UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GABRIELA SIMÕES SOARES

**Influência das propriedades físico-químicas de diferentes escórias
como material cimentício suplementar**

São Paulo
2020

GABRIELA SIMÕES SOARES

**Influência das propriedades físico-químicas de diferentes escórias
como material cimentício suplementar**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia de
Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof. Dr. Sergio Cirelli Angulo

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Soares, Gabriela Simões

Influência das propriedades físico-químicas de diferentes escórias como material cimentício suplementar / G. S. Soares -- versão corr. -- São Paulo, 2020.

165 p.

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

1.Escória de alto-forno 2.Escória de aciaria 3.Escória de manganês
4.Material Cimentício Suplementar 5.Cimento Portland I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

RESUMO

SOARES, Gabriela Simões. **Influência das propriedades físico-químicas de diferentes escórias como material cimentício suplementar**. 2020. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A indústria cimenteira é responsável por emitir grandes quantidades de gases do efeito estufa para a atmosfera durante a produção do clínquer. Para reduzir o impacto ambiental, novos materiais cimentícios suplementares (SCMs) têm substituído parcialmente o teor de clínquer Portland. Os SCMs são, na grande maioria, resíduos industriais ou subprodutos com grande volume de geração. A escória de alto-forno e a cinza volante já são comumente utilizadas em substituição ao clínquer na produção do cimento, mas novos materiais têm sido empregados, como as escórias siderúrgicas. Apesar dos SCMs já serem consumidos pelas plantas cimenteiras para produção do cimento, suas características não são bem compreendidas no desempenho do estado fresco e endurecido, principalmente quando se trata de diferentes escórias, como a de manganês. Tais propriedades influenciam diretamente o desenvolvimento da microestrutura e, conseqüentemente, a resistência e a durabilidade. Além das propriedades físico-químicas, outros critérios são considerados para atender o consumo industrial: volume de produção e proximidade à planta. Portanto, o objetivo desse trabalho é analisar a influência das características físico-químicas das escórias de alto-forno, aciaria e manganês associadas ao cimento Portland, quanto a reatividade nas primeiras horas até 120 dias de hidratação. As escórias foram previamente moídas para atingir três áreas superficial específica (ASE). Todas as matérias-primas foram fisicamente e quimicamente caracterizadas. Os sistemas tiveram 50% (em massa) de substituição do cimento pelas escórias. A evolução da hidratação foi acompanhada por calorimetria de condução isotérmica e análise termogravimétrica. O estudo em argamassa analisou o ar incorporado, a porosidade, a resistência à compressão e o módulo de elasticidade. Os cimentos com escórias com maior área superficial específica proporcionaram menor porosidade e, conseqüentemente, maior resistência à compressão, pois desempenham efeito fíler no sistema. O alto teor de manganês característico da escória de manganês retarda a reação de hidratação do cimento, e sua viabilidade é possível apenas para soluções regionais. A composição com escória de alto-forno, além do efeito físico, interagiu quimicamente na reação de hidratação e foi o ligante mais eficiente.

Palavras-chave: Escória de alto-forno. Escória de aciaria. Escória de manganês. Material Cimentício Suplementar. Cimento Portland.

ABSTRACT

SOARES, G. S. **Influence of the physicochemical properties of different slags as supplementary cementitious material**. 2020. 165 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The cement industry is responsible for the emission of large quantities of greenhouse gases into the atmosphere during the clinker production. To reduce the environmental impact, new supplementary cementitious materials (SCMs) have partially replaced the content of Portland clinker. SCMs are, in the vast majority, industrial waste or by-products with a high volume generated. Blast furnace slag and fly ash are already commonly used to replace clinker in cement production, but new materials have been employed, such as slags from the steel industry. Even though SCMs are already applied by cement plants industry, their characteristics are not well known in the performance of the fresh and hardened properties, especially when it comes to different slags, such as manganese. Such properties directly affect the microstructural development, and consequently the strength and durability. In addition to the physical and chemical properties, other criteria are considered to meet cement industry consumption: production volume and plant proximity. The objective of this work is to analyze the influence of the physicochemical characteristics of blast furnace slag, steelmaking slag and manganese slag associated with Portland cement, regarding the reactivity in the first hours up to 120 days of hydration. The slags were previously ground to reach three specific surface areas (SSA). All raw materials were physically and chemically characterized. The systems had 50% (weight) replacement of cement by slag. The evolution of hydration analyzed through isothermal conduction calorimetry and thermogravimetric analysis. The mortar study evaluated the incorporated air, the porosity, the compressive strength and the Young's modulus. Cements with slag with a greater specific surface area provided better results of porosity and compressive strength, as they have a filler effect on the system. The high manganese content, characteristic of manganese slag, slows down the cement hydration reaction, and its viability is only possible for regional solutions. The composition with blast furnace slag, in addition to the physical effect, interacted chemically in the hydration reaction and was the most efficient binder.

Keywords: Blast furnace slag. Steel slag. Slag of manganese. Supplementary Cementitious Materials. Portland cement.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, as minhas irmãs Juliana e Isabela, pelo apoio incondicional em todos os momentos. Aos meus familiares que compreenderam as dificuldades e me apoiaram também.

À confiança do orientador Prof. Dr. Sérgio Angulo, depositada em mim para a conclusão desse trabalho. À Prof. Dra. Maria Alba, pelas importantes discussões e aprendizado. Ao Dr. Marco Quattrone pelo acompanhamento do desenvolvimento do trabalho, discussões, disponibilidade, compreensão e paciência. Ao Prof. Dr. Vanderley John pela contribuição nas discussões do trabalho, pelas conversas e confiança em mim.

Ao LTM EPUSP pelo suporte laboratorial, em especial ao Prof. Maurício Guimarães Bergerman e o técnico Jeferson.

Ao IPT pelo suporte laboratorial e realização de ensaios, em especial ao Valdecir Quarcioni, Sérgio Lima, Anderson e Fabiano.

Aos técnicos do laboratório Mário, Jéssica, Genício, Adilson e Renata, pela ajuda com as questões do laboratório, ensaios e equipamentos.

À dedicação da Wandrea Dantas, Secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, do Depto. de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA), pela resolução das questões burocráticas do programa, pelas conversas, compreensão e paciência.

A todos os colegas que passaram pelo laboratório LME durante esse período. Aos colegas da S35: Rafael Cecel, Julia, Daniele, Beatriz, Gabriel, Caroline, Amanda, Lidiane, Tiago e tantos outros que passaram por lá, pela convivência, discussões positivas e ajuda quando precisei. Em especial, ao Victor K., Franco e Liz, pelo companheirismo, conversas e ajuda sempre que precisei.

Aos meus amigos Nathan, Flávia, Lucas H., Rafael, Jordan, Ronald e Gustavo, que estiveram comigo em toda ou em parte dessa jornada, pela compreensão e apoio sempre. Em especial ao Helton pela motivação constante desde o começo, conversas e reflexões da vida. E ao Lucas M., por toda ajuda na etapa final do trabalho, as conversas, incentivo e paciência.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquemática do funcionamento do alto-forno.	23
Figura 2.2. Ilustração esquemática do processo integrado da geração de aço e formação da escória de aciaria de conversor a oxigênio.	26
Figura 2.3. Ilustração esquemática do processo de produção e refino do aço e formação de escória oxidante no forno elétrico a arco e a escória redutora no forno panela.	27
Figura 2.4. Esquemática do processo de formação da escória de manganês no forno elétrico a arco.....	29
Figura 2.5. Localização geográfica das indústrias cimenteiras e os polos de geração dos materiais cimentícios suplementares estudados nesta pesquisa.	33
Figura 2.6. Estimativa da disponibilidade em volume das escórias utilizadas nesse estudo e a produção de cimento no Brasil no ano de 2015.	34
Figura 3.1. Representação esquemática da liberação de calor em função do tempo de hidratação e a divisão das quatro etapas de reação (I) período de pré-indução, (II) período de indução, (III) período de aceleração e (IV) período de desaceleração....	36
Figura 3.2. Representação esquemática do crescimento do C-S-H entre do período de aceleração até a desaceleração da reação de hidratação.	38
Figura 3.3. (A) Diagrama ternário $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ dos materiais cimentícios suplementares; (B) fase hidratada no sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	39
Figura 3.4. Formação de fases por volume de cimento hidratado em função do teor de substituição de escória de alto-forno, assumindo a reação completa do cimento Portland.	40
Figura 3.5. Efeito da escória de alto-forno na composição de pastas cimentícias com três teores de substituição, através do fluxo de calor em função do tempo de hidratação, nas condições de calorimetria isotérmica, nas temperaturas de 9,55 e 19,85 °C.	41
Figura 3.6. (A) Efeito da correção de diferentes teores de gipsita no sistema cimento com substituição de 40% de escória de alto-forno, o pico de C_3A é sucessivamente atrasado com o aumento do teor de gipsita no sistema; (B) compilação do pico de C_3A	

para todos os teores, indicando que a área é semelhante para todas as composições.	43
Figura 3.7. Curvas normalizadas de calor acumulado de sistemas com 100% cimento (A), 40% de substituição por escória de alto-forno (S1 e S8) e 40% de substituição com quartzo (Q), em função do tempo.	44
Figura 3.8. Cinética de reação de hidratação em pastas cimentícias com substituição de escórias de alto-forno diferentes (S1 e S2) e quartzo, em duas temperaturas: (a) 20 °C e (b) 38 °C.	45
Figura 3.9. Taxa de evolução de calor de hidratação da mistura de cimento com diferentes teores de escória de aciaria LD (A) a 25 °C por 80 h, (B) a 45 °C por 48 h e (C) a 60 °C por 24 h.	46
Figura 3.10. Resistência à compressão para sistemas com escória de alto-forno e quartzo inerte ao longo do tempo de hidratação.	47
Figura 3.11. Resistência à compressão em função do indicador fração de água combinada (CWF). Para cada composição existem três pontos referentes a 7 dias, 28 dias e 91 dias de hidratação, que aumentam a resistência ao longo das idades.	48
Figura 4.1. Fluxograma do planejamento experimental das amostras estudadas.	49
Figura 4.2. Etapas do processo de cominuição para o preparo das amostras de escória.	51
Figura 4.3. Princípio de funcionamento do granulômetro por difração a laser.	53
Figura 4.4. Esquematização da operação de um picnômetro de gás hélio.	54
Figura 4.5. Representação esquemática do processo de obtenção do extrato aquoso da pasta cimentícia.	59
Figura 4.6. Representação esquemática do procedimento de mistura e da geometria cisalhante usada para a mistura das composições.	60
Figura 4.7. TG e DTG do cimento CPV – ARI, com indicação da perda de massa em função da temperatura dos compostos formados na reação de hidratação.	62
Figura 4.8. Representação esquemática de curva de calor liberado durante a hidratação e critérios para determinação das variáveis.	65

Figura 4.9. Representação esquemática do molde tronco-cônico utilizado para o ensaio de mini-abatimento.	66
Figura 4.10. Penetrômetro de mercúrio com amostra.	68
Figura 5.1. Distribuição granulométrica discreta e acumulada, e diâmetro médio dos grãos de cimento obtido por granulometria a laser.	71
Figura 5.2. Distribuição granulométrica discreta e acumulada das amostras e diâmetro médio das partículas, obtido por granulometria a laser: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.	72
Figura 5.3. Tempo de moagem que cada tipo de escória demandou para atingir as áreas superficiais específicas previamente definidas (1, 3 e 5 m ² /g).	73
Figura 5.4. Densidade real das matérias-primas em função da área superficial específica.	74
Figura 5.5. Imagens obtidas com microscópio ótico digital, da marca Hirox, modelo KH-7700, com aumento de 50 a 400 vezes e medições em 2D e em 3D da morfologia dos grãos das escórias como recebidas: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.	75
Figura 5.6. Imagens obtidas através de lupa de aumento, marca Zeiss, modelo Stemi 2000C, da morfologia dos grãos das escórias como recebidas da indústria: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.	76
Figura 5.7. Análise termogravimétrica das matérias-primas: (A) CPV, (B) escória de alto-forno, (C) escória de aciaria e (D) escória de manganês.	79
Figura 5.8. Difrátogramas de raios X qualitativo das matérias-primas: (A) CPV, (B) escória de alto-forno, (C) escória de aciaria e (D) escória de manganês.	82
Figura 5.9. Cinética de reação da hidratação e calor acumulado do cimento CPV, em função das temperaturas de 25, 40 e 60 °C, determinado por calorimetria isotérmica.	84
Figura 5.10. Cinética de reação da hidratação e o calor acumulado, a temperatura de 25°C: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.	85
Figura 5.11. Cinética de reação da hidratação e o calor acumulado, à temperatura de 40°C: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.	88

Figura 5.12. Cinética de reação da hidratação e o calor acumulado, à temperatura de 60°C: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês. .90	90
Figura 5.13. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de alto-forno com os teores de ajuste de correção de SO_3 , na temperatura de 25°C.92	92
Figura 5.14. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de alto-forno com o teor de 1,75% para a correção do SO_3 , na temperatura de 25°C.92	92
Figura 5.15. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de aciaria com o teor de 1,75% para a correção do SO_3 , na temperatura de 25°C93	93
Figura 5.16. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de manganês com o teor de 1,75% para a correção do SO_3 , na temperatura de 25°C .93	93
Figura 5.17. Cinética de reação de hidratação e calor acumulado do sistema de extrato aquoso de cimento com escória de alto-forno, a temperatura de 25°C.....94	94
Figura 5.18. Cinética de reação de hidratação e calor acumulado do sistema de extrato aquoso de cimento com escória de aciaria, a temperatura de 25°C.95	95
Figura 5.19. Cinética de reação de hidratação e calor acumulado do sistema de extrato aquoso de cimento com escória de manganês, a temperatura de 25°C.95	95
Figura 5.20. Teores da perda de massa de água combinada das composições por idade.97	97
Figura 5.21. Teores da perda de massa de CO_2 das composições por idade.98	98
Figura 5.22. Espalhamento relativo das composições em função da área superficial específica.99	99
Figura 5.23. Penetração em pasta das composições em função do tempo, por Vicat: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.99	99
Figura 5.24. Porosidade das pastas em função do diâmetro médio: coluna (A) comparação da mesma escória com as diferentes ASE, e coluna (B) comparação de ASE iguais de diferentes escórias..... 103	103
Figura 5.25. Porosidade das argamassas, obtida pelo método de Arquimedes, em função da absorção..... 104	104
Figura 5.26. Resistência à compressão das composições aos 28, 90 e 120 dias... 105	105

Figura 5.27. Módulo de elasticidade em função da área superficial específica.....	106
Figura 6.1. Teor de ar incorporado das argamassas em função da área específica das escórias.....	107
Figura 6.2. Porosidade das argamassas pelo método de Arquimedes, aos 28 dias, em função da área superficial específica das escórias.	108
Figura 6.3. Módulo de elasticidade em função da porosidade das argamassas.	109
Figura 6.4. Resistência à compressão aos 28 dias das argamassas em função da área superficial específica das escórias.	110
Figura 6.5. Resistência à compressão em função do teor de porosidade das argamassas aos 28 dias.....	111
Figura 6.6. Resistência à compressão em função do indicador fração de água combinada (CWF). Os três ícones para uma mesma composição correspondem a hidratação (da esquerda para a direita) em 28 dias, seguido de 91 dias e por último 120 dias.....	112
Figura 11.1. TG e DTG do CPV aos 28 dias.	137
Figura 11.2. TG e DTG do CPV aos 90 dias.	137
Figura 11.3. TG e DTG do CPV aos 120 dias.	138
Figura 11.4. TG e DTG da composição F1 aos 28 dias.	139
Figura 11.5. TG e DTG da composição F3 aos 28 dias.	139
Figura 11.6. TG e DTG da composição F5 aos 28 dias.	140
Figura 11.7 TG e DTG da composição F1 aos 56 dias.	140
Figura 11.8. TG e DTG da composição F3 aos 56 dias.	141
Figura 11.9. TG e DTG da composição F5 aos 56 dias.	141
Figura 11.10. TG e DTG da composição F1 aos 90 dias.	142
Figura 11.11. TG e DTG da composição F3 aos 90 dias.	142
Figura 11.12. TG e DTG da composição F5 aos 90 dias.	143
Figura 11.13. TG e DTG da composição F1 aos 120 dias.	143

Figura 11.14. TG e DTG da composição F3 aos 120 dias.	144
Figura 11.15. TG e DTG da composição F5 aos 120 dias.	144
Figura 11.16. TG e DTG da composição C1 aos 28 dias.	145
Figura 11.17. TG e DTG da composição C3 aos 28 dias.	145
Figura 11.18. TG e DTG da composição C5 aos 28 dias.	146
Figura 11.19. TG e DTG da composição C1 aos 56 dias.	146
Figura 11.20. TG e DTG da composição C3 aos 56 dias.	147
Figura 11.21. TG e DTG da composição C5 aos 56 dias.	147
Figura 11.22. TG e DTG da composição C1 aos 90 dias.	148
Figura 11.23. TG e DTG da composição C3 aos 90 dias.	148
Figura 11.24. TG e DTG da composição C5 aos 90 dias.	149
Figura 11.25. TG e DTG da composição C1 aos 120 dias.	149
Figura 11.26. TG e DTG da composição C3 aos 120 dias.	150
Figura 11.27. TG e DTG da composição C5 aos 120 dias.	150
Figura 11.28. TG e DTG da composição M1 aos 28 dias.	151
Figura 11.29. TG e DTG da composição M3 aos 28 dias.	151
Figura 11.30. TG e DTG da composição M5 aos 28 dias.	152
Figura 11.31. TG e DTG da composição M1 aos 56 dias.	152
Figura 11.32. TG e DTG da composição M3 aos 56 dias.	153
Figura 11.33. TG e DTG da composição M5 aos 56 dias.	153
Figura 11.34. TG e DTG da composição M1 aos 90 dias.	154
Figura 11.35. TG e DTG da composição M3 aos 90 dias.	154
Figura 11.36. TG e DTG da composição M5 aos 90 dias.	155
Figura 11.37. TG e DTG da composição M1 aos 120 dias.	155
Figura 11.38. TG e DTG da composição M3 aos 120 dias.	156
Figura 11.39. TG e DTG da composição M5 aos 120 dias.	156

