3d, 4d, 5d, 6d, 7d, 9d, 11d, 14d, 21d, 28d, 35d, 42d, 56d, 112d)

	gl	MQ	F	valor-p
1	6	536306784	7732,02	0,00E+00
2	18	43919416	633,19	0,00E+00
12	108	4643921	66,95	0,00E+00
Erro	683	69362		
Total	815			

Tabela D. 14 Diferença entre as médias da retração por secagem das misturas estudadas. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS	8h até 1d						
4NS							
5N	21d, 28d	8h até 1d					
ARI	2d			8h até 14d			
5C	2d até 4d			2d, 112d	2d		
2CG	35d até 112d			2d até 14d	2d até 35d	2d	

Retração autógena

Tabela D.15 Resumo da ANOVA da influência do tipo de cimento e da idade na retração autógena. O asterisco indica influência não significativa.

1 - Tipo de cimento (2NS, 3NS, 4NS, 5N, ARI, 5C, 2CG)

2 - Idade (8h, 10h, 12h, 1d, 2d, 3d, 4d, 5d, 6d, 7d, 9d, 11d, 14d, 21d, 28d, 35d, 42d, 56d, 112d)

	gl	MQ	F	valor-p
1	6	34929988	4858,44	0,00E+00
2	18	4682960	651,36	0,00E+00
12	108	614316	85,45	0,00E+00
Erro	665	7190		
Total	797			

Tabela D. 16 Diferença entre as médias da retração autógena das misturas estudadas. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS	8h, 1d						
4NS	8h até 12h	8h, 10h					
5N	8h até 1d e 3d	8h até 1d	8h, 10h				
ARI	8h, 10h, 1d, 3d	10h até 1d	8h, 10h	10h até 7d			
5C	2d, 3d, 6d				2d e 9d até 112d		
2CG	2d			2d	2d até 5d e 7d	2d até 35d	

Variação de massa

Tabela D.17 Resumo da ANOVA da influência do tipo de cimento e da idade na variação de massa. O asterisco indica influência não significativa.

1 - Tipo de cimento (2NS, 3NS, 4NS, 5N, ARI, 5C, 2CG)

2 - Idade (8h, 10h, 12h, 1d, 2d, 3d, 4d, 5d, 6d, 7d, 9d, 11d, 14d, 21d, 28d, 35d, 42d, 56d, 112d)

	gl	MQ	F	valor-p
1	6	13305	2300382720	0,00E+00
2	18	5791	1001208768,00	0,00E+00
12	108	2829	489026048,00	0,00E+00
Erro	683	5,78E-06		
Total	815			

Tabela D. 18 Diferença entre as médias da variação de massa das misturas estudadas. São indicadas as idades onde não houve diferença significativa.

Diferença entre médias (Post hoc Comparisons) Teste de Duncan

(as diferenças marcadas não são significantes com nível de significância igual ou superior a 95%)

Grupos	2NS	3NS	4NS	5N	ARI	5C	2CG
2NS							
3NS	8h até 12h						
4NS	8h até 12h	8h até 12h					
5N	8h	8h	8h				
ARI	8h até 12h	8h até 1d	8h até 12h e 35d até 56d	8h			
5C		21d até 112d	2d		5d até 7d		
2CG			7d, 9d		14d		

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard practice for use of apparatus for determination of length change of hardened cement paste, mortar, and concrete (C 490). **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, 1997.

ANDERSSON, R.; GRAM, H.E. Properties of alkali-activated slag. *In: Alkali activated slag* (part I). Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1988. p.9-63. (CBI Research to 1-88).

ANTUNES, R.P.N. **Estudo da influência da cal hidratada nas pastas de gesso**. 1999. 145p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Argamassas endurecidas para alvenaria – Retração por secagem NBR 8490. Rio de Janeiro, 1984.

BAKHAREV, T., SANJAYAN, J.G., CHENG, Y. Alkali activation of Australian slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p.113-120, 1999.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J.G.; CHENG, Y.B. Resistance of alkali-activated slag concrete to alkali-aggregate reaction. **Cement and Concrete Research**. v. 31, n. 2, p. 331-334, 2001.

BASTOS, P.K.X. **Retração e desenvolvimento de propriedades mecânicas de argamassas mistas de revestimento**. 2001. 172p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

BATTAGIN, A.F.; ESPER, M.W. Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento portland de alto-forno. São Paulo: ABCP, 1988. 123 p. (ET-90)

BUIL, M.; BARON, J. Le retrait autogène de la pâte de ciment durcissante. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 7th. Paris, 1980. **Proceedings**. Paris: Spetima, 1980. v.3, p.37-42.

BUIL, M.; OLLIVIER, J.-P. Conception des bétons: la structure poreuse. *In: chapitre 3, In: J. BARON, J.-P. OLLIVIER (Eds.), La durabilité des bétons*, Paris: Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1992. p. 57-106.

CINCOTTO, M.A.; BATTAGIN, A.F.; AGOPYAN, V. **Caracterização de escória granulada de alto-forno e seu emprego como aglomerante e agregado**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo: (Boletim 65, 1992).