Figura 12.1. Fluxo de calor e calor acumulado das áreas específicas da escória de alto-forno, na temperatura de 25°C.....	159
Figura 12.2. Fluxo de calor e calor acumulado das áreas específicas da escória de aciaria, na temperatura de 25°C.....	160
Figura 12.3. Fluxo de calor e calor acumulado das áreas específicas da escória de manganês, na temperatura de 25°C.	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição química das escórias com base na literatura.	31
Tabela 4.1 – Técnicas utilizadas para o desenvolvimento do estudo.....	49
Tabela 4.2 – Formulação das composições estudadas.	61
Tabela 5.1 – Resultados da análise química por via úmida e instrumental dos materiais. Os resultados são expressos em %.....	78
Tabela 5.2 – Atividade pozolânica, determinada pelo consumo de CaO, das amostras de escória.....	81
Tabela 5.3 – Fichas consultadas das fases mineralógicas presentes na composição das matérias-primas.....	82
Tabela 5.4 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação do CPV, por calorimetria isotérmica.	84
Tabela 5.5 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação das composições, com as principais etapas de reação, a temperatura de 25 °C.	86
Tabela 5.6 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação das composições, com as principais etapas de reação, a temperatura de 40 °C.	89
Tabela 5.7 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação das composições, com as principais etapas de reação, a temperatura de 60 °C.	91
Tabela 5.8 – Teor de ar incorporado nas composições de argamassa.....	101
Tabela 9.1 – Indústrias de cimento no Brasil no ano de 2019.....	127
Tabela 9.2 – Siderúrgicas geradoras de escórias de alto-forno, escória de aciaria LD e escória de aciaria FEA.	129
Tabela 9.3 - Siderúrgicas responsáveis pela geração de escória de manganês no Brasil.	130
Tabela 10.1 – Resultados dos ensaios químicos da amostra de escória de alto-forno.	131
Tabela 10.2 - Resultados dos ensaios químicos da amostra de escória de aciaria.....	132

Tabela 10.3 - Resultados dos ensaios químicos da amostra de escória de manganês.	133
Tabela 10.4 - Resultados da análise química semiquantitativa por FRX do resíduo insolúvel da amostra de escória de alto-forno	134
Tabela 10.5 - Resultados da análise química semiquantitativa por FRX do resíduo insolúvel da amostra de escória de aciaria.	135
Tabela 10.6 - Resultados da análise química semiquantitativa por FRX do resíduo insolúvel da amostra de escória de manganês.	136
Tabela 11.1 – Perda de massa das composições aos 28 dias.....	157
Tabela 11.2 - Perda de massa das composições aos 56 dias.	157
Tabela 11.3 - Perda de massa das composições aos 90 dias.	158
Tabela 11.4 - Perda de massa das composições aos 120 dias.	158
Tabela 12.1. Dados obtidos das curvas de fluxo de calor e calor acumulado das composições estudadas, na temperatura de 25 °C.....	162
Tabela 13.1 – Dados para o cálculo do índice CWF de 28 dias.....	163
Tabela 13.2 - Dados para o cálculo do índice CWF de 90 dias.	163
Tabela 13.3 - Dados para o cálculo do índice CWF de 120 dias.....	163

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	xii
1 Introdução	17
1.1 Justificativa.....	18
1.2 Objetivo	19
2 Materiais cimentícios suplementares (SCMs)	21
2.1 Tipos de escória disponíveis	22
2.1.1 Escória de alto-forno.....	22
2.1.2 Escória de aciaria	25
2.1.3 Escória de manganês	28
2.2 Composição química (variabilidade)	29
2.3 Panorama da localização e disponibilidade	32
3 Mecanismo de hidratação de sistemas cimento Portland - escórias.....	35
3.1 Hidratação do cimento Portland	35
3.2 Hidratação de sistema cimento – escória.....	38
3.3 Influência das características físico-químicas das escórias na reação de hidratação de sistemas cimentícios	43
4 Programa experimental	49
4.1 Materiais.....	50
4.2 Métodos	51
4.2.1 Preparo das escórias.....	51
4.2.2 Amostragem	52
4.2.3 Caracterização física	52
4.2.4 Caracterização química	56
4.2.5 Caracterização mineralógica	58

4.2.6	Obtenção do extrato aquoso	59
4.2.7	Método de mistura das pastas.....	59
4.2.8	Formulação, mistura, moldagem e cura dos corpos de provas em argamassa	60
4.2.9	Análise da evolução da hidratação	61
4.2.10	Cinética da reação química de hidratação por calorimetria isotérmica 63	
4.2.11	Caracterização das composições no estado fresco	66
4.2.12	Caracterização das composições no estado endurecido	68
5	Resultados	71
5.1	Características físicas	71
5.1.1	Distribuição granulométrica	71
5.1.2	Área específica e densidade real.....	73
5.1.3	Morfologia dos grãos de escória.....	74
5.2	Caracterização química.....	77
5.2.1	Composição química	77
5.2.2	Análise termogravimétrica	78
5.2.3	Teste Chapelle Modificado	81
5.3	Composição mineralógica	82
5.4	Cinética da reação de hidratação.....	83
5.4.1	Cimento	84
5.4.2	Sistema cimento-escória	85
5.4.3	Ajuste do teor de SO ₃ na composição cimento-escória.....	91
5.4.4	Sistema extrato aquoso – escória.....	93
5.5	Análise da evolução da hidratação por termogravimetria.....	95
5.6	Caraterização das composições no estado fresco	98

1.1.1	Mini Slump	98
1.1.2	Tempo de pega por Vicat	99
1.1.3	Ar incorporado	101
1.2	Caracterização das composições estado endurecido	102
1.2.1	Porosidade	102
1.2.1	Resistência à compressão.....	104
1.2.2	Módulo de elasticidade	106
6	Discussão.....	106
7	Conclusões	113
8	Referências bibliográficas	115
9	ANEXO A	127
10	ANEXO B	131
11	ANEXO C	137
12	ANEXO D	159
13	ANEXO E	163

1 Introdução

O processo de urbanização mundial apresenta um crescimento acelerado e contínuo desde a década de 50, e tudo indica que essa tendência terá continuidade. Atualmente, mais da metade da população mundial já vive em cidades e a previsão é que a população urbana seja cerca de 70% até 2050 (UNITED NATIONS, 2019). Em vista disso, as cidades devem suprir a carência de moradias e infraestrutura de qualidade e sustentáveis para atender à demanda populacional crescente.

Dos materiais empregados, o concreto é o material de construção mais utilizado no mundo, cujo consumo global atinge cerca de 25 Gt por ano (IEA, 2009; HOSSAIN et al., 2018; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE; WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2018; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). O seu uso está atribuído essencialmente ao baixo custo, facilidade de produção, matérias-primas disponíveis – cimento¹, adições, agregados e aditivos – e alta durabilidade (MEHTA; MONTEIRO, 2006). Em contrapartida, os impactos ambientais gerados são significativos, principalmente devido à produção de clínquer, componente principal do cimento Portland. Segundo a CEMBUREAU (THE EUROPEAN CEMENT ASSOCIATION, 2020), em 2019 a produção de cimento Portland no mundo atingiu 3,9 Gt, liberando para a atmosfera aproximadamente 2,3 Gt de CO₂ considerando condições médias de produção, o que representa cerca de 7% das emissões antropogênicas de CO₂ (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE; WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2018; TOMATIS et al., 2020).

As emissões geradas no processo de produção de clínquer Portland correspondem à combustão de combustíveis fósseis e à calcinação do calcário e da argila, decorrente principalmente da descarbontação do calcário (CaCO₃) liberando dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (PETEK GURSEL et al., 2014; BERODIER, 2015; ZHANG et al., 2018). De modo a reduzir o impacto ambiental, uma prática adotada pelas indústrias cimenteiras é a substituição parcial de clínquer do cimento por materiais cimentícios

¹ Esse material foi usado pelas antigas civilizações, passou por transformações ao longo do tempo e ficou conhecido como cimento Portland a partir da patente de Joseph Aspdin no século XIX (BATTAGIN, 2011).

suplementares (*SCM – Supplementary Cementitious Materials*) (SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2007; HOSSAIN et al., 2018).

A maioria dos materiais cimentícios suplementares são oriundos da geração de resíduos industriais ou subprodutos, geralmente obtidos em grande volume e regularidade (CINCOTTO, 1983). A escória de alto-forno, subproduto da produção do ferro gusa e a cinza volante, resíduo da combustão do carvão mineral, são exemplos de materiais cimentícios suplementares já utilizados pela indústria cimenteira, os quais reduzem significativamente a emissão de CO₂ em função do teor de substituição (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010). O volume produzido desses materiais não atende à demanda atual e, conseqüentemente, à demanda futura, considerando o aumento de produção previsto mundialmente (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012). Desta forma, torna-se necessário o estudo de materiais alternativos para substituir parcialmente o clínquer no cimento Portland, de modo que atenda a qualidade desejada pela indústria cimenteira. Com essa finalidade, as pesquisas atuais na área de SCMs estão voltadas para as escórias siderúrgicas, materiais pozzolânicos naturais e argilas calcinadas.

1.1 Justificativa

O aumento da substituição do clínquer Portland por diversas escórias tem sido cada vez mais comum, para reduzir o consumo de cimento no setor construtivo e diminuir o impacto ambiental causado pelas emissões de CO₂ na atmosfera. Em virtude da aplicação de diferentes escórias, há carência de dados publicados sobre a influência das características físico-químicas de escórias de manganês, por exemplo, nas propriedades do sistema cimento-escória, no estado fresco e no endurecido. Comumente, os estudos realizados até este momento focam no desenvolvimento dos aspectos mecânicos e de durabilidade (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010; SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012).

Em meados da década de 70, entidades como: ASTM (American Society for Testing and Materials), a Rilem (Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et Matériaux) e a OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), criaram comitês responsáveis por sistematizar o estudo de resíduos abrangendo métodos de ensaio, especificações, recomendações e nomenclatura para os materiais obtidos a

partir de resíduos (CINCOTTO, 1983). Os princípios básicos que motivaram a pesquisa nesse tema foram: a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares na produção de cimento, que em alguns casos pode levar a uma melhora do desempenho do cimento Portland e, conseqüentemente, à redução da emissão de CO₂; o volume de SCMs disponível e a proximidade entre o local onde são gerados e a cimenteira que justifiquem o desenvolvimento de sistemas de processamento e transporte; o conhecimento aprofundado dos materiais para averiguar se ele são nocivos durante a aplicação ou posteriormente à sua incorporação na estrutura (CINCOTTO, 1983; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018); e a metodologia proposta que preencha a lacuna no conhecimento da influência das características das escórias na evolução da reação de hidratação, a fim de se explicar o impacto no desenvolvimento da microestrutura, da resistência mecânica e da durabilidade a longo prazo desses sistemas com diferentes escórias associadas com cimento Portland.

Além dos princípios básicos para a investigação científica, as considerações do ponto de vista econômico para a escória de alto-forno são válidas para as outras escórias. Para que a escória seja aceita industrialmente, o preço deve ser menor do que o custo variável do clínquer. A quantidade é dimensionada por um volume mínimo de geração de resíduo que garanta a substituição e atenda à demanda da indústria por no mínimo 3 anos².

1.2 Objetivo

O objetivo geral desta dissertação é avaliar a influência das propriedades físico-químicas de escórias de alto-forno, aciaria e manganês, no desempenho de sistema escória-cimento Portland.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- verificar o efeito das características físicas das partículas, variando a área superficial específica (ASE) das escórias, nas reações de hidratação em pastas e argamassas, ao longo do tempo.

² Massucato, C. J., InterCement Brasil, Comunicação pessoal.

- analisar a influência química dos diferentes tipos de escória, quanto a reatividade associada a composições cimentícias, na evolução das reações de hidratação nas primeiras idades e ao longo do tempo em pastas e consolidação da microestrutura através da porosidade e resistência mecânica em argamassas;
- avaliar o comportamento das escórias em uma matriz cimentícia, a fim de identificar sua viabilidade físico-química e técnica como substituição parcial aos cimentos.

2 Materiais cimentícios suplementares (SCMs)

Os materiais cimentícios suplementares (SCMs) são subprodutos de outros processos industriais ou materiais naturais, que compõem parte do cimento Portland. O uso desses materiais reduz o consumo de clínquer Portland, que apresenta alto consumo de energia e emissões de gases poluentes associados à sua fabricação (GIERGICZNY, 2019).

As adições mais conhecidos e utilizados no cimento composto disponível no mercado são: escória de alto-forno e cinza volante, que possuem suas peculiaridades quando associados ao cimento. Em solução aquosas alcalinas ou em contato com hidróxido de cálcio esses materiais desempenham, respectivamente, atividade hidráulica ou reação pozolânica, formando produtos de hidratação dos sistemas de cimento Portland (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

Os principais substitutos de clínquer hoje na produção de cimento, escória de alto-forno e cinza volante, estão cada vez mais restritos e tendem a ser um fator limitante para o uso dessas alternativas, considerando o crescimento da demanda de cimento. As usinas elétricas movidas a carvão, nos EUA e na União Europeia, estão fechando, reduzindo a geração de cinzas volantes. ZEYNEL (2018) estima que a escória de alto-forno é o próximo material cimentício a diminuir, devido ao aumento da produção do aço em forno elétrico a arco. Portanto, é evidente que a estratégia de substituição do clínquer por outros materiais cimentícios suplementares, é a alternativa viável, tendo em vista que dois materiais tradicionais não atenderiam as necessidades de redução do impacto ambiental na indústria cimenteira mundialmente.

Escória de aciaria, escória de manganês, escória de cobre, escória de fundição, sílica ativa, pozolanas naturais e artificiais (argilas calcinadas), metacaulim, cinza de casca de arroz, cinza de bagaço de cana, fíleres, são exemplos de materiais cimentícios suplementares, que tem potencial aplicação como substituição parcial do clínquer Portland no cimento. O uso desses SCMs pode tornar soluções regionais ou até globais na mitigação das emissões de dióxido de carbono, para reduzir o impacto ambiental associado à produção de cimento (ABRÃO, 2018).

A reação de hidratação da composição cimentícia com SCM pode ser influenciada por dois mecanismos: o efeito físico, conhecido como “efeito fíler”, e o efeito químico,

formando produtos de hidratação na reação química por dissolução-precipitação, por reação pozolânica, caracterizada pelo consumo de cálcio. (SCRIVENER et al., 2019).

Dos materiais cimentícios suplementares, as escórias são resíduos gerados em larga escala na produção de metais pelas indústrias metalúrgica e siderúrgica, e essa produção tende a crescer cada vez mais, de acordo com a crescente demanda de produtos metálicos (UKWATTAGE; RANJITH; LI, 2017). A utilização de escórias como material alternativo em associação com o cimento ou concreto proporciona benefícios técnicos, econômicos e principalmente ambientais, para todas as indústrias conexas, particularmente em áreas onde é produzida uma quantidade considerável da escória (disponibilidade em termos de volume e logística de transporte). (KUMAR; KUMAR; BANDOPADHYAY, 2006; DAS et al., 2007; SHI; MEYER; BEHNOOD, 2008).

2.1 Tipos de escória disponíveis

Estudos realizados pela OECD³ e pela RILEM⁴ classificam as escórias como resíduos e subprodutos metalúrgicos, e as subdividem em: ferrosas - escória de alto-forno, (resfriada ao ar, granulada, pelotizada, expandida), escória de fundição e escória de aciaria -, e em não ferrosas - zinco (chumbo, Zn/Pb), cobre, níquel, fosfato, manganês (CINCOTTO, 1983; WANG, 2016).

Tradicionalmente, as indústrias cimenteiras produzem cimentos com adição de escórias básicas de alto-forno, mas em busca pela viabilidade técnica do uso de resíduos siderúrgicos, tem estimulado o aproveitamento de outras escórias em aplicação nas cimenteiras.

2.1.1 Escória de alto-forno

A **escória de alto-forno** é gerada no alto-forno durante o tratamento do minério de ferro para a produção de ferro metálico. O alto-forno é alimentado com minério de ferro, carvão (coque ou vegetal), o fundente, ar quente e água para resfriamento. No interior do forno, durante a fusão dos fundentes (calcário e dolomita) junto com a ganga (minerais acessórios silicosos, aluminosos e ferrosos do minério de ferro) e a cinza do coque, é formada a escória, que, por ser menos densa que o metal, flutua

³ Organization for Economic Cooperation and Development.

⁴ *Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et Matériaux* (Reunião Internacional de Laboratórios de Ensaio e Materiais).

entre o ferro fundido e a carga não fundida (WANG, 2016; YUKSEL, 2018). Na Figura 2.1 está esquematizado o processo de funcionamento do alto-forno.

Figura 2.1. Esquematização do funcionamento do alto-forno.

Fonte: WANG (2016) (Adaptado).

O óxido de cálcio reage com as impurezas ácidas do minério de ferro e outras matérias-primas, e formando a escória fundida. Para garantir que o ponto de fusão da escória seja relativamente constante e a escória líquida mantenha-se estável entre combinações de cal e sílica, o teor de Al_2O_3 é controlado na composição em torno de 10%. Ambos os materiais fundidos são retirados em intervalos regulares do forno que possui processo contínuo. Como as matérias-primas são controladas para produzir ferro bruto consistente, os componentes presentes na composição química da escórias apresentam pouca variação, ela contém principalmente sílica, alumina e cal, combinados com magnésio, enxofre e alguns óxidos (MASUERO, 2001; WANG, 2016; YUKSEL, 2018). Em função do tipo de carvão utilizado no alto-forno pode ser classificada em escória básica, proveniente do emprego de carvão coque, mais reativa

com relação $C/S^5 > 1$, ou escória ácida, do uso de carvão vegetal, menos reativa ($C/S < 1$) (JOHN, 1995; COUTO et al., 2010).

As técnicas de resfriamento influenciam na formação da estrutura mineralógica da escória, que podem ser: resfriamento brusco com água ou ar, o uso de água é mais utilizado, onde são lançados jatos de água sob alta pressão na escória líquida, para formar um material em estado vítreo com probabilidade mínima de cristalização, a escória apresenta estrutura amorfa, já que não há tempo para a formação de cristais; e o resfriamento ao ar, onde a escória passa lentamente do estado líquido para o sólido sob condições atmosféricas, levando a cristalização de vários minerais, que dependem da proporção dos óxidos principais presentes na escória, o material solidificado apresenta textura superficial áspera, esse método é usualmente aplicado para escória de aciaria (MASUERO, 2001; PIMENTEL et al., 2017). As fases minerais mais comuns identificadas na composição mineralógica da escória de alto-forno são melilita ($Ca_2MgSi_2O_7-Ca_2Al_2SiO_7$) e mervinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) (TRIPATHY et al., 2020). A composição química é formada geralmente por 30 – 50 % de CaO, 28 – 40% de SiO_2 , 6 – 24% de Al_2O_3 e 1 – 18% de MgO (GRUBEŠA et al., 2016; GIERGICZNY, 2019). A reatividade está associada ao seu estado vítreo e à sua solubilidade: dissolvida em água fortemente alcalina forma compostos hidráulicos análogos aos do cimento Portland (CINCOTTO; BATTAGIN; AGOPYAN, 1992).

A escória de alto-forno já é aplicada pela indústria cimenteira há décadas. A moagem conjunta de clínquer e escória originou o primeiro cimento Portland composto comercializado na Alemanha em 1882 (SNELLINGS; MERTENS; ELSSEN, 2012), enquanto no Brasil foi em 1952 a fabricação do cimento Portland com 30% de escória (MASSUCATO, 2005). Por ser um subproduto com grande volume de produção, substituiu inicialmente o clínquer Portland, formando os cimentos normalizados pela ABNT NBR 16 697 (ABNT, 2018a), o Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno – CPII-E (6 a 34%), o Cimento Portland de alto-forno – CPIII (35 a 75%), e o Cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos – CP V-ARI que pode conter adição de escória de alto-forno em teores não informados.

⁵ Grau de basicidade: relação de CaO/SiO_2

2.1.2 Escória de aciaria

A **escória de aciaria** é produzida na separação das impurezas do aço fundido, nos fornos de fabricação do aço. É subdividida de acordo com o processo de produção do aço, em função do tipo de equipamento, as principais são: escória de conversores a oxigênio (LD ou BOF)⁶, gerada no processo integrado com alto-forno e refinamento em conversores a oxigênio, e escória de forno elétrico a arco (FEA) (MASUERO, 2001; TSAKIRIDIS et al., 2008; ZHANG et al., 2008; YI et al., 2012).

No processo integrado, o conversor a oxigênio é alimentado por aproximadamente 70-80% ferro gusa líquido do alto-forno, sucata metálica e aditivos (fundentes) - calcário, dolomita e fluorita (CaF_2) –, é feita uma injeção de oxigênio puro para fundir as matérias-primas (KOKAL, 2006; WANG, 2016). A Figura 2.2 apresenta resumidamente o esquema do processo de formação da escória durante a produção de aço no conversor a oxigênio.

⁶ LD: denominação adotada para os conversores a oxigênio, em homenagem às usinas de Linz e Donawitz, localizadas na Áustria, por serem as primeiras a instalarem esse método de produção. BOF (Basic Oxygen Furnace): conversores a oxigênio.

Figura 2.2. Ilustração esquemática do processo integrado da geração de aço e formação da escória de aciaria de conversor a oxigênio.

Fonte: YILDIRIM; PREZZI (2011); WANG (2016) (Adaptado).

A composição principal da escória de aciaria LD é de 40 a 60% de CaO, 10 a 20% de SiO_2 , 20 a 30% de Fe_2O_3 (FeO/Fe), 1 a 6% de Al_2O_3 e 2 a 10% de MgO. As fases minerais presentes são silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), ferrita dicálcica (C_2F), MgO, fase de CaO, o ferro pode existir em formas como wustita e magnetita, compostos indesejáveis para um material cimentício. O processo de resfriamento lento dessa escória contribui para a sua baixa reatividade, devido à formação de uma estrutura densa. Entretanto, as fases de silicato de cálcio podem fornecer propriedades cimentícias potencias (JIANG et al., 2018).

O forno elétrico a arco produz aço com sucata de aço reciclado, ferro gusa sólido, finos de coque, cal e aditivos. Após ser carregado com as matérias-primas, uma corrente elétrica passa por três eletrodos de grafite ou carvão em forma de um arco para fundir a sucata. Após a fusão da sucata, injeta-se oxigênio, com a finalidade de promover as reações de oxidação do CaO, SiO_2 e P_2O_5 . Dois tipos de escória de aciaria elétrica é gerada na produção do aço no forno elétrico a arco: a escória de refino oxidante e a escória de refino redutor (POLISSENI, 2005; WANG, 2016). Os processos de formação das escórias estão ilustrados na Figura 2.3.

Figura 2.3. Ilustração esquemática do processo de produção e refino do aço e formação de escória oxidante no forno elétrico a arco e a escória redutora no forno panela.

Fonte: WANG (2016) (Adaptado).

Os componentes oxidados, após a injeção de oxigênio no aço fundido para remover as impurezas, tais como o carbono, fósforo, silício, manganês, se incorporam com o CaO e o MgO que são adicionados no forno elétrico a arco, para formar a escória de refino oxidante. O aço líquido produzido nessa etapa é conduzido para um refino secundário, sem a escória do refino oxidante, no qual é adicionado desoxidantes e cal, a fim de eliminar o oxigênio e o enxofre e ajustar a composição do aço, nesse processo ocorre a geração da escória de refino redutor (MASUERO, 2001; POLISSENI, 2005; WANG, 2016).

A escória oxidante possui teor de óxido de cálcio abaixo de 40%, enquanto as escórias redutoras apresentam um teor de CaO superior a 40%. As características minerais podem ser modificadas com diferentes métodos de resfriamento: se resfriada por ar em alta pressão possui alta reatividade com até 90% de fase amorfa, se derretida novamente e resfriada por jato de água, se torna reativa e completamente amorfa (JIANG et al., 2018). A composição química dessas escórias é majoritariamente formada pelos elementos: Fe, Ca, Si, Mn, Al e Mg. As fases minerais presentes na escória oxidante são merwinita ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), wustita, olivina, C_2S e C_3S ; já as

fases comuns na escória de refino incluem merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$), bredigita ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) e periclase (MgO). A presença de silicatos de cálcio anidros nessas escórias desfavorecem o desempenho de atividade hidráulica, já os baixos teores de MgO , CaO livre, sulfetos e sulfatos, apresentam estabilidade volumétrica (LUXÁN et al., 2000; JIANG et al., 2018).

Na China há décadas já é comercializado um cimento composto com escória de alto-forno, escória de aciaria e clínquer Portland, com baixo custo energético de produção, quando comparado ao cimento Portland convencional. Esse cimento apresenta propriedades de baixo calor de hidratação, ganho de resistência ao longo do tempo e alta resistência a abrasão (MASUERO, 2001; POLISSENI, 2005).

2.1.3 Escória de manganês

O processo de obtenção de ferro-manganês, apesar de não ser recente, não é muito estudado como o processo de produção do aço. Em vista disso, há uma limitação de estudos na literatura sobre este assunto.

A princípio a produção de ferro-manganês era feita em alto-forno, semelhante ao utilizado para a produção de ferro gusa. Entretanto, em 1923, na Noruega, passou a ser gerado em fornos elétricos, em virtude do baixo valor econômico da energia elétrica no país naquela época. Este processo foi adotado amplamente pelas siderurgias no mundo, no entanto, a produção via alto-forno ainda existe e corresponde a uma pequena parcela (OLSEN; TANGSTAD; LINDSTAD, 2007; REIS, 2010).

A **escória de manganês** é formada por impurezas e diferença de densidade no tratamento pirometalúrgico dos principais minerais de manganês no processo de redução, em fornos elétricos a arco submerso, conforme ilustrado na Figura 2.4 (HERZOG, 2009; REIS, 2010). Em função do teor de manganês contido no minério usado como matéria-prima no processo, resulta na formação de dois tipos de escória: a escória rica, gerada no processo com minérios de elevada proporção de manganês, caracterizada por altos teores de Mn (superior a 40%), possui fase vítrea e de natureza básica, é reaproveitada como insumo na produção de FeSiMn ; e a escória pobre, gerada no processamento da liga FeSiMn através da adição de resíduos de silício, é

ácida, com menos de 20% de MnO e cerca de 30% de SiO₂ (REIS, 2010; OLIVEIRA, 2013; HAN; LIANG; WU, 2015; CHOI et al., 2016; RIBEIRO; SILVA; VIEIRA, 2018).

A escória de manganês pobre possui baixa reatividade, devido ao processo de resfriamento lento após ser descarregada, se tornando completamente cristalina (CHOI; KIM, 2020). Os principais constituintes dessas escórias são CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MnO, e apresenta fase cristalina rica em quartzo (SiO₂) e akermanita (Ca₂MgSi₂O₇) (FRIAS et al., 2006; OLIVEIRA, 2013).

Figura 2.4. Esquematisação do processo de formação da escória de manganês no forno elétrico a arco.

Fonte: MASUERO; DAL MOLIN; VILELA, 2004 (Adaptado).

FRIAS et al., (2006) estudou a associação de escória de manganês, de um forno elétrico a arco, em substituição ao cimento Portland. Como característico dessa escória, o alto teor de Mn, quando comparado com escórias tradicionais (alto-forno), foi responsável pela baixa atividade hidráulica da escória. Além disso, constataram o bom comportamento reológico, estabilidade de volume e comportamento mecânico semelhante ao da cinza volante. Em relação a esses resultados, do ponto de vista químico e técnico, afirmaram que é viável a aplicação da escória de manganês em composições cimentícias.

2.2 Composição química (variabilidade)

As escórias apresentam composição química que depende da origem do minério, do processo de produção em que são geradas e do método de pré-tratamento em que são submetidas (resfriamento).

As escórias de alto-forno apresentam uma pequena variação na composição química, já que as matérias-primas para produção do ferro gusa são cuidadosamente controladas. Em contra partida, a formação da escória de aciaria não é uniforme, uma vez que o processo é descontínuo e as reações nem sempre são completas,

constituindo uma escória com óxidos de cálcio e magnésio livres, responsáveis, em geral, pela característica expansiva da escória (MASUERO; DAL MOLIN; VILELA, 2004; YI et al., 2012).

Os compostos químicos presentes na composição das escórias, geralmente, são: CaO, MgO, MnO, Na₂O, K₂O (óxidos básicos); SiO₂, P₂O₅ (óxidos ácidos); e Al₂O₃ (óxido anfóteros) (MASUERO, 2001).

Dado que a composição química dos materiais cimentícios suplementares é importante para viabilizar seu uso nos cimentos foram levantados na literatura, (Tabela 2.1) os teores dos principais constituintes das escórias.

Conforme citado anteriormente, as escórias de aciaria apresentaram composição química variável, com alto teor de óxido de cal e magnésio, e teores expressivos de óxido de ferro, seja Fe₂O₃ ou FeO, que não é o constituinte mais desejável na composição da escória. Pode-se observar que a escória de aciaria de forno elétrico a arco (FEA) indicou grande quantidade de Al₂O₃. Já a escória de alto-forno é caracterizada pela grande quantidade de CaO e SiO₂.

A literatura classifica a escória de manganês em rica e pobre, sendo a escória pobre mais utilizada em aplicação na construção civil, já que a rica, possui mais óxido de manganês do que a pobre, então é reutilizada para a produção de ferroligas de manganês. Analisando a escória pobre é possível notar a grande quantidade de SiO₂, seguido de CaO, Al₂O₃, MnO e MgO. Como característica possui alto teor de óxido de manganês em sua composição, em relação aos outros tipos de escória.

Está apresentado na Tabela 2.1 também o índice de basicidade (razão de óxido alcalino para óxido ácido) em função da composição química das escórias, usado para verificar a qualidade e reatividade das escórias associada ao cimento Portland. As escórias de aciaria LD, tiveram índices bem altos em relação a escória de alto-forno e manganês.

Entretanto, não só a composição química influencia na reatividade das escórias para viabilizar a utilização nos cimentos compostos. Depende de outras características como a finura, morfologia das partículas, superfície específica e composição mineralógica.

Tabela 2.1 - Composição química das escórias com base na literatura.

Escória	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	FeO	SO ₃	S	P ₂ O ₅	C/S ^(a)	Referência
Escória de Aciaria (FEA)	12,03	37,78	5,76	31,02	4,82	-	0,06	0,02	-	0,34	-	0,76	3,1	(POLESE et al., 2006)
	6,04	29,11	14,07	-	3,35	15,58	0,13	1,08	27,41	-	-	1,24	4,8	(LUXÁN et al., 2000)
	15,35	24,4	12,21	-	2,91	5,57	0,19	1,52	34,36	-	-	1,19	1,6	(MASUERO, 2001)
	16,08	29,81	7,22	-	7,18	3,17	0,01	0,04	30,36	-	0,24	0,01	1,9	(POLISSENI, 2005)
	20	35	9	-	12	6	-	-	35	-	-	-	1,8	(TSAKIRIDIS et al., 2008)
	17,53	35,7	6,25	26,36	6,45	2,5	0,2	0,26	-	-	-	-	2,0	
Escória de Aciaria (LD)	10,03	39,29	1,19	31,24	8,25	-	0,01	-	-	0,19	-	1,92	3,9	(POLESE et al., 2006)
	12,16	47,88	1,22	-	0,82	0,28	0,036	-	26,3	-	0,28	3,33	3,9	(DAS et al., 2007)
	12	50	1,58	-	1,5	-	-	-	27,89	-	0,3	3,35	4,2	
	16	45	4	-	9	7	-	-	30	-	0,13	-	2,8	(POLISSENI, 2005)
Escória de Alto-forno	37,14	37,4	9,15	1,05	11,7	-	-	-	-	0,37	-	-	1,0	(DAS et al., 2007)
	35,09	37,79	17,54	-	5,5	0,83	0,3	-	-	-	0,66	-	1,1	(YUKSEL, 2018)
	35,8	43,5	11,8	0,3	6,2	0,7	0,08	0,5	-	-	0,8	0,07	1,2	(FREDERICCI; ZANOTTO; ZIEMATH, 2000)
	36,61	41,59	12,21	0,85	7,18	0,14	0,18	0,28	-	0,63	-	0,01	1,1	(KOCABA, 2009)
	34,6	32,48	19,98	0,47	9,17	0,06	0,16	0,78	-	1,99	-	0,01	0,9	
	35,15	41,45	14,25	0,48	5,21	-	0,22	0,32	-	1,86	-	-	1,2	(SHANAHAN et al., 2016)
	36,58	38,24	12,23	0,48	8,55	0,64	0,27	0,65	-	1	-	0,06	1,0	(OGIRIGBO; BLACK, 2016)
	40,14	37,9	7,77	0,78	9,51	0,64	0,36	0,55	-	1,47	-	0,02	0,9	
	35,72	41,38	11,94	0,84	7,45	-	0,26	0,27	-	1,38	-	-	1,2	(BERODIER, 2015)
	34,09	33,01	19,87	0,45	9,73	-	0,25	0,84	-	0,75	-	-	1,0	
	34,4	40,4	11,4	0,5	7,6	-	-	-	-	1,7	-	-	1,2	(GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE, 2010)
	34,07	38,58	11,95	1,04	9,54	-	0,15	0,41	-	0,84	-	-	1,1	(CASTELLANO et al., 2016)
	34,27	40,58	12,68	0,84	9,75	-	0,05	0,41	-	0,41	-	-	1,2	(BONAVETTI et al., 2006)
	35,8	43,5	11,8	0,3	6,2	0,7	0,08	0,5	-	-	0,8	0,07	1,2	(FREDERICCI; ZANOTTO; ZIEMATH, 2000)
Escória de Manganês (Pobre)	42,6	25,2	12,2	1	4,2	9,9	0,36	-	-	0,12	-	-	0,6	(FRIAS et al., 2006)
	40,33	26,17	14,55	0,75	5,74	10,06	-	-	-	-	-	-	0,6	(NATH; KUMAR, 2016)
	39	14	9,63	0,23	11,5	15	2,54	4,12	-	-	-	-	0,4	(RAI et al., 2002)
	39	20,6	17,28	-	4,86	14	-	-	0,28	-	-	-	0,5	(OLIVEIRA, 2013)
	29,02	17,14	25,01	0,81	5,59	4,65	0,28	1,27	0,65	-	2,34	-	0,6	(ZHANG et al., 2011)
	38,17	29,3	14,78	1,79	2,77	10,29	0,42	0,76	-	0,12	-	-	0,8	(ALLAHVERDI; AHMADNEZHAD, 2014)
Escória de Manganês (Rica)	28,32	11	10,5	0,31	14,9	26	2,65	5,06	-	-	-	-	0,4	(RAI et al., 2002)
	16,7	14,2	18	-	1	26	-	-	0,7	-	-	-	0,9	
	26,7	28,5	6,9	-	4	24,5	-	-	0,48	-	-	-	1,1	(OLIVEIRA, 2013)

(a) grau de basicidade: relação de CaO/SiO₂ (C/S < 1 são ácidas; C/S > 1 são básicos) (JOHN, 1995).

Fonte: Elaborada pela autora.

2.3 Panorama da localização e disponibilidade

A fim de analisar a viabilidade e o potencial de utilização do resíduo pelas indústrias cimenteiras, sem elevar o custo de produção, devido a distâncias entre as plantas e os insumos, é importante levantar dados do volume disponível das escórias geradas pelas indústrias metalúrgicas e siderúrgicas, bem como a localização das plantas de cimento.

Nesse contexto, o Brasil apesar de ser um país com vasta extensão territorial, com mais de 8,5 milhões de km², a produção de cimento é má distribuída pelo território. A região sudeste concentra a maior produtividade, responsável por cerca de 47% do total da produção nacional, devido a localização das indústrias cimenteiras próximas as matérias-primas e aos grandes centros urbanos consumidores (VISED; PECCHIO, 2019). A localização geográfica das plantas cimenteiras e os polos de geração das escórias aqui estudadas estão apresentados na Figura 2.5. O levantamento dos dados utilizados para a elaboração da figura está disponível no ANEXO A. Observa-se que as escórias de alto-forno e aciaria, tanto do forno LD quanto o FEA, também são predominantes na região sudeste. A escória de manganês está distribuída nos estados do Pará, Rondônia, Bahia, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e São Paulo, se tornando uma alternativa de aplicação local.