CINCOTTO, M.A.; JOHN, V.M. Cimento alternativo à base de escória de alto-forno. **Construção São Paulo**, São Paulo, n. 2204, maio 1990.

CINCOTTO, M.A.; MARQUES, J.C.; HELENE, P.R.L. Selection of suitable lime-waste material proportions for masonry cement production. *In: CIB 86 - INTERNATIONAL CONGRESS TRANSLATING RESEARCH INTO PRACTICE*. Washington, 1986. **Proceedings**. Gaithersburg: NIST, 1986. v.6, p.2015-20.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J.G. Effects of ultra-fine materials on workability and strength of concrete containing alkali-activated slag as the binder. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 3, p. 459-462, 1999a

COLLINS, F.G.; SANJAYAN, J.G. Strength and shrinkage properties of alkali-activated slag concrete containing porous coarse aggregate. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n.4, p.607-610, 1999b.

COLLINS, F.G.; SANJAYAN, J.G. Cracking tendency of alkali-activated slag concrete subjected to restrained shrinkage. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n.5, 2000a, p.791-798.

COLLINS, F.G.; SANJAYAN, J.G. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1367-1374, 2000b.

COLLINS, F.G.; SANJAYAN, J.G. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1401-1406, 2000c.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J.G. Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 4-5, p. 345-352, 2001.

FOLLIARD, K.J., BERKE, N.S. Properties of High-performance Concrete Containing Shrinkage-reducing Admixture. **Cement and Concrete Research**, v.27, n. 9, p.1357-1364, 1997.

GIFFORD, P.M.; GILLOTT, J.E. Alkali-silica reaction (ASR) and alkali-carbonate reaction (ACR) in activated blast furnace slag cement (ABFSC) concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 26, n. 1, p. 21-26, 1995.

GLUKHOVSKY, V.D. Ancient, modern and future concretes. *In: ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES, INTERNATIONAL CONFERENCE, 1., Proceedings*, Kiev, Russia, 1994, p.1-9.

GLUKHOVSKY, V.D.; ROSTOVSKAJA, G.S.; RUMYNA, G.V. High strength slag-alkaline cements. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., Paris, 1980. Proceedings*. Paris: Spetima, 1980. v.5, p.164-168.

HÄKKINEN, T. The microstructure of high strength blast furnace slag concrete. **Nordic Concrete Research**, n. 11, p. 67-82, 1992.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA – (IBS). Disponível na Internet (acessado em 08 de Setembro de 2002) www.ibs.org.br.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – (IUPAC). Compendium of chemical terminology – online version, corresponds to the second edition (1997), compiled by Alan D. McNaught and Andrew Wilkinson. Disponível na Internet (acessado em 13 de Setembro de 2001) www.iupac.org/publications/compendium/.

JIANG, W.; SILSBEE, M.R.; ROY, D.M. Alkali activation reaction mechanism and its influences on microstructure of slag cement. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10., Sweden, 1997. Proceedings*. v.3, p. 3ii100 (9p.).

JIMÉNEZ, A.F.; PALOMO, J.G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behavior. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1313-1321, 1999.

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

JOHN, V.M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. 189p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

JOHN, V.M.; CINCOTTO, M.A.; SILVA, E.; TANGO, C.E.S. Cimentos de escória de alto-forno sem clínquer. *In*: SEMINÁRIO RECICLAGEM DE RESÍDUOS PARA REDUÇÃO DE CUSTOS NA CONSTRUÇÃO HABITACIONAL, Belo Horizonte, 1994. **Anais**. p.41-48.

KRIVENKO, P.V. Alkaline cements. *In*: ALKALINE CEMENTS AND CONCRETES, FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE, 1., **Proceedings**. Kiev, Russia, 1994, p.11-129.

KUTTI, T. Hydration products of alkali activated slag. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 9., **Proceedings**. New Delhi, 1992, v.4 p. 468-474.

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. **Concreto**: Estrutura, Propriedades e Materiais, São Paulo: Ed. PINI, 1994.

MELO NETO, A.A.; REPETTE, W.L.; CINCOTTO, M.A. Influência do teor de ativador e da idade de exposição na retração por secagem de argamassas com cimentos de escória ativada com silicato de sódio. 2001, 9 p. /No prelo/

MIRANDA, L.F.R. **Estudo de fatores que influem na fissuração de revestimentos de argamassa com entulho reciclado**. 2000. 172p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 4 nd, John Wiley, 1997.

OLIVEIRA, C.T.A. **Água do poro de pastas de cimentos de escória**. 2000. 162p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

PARAMESWARAN, P.S.; CHATTERJEE, A.K. Alkali activation of indian blast furnace slags. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. São Paulo: ABPC, 1986. v.4, p.86-91.

PECCHIO, M.; BATTAGIN, A. F. Estudo do envelhecimento de escórias granuladas de alto-forno. *In*: Congresso Brasileiro de Cimento, 5º (em CD-ROM). São Paulo, 8 a 12 de novembro 1999. **Anais**. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo, 1999, p. 30 (resumo).