Figura 2.5. Localização geográfica das indústrias cimenteiras e os polos de geração dos materiais cimentícios suplementares estudados nesta pesquisa.

Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo a USGS (2017), a escória não é um material minerado e, por isso, a ela não se aplica o conceito de reservas. Os dados não são precisos, porém a produção é estimada de acordo com a proporção da produção de ferro bruto, aço e ferroligas. Em 2018, 75% da produção global de escória de alto-forno foi utilizada na indústria de cimento, totalizando cerca de 250 Mt. Enquanto a produção cimentícia mundial foi de cerca de 4050 Mt no mesmo ano (LEVI et al., 2019).

O Brasil ocupa a 9ª posição de produção de aço no mundo, em 20219, produziu 32,6 milhões de toneladas de aço bruto (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2020). Considerando a geração em média de 120 kg de escória de aciaria por tonelada de aço bruto, totaliza 3,9 milhões de toneladas de escória de aciaria (este total está incluso tanto as escórias LD, quanto FEA) (POLESE et al., 2006).

De acordo com o (INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE, 2020), a produção global de ferroliga de manganês em 2019, cresceu pelo quarto ano consecutivo, totalizando 18 milhões de toneladas, que representa um aumento de 11% em relação à produção no ano de 2018. A produção brasileira de ferroliga de manganês, em 2015, atingiu cerca de 124 mil toneladas (MME, 2016), a cada tonelada produzida é gerada aproximadamente 1,8 toneladas de escória (FEAM, 2010), portanto, a quantidade estimada de escória de manganês no mesmo ano foi em torno de 223 mil toneladas.

A Figura 2.6 apresenta a estimativa do volume disponível das escórias utilizadas neste trabalho, como materiais cimentícios suplementares, e a produção de cimento, no Brasil no ano de 2015.

Figura 2.6. Estimativa da disponibilidade em volume das escórias utilizadas nesse estudo e a produção de cimento no Brasil no ano de 2015.

Fonte: (ABRÃO, 2018) (Adaptado).

3 Mecanismo de hidratação de sistemas cimento Portland - escórias

3.1 Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento é determinada pela reação química do cimento anidro, ou uma de suas fases constituintes, misturado com a água. Esse fenômeno é complexo envolvendo processos de dissolução e precipitação, transformando espécies químicas anidras em diferentes hidratos. Essas reações leva à pega e o endurecimento do cimento (TAYLOR, 1998; MARCHON; FLATT, 2016).

As principais fases mineralógicas que compõem o clínquer Portland são: C_3S (silicato tricálcico), C_2S (silicato dicálcico), uma fase intersticial composta por C_3A (aluminato tricálcico) e C_4AF (ferroaluminato tetracálcico) que se encontram parcialmente cristalizadas, dependendo da produção do clínquer. (HEWLETT; LISKA, 1998; GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE, 2010).

A hidratação dos silicatos tricálcicos (alita) e dicálcico (belita) resultam na formação de um gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e uma fase cristalina, e o hidróxido de cálcio (portlandita), que precipita no meio saturado. Já reação de hidratação entre os aluminatos e o sulfato de cálcio formam duas fases diferentes denominadas Aft (trissulfoaluminato de cálcio hidratado), sendo o composto mais importante a etringita, e a fase AFm (monossulfoaluminato de cálcio hidratado), composta por placas de cálcio e alumínio (GARRAULT; NONAT, 2001; MARCHON; FLATT, 2016).

A hidratação é controlada por diversos fenômenos que podem ocorrer simultaneamente, em série ou em combinação mais complexa. Por exemplo, quando o cimento entra em contato com a água, inicia-se a solubilização, havendo a troca de espécies iônicas entre os sólidos e a fase líquida, as fases C_2S , C_3A e C_4AF possuem elevada solubilidade e hidratam-se mais rapidamente do que o C_3S , em função das alterações de concentração dos íons hidroxila (OH^-) no meio (QUARCIONI, 2008; BULLARD et al., 2011).

A reatividade do clínquer está atribuída ao tamanho superficial e distribuição granulométrica das partículas, determinadas pela moagem e taxa de resfriamento do clínquer. A presença de adições no clínquer também afeta a reatividade (TAYLOR, 1998; QUARCIONI, 2008).

Outro composto essencial que influencia nas reações de hidratação é o sulfato de cálcio, adicionado em pequenas quantidades, com outros constituintes do cimento Portland, durante o processo de fabricação para o controle de pega. O que determina a dosagem de sulfato de cálcio ideal na moagem do clínquer, é a quantificação dos teores de SO_3 (trióxido de enxofre) e CaSO_4 . Após a adição de água, o C_3A se hidrata instantaneamente na ausência de sulfato de cálcio, levando a formação rápida de etringita (PEREIRA, 2010; AİTCIN, 2016).

As reações químicas da hidratação do cimento Portland são exotérmicas e resultantes de um processo de dissolução-precipitação (JUILLAND et al., 2010; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). A literatura descreve o mecanismo de hidratação, por meio da taxa de evolução de calor em função do tempo, a partir de quatro etapas: (I) pré-indução, (II) indução, (III) aceleração e (IV) desaceleração. A cinética de hidratação do cimento é controlada pela hidratação da alita (C_3S), composto majoritário, apesar da fase C_3A ser mais reativa (GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE, 2010; BULLARD et al., 2011; MARCHON; FLATT, 2016; SCRIVENER et al., 2019).

A Figura 3.1 destaca as diferentes etapas durante a hidratação do cimento, em relação a taxa de liberação de calor das reações em função do tempo.

Figura 3.1. Representação esquemática da liberação de calor em função do tempo de hidratação e a divisão das quatro etapas de reação (I) período de pré-indução, (II) período de indução, (III) período de aceleração e (IV) período de desaceleração.

Fonte: MARCHON; FLATT, (2016) (Adaptado).

O pico inicial, denominado de **período de pré-indução** (I), corresponde a molhagem das partículas e a dissolução inicial das fases anidras. Nos primeiros minutos também, a etringita precipita por causa da alta reatividade dos aluminatos e a disponibilidade de sulfato de cálcio (JUILLAND et al., 2010; BULLARD et al., 2011; SCRIVENER et al., 2019).

Em seguida, o calor liberado diminui significativamente, iniciando o **período de indução** (II). A cinética até o final do período de indução é controlada pela insaturação da solução, a taxa de dissolução do C_3S torna-se lenta enquanto a solução estiver supersaturada com relação ao $Ca(OH)_2$. Ainda nesse período, núcleos de C-S-H se formam, e quando começam a crescer, dá-se início ao período de aceleração (JUILLAND et al., 2010; MARCHON; FLATT, 2016).

O **período de aceleração** (III) está associado ao rápido aumento da temperatura, onde ocorrem as principais reações de liberação de calor, atingindo o pico máximo, devido ao aumento da dissolução dos silicatos, principalmente, da alita (C_3S), etapa em que ocorre o fenômeno de pega. Em paralelo, ocorre o crescimento do C-S-H e a precipitação de portlandita (CH). Com a formação progressiva do hidróxido de cálcio cristalino, há uma diminuição na concentração de íons Ca^{2+} , resultando na desaceleração. Nessa etapa ocorre também a precipitação de etringita pela adsorção de SO_4^{2-} na superfície do C-S-H formado (MOSTAFA; BROWN, 2005; QUARCIONI, 2008; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; MARCHON; FLATT, 2016).

Segundo, BULLARD et al. (2011) a cinética durante o pico principal de evolução de calor está relacionada à nucleação e o crescimento agulhas de C-S-H na superfície da alita (camada externa denominada *outer shell*) e, provavelmente, em outros minerais presentes no clínquer. Quando a superfície está completamente revestida de agulhas, para que o C-S-H continue crescendo, um produto interno denso (camada interna denominada *inner shell*) começa a se formar durante o período de desaceleração; esse mecanismo está representado esquematicamente na Figura 3.2 (JUILLAND et al., 2010; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Figura 3.2. Representação esquemática do crescimento do C-S-H entre do período de aceleração até a desaceleração da reação de hidratação.

Fonte: SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015.

No quarto período, a solubilidade das fases anidras diminui gradualmente a taxa de liberação de calor, denominado como **desaceleração** (IV). O C_3A volta a dissolver e reage em presença de sulfato, liberado pelo C-S-H. Quando a concentração de íons de cálcio diminui na solução, a reação principal dessa fase ocorre após o pico principal, formando um ombro. Esse segundo pico representa a diminuição de sulfato em solução, devido a precipitação mais rápida de etringita (AFt) e a dissolução elevada de C_3A . Nessa etapa de desaceleração, ocorre ainda o período de baixa reatividade, caracterizado pela lenta difusão dos compostos hidratados no material endurecido. A dissolução do C_3A continua e reage com a etringita, resultando em monossulfoaluminato de cálcio (AFm), incluindo o terceiro pico baixo e amplo (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Os produtos formados pela hidratação crescem de modo a preencher gradativamente os espaços, inicialmente ocupados pelo excesso de água da composição; com a densificação da pasta as reações de hidratação continuam por mecanismo topoquímico (TAYLOR, 1998; QUARCIONI, 2008).

3.2 Hidratação de sistema cimento – escória

Como já citado no item as etapas de hidratação do cimento Portland resultam a formação das principais fases C-S-H, CH, AFt e AFm. A adição de materiais cimentícios suplementares em cimento Portland leva a um sistema onde as reações

de hidratação do cimento ocorrem simultaneamente com a reações dos SCM, influenciando na reatividade um do outro (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON (2010), estudaram diferentes materiais cimentícios suplementares e constaram que, em geral, eles apresentam teor de CaO menor que o cimento Portland (Figura 3.3 A), influenciando na formação de diferentes produtos hidratados na hidratação, que são responsáveis pela durabilidade e resistência mecânica. O diagrama ternário ilustrado na Figura 3.3 B, apresenta as fases formadas no sistema de hidratação, de acordo com os óxidos presentes na composição dos SCM. O alto teor de sílica influencia na formação de mais C-S-H no sistema, com baixa proporção de C/S. O aumento da concentração de Al_2O_3 na solução e C-S-H com C/S baixo, pode incorporar alumínio e formar a fase C-A-S-H.

Figura 3.3. (A) Diagrama ternário $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ dos materiais cimentícios suplementares; (B) fase hidratada no sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON (2010).

O processo de resfriamento contribui para a formação das fases mineralógicas das escórias. Nas condições de resfriamento rápido, forma-se fase vítrea, já em resfriamento lento, ocorre a formação de CaO e MgO livre. Esses compostos se expandem ao formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e hidróxidos à base de Fe, quando entram em contato com água (CHOI; KIM, 2020).

A fase vítrea das escórias, em geral, possui teor de cálcio suficiente para formar compostos hidratados, como C-S-H, portlandita, AFt, AFm, hidrogranada, hidrotalcita e vicitita ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$). Enquanto, materiais pozolânicos consomem a cal do meio, para

formar silicatos, aluminatos e sílicoaluminatos de cálcio hidratado (CINCOTTO; BATTAGIN; AGOPYAN, 1992).

A reação da escória de alto-forno em sistemas com cimento Portland é influenciada pelos teores de CaO e Al_2O_3 . A Figura 3.4 apresenta a formação das fases em relação a proporção de escória de alto-forno em substituição no cimento Portland. Nota-se a formação de hidrotalcita, devido a presença de MgO , a desestabilização da portlandita e redução do monocarbonato em altos teores. A formação de stratlingita depende do teor de Al_2O_3 na escória e o quanto de alumínio é incorporado na estrutura do C-S-H (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010; BERODIER, 2015; STEPHANT et al., 2015).

Figura 3.4. Formação de fases por volume de cimento hidratado em função do teor de substituição de escória de alto-forno, assumindo a reação completa do cimento Portland.

Fonte: (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010).

GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE (2010) estudaram a hidratação do cimento Portland com escória de alto-forno e constataram que a presença de escória influencia significativamente na reação. Além do primeiro pico (referente a dissolução) e o segundo pico (causado pelo C_3S), um terceiro pico (ombro) de hidratação é formando nas composições com escória de alto-forno. Esse ombro corresponde a reação tardia da escória, que se inicia quando o cimento liberou grande quantidade de portlandita e a solução atingiu alcalinidade suficiente para escória reagir. Além disso, a escória atua como efeito fíler, quanto maior a quantidade de substituição, mais cedo ocorre o pico de reação do C_3S .

Figura 3.5. Efeito da escória de alto-forno na composição de pastas cimentícias com três teores de substituição, através do fluxo de calor em função do tempo de hidratação, nas condições de calorimetria isotérmica, nas temperaturas de 9,55 e 19,85 °C.

Fonte: (GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE, 2010) (Adaptado).

A escória de aciaria LD associada ao cimento Portland, devido ao alto teor de óxidos livres de cálcio e magnésio podem causar problemas de expansão de volume (TSAKIRIDIS et al., 2008). Segundo JIANG et al. (2018), tratamentos adequados podem otimizar a eliminação dos óxidos livres para reduzir a instabilidade volumétrica.

O resfriamento lento contribui para a baixa reatividade da escória de aciaria LD, devido a estrutura densa e a sua morfologia formada a uma temperatura mais alta. Entretanto, a adição em sistemas cimentícios durante a hidratação, resultou na redução da concentração de íons de cálcio aumentando a fase de indução e delongando o tempo de pega (JIANG et al., 2018).

Para melhorar a reatividade da escória de aciaria LD, REDDY; PRADHAN; CHANDRA (2006), usaram um método de resfriamento brusco, com jatos de água de alta pressão, e conseguiram alterar a composição mineralógica da escória LD, diminuindo os teores de FeO e MgO, aumentando as propriedades de reação química. Além disso, existem outros fatores para potencializar a hidratação de cimento com escória LD, temperatura elevada e adição de álcalis como solução de NaOH ou Ca(OH)₂ (WANG; YAN; MI, 2012; JIANG et al., 2018).

As características da escória de aciaria FEA (forno elétrico a arco) são semelhantes a escória LD. São estudados vários métodos para aumentar a reatividade da escória FEA, por exemplo, a moagem que pode melhorar a estrutura das partículas e a reatividade química. Como também, diferentes processos de resfriamento (resfriamento rápido por jato ar ou água de alta pressão) podem alterar a estrutura

cristalina da escória, constituindo 90% de fase amorfa (TOSSAVAINEN et al., 2007; CHOI et al., 2016).

De acordo com JIANG et al. (2018), os teores de CaO e MgO livre também resultam em expansão de volume, levando a baixa resistência mecânica e a fragmentação de composições de cimento com escória FEA. Para evitar esses problemas, recomenda-se substituição de escória em cimento Portland em até 30%, para proporções acima desse valor, é necessário utilizar outras adições (cinza volante e/ou sílica ativa) em conjunto para consumir os óxidos livres presentes na escória FEA.

ROSLAN et al., 2016, verificaram se a escória de aciaria FEA desenvolve atividade pozolânica, por meio de uma metodologia proposta por PAYÁ et al. (2001). O teste consiste em avaliar as propriedades pozolânicas dos materiais através do monitoramento da condutividade da suspensão do material em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Concluíram que a escória de aciaria, embora sofra reação pozolânica, não é considerada material pozolânico por não possuir teores suficientes de SiO_2 e Al_2O_3 , exigidos pela especificação para pozolana na *ASTM C618 - Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete* (ASTM, 2019).

Segundo FRIAS et al. (2006), a escória de manganês apresentou atividade pozolânica intermediária, comparando com cinza volante e sílica ativa, através do teste de pozzolanicidade para cimentos de acordo com a norma europeia EN 196-5:1994 (*Methods of Testing Cement. Part 5: Pozzolanicity Test for Pozzolanic Cement*). Porém, nas primeiras idades, a escória atua como fíler, pois o hidróxido de cálcio liberado pelo cimento não é suficiente para reagir com os óxidos ácidos da escória e formar as fases hidratadas a partir da reação pozolânica.

Foram detectadas, por DRX (Difratometria de raios X), as fases cristalinas portlandita, C-S-H e CAH, na composição de escória manganês com cimento Portland. Os hidratos de óxidos de manganês de cálcio é formando pela escória no sistema e foram identificados em pequenas quantidades. Por análise de MEV (Microscopia eletrônica de varredura), foi identificada duas fases diferentes de C-S-H em gel com morfologias distintas (FRIAS et al., 2006; NATH; KUMAR, 2016). Cimento Portland com

substituições de até 15% de escória de manganês não altera o tempo de pega e não apresentam instabilidade de volume (NATH; KUMAR, 2016).

3.3 Influência das características físico-químicas das escórias na reação de hidratação de sistemas cimentícios

Os materiais cimentícios suplementares têm impacto sobre a cinética da reação de hidratação nos sistemas cimentícios, que depende da composição química, da finura e da quantidade de fases reativas (LOTHERNBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010; JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Em sistemas compostos, durante a reação de hidratação, o pico da segunda dissolução do C_3A foi marcado como o início da reação dos SCM. Por certo, o aumento de escória de alto-forno ou outra adição pode levar a formação de um pico mais evidenciado (GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE, 2010). Contudo, não necessariamente o pico destacado indica a reação química dos SCM, pois foi observado também em sistemas com partículas inertes, como quartzo (BERODIER, 2015).

KOCABA (2009), estudou a correção de sulfato de cálcio em sistemas de cimento e escória, e concluiu que o pico é atrasado e amplo, conforme demonstrado na Figura 3.6 (A), e a reação do C_3A foi semelhante em todas as composições (Figura 3.6 B), logo, apenas a presença física das adições afetam a segunda reação.

Figura 3.6. (A) Efeito da correção de diferentes teores de gipsita no sistema cimento com substituição de 40% de escória de alto-forno, o pico de C_3A é sucessivamente atrasado com o aumento do teor de gipsita no sistema; (B) compilação do pico de C_3A para todos os teores, indicando que a área é semelhante para todas as composições.

Fonte: KOCABA (2009).

As partículas de materiais cimentícios suplementares quando misturados ao cimento podem influenciar significativamente a cinética de reação de hidratação, mesmo quando são inertes, causando o efeito fíler (conhecido também como, efeito de preenchimento) (KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, 2012). Os mecanismos principais que contribuem para o efeito de preenchimento são: espaço disponível para a formação dos hidratos, aumentando o grau de reação do cimento; e a nucleação aprimorada estimulada por materiais com maior área de superfície (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010; BERODIER; SCRIVENER, 2014).

KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, (2012), constatou o efeito fíler causado pela escória de alto-forno em substituição de 40% no cimento Portland, comparando o sistema com a mesma proporção de quartzo, material inerte. A Figura 3.7 indica a contribuição da escória para o efeito fíler e a reação química no sistema.

Figura 3.7. Curvas normalizadas de calor acumulado de sistemas com 100% cimento (A), 40% de substituição por escória de alto-forno (S1 e S8) e 40% de substituição com quartzo (Q), em função do tempo.

Fonte: KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER (2012) (Adaptado).

Como já citado, a área superficial específica dos materiais cimentícios suplementares contribui para o efeito fíler, uma vez que a dissolução da adição aumenta com maior área de superfície das partículas. Além disso, a redução tanto da finura quanto a área especificado material criam locais de nucleação para a precipitação e crescimento de hidratos, acelerando o processo de hidratação do sistema nas primeiras idades (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019). JIANG et al. (2018) verificou que a reatividade da

escória de aciaria LD em composições cimentícias, pode ser melhorada por meio de moagem mecânica, controlando a área superficial específica.

A temperatura é outro parâmetro que influencia na cinética de hidratação de sistemas cimentícios, afetando a dissolução das fases anidras e as reações iniciais. A Figura 3.8 exemplifica como o aumento da temperatura influencia na cinética de reação de composições cimentícias com substituição de SCMs. A substituição por escória ou quartzo acelera a reação no pico de hidratação da alita, causado pelo efeito fíler, por outro lado, o retardo da reação química dos SCMs presentes na composição, permite mais espaços disponíveis para formar hidratos do clínquer. Os picos II e III identificados na figura na Figura 3.8 (a e b), representam à formação de CSH e etringita. O pico IV na Figura 3.8 (a) corresponde a formação das fases AFm (OGIRIGBO; BLACK, 2016).

Figura 3.8. Cinética de reação de hidratação em pastas cimentícias com substituição de escórias de alto-forno diferentes (S1 e S2) e quartzo, em duas temperaturas: (a) 20 °C e (b) 38 °C.

Fonte: OGIRIGBO; BLACK, (2016).

HAN et al. (2015), analisou o efeito da temperatura em composições com diferentes teores de substituição de escória de aciaria LD. O aumento da temperatura promoveu a hidratação acelerada dos sistemas, conforme mostrado na Figura 3.9, o deslocamento do pico aceleração-desaceleração são formados em menor tempo e com maior liberação de calor das reações. Além disso, o aumento do teor de escória no cimento composto acelerou a hidratação dos aluminatos, mas desacelerou a hidratação dos silicatos do clínquer Portland. O cimento com até 35% de escória teve

a hidratação controlada por nucleação dos hidratos no período de aceleração, já com 50% de escória, o comportamento cinético foi dominado pela reação limitada de fases.

Figura 3.9. Taxa de evolução de calor de hidratação da mistura de cimento com diferentes teores de escória de aciaria LD (A) a 25 °C por 80 h, (B) a 45 °C por 48 h e (C) a 60 °C por 24 h.

Fonte: HAN et al. (2015) (Adaptado).

A consolidação da microestrutura formada pelas reações de hidratação de sistemas cimentícios compostos nas primeiras horas influenciam no desenvolvimento de durabilidade e no comportamento mecânico.

BERODIER (2015) avaliou composições com escória de alto-forno, quartzo e uma combinação das duas adições, concluiu que o aumento do teor de escória de alto-forno aumenta a resistência à compressão ao longo do tempo, vide Figura 3.10. Entretanto, ao combinar escória de alto-forno com quartzo inerte manteve a resistência mecânica aos 60 dias. Isso se deve ao efeito fíler e a reação química da escória no sistema.

Figura 3.10. Resistência à compressão para sistemas com escória de alto-forno e quartzo inerte ao longo do tempo de hidratação.

Fonte: BERODIER (2015).

TSAKIRIDIS et al. (2008) adicionou 10,5% de escória de aciaria LD em cimento Portland e concluiu que esse teor não afetou tanto a reação de hidratação do sistema, pois a resistência à compressão apresentou resultados semelhantes a argamassa de cimento Portland usada como referência.

FRIAS et al. (2006) analisou o desempenho de resistência mecânica em sistemas cimentícios com substituição de escória de manganês. Concluíram que o aumento do teor de escória nas argamassas reduz a resistência à compressão em todas as idades. Entretanto, aos 90 dias, a composição com menor teor de substituição, 5%, apresentou valores similares a referência, cimento Portland, evidenciando que ao longo do tempo há ganho de resistência. Propuseram algumas explicações para esse comportamento: a escória de manganês atua como fíler nas primeiras idades, já que a escória não possui atividade hidráulica; em maior proporção, a presença dos sulfatos, enxofre e íons Mn da escória retarda a formação de fases hidratadas na composição com cimento.

ABRÃO (2018) propôs um indicador, o CWF (*combined water fraction*), capaz de medir a eficiência do ligante relacionando a reatividade e a demanda de água. Esses fatores influenciam o desenvolvimento da porosidade e, conseqüentemente, a resistência mecânica dos cimentos com material cimentício suplementar. A Figura 3.11 apresenta a resistência à compressão em função do indicador CWF, de composições com

diferentes tipos de SCM. No geral, todas aumentaram a resistência à compressão ao longo das idades, aumentando o índice CWF também, que quanto mais próximo de 1, mais eficiente é o ligante.

Figura 3.11. Resistência à compressão em função do indicador fração de água combinada (CWF). Para cada composição existem três pontos referentes a 7 dias, 28 dias e 91 dias de hidratação, que aumentam a resistência ao longo das idades.

Fonte: ABRÃO (2018b)

4 Programa experimental

O planejamento experimental desenvolvido neste trabalho é apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1. Fluxograma do planejamento experimental das amostras estudadas.

Fonte: Elaborada pela autora.

A metodologia adotada teve reprodução e adaptações de alguns ensaios e, como complementação, ensaios de laboratório não citados na literatura para esse tipo de material. A Tabela 4.1 lista as técnicas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.

Tabela 4.1 – Técnicas utilizadas para o desenvolvimento do estudo.

Preparo das escórias	Secagem
	Britador de mandíbulas
	Britador de rolos
	Moinho de bolas
	Amostragem
Caracterização física	Granulometria por difração a laser
	Morfologia por microscopia óptica
	Densidade real por picnometria
	Área específica (BET)
Caracterização química	Análise química por via úmida
	Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX)
	Análise química por Termogravimetria (TG/DTG)
	Consumo de cálcio por Chapelle
Caracterização mineralógica	Difratometria de Raios X

Análise da evolução da hidratação	Interrupção da hidratação pelo método de troca de solvente.
	Composição química por Termogravimetria (TG/DTG)
Cinética da reação química Calor de hidratação	Sistema: cimento
	Sistema: cimento + escória
	Sistema: cimento + escória + gipsita
	Sistema: escória + extrato aquoso* do cimento
	* extrato aquoso: Ca, Al, SiO ₂
Caracterização das composições cimentícias no estado fresco	Mini abatimento (mini-slump)
	Tempo de pega pelo método Vicat
	Ar incorporado
Caracterização das composições no estado endurecido	Porosimetria por intrusão de Hg
	Determinação da porosidade (Ensaio de imersão de Arquimedes)
	Módulo de elasticidade dinâmico
	Resistência mecânica

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1 Materiais

Cimento Portland

O cimento selecionado foi o tipo CPV ARI, disponível no mercado, por ter maior fator de clínquer dentre os cimentos disponíveis no país. De acordo com a normativa Brasileira em vigor *ABNT NBR 16 697:2018 Cimento Portland – Requisitos* (ABNT, 2018a), para esse tipo de cimento, o limite de clínquer é de 90 a 100% em massa e, podem conter até 10% de adição inerte, fíler calcário.

Escórias

Foram utilizadas uma escória de alto-forno, uma de aciaria⁷ e uma de manganês⁸. Cerca de 10 kg de cada escória foram recebidas com a granulometria original (≤ 5 cm), como enviada pelas plantas de cimento.

⁷ As escórias de alto-forno e de aciaria foram fornecidas da planta cimenteira de Ijaci-MG.

⁸ A escória de manganês foi fornecida pela planta cimenteira de São Leopoldo-MG.

Sulfato de Cálcio

Foi utilizado Sulfato de Cálcio P.A. (CaSO_4), da marca Synth, para proporcionar o ajuste do teor de SO_3 nas misturas do sistema cimento - escória.

Areia

Para a produção dos corpos provas de argamassa foi utilizada areia padrão do IPT normalizada de acordo com a *ABNT NBR 7 214:2015 Areia normal para ensaio de cimento – Especificação* (ABNT, 2015), nas quatro frações granulométricas de tamanhos nominais: 0,15, 0,30, 0,6, e 1,2 mm.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo das escórias

Foram estabelecidas áreas superficiais específicas de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, $3 \text{ m}^2/\text{g}$ e $5 \text{ m}^2/\text{g}$, para determinar o efeito da finura da escória na hidratação das composições cimentícias. As granulometrias foram preparadas por cominuição em etapas: britagem em dois estágios e moagem. Os métodos utilizados nas etapas do processo de preparo das escórias estão ilustrados na Figura 4.2.

Figura 4.2. Etapas do processo de cominuição para o preparo das amostras de escória.

Fonte: Elaborada pela autora.

As escórias foram previamente secas em estufa a 100 °C por 24 horas, para remover a umidade. Na primeira etapa, as escórias passaram por moinho de rolos para atingirem o tamanho de partícula de até 1,18 mm pela limitação de granulometria na alimentação (cerca de 10 mm), a escória de manganês, com partículas de tamanho

aproximado de 50 mm, passou previamente por britador de mandíbulas, em que a granulometria final foi ajustada na abertura da boca de saída, inferior a 10 mm, que consiste na posição de afastamento entre as mandíbulas. Para atingir a finura especificada, as amostras passaram, em seguida, por moinho de bolas.

Moagem em moinho de bolas: A moagem das matérias-primas foi realizada em moinho de bolas, marca Steele & Cowlishaw, modelo 51986/2. O moinho foi alimentado com 3 kg de material e cerca de 57 kg de esferas de aço com dimensões variadas entre 25,4 e 46,0 mm. Durante a moagem, a cada 10 min, uma alíquota do material foi retirada para analisar a curva granulométrica atingida, afim de obter as áreas específicas estabelecidas. O tamanho das partículas das amostras foi calculado através do procedimento de granulometria a laser e a área específica real definida pelo método BET, ambos descritos no item 4.2.3.

Em resumo, as amostras de escória estudadas são identificadas como F, C e M, respectivamente, alto-forno, aciaria e manganês, e as composições cimentícias serão acrescidas do número de referência da área superficial específica. O cimento puro é identificado como CPV.

4.2.2 Amostragem

A amostragem das matérias-primas, após homogeneização, foi feita por um amostrador rotativo, da marca Retsch, modelo PT 100. O lançamento do material é feito através de um funil com canaleta de vibração controlada, dirigindo-o até o cabeçote com 8 saídas rotativas de distribuição. A velocidade de rotação é constante, em 110 min^{-1} , o que garante a recepção de quantidades iguais de ~300 g nos recipientes coletores localizados nas saídas do cabeçote.

4.2.3 Caracterização física

Nesta etapa foram realizadas detalhadamente a análise física dos materiais empregados: distribuição granulométrica por difração a laser, densidade real, área superficial específica e morfologia das partículas por microscopia ótica.

Distribuição granulométrica por difração a laser

A distribuição granulométrica a laser foi quantificada em granulômetro a laser, marca Sympatec, modelo Helos KR, com faixa de detecção de 0,1 a 1000 μm , acoplado às

lentes R1 e R4, que captam tamanhos de partículas diferentes. Cerca de 0,15 g do material e 50 mL de água retirada do porta-amostra foram misturados em coqueteleira, homogeneizados por agitador com rotação de 1000 rpm, durante 1 minuto. A mistura foi mantida em suspensão até ser adicionada ao reservatório de análise do granulômetro (Figura 4.3), em quantidade suficiente para atingir de 10 a 15% do parâmetro de obscurecimento para realização do ensaio e, em seguida, executada a leitura das faixas granulométricas pelas lentes. A distribuição granulométrica do material foi determinada estatisticamente pelo software do equipamento.

Figura 4.3. Princípio de funcionamento do granulômetro por difração a laser.

Fonte: ALLEN, 1981 (Adaptado).

Densidade real

A densidade real foi determinada por picnometria de gás He, em equipamento Pycnometer, marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340. A técnica permite a determinação do volume verdadeiro ocupado pelos sólidos, através da determinação da variação da pressão de gás entre uma célula de referência e outra célula com a amostra, conectadas por uma válvula inicialmente fechada. A amostra, de massa conhecida, é condicionada no cadinho de alumínio, e inserida na câmara de amostra. Em seguida, a câmara de referência é carregada até atingir a pressão de 17 psi (p_1), logo após a válvula de expansão que conecta as duas câmaras é aberta e o hélio passará a preencher a câmara de amostra, aguardando o equilíbrio do sistema, mensura-se a pressão (p_2) (WEBB, 2001a); a esquematização da operação do ensaio está simplificado na Figura 4.4.

Figura 4.4. Esquemática da operação de um picnômetro de gás hélio.

Fonte: QUANTACHROME INSTRUMENTS (2018) (Adaptado).

Utilizando a equação de Clapeyron (4.1) determina-se o número de mols de hélio (gás de comportamento ideal) que ocupa a câmara de referência.

$$n = \frac{p_1 V_R}{R \cdot T} \quad (4.1)$$

Onde,

n é o número de mols (mol);

p_1 é a pressão na câmara de referência (kgf/cm²);

V_R é o volume da câmara de referência (cm³);

R é a constante universal dos gases (8,314472 J/mol.K);

T é a temperatura na câmara de referência (K).

Com o número de mols de hélio conhecido presente no sistema, determina-se o volume ocupado pela amostra, através da equação (4.2):

$$n = \frac{p_2 V_R}{R \cdot T} + \frac{p_2 \cdot (V_P - V_A)}{R \cdot T} \quad (4.2)$$

Onde,

n é o número de mols (mol), determinado na equação (4.1);

p_2 é a pressão na câmara de amostra (kgf/cm²);

V_R é o volume da câmara de amostra (cm³);

R é a constante universal dos gases;

T é a temperatura na câmara de referência (K);

V_P é o volume do porta-amostra (cm³);

V_A é o volume ocupado pela amostra (cm³).

Com a massa conhecida e o volume determinado da amostra, aplica-se a relação massa/volume para determinar a densidade real do material.

Área superficial específica

A área específica foi quantificada com base na adsorção física e dessorção de gás na superfície do material sólido, de acordo com o método BET, em equipamento Belsorp Max, Bel Japan. Antes de realizar o ensaio a amostra passou por pré-tratamento em equipamento Belprep vac-II, Bel Japan, em temperatura de 60 °C e pressão de 10^{-2} psi por 24 horas, a fim de remover a umidade adsorvida na superfície da amostra.

O ensaio se inicia quando o gás N₂ (adsorbato), entra em contato com uma superfície sólida (adsorvente) por meio de processos físico (fisissorção) e/ou químico (quimissorção), de forma controlada, até que haja um equilíbrio entre a quantidade de moléculas presente no gás e a quantidade adsorvida recobrando a superfície com multicamadas (WEBB et al., 1997).

Na técnica BET, a isoterma de adsorção é o resultado da medida que correlaciona o volume de gás adsorvido em relação à pressão do gás nitrogênio. A pressão é representada como P/P_0 , onde P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; WEBB, 2001a; FERRARIS et al., 2013). A área específica é calculada a partir da linearidade da isoterma de adsorção no intervalo de valores de P/P_0 entre 0,05 a 0,3, pela aplicação do método BET (SING, 1985).

Morfologia das partículas

A morfologia das partículas das escórias foi analisada de forma qualitativa, selecionando grãos que representassem a heterogeneidade de cada amostra (não necessariamente representativo do todo) em microscópio óptico digital, marca Hirox, modelo KH-7700, com aumento de 50 a 400 vezes e medições em 2D e em 3D, para grãos com tamanho aproximadamente de um centímetro. E através de lupa de aumento, marca Zeiss, modelo Stemi 2000C, para as partículas com tamanho cerca de um milímetro. Os grãos das escórias foram analisados como recebidos das indústrias metalúrgicas e siderúrgicas, previamente foi removido o excesso de pó superficial das amostras com auxílio de um pincel e com jato de ar comprimido.

4.2.4 Caracterização química

Análise química por via úmida

A análise química é feita determinando separadamente os elementos por métodos de gravimetria, titulação, complexometria e fotometria de chama. A quantificação da composição química dos materiais foi determinada seguindo as diretrizes das normas técnicas abaixo:

- Perda ao fogo: *NBR NM 18:2012 – Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo* (ABNT, 2012a), item 5.1 (IPT70 – CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-001 – Revisão 1 de 26.10.2012, Método B).
- Óxido de cálcio livre (CaO livre)⁹: *NBR NM 13:2012 – Cimento Portland – Análise química – Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol* (ABNT, 2012b), (IPT93 – CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-010 – Revisão 2 de 11.08.2015).
- Resíduo insolúvel: *NBR NM 22:2012 – Cimento Portland com adições de materiais pozolânicos – Análise química – Método de arbitragem* (ABNT, 2012c), item 6.7 (IPT85 – CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-002 – Revisão 1 de 21.09.2012, Método B).
- Óxido de sódio (Na₂O) e óxido de potássio (K₂O): *ASTM C114-15 "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement"* (ASTM, 2015) e *NBR 13 810:1997 – Determinação de metais - Método de Espectrometria de Absorção Atômica* (ABNT, 1997), (IPT128 – CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-061 – Revisão 2 de 08.12.2016).
- Anidrido sulfúrico (SO₃) solúvel em água: *ASTM C 114-15 "Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement"* (ASTM, 2015) e *NBR NM 16:2012 – Cimento Portland – Análise química – Determinação de anidrido sulfúrico* (ABNT, 2012d).

⁹ Segundo GRAFFITTI, 2002, o método de Franke, extraído da normativa europeia EN1744:1998 é o mais adequado para quantificar a cal livre em escórias de aciaria. Mas neste estudo foi aplicado para as escórias os métodos normativos de análise química do cimento.

Fluorescência de raios X

A composição química foi obtida através do procedimento via seca do IPT15101 - CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-087 – Revisão 0 de 28.03.2014 "Análise química qualitativa, semiquantitativa ou quantitativa por espectrometria por fluorescência de raios-X" com base nas diretrizes gerais da *NBR 14 656:2001 - Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio* (ABNT, 2001). Foi realizada em espectrômetro de raios X Axios Advanced, da marca Panalytical, modelo Minipal Cement, a partir de pastilhas fundidas em máquina de fusão marca Claisse modelo M4, utilizando-se fundentes à base de mistura de tetraborato de lítio/metaborato de lítio, marca MAXXIFLUX (66,57% de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 32,73% de LiBO_2 e 0,70% de LiBr), com proporção de 1,0 g de amostra e 6,75 g de fundente. Os resultados semiquantitativos são estimados por padrões internos do fabricante utilizando a curva denominada "OMNIAN" e normalizados a 100%.

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica consiste em aquecer a amostra a uma taxa constante até atingir a temperatura máxima fixada, com determinação simultânea da perda de massa ao longo do aquecimento. O resultado fornece informações sobre a composição da matéria volátil da amostra inicial.

As matérias-primas e as composições estudadas foram ensaiadas em uma termobalança da marca Netzch, modelo TG 209 F1 Libra. Cerca de 50 mg de material são pesados em uma balança analítica, usando um cadinho aberto de alumina e posicionada dentro do forno da termobalança. A amostra é aquecida até 1 000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera protetiva de N_2 5.0 (especificação de pureza mínima maior que 99,999%) com fluxo de 20 ml/min. Foi utilizado um espectrômetro de massa durante os ensaios, acoplado a termobalança, que permitiu identificar quimicamente o tipo de gás liberado em uma determinada temperatura e a liberação contemporânea de diferentes gases.

Atividade pozolânica

Os materiais pozolânicos reagem com a cal em presença de umidade, formando compostos hidráulicos semelhantes aos formados pela hidratação do cimento Portland. Essa reação é determinada como atividade pozolânica, e quanto maior o

consumo de cal, mais reativo é o material. O índice de atividade pozolânica das amostras de escória foi determinado segundo a norma *ABNT NBR 15 895:2010 – Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado* (ABNT, 2010). A técnica determina a reatividade do material pozolânico de acordo com o consumo de cal em decorrência da atividade pozolânica.

O ensaio consiste em misturar em 1 g de amostra de escória com 2 g de óxido de cálcio e 250 ml de água deionizada e uma mistura de referência contendo a cal e água somente. As misturas são aquecidas a 90 ± 5 °C em banho-maria com agitação, tipo Dubnoff, durante 16 ± 2 horas. Após esfriamento, foram adicionados 60 g de sacarose em 250 ml de água deionizada, para complexar os íons de cálcio em solução e dissolver a portlandita não reagida; em seguida, a solução é filtrada em papel filtro pregueado e determinada a alcalinidade com ácido clorídrico (HCl) 0,1M em uma alíquota de 50 ml (PONTES; SILVA; FARIA, 2013; GARCIA et al., 2015; QUARCIONI et al., 2015; AVET et al., 2016).

A quantidade de miligramas de óxido de cálcio consumido foi determinada através da equação (4.3):

$$mg \text{ CaO por g de material} = \frac{28 (v_3 - v_2) \cdot F_c}{m_2} \cdot 1,32 \quad (4.3)$$

Onde,

m_2 , é a massa de material pozolânico, em (g);

v_2 , é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio com amostras, em ml;

v_3 , é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio em branco, em ml;

F_c , é o fator de correção do HCL para uma concentração de 0,1 M;

1,32 é a relação molecular $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$.

4.2.5 Caracterização mineralógica

A análise mineralógica qualitativa das matérias-primas foi medida por difração de raio X. O método consiste em refletir uma radiação em um material e detectar os fótons difratados. Se o material possuir estrutura cristalina a difração de raio X ocorrerá nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHEBACH, 2016). Os ensaios foram realizados em um difratômetro, da marca Panalytical, modelo Empyrean, com detector PIXcel^{3D}, operando na radiação $K\alpha$ do

cobre com 45 kV – 20 mA e varredura de 2°/min – BRAGG BRENTANO com fenda: divergente ¼°, refratada ½°, passo de 0,013°/2 θ , 100s/passos. As fases cristalinas foram identificadas no software *High Score Plus v 3.0* da Panalytical e utilizando a base de dados COD (*Crystallography Open Database*).

4.2.6 Obtenção do extrato aquoso

O extrato aquoso é a solução saturada com os íons do componente misturado, o cimento. O método consiste em separar o material sólido da pasta cimentícia por sedimentação, a fim de obter a solução aquosa dessa mistura. Foram misturados 300 g de cimento com relação a/s 0,5, em misturador de alta energia de cisalhamento, com rotação de 10 000 rpm, por 3 minutos. A pasta formada dessa mistura foi distribuída em tubos de ensaio e dispostos nas cavidades da centrífuga (Excelsa II, modelo 206-BL) com rotação de 2 500 rpm, por 3 minutos, para acelerar o processo de sedimentação das partículas. Em seguida, a solução de água saturada de íons Ca^{2+} e Al^{3+} foi coletada dos tubos, onde o material sólido ficou sedimentado, conforme ilustrado na Figura 4.5.

Figura 4.5. Representação esquemática do processo de obtenção do extrato aquoso da pasta cimentícia.

Fonte: Elaborada pela autora.

A solução saturada da pasta cimentícia foi misturada com as escórias para ensaiar no calorímetro de condução isotérmica, a fim de analisar a reatividade da interação do sistema escória-extrato aquoso com íons do cimento.

4.2.7 Método de mistura das pastas

O método de mistura utilizado para o preparo das pastas das composições que antecedem os ensaios está detalhado em seguida.

Os materiais secos foram pré-homogeneizados na embalagem; à mistura anidra foi adicionada água deionizada, à temperatura ambiente (23 ± 2 °C), na proporção

água/materiais sólidos 0,5, agitada manualmente com espátula por 30 segundos e homogeneizada mecanicamente, em misturador de alta energia de cisalhamento, adaptado de uma Tupia (Makita, RT 0700C) com uma hélice do tipo *cowles*, à velocidade de 10 000 rpm, durante 1 minuto (Figura 4.6).

Figura 4.6. Representação esquemática do procedimento de mistura e da geometria cisalhante usada para a mistura das composições.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.8 Formulação, mistura, moldagem e cura dos corpos de provas em argamassa

Para a formulação das argamassas foi utilizado a proporção cimento e areia, em massa, de 1:3. A composição das areias foi constituída de quatro frações correspondendo a 25% em massa, de cada uma. Nos sistemas compostos, o cimento foi substituído em massa por 50% de escória e o teor ótimo de 1,75% de SO_3 em massa (Tabela 4.2). O ajuste do teor de SO_3 foi necessário para impedir a rápida hidratação da fase C_3A nas composições com escórias, o detalhamento da determinação da quantidade ideal está descrito no item 5.4.3.

As argamassas foram misturadas seguindo as especificações da norma NBR 16 738:2019 (ABNT, 2019). Para a avaliação do comportamento no estado endurecido, as argamassas foram moldadas em moldes prismático (40 x 40 x 160 mm). Os corpos de provas foram curados em câmara úmida nas primeiras 24 horas e após desmoldagem em cura imersa em água até a idade de interesse. Para a determinação da resistência à compressão os corpos de prova foram cortados em três cubos de 40 mm.

Tabela 4.2 – Formulação das composições estudadas.

Composição	Cimento (%)	SO₃ (%)	Escória (%)
CPV	100	0	0
CPV - Escória	50	1,75	50

Fonte: elaborada pela autora.

4.2.9 Análise da evolução da hidratação

A evolução da hidratação das composições estudadas foi analisada nas idades de 28, 56, 91 e 120 dias, permitindo o acompanhamento da formação dos produtos hidratados durante cada período. Por este motivo o avanço da hidratação foi interrompido através de paralisação por meio de troca de solvente.

As composições foram preparadas seguindo a metodologia de mistura, descrita no item 4.2.7; as pastas foram moldadas em recipientes plásticos, de 5 ml e a cura realizada em câmara úmida, submersa em água. A amostra foi cortada em fatias, por mini serra circular de bancada, de modo a facilitar a saída de água da pasta endurecida. O método utilizado foi o tratamento com isopropanol, descrito em seguida:

Imersão em isopropanol: as amostras foram imersas em isopropanol (proporção solvente/pasta em volume de 1:10) em dois ciclos de imersão durante 1 hora cada um. Para garantir a completa remoção da água da pasta, foi efetuado mais um ciclo de imersão, com maior proporção solvente/pasta (1:50) e maior tempo de imersão (24 horas) (MACIEL et al., 2018).

Ao término dos ciclos em isopropanol, esse solvente foi trocado por imersão em éter dietílico, de ponto de ebulição mais baixo, isto é, 35 °C do éter dietílico contra 82,3 °C do isopropanol (GALLÉ, 2001; DE WEERDT et al., 2011), na proporção pasta/solvente em volume de 1:25 durante 16 horas, preservando a microestrutura do material, sobretudo do C-S-H (MAKAR; SATO, 2013; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Posteriormente, a amostra foi aquecida em estufa a 50 °C durante 30 minutos para evaporação completa do éter dietílico.

Finalizado o procedimento de paralisação da hidratação, as amostras foram moídas em um almofariz de ágata e peneiradas em peneira de malha #200 (75 µm), o material

passante foi condicionado em dessecador a vácuo até o início do ensaio de determinação das propriedades químicas ao longo da reação de hidratação.

Análise termogravimétrica

O procedimento adotado para a análise termogravimétrica está descrito no item 4.2.4. A evolução da hidratação das pastas estudadas resulta em variação no teor de água quimicamente combinada dos hidratos (C-S-H, aluminatos e sulfoaluminatos de cálcio e portlandita) e teor de CO₂, derivado do carbonato de cálcio. A Figura 4.7 apresenta as curvas obtidas da termogravimetria, TG e DTG, do cimento Portland, de onde são extraídos os dados das perdas de massa dos compostos formados durante a reação de hidratação, de acordo com as faixas de temperatura.

Figura 4.7. TG e DTG do cimento CPV – ARI, com indicação da perda de massa em função da temperatura dos compostos formados na reação de hidratação.

Fonte: HOPPE FILHO (2008).

Os resultados obtidos em diferentes idades de hidratação, com massa de amostra constante, resultam em diferentes proporções entre os voláteis e massa residual após aquecimento até 1 000 °C em função do grau de hidratação da pasta cimentícia. Para que os resultados sejam comparativos, requer a correção das perdas de massa para a base de não voláteis (TAYLOR, 1998). Com a equação (4.4) obtém-se o fator de correção. Este cálculo é utilizado para expressar os dados de perdas de massa dos vários eventos térmicos da pasta hidratada em relação a pasta anidra, permitindo a

comparação da evolução do grau de hidratação de uma determinada pasta de cimento em diferentes idades.

$$FC = \frac{100}{M_{Res}} \quad (4.4)$$

M_{Res} – massa residual após decomposição térmica até 1 000 °C (%).

Indicador CWF

O índice CWF (*combined water fraction*) (4.5) relaciona dois efeitos causados pelos SCMs em sistemas cimentícios, a reatividade química (água combinada dos hidratos formados pela reação de hidratação) e a demanda de água de mistura (água total usada na mistura, que reage quimicamente com os componentes de um sistema multi-composto e é responsável pela formação da porosidade), pelo efeito físico (JOHN et al., 2019).

$$cwf = \frac{w_c}{w_m} \quad (4.5)$$

Onde,

w_c é a água combinada na idade de interesse;

w_m é a quantidade de água de mistura.

O termo de “água combinada” (w_c) usada no indicador CWF, é a água combinada durante a reação de hidratação, quantificada pela seguinte equação (DE WEERDT et al., 2011):

$$w_c = \left(\frac{w_{40} - w_{550}}{w_{550}} \right) \quad (4.6)$$

Onde,

w_x é a porcentagem de perda de massa na temperatura x °C.

4.2.10 Cinética da reação química de hidratação por calorimetria isotérmica

O acompanhamento da cinética de reação química das pastas estudadas foi realizado em três temperaturas (25, 40 e 60 °C) durante 72 h, em calorímetro isotérmico, TAM Air (TA Instruments), com 8 canais paralelos, com acesso para a ampola de amostra, e outro para a referência, mantidos a uma temperatura constante, com base na norma

ASTM-C1679 – 14: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry (ASTM, 2014) . Essa técnica determina o calor gerado pela dissolução das fases do cimento e formação de produtos hidratados. Com a substituição parcial pelas escórias, o calor liberado permite determinar o seu efeito na cinética das reações do cimento. As leituras são feitas pelos sensores de fluxo de calor em cada canal, conectados entre a posição da amostra e a referência, sendo o resultado obtido a diferença entre o fluxo de calor das duas posições ocupadas (WADSÖ, 2010; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHEBACH, 2016).

De modo que a evolução do calor seja verdadeira e confiável, é fundamental equilibrar os calores específicos da amostra e da referência, principalmente, para ensaios de longa duração (KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, 2012). A ampola de referência deve ser preenchida com uma espécie química com poder calorífico próximo ao da pasta, mas sem produção de calor (WADSÖ, 2010). O calor específico da pasta foi calculado através da equação (4.7) (BENTZ, 2007).

$$c_p = x^{água} \cdot c_p^{água} + x^{cimento} \cdot c_p^{cimento} \quad (4.7)$$

Em que,

c_p , calor específico da pasta (kJ/kg.°C);

$c_p^{água}$, calor específico da água (kJ/kg.°C);

$c_p^{cimento}$, calor específico do cimento (kJ/kg.°C);

$x^{água}$, fração da massa de água na pasta;

$x^{cimento}$, fração da massa de cimento na pasta.

Considerando, a relação água/materiais sólidos de 0,5, os calores específicos da água ($c_p^{água} = 4,179$ kJ/kg.°C às temperaturas de 25, 40 e 60 °C (HOLMAN, 1989; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHEBACH, 2016)) e do cimento ($c_p^{cimento} = 0,75$ kJ/kg.°C), baseado nos valores medidos para silicato tricálcico e silicato dicálcico (TODD, 1951), resultou em um calor específico para a pasta de cimento de 1,89 kJ/kg.°C.

Neste trabalho, foi utilizada água deionizada na ampola de referência. A equação (4.8) (WADSÖ, 2010) é usada para calcular a massa da referência (m_r).

$$m_r = \frac{c^{pasta} \cdot m^{pasta}}{c^{água}} \quad (4.8)$$

Em que,

m_r , massa de água na ampola de referência (g);

m^{pasta} , massa de pasta de cimento dentro da ampola de amostra (g);

c^{pasta} , calor específico da pasta de cimento (kJ/kg.°C);

$c^{água}$, calor específico da água (kJ/kg.°C).

Adotando 20 g de pasta, resultou uma quantidade ideal de 9,06 g de água na ampola de referência.

A curva de fluxo de calor por tempo obtida pelo ensaio de calorimetria permite extrair as informações apresentadas na Figura 4.8, estão representados também os critérios de retas paralelas para a determinação das variáveis.

Figura 4.8. Representação esquemática de curva de calor liberado durante a hidratação e critérios para determinação das variáveis.

Fonte: ASTM, 2014. ASTM-C1679 – 14: *Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry* (Adaptado).

A taxa de aceleração é determinada por uma reta traçada paralela a inclinação da curva, interceptada por uma reta paralela ao eixo tempo ($\tan \alpha$), no período de aceleração. Quanto mais reativa é a composição maior será o valor do coeficiente de inclinação da curva de aceleração (α).

A fim de isolar a contribuição dos SCMs na reação de hidratação, considerando que a escória reagiu nas primeiras idades, todas as curvas de calor são normalizadas pela massa de cimento (KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, 2012).

4.2.11 Caracterização das composições no estado fresco

As composições no estado fresco foram caracterizadas pelos ensaios de mini-abatimento e tempo de pega para as pastas, e de ar incorporado, para as argamassas.

Mini abatimento (mini-slump)

A consistência da pasta das composições foi determinada pelo ensaio do mini-abatimento (mini-slump). A configuração do ensaio é composta por uma geometria reduzida em escala de cone Abrams, que consiste em um molde tronco-cônico (Figura 4.9) com dimensões: Ø superior de 19 mm, Ø de inferior 38 mm e altura de 57 mm (KANTRO, 1980).

Figura 4.9. Representação esquemática do molde tronco-cônico utilizado para o ensaio de mini-abatimento.

Fonte: MONTE; FIGUEIREDO, 2008 (Adaptado).

Após o procedimento de mistura da pasta, preenche-se o molde tronco-cônico com a pasta, que estava apoiado em uma placa de vidro milimetrada, em apenas uma camada, realiza-se três batidas com auxílio de uma espátula no exterior do molde para retirar o ar incorporado, e em seguida o molde é levantado o mais lentamente possível, para reduzir os efeitos inerciais (TAN; BERNAL; PROVIS, 2017). Quando o espalhamento se estabiliza são medidos dois diâmetros perpendiculares, que gerou o diâmetro médio. A partir desses dados foi utilizado o cálculo de espalhamento relativo (I_p) para analisar os resultados, conforme equação (4.9) (HUNGER; BROUWERS, 2009).

$$\Gamma_p = \left(\frac{d}{d_0}\right)^2 - 1, \text{ com } d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (4.9)$$

Onde,

d_0 representa o diâmetro interno da base do molde tronco-cônico;

d é a média dos diâmetros do espalhamento.

Tempo de pega pelo ensaio Vicat

O tempo de pega das pastas, o qual se refere ao processo de consolidação, ou seja, ao comportamento apresentado entre a transição líquido-sólido, foi mensurado pelo ensaio Vicat, de acordo com a *ABNT NBR 16 607:2018 Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega* (ABNT, 2018b), equivalente à *ASTM C191-13 – Time of setting of hydraulic cement by Vicat Needle* (ASTM, 2013).

O ensaio foi realizado em equipamento automático (ELE), com agulha de 1,05 mm de diâmetro e comprimento de 50 mm, com penetração da agulha a cada 15 minutos. O molde em formato de tronco de cone padrão de 40 mm de altura é preenchido com pasta fresca e posicionado no equipamento de modo que fique embaixo da agulha. O tempo de pega inicial é quando a agulha atinge a penetração de $25 \pm 0,5$ mm e o tempo de pega final corresponde a menos de 0,05 mm de penetração (SANT; FERRARIS; WEISS, 2008).

Ar incorporado

O teor de ar incorporado nas argamassas foi determinado utilizando a norma *ABNT NBR 13 278:2005 Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado* (ABNT, 2005). A argamassa foi misturada de acordo com a descrição do item 4.2.8, e moldada em copo cilíndrico em três camadas com 20 golpes cada. Com a densidade da massa no estado fresco, calcula-se o teor de ar incorporado utilizando a equação (4.10):

$$A (\%) = 100 \left(1 - \frac{d}{d_t}\right) \quad (4.10)$$

Onde,

d é o valor da densidade da argamassa, g/cm³;

d_t é o valor da densidade de massa teórica da argamassa, g/cm³.

4.2.12 Caracterização das composições no estado endurecido

As propriedades no estado endurecido foram caracterizadas pelo ensaio de porosimetria por intrusão de Hg para as pastas, e de porosidade, resistência à compressão e módulo de elasticidade dinâmico, para as argamassas.

Porosimetria por intrusão de Hg

Essa técnica consiste na análise de estruturas porosas por intrusão de mercúrio, sob pressão. A amostra é colocada no suporte, chamado penetrômetro de mercúrio, e este é inserido na câmara de amostras. A câmara é mantida a vácuo e quando começa a intrusão de mercúrio, a pressão sobre o penetrômetro aumenta, induzindo o mercúrio a penetrar na amostra (Figura 4.10).

Figura 4.10. Penetrômetro de mercúrio com amostra.

Fonte: MICROMERITICS (2018) (Adaptado).

O ensaio foi realizado em porosímetro Micromeritics, AutoPore III, modelo 9410, com intervalo e tamanho de poros de 0,006 a 360 μm , range de pressão de 0 a 414 MPa e resolução de intrusão $< 0,1 \mu\text{L/g}$.

O volume de mercúrio intrudido na amostra porosa é considerado o volume total de poros, dividindo esse valor pela massa da amostra, obtém-se um volume total de poros em unidades de volume por unidade de massa (MA, 2014; WEBB, 2001b; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Determinação da porosidade (Ensaio de imersão de Arquimedes):

A determinação da porosidade das argamassas no estado endurecido aos 28 dias de hidratação foi definida pelo método da balança hidrostática (princípio de Arquimedes).

Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 105 °C durante 24 horas. A massa das amostras secas (m_s) são previamente anotadas e, em seguida, são imersos em água por 24 horas. Foi utilizada uma balança hidrostática para pesar as amostras imersas (m_i). E a massa úmida (m_u) foi registrada após retirar a amostra da água e enxugá-la com um pano úmido. A determinação da porosidade (I_v) foi calculada a partir da equação (4.11):

$$I_v(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100 \quad (4.11)$$

Resistência à compressão das argamassas

A resistência mecânica à compressão uniaxial foi determinada através de uma máquina universal de ensaio, Shimadzu, modelo DL 10 000, com célula de carga de 2 000 kN, com controle por carregamento em taxa de 500 N/s. Foi utilizado um acessório com área de compressão de 40 x 40 mm², onde os corpos de prova, em espécimes cúbicas (lado 40 mm) de argamassas, foram colocados. A resistência foi realizada aos 7, 28, 90 e 120 dias de cura, em quatro repetições para cada amostra. O cálculo da resistência à compressão (R_c) das composições foi calculado pela equação (4.12):

$$R_c = \frac{\text{carga}}{\text{área da carga}} \quad (4.12)$$

Módulo de elasticidade dinâmico

A determinação do módulo de elasticidade dinâmico foi definida seguindo as diretrizes da norma técnica *ABNT NBR 15 630:2008 - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação* (ABNT, 2008).

O ensaio foi realizado em equipamento pulso-eco, *Pundit Lab* (Proceq), com transdutores de frequência 200 kHz e secção transversal circular com Φ 20 mm. Aplica-se uma película de gel de contato na face dos transdutores e, em seguida, posiciona-se o corpo-de-prova centralizado entre as faces. O gerador acoplado ao transdutor (emissor) gera um pulso elétrico de baixa frequência ultrassônica que se transforma em uma onda de choque com uma faixa entre 54 kHz e 1MHz. Essa onda de choque percorre o corpo-de-prova e é recebida pelo transdutor (receptor). É quantificado o tempo decorrido do percurso da onda de choque que atravessa o corpo-

de-prova. Seguindo as especificações da norma, são realizadas três leituras e é considerada a menor, para cada corpo-de-prova. O ensaio foi realizado aos 28 dias de cura das composições em corpos-de-prova prismáticos (40 x 40 x 160 mm).

Para calcular o módulo de elasticidade dinâmico é necessário calcular a velocidade de propagação de ondas, de acordo com a equação (4.13):

$$V = \frac{L}{t} \quad (4.13)$$

Em que,

V é a velocidade de propagação da onda ultrassônica (mm/μs);

L é a distância entre os pontos de acoplamento dos transdutores (comprimento do corpo-de-prova), (mm);

t é o tempo registrado pelo equipamento (μs).

Assim, obtém-se o módulo de elasticidade dinâmico aplicando a equação (4.14):

$$E_d = v^2 \rho \frac{(1 + \mu)(1 - 2\mu)}{1 - \mu} \quad (4.14)$$

Em que,

E_d é o módulo de elasticidade dinâmico (MPa);

v é a velocidade de propagação da onda ultrassônica (mm/μs);

ρ é a densidade de massa aparente do corpo-de-prova (kg/m³);

μ é o coeficiente de Poisson, adota-se o valor 0,2.

5 Resultados

5.1 Características físicas

A seguir são apresentadas as características físicas dos materiais anidros utilizados para o estudo.

5.1.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica discreta e acumulada do cimento Portland (CPV) são mostradas na Figura 5.1, o cimento apresenta granulometria característica de um CPV, sendo 90% das partículas com diâmetros menores que 42 μm .

Figura 5.1. Distribuição granulométrica discreta e acumulada, e diâmetro médio dos grãos de cimento obtido por granulometria a laser.

Fonte: Elaborada pela autora.

A distribuição granulométrica discreta e acumulada das escórias estão ilustradas na Figura 5.2. É apresentado as três curvas granulométricas para cada escória, de acordo com a área específica obtida pela moagem. A curva granulométrica do cimento também está presente nos gráficos para comparar com as diferentes granulometrias de uma mesma escória.

Figura 5.2. Distribuição granulométrica discreta e acumulada das amostras e diâmetro médio das partículas, obtido por granulometria a laser: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

As distribuições granulométricas das escórias comprovam os diferentes perfis de granulometria das partículas resultantes da moagem para atingir as três áreas superficiais específicas. A escória de alto-forno e aciaria possuem perfis semelhantes de acordo com as áreas específicas, comparando com os diâmetros inferiores a 10%, 50% e 90%, ambas possuem partículas menores do que o do cimento (Figura 5.1). A escória de manganês possui uma distribuição granulométrica mais grossa, em relação as demais escórias. Para M1, 90% das partículas estão abaixo de 86 μm , se tornando mais grossa que o cimento.

5.1.2 Área específica e densidade real

As três áreas específicas superficiais pré-fixadas como referência, foram obtidas de acordo com a variação do tempo de moagem, indicado na Figura 5.3, que correspondeu à dureza de cada escória em particular.

Figura 5.3. Tempo de moagem que cada tipo de escória demandou para atingir as áreas superficiais específicas previamente definidas (1, 3 e 5 m²/g).

Fonte: Elaborada pela autora.

A escória de manganês demandou menor tempo de moagem, visto que apresentam grãos mais porosos devido ao seu resfriamento lento com água, conforme evidenciado Figura 5.5 C. Enquanto a escória de alto-forno atingiu cerca de 6 horas para atingir a área específica de 5 m²/g, já a escória de aciaria foi intermediária entre as demais. A área superficial específica do cimento é de 1,64 m²/g.

A Figura 5.4 apresenta os resultados da densidade real dos materiais em função da área superficial específica.

Figura 5.4. Densidade real das matérias-primas em função da área superficial específica.

Fonte: Elaborada pela autora.

A densidade real de todas as escórias é menor do que a do cimento. Apesar de áreas específicas diferentes, a densidade real apresentou uma pequena variação aceitável, já que os ensaios, para todas as amostras de escória, foram repetidos e os resultados se mantiveram.

5.1.3 Morfologia dos grãos de escória

As Figura 5.5 e Figura 5.6 apresentam a morfologia dos grãos das escórias como recebidas das indústrias metalúrgicas e siderúrgicas, sem passar por nenhum tratamento. Os grãos foram selecionados de acordo com os seus aspectos físico-visuais que se destacam, de modo a representar a heterogeneidade da escória, conforme procedimento descrito no item 4.2.3. É possível notar que os grãos de uma mesma escória possuem tamanho da ordem de centímetros e aspectos físicos distintos.

Figura 5.5. Imagens obtidas com microscópio ótico digital, da marca Hirox, modelo KH-7700, com aumento de 50 a 400 vezes e medições em 2D e em 3D da morfologia dos grãos das escórias como recebidas: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.5 mostra os grãos maiores das escórias. A escória de alto-forno (A) apresenta cor branca, pode ser caracterizada pela presença de cálcio e alumina; o aspecto anguloso e o tom claro/transparente são provenientes do seu resfriamento brusco, formando a fase vítrea. A escória de aciaria (B), em relação à cor, apresenta grãos semelhantes entre si; o tom escuro pode ser atribuído ao alto teor de óxido férrico, e a cor verde ao óxido de manganês presente; fisicamente, algumas partículas possuem forma arredondadas e com fratura lisa. A escória de manganês (C) tem grãos porosos, angulosos e com fraturas lisas, decorrente do seu resfriamento lento com água, formando poros internos pela evaporação do vapor de água (CHOI et al., 2016; CHOI; KIM, 2020); o tom escuro e verde indica o alto teor de óxidos de manganês e

férrico, e o tom claro ao óxido de silício em sua composição (RIBEIRO; SILVA; VIEIRA, 2018).

Figura 5.6. Imagens obtidas através de lupa de aumento, marca Zeiss, modelo Stemi 2000C, da morfologia dos grãos das escórias como recebidas da indústria: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na análise das imagens de grãos de menor tamanho presentes na Figura 5.6, as partículas de escória de alto-forno (A) são aciculares, angulosas e vitrificadas,

constituindo a fase vítrea (microestrutura não cristalina) dessa escória, decorrente do resfriamento brusco (GOBBO, 2009). As partículas da escória de aciaria são rugosas, decorrentes de fraturas dos grãos de maior tamanho apresentados na Figura 5.5 B, possui algumas partículas com aspecto vítreo, brilhantes e transparentes, resultante do processo de resfriamento. A escória de manganês (Figura 5.6 C) apresentou partículas com aspecto de areia grossa, provavelmente provenientes de fraturas das partículas grandes porosas, evidenciando grãos tons de cor areia e grãos escuros de tons preto, decorrente de fraturas de partículas maiores, vide Figura 5.5 C (OLIVEIRA, 2013).

5.2 Caracterização química

A seguir são apresentadas as propriedades químicas dos materiais anidros utilizados para o estudo.

5.2.1 Composição química

Os ensaios de análise química das matérias-primas foram realizados em triplicata, os resultados completos constam no ANEXO B. Na Tabela 5.1 são apresentados a média de cada componente químico determinado pela análise química via úmida e por fluorescência de raios X.

A composição química da escória de alto-forno é coerente com os teores levantados da literatura por CINCOTTO; BATTAGIN; AGOPYAN (1992), com 58% de CaO e baixo teor de Al_2O_3 . Diferente do citado na literatura, a escória de aciaria possui composição química semelhante a escória de alto-forno, com exceção do teor de ferro característico dessa escória. Além disso, pela relação de C/S é de natureza básica e apresenta composição química similar encontrada na literatura de escória ácida, com exceção do óxido de cálcio que apresenta valor ligeiramente superior, enquanto o SiO_2 é menor (GOBBO, 2009).

A escória de manganês é a pobre, com teor de manganês conforme citado na literatura (< 20%) (RIBEIRO; SILVA; VIEIRA, 2018), a quantidade de óxido de manganês, retarda a reação de hidratação (NATH; KUMAR, 2016).

Pelo índice de basicidade, as escórias de alto-forno e aciaria, respectivamente com C/S = 1,68 e 1,59, são consideradas básicas. A relação C/S para escória de manganês

foi de 0,29, conforme indicado na literatura no item 2.2, confirmando a baixa reatividade e sua natureza ácida.

Tabela 5.1 – Resultados da análise química por via úmida e instrumental dos materiais. Os resultados são expressos em %.

Determinações	Resultados, em %			
	CPV	F	C	M
Perda ao fogo (PF) corrigida	4,74	0,77	1,19	1,12
Óxido de cálcio (CaO)	61,7	58,7	42,1	12,8
Anidrido silícico (SiO ₂)	19,4	34,8	26,4	44,0
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	4,45	4,26	5,43	6,85
Óxido de magnésio (MgO)	1,46	1,22	1,86	1,88
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	2,58	0,73	5,65	3,49
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,93	0,42	0,97	3,54
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,10	0,14	0,14	0,17
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	3,59	0,12	0,05	0,09
Óxido de cálcio livre (CaO)	2,28	0,09	0,05	0,05
Ferro total (Fe)	-	1,29	5,94	3,84
Óxido de titânio (TiO ₂)	-	1,12	1,01	0,67
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃)	-	1,09	2,40	19,7
Óxido de ferro II (FeO)	-	0,93	2,23	1,72
Óxido de bário (BaO)	-	0,14	0,14	3,65
Anidrido sulfúrico (SO ₃) sol. em água	3,25	< 0,01	<0,01	<0,01
Resíduo insolúvel (RI)	0,48	0,48	17,8	49,8
Basicidade (CaO/SiO ₂)		1,68	1,59	0,29

Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.2 Análise termogravimétrica

As curvas da derivada da perda de massa (DTG), obtidas a partir do resultado do ensaio de termogravimetria, está ilustrado na Figura 5.7, os picos indicam a decomposição térmica referente à perda de água, oxidação ou descarbonatação.

Figura 5.7. Análise termogravimétrica das matérias-primas: (A) CPV, (B) escória de alto-forno, (C) escória de aciaria e (D) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

No cimento anidro (Figura 5.7 A), o primeiro pico, entre 50 a 200 °C, refere-se à decomposição dos compostos com água combinada (C-S-H, gipsita, etringita). A singenita ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) presente no cimento anidro devido a formação de pelotas durante o período de armazenagem no laboratório, se decompõe entre 250 a 300 °C (QUARCIONI, 2008). A perda de água, entre 350 a 450 °C, refere-se à decomposição da portlandita $[Ca(OH)_2]$. A partir de 600 °C, ocorre a descarbonatação da calcita ($CaCO_3$).

A escória de alto-forno, em altas temperaturas se cristaliza, conforme é possível observar na curva (Figura 5.7 B) o pico endotérmico na faixa de temperatura 700 – 800 °C que corresponde à transição vítrea, o pico exotérmico a partir de 850 °C

indicando a cristalização e o pico endotérmico a partir 900°C que envolve a fusão de algumas fases da cristalização (FREDERICCI; ZANOTTO; ZIEMATH, 2000; SHA; PEREIRA, 2001; SNELLINGS; MERTENS; ELSEEN, 2012), o ganho de massa na transformação de fase vítrea para cristalina é devido a oxidação do sulfeto. O único pico presente na escória de aciaria (Figura 5.7 C), entre 600 e 700 °C, refere-se à oxidação da magnetita (Fe_3O_4) para Fe_2O_3 (hematita) (FÖLDEVÁRI, 2011). Na escória de manganês (Figura 5.7 D) ocorre a oxidação da manganosita (MnO) a partir de 375 °C; entre 625 a 725 °C ocorre a redução da pirolusita (MnO_2); entre 950 a 1 000 °C, refere-se ao evento térmico de redução de Mn_2O_3 para Mn_3O_4 (hausmanita) (FÖLDEVÁRI, 2011).

5.2.3 Teste Chapelle Modificado

A fim de comprovar a reatividade das amostras de escórias em relação ao desempenho de atividade pozolânica, o teste Chapelle determinou o consumo de CaO , que estão indicados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Atividade pozolânica, determinada pelo consumo de CaO , das amostras de escória.

Ensaio Chapelle Modificado	Escória de alto-forno	Escória de aciaria	Escória de manganês
Atividade Pozolânica (mg Ca(OH)_2 /g de amostra)	233	341	373

Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme citado na norma *ABNT NBR 15 894:2010* (ABNT, 2010), de materiais pozolânicos, o índice atribuído à atividade pozolânica através do método Chapelle, deverá ser maior ou igual à 750 mg Ca(OH)_2 /g de material. Já RAVERDY et al. (1980), propôs o limite de consumo mínimo de 436 mg Ca(OH)_2 /g de amostra, para um material ser considerado potencialmente pozolânico (ANDRESSA GOBBI, 2014). Das escórias analisadas, em relação aos índices citados, todas apresentaram baixo consumo de hidróxido de cálcio, insuficientes para atingir o consumo mínimo de Ca(OH)_2 , portanto não desempenham atividade pozolânica. Entretanto, houve consumo de cálcio, que irá contribuir na reação de hidratação dos sistemas compostos. A escória de alto-forno teve menor consumo de cálcio, enquanto a escória de manganês teve maior consumo durante a sua reação de hidratação.

5.3 Composição mineralógica

Na Figura 5.8 estão os difratogramas qualitativos das fases mineralógicas identificadas pelo raios X e a Tabela 5.3 lista as fichas consultadas para identificar os minerais.

Figura 5.8. Difratogramas de raios X qualitativo das matérias-primas: (A) CPV, (B) escória de alto-forno, (C) escória de aciaria e (D) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5.3 – Fichas consultadas das fases mineralógicas presentes na composição das matérias-primas.

Fase mineralógica	Ref	Fórmula molecular	Ficha consultada
Gipsita	G	$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	COD 96-101-0982
Gelenita	Ge	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$	COD 96-901-0521
Brownmillerita	B	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	COD 96-900-3349
Calcita	C	CaCO_3	COD 96-101-0929
Belita	C2	Ca_2SiO_4	COD 96-210-3317
Alita	C3	Ca_3SiO_5	COD 96-900-1690
Aluminato tricálcico	CA	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	COD 96-100-0040
Quartzo	Qz	SiO_2	COD 96-101-1177
Hematita	He	Fe_2O_3	COD 96-101-1241
Periclásio	Pe	MgO	COD 96-901-3219
Mervinita	Me	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	COD 96-900-0286

Fase mineralógica	Ref	Fórmula molecular	Ficha consultada
Akermanita	Ak	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	COD 96-900-6116
Muscovita	M	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	COD 96-900-4476
Magnetita	Mg	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$	COD 96-901-3532
Hausmanita	H	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$	COD 96-900-1965

Fonte: Elaborada pela autora.

O cimento apresenta as principais fases cristalinas presentes no clínquer Portland – alita (C_3S), belita (C_2S) e aluminato tricálcico (C_3A). A escória de alto-forno possui um halo amorfo que indica presença de material sem estrutura cristalina definida (fase vítrea), formado durante o resfriamento brusco; contém as fases minerais Mervinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) e Gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$) (que faz parte do grupo mineral da Melilita), fases que são comumente identificadas nessa escória (LIU et al., 2015; TRIPATHY et al., 2020). A escória de aciaria apresentou um pico de magnetita, confirmando a oxidação do ferro presente no resultado analisado da derivada da termogravimetria. Além disso, possui um pequeno halo amorfo indicando a presença de estrutura vítrea, GOBBO (2009), verificou o mesmo halo de amorfismo na escória de aciaria, classificada com ácida, como também não foi identificou a principal fase ferrosa, a wustita (FeO), característica dessa escória. No entanto, apresentou a fase Gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$), que é proveniente de resfriamento com água (MASUERO, 2001; GOBBO, 2009). Na escória de manganês não existe fase vítrea. As amostras de escória de aciaria e manganês possuem quartzo (SiO_2) em picos bem definidos.

5.4 Cinética da reação de hidratação

O acompanhamento da reação química das pastas de cimento Portland com escória foi monitorado por calorimetria isotérmica em diferentes temperaturas, a fim de verificar a reatividade dos sistemas estudados. Os resultados estão normalizados com a massa de cimento, para isolar a influência da escória na hidratação do cimento. O primeiro pico de hidratação relacionado ao molhamento das partículas foi desconsiderado da análise dos resultados, devido a imprecisão na quantificação de calor, uma vez que a mistura da composição foi realizada fora do calorímetro. O principal período de interesse foi o segundo pico, referente a hidratação do C_3S e desenvolvimento da formação do C-S-H. O ângulo de inclinação do período de aceleração foi utilizado para determinar a cinética de reação das diferentes composições.

5.4.1 Cimento

A taxa de evolução de calor de hidratação e o calor acumulado da pasta referência de cimento CPV são apresentados na Figura 5.9, em função do tempo de hidratação.

Figura 5.9. Cinética de reação da hidratação e calor acumulado do cimento CPV, em função das temperaturas de 25, 40 e 60 °C, determinado por calorimetria isotérmica.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na calorimetria a fase de aceleração está relacionada com a cinética de hidratação do material. O efeito da temperatura no cimento Portland é observado pela inclinação da aceleração, causando o deslocamento do pico de C_3S : com o aumento da temperatura há uma maior liberação de calor, propondo que a temperatura aumenta a velocidade da reação (OGIRIGBO; BLACK, 2016).

Tabela 5.4 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação do CPV, por calorimetria isotérmica.

Amostra	Tempo final da dissolução (min)	Tempo final da indução (min)	Calor acumulado sem o período de dissolução (J/g)	Taxa de reação (mW/g.h)	Período de aceleração (min)	Período de indução (min)	Tempo formação do C-S-H e CH (min)	Calor no pico de formação do CSH e CH (W/g)
CPV 25°C	47	81	319,15	0,93	120	34	320	0,005
CPV 40°C	24	36	365,60	4,47	42	12	120	0,011
CPV 60°C	18	48	385,84	19,32	24	30	48	0,024

Fonte: elaborada pela autora.

5.4.2 Sistema cimento-escória

A cinética de reação química foi medida nos sistemas cimento-escória nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C. A Figura 5.10 apresenta as curvas a 25 °C, para todas as escórias, quanto maior a área específica, maior a liberação de calor no pico de formação do C-S-H. A Tabela 5.4 compila os dados das principais fases de reação e hidratação. Os dados completos da repetição das calorimetrias encontram-se no ANEXO D.

Figura 5.10. Cinética de reação da hidratação e o calor acumulado, a temperatura de 25°C: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5.5 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação das composições, com as principais etapas de reação, a temperatura de 25 °C.

Amostra	Tempo final da dissolução (min)	Tempo final da indução (min)	Calor acumulado sem o período de dissolução (J/g)	Taxa de reação (mW/g.h)	Período de aceleração (min)	Período de indução (min)	Tempo formação do C-S-H e CH (min)	Calor no pico de formação do CSH e CH (W/g)
CPV _{average}	47	81	319,15	0,93	120	34	320	0,0048
CPV _{Sd}	4,6	7,9	18,89	0,05	30	7,5	69,3	0,0002
CPV _{range}	9	15	34,63	0,09	60	15	120	0,0003
F1 _{average}	66	116	494,84	0,99	254	50	360	0,0054
F1 _{Sd}	0	3,5	26,72	0,04	15,1	3,5	0	0,0001
F1 _{range}	0	6	51,72	0,08	30	6	0	0,0002
F3 _{average}	82	132	598,60	1,00	186	50	226	0,0053
F3 _{Sd}	4,6	15,9	33,24	0,02	31,7	11,4	38,6	0,0002
F3 _{range}	9	30	65,60	0,04	60	21	72	0,0003
F5 _{average}	87	137	647,83	1,06	180	50	156	0,0058
F5 _{Sd}	85	127,7	659,65	0,07	30	21,1	10,4	0,0004
F5 _{range}	81,3	128,2	661,76	0,12	60	42	18	0,0006
C1 _{average}	87	150	371,28	1,01	190	63	286	0,0052
C1 _{Sd}	0	0	68,23	0,00	17,3	0	15,1	0,0004
C1 _{range}	0	0	129,88	0,00	30	0	30	0,0008
C3 _{average}	87	150	463,12	0,99	170	63	224	0,0052
C3 _{Sd}	0	0	22,45	0,01	17,3	0	15,1	0,0003
C3 _{range}	0	0	39,12	0,01	30	0	30	0,0005
C5 _{average}	87	150	461,02	1,06	120	63	186	0,0055
C5 _{Sd}	0	0	62,85	0,07	0	0	10,4	0,0002
C5 _{range}	0	0	123,37	0,13	0	0	18	0,0004
M1 _{average}	70	114	461,73	0,93	180	44	310	0,0053
M1 _{Sd}	3,5	0	153,22	0,03	30	3,5	17,3	0,0006
M1 _{range}	6	0	297,06	0,05	60	6	30	0,0011
M3 _{average}	72	100	431,83	1,09	140	28	220	0,0057
M3 _{Sd}	6	3,5	30,16	0,03	17,3	3,5	86,6	0,0003
M3 _{range}	12	6	60,25	0,05	30	6	150	0,0006
M5 _{average}	73	104	430,94	1,03	150	31	236	0,0055
M5 _{Sd}	7,5	3,5	23,41	0,04	0	4,58	6,93	0,0002
M5 _{range}	15	6	40,61	0,07	0	9	12	0,0004

Fonte: Elaborado pela autora.

Relacionando a hidratação do cimento referência com os sistemas compostos, a escória causa o efeito fíler, quanto maior a área superficial específica, há mais superfície disponível para nucleação e precipitação dos hidratos. É possível identificar esse efeito na redução do tempo de indução e no aumento da taxa de formação do C-S-H, indicados na Tabela 5.5. Os sistemas cimento-escória apresentados possuem o mesmo perfil de reação de hidratação, sendo a cinética de reação maior, devido ao aumento da ASE, conforme observado no calor acumulado.

A partir dos perfis das curvas da reação de hidratação das composições foi possível notar a deficiência de SO_3 no sistema, provocado pela grande liberação de calor do “ombro” que se formou após o pico de formação do C_3S , formando aluminatos de cálcio hidratados. O sulfato de cálcio no sistema foi insuficiente para apresentar solubilidade para a formação de etringita e impedir a rápida hidratação da fase C_3A (HEWLETT; LISKA, 1998; PEREIRA, 2010). A determinação do teor ótimo de sulfatos de cálcio, na forma de anidrita (CaSO_4), para a correção do sistema está descrita no item 5.4.3. O pico referente a formação da fase AFm não aparece nas curvas de hidratação. O alto teor de Al_2O_3 induz a formação de stratlingita, mas depende de quanto Al é absorvido na estrutura do C-S-H (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010).

Como identificado na pasta de referência, o CPV, no item 5.4.1, o aumento da temperatura provoca a aceleração na cinética das reações de hidratação. Conforme observado na Figura 5.11, a temperatura de 40 °C, o perfil de desenvolvimento das reações permanecem o mesmo para as composições em relação a temperatura de 25 °C. A Tabela 5.6 apresenta os dados obtidos das principais etapas da reação de hidratação, os fenômenos são os mesmos, redução do tempo de indução e aumento na taxa de aceleração, causado pela formação de C-S-H.

Figura 5.11. Cinética de reação da hidratação e o calor acumulado, à temperatura de 40°C: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5.6 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação das composições, com as principais etapas de reação, a temperatura de 40 °C.

Amostra	tempo final da dissolução (min)	tempo final da indução (min)	calor acumulado sem o período de dissolução (J/g)	taxa de reação (mW/g.h)	período de aceleração (min)	período de indução (min)	tempo formação do C-S-H e CH (min)	Calor no pico de formação do CSH e CH (W/g)
CPV	24	36	365,60	4,47	42	12	120	0,0108
F1	18	102	598,79	4,61	90	84	90	0,0107
F3	12	60	642,69	3,25	120	48	138	0,0181
F5	18	96	669,03	4,08	60	78	168	0,0211
C1	12	36	467,14	3,99	102	24	150	0,0106
C3	15	69	532,06	4,40	78	54	60	0,0100
C5	18	81	575,22	4,47	90	63	66	0,0107
M1	18	30	312,20	3,89	120	12	120	0,0096
M3	12	30	440,84	4,38	78	18	90	0,0104
M5	18	69	460,68	4,32	78	51	72	0,0104

Fonte: Elaborado pela autora.

Em 60°C, as principais reações de hidratação ocorrem nas primeiras 12 horas, conforme ilustrado na Figura 5.12. O perfil é alterado em relação as temperaturas anteriores, com picos mais estreitos indicando menor tempo de indução e aumento na inclinação da aceleração, causado pela fase de nucleação do C₃S. A Tabela 5.7 exhibe os dados extraídos das curvas de reação. O calor acumulado foi maior para as composições com partículas mais finas. A maioria as composições ultrapassaram o calor total da reação da referência (CPV), exceto a composição M1, que possui o perfil granulométrico mais grosso em relação a partículas do cimento, diminuindo locais de precipitação dos produtos formados.

Pelos dados obtidos das reações da hidratação é possível concluir que as variáveis que influenciam no aumento da reatividade dos sistemas cimento-escória são a área superficial específica, que favorecem a dissolução e a continuação da reação, e a temperatura, parâmetro importante a ser considerado em tecnologia de aplicação de argamassas e concretos, principalmente aos que são submetidos à cura térmica.

Figura 5.12. Cinética de reação da hidratação e o calor acumulado, à temperatura de 60°C: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5.7 – Dados extraídos das curvas da cinética de reação de hidratação das composições, com as principais etapas de reação, a temperatura de 60 °C.

Amostra	tempo final da dissolução (min)	tempo final da indução (min)	calor acumulado sem o período de dissolução (J/g)	taxa de reação (mW/g.h)	período de aceleração (min)	período de indução (min)	tempo formação do C-S-H e CH (min)	Calor no pico de formação do CSH e CH (W/g)
CPV	18	48	385,84	19,32	24	30	48	0,0243
F1	3	15	416,00	14,22	54	12	60	0,0333
F3	12	18	685,07	16,03	54	6	90	0,0355
F5	12	24	647,40	18,02	48	12	150	0,0391
C1	3	15	451,67	16,63	72	12	60	0,0281
C3	1,8	10,8	469,44	16,63	60	9	60	0,0280
C5	1,8	9	533,00	15,36	48	7,2	60	0,0279
M1	6	15	316,51	16,47	60	9	90	0,0275
M3	9	18	444,79	17,50	48	9	66	0,0280
M5	6	18	416,66	14,39	48	12	60	0,0254

Fonte: Elaborado pela autora.

5.4.3 Ajuste do teor de SO₃ na composição cimento-escória

O ajuste do teor de sulfato na composição foi necessário para impedir a hidratação rápida da fase C₃A, que necessita de grandes concentrações de íons sulfatos liberados ao entrar em contato com a água, visando melhor desempenho no tempo de pega e na resistência mecânica dos sistemas (PEREIRA, 2010; AÏTCIN, 2016). Composições com adições de materiais cimentícios suplementares com ausência de SO₃, podem acelerar o início do pico principal de reação, por isso a necessidade de equilibrar o sulfato na composição com adição de sulfato solúvel (ASTM, 2014).

Considerando que o cimento puro possui 3,3% de SO₃ e as escórias valores menores que 0,15% (dados disponíveis no item 5.2.1 na composição química), foi adicionado diferentes teores de anidrita (CaSO₄), com base na norma ASTM C1679-14 (ASTM, 2014) e nos estudos feitos por KOCABA (2009), de modo a corrigir o sulfato na composição. Foi comparado o pico principal de hidratação das composições em relação a cinética de reação de hidratação da referência CPV.

Foi adicionado os teores de 0,5%, 1%, 1,5%, 1,75%, 2% e 3,5% de CaSO₄ na composição com escória de alto-forno (F1) com área específica semelhante ao do cimento, conforme ilustrado na Figura 5.13. Observa-se que teores mais altos prolongam o tempo de desenvolvimento das principais reações de hidratação,

retardando a pega. Dentre os teores analisados, ao substituir 50% de escória na composição cimentícia, teria uma deficiência de 1,65% de SO_3 no sistema, então, com base nos cálculos de teor suficiente para a composição, mais a análise das curvas de reação de hidratação, a adição ótima de anidrita foi de 1,75%.

Figura 5.13. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de alto-forno com os teores de ajuste de correção de SO_3 , na temperatura de 25°C.

Fonte: elaborada pela autora

Ao determinar o teor ótimo, foi realizado repetições do ensaio de calorimetria, para observar se haveria inconsistência na reação de hidratação, exibido na Figura 5.14. Na composição com escória de alto-forno houve um aumento no tempo de indução e uma diminuição na aceleração da reação, porém o pico sobressalente da fase C_3A diminuiu, indicando o “ombro” coerente com as reações químicas de cimento com escória de alto-forno (OGIRIGBO; BLACK, 2016).

Figura 5.14. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de alto-forno com o teor de 1,75% para a correção do SO_3 , na temperatura de 25°C.

Fonte: elaborada pela autora

A aplicação do teor ótimo para as composições com escória de aciaria e manganês ficou coerente com a composição referência, observado na Figura 5.15 e Figura 5.16.

O pico causado pela reação rápida de hidratação do C_3A diminuiu, pelo baixo teor de íons cálcio e íons sulfato no meio, gerando o ombro de formação de etringita no sistema (HOLANDA, 2015).

Figura 5.15. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de aciaria com o teor de 1,75% para a correção do SO_3 , na temperatura de 25°C

Fonte: elaborada pela autora

Figura 5.16. Cinética da reação de hidratação da composição com escória de manganês com o teor de 1,75% para a correção do SO_3 , na temperatura de 25°C

Fonte: elaborada pela autora

5.4.4 Sistema extrato aquoso – escória

A fim de verificar a interação química das escórias em meio saturado de íons, foi realizado a calorimetria a 25°C com apenas a granulometria de área superficial específica de 1 m²/g para cada escória. A Figura 5.17 apresenta a cinética de reação da hidratação da escória de alto-forno.

Figura 5.17. Cinética de reação de hidratação e calor acumulado do sistema de extrato aquoso de cimento com escória de alto-forno, a temperatura de 25°C.

Fonte: elaborado pela autora.

Comparando a escória de alto-forno associada ao cimento (F1), com a escória em solução saturada de íons, nota-se que a escória começa a reagir com os íons do cimento a partir de 12 horas de hidratação, indicando que além de apresentar efeito fíler na hidratação, contribui também reagindo quimicamente no sistema, mesmo que seja uma reação tardia.

A Figura 5.18 apresenta a reação de hidratação e o calor acumulado da escória de aciaria com extrato aquoso de cimento. Ao comparar a composição cimento-escória, com a escória de aciaria, não há interação química. Observa-se apenas o fluxo de calor liberado na dissolução, fase em que ocorre a molhagem das partículas. O mesmo acontece para a escória de manganês em solução saturada de íons do cimento, não há reação de hidratação, conforme mostra a Figura 5.19. Conclui-se que as escórias de aciaria e manganês prevalecem o efeito fíler na reação de hidratação nos sistemas cimento-escória.

Figura 5.18. Cinética de reação de hidratação e calor acumulado do sistema de extrato aquoso de cimento com escória de aciaria, a temperatura de 25°C.

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 5.19. Cinética de reação de hidratação e calor