POWERS, T.C. The thermodynamics of volume change and creep. **Matériaux et Constructions**, v. 1, n. 6, p. 487-507, 1968.

PURDON, A.O The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of Society Chemical Industry*, vol. 59 p.191-202, sep. 1940.

QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M. **Química**, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1985.

REGOURD, M. Structure and behavior of slag portland cement hydrates . *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 7., Paris, 1980. **Proceedings**. Paris: Spetima, 1980. v.1, p.10-26.

REPETTE, W. L., MAILVAGANAM, N., SHEIKH, S. Calcium Sulfoaluminate Based Expansion Producing Admixtures *In: Two-Day CANMET/ACI INTERNATIONAL WORKSHOP ON SUPPLEMENTARY CEMENTING MATERIALS, SUPERPLASTICIZERS AND OTHER CHEMICAL ADMIXTURES IN CONCRETE*, abril 6-7, Toronto, 1998.

REPETTE, W.L., MAILVAGANAM, N.P. Pre-hydrated High Alumina Cement Based Admixture for Compensating Autogenous Shrinkage in HPC. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH-PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES; CANMET/ACI International Conference*, 2, **Proceedings**, Gramado, Brasil 1999.

RICHARDSON, I.G.; CABRERA, J.G. The nature of C-S-H in model slag-cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 4, p. 259-266, 2000.

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

ROY, D.M.; JIANG, W.; SILSBEE, M.R. Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali-activated cement pastes and its relation to other properties. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 12, p. 1879-1884, 2000.

SATO, N.M.N. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos**. 1998. 163p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

SHI, C. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 12, p. 1789-1799, 1996.

SHI, C.; DAY, R.L. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 3, p. 439-447, 1996.

SHI, C.; DAY, R.L.; WU, X.; TANG, M. Comparison of microstructure and performance of alkali-slag and portland cement pastes. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 9., **Proceedings**. New Delhi: 1992, p. 298-304.

SHI, C.; STEGEMANN, J.A. Acid corrosion resistance of different cementing materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 5, p. 803-808, 2000.

SILVA, M.G. **Influência da cura térmica em pastas e argamassas de cimentos de escória de alto-forno**. 1998. 232p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

SILVA, M.G., SILVA, V.G., JOHN, V.M., OLIVEIRA, C.T.A., AGOPYAN, V. Painéis de Cimentos de Escória Reforçados com Fibra de Vidro E (E-GRS). **Workshop Reciclagem e Reutilização de Resíduos como Material de Construção Civil**, São Paulo, p.93-98, 1996.

SMOLCZYK, H.G. Slag structure and identification of slags. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*, 7., Paris, 1980. **Proceedings**. Paris : Spetima, 1980. v.1, p.1/1-1/17.

SONG, S.; JENNINGS, H.M. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 2, p. 159-170, 1999.

TALLING, B.; BRANDSTETR, J. Present state and future of alkali-activated slag concretes. *In*: Concrete, Volume 2, **Proceedings of the Third International Conference**, Trondheim, Norway, ACI SP114, 1989, p. 1519-1545.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**, London: Thomas Telford, 2ed, 1997, 459 p.

TAZAWA, E.; SATO, R.; SAKAI, E.; MIYAZAWA, S. Work of JCI committee on autogenous shrinkage. *In*: International RILEM workshop on shrinkage of concrete "Shrinkage 2000", Edited by V. Baroghel-Bouny and P.-C. Aïtcin. **Proceedings**. Paris, 2000, p. 21-40.

TEZUKA, Y.; FLORINDO, M.C.; SILVA, E. Cement based on blast-furnace slag. *In*: Ghavami and H.Y. Fang, ed. **LOW-COST & ENERGY SAVING CONSTRUCTION MATERIALS. Proceedings**. Rio de Janeiro, 1984. p. 315-330

VOINOVITCH, I.; RAVERDY, M.; DRON, R. Slag cement without clinker. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., Paris, 1980. **Proceedings**. Paris: Spetima, 1980. v.3, p.122-127.

WANG, S.D.; PU, X.C.; SCRIVENER, K.L.; PRATT, P.L. Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. **Advances in Cement Research**, v. 7, n. 27, p. 93-102, 1995.

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

WITTMANN, F.H. Creep and shrinkage mechanisms. *In*: Z.P. Bazant, F.H. Wittmann (Eds.), **Creep and Shrinkage in Concrete Structures**, Wiley, Chichester, 1982, p. 129-161.

XI, Y. and JENNINGS, H.M. Relationships between microstructure and creep and shrinkage of cement paste. **Materials science of concrete III**, Ed. Jan Skalny, 1989, pp. 37-69.

YONGDE, L.; YAO, S. Preliminary study on combined-alkali-slag paste materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 6, p. 963-966, 2000.

YOUNG, J.F. Physical mechanisms and their mathematical descriptions. *In*: Z.P. Bazant (Ed.), **Mathematical Modelling of Creep and Shrinkage of Concrete**, Wiley, Chichester, 1988, p. 63-98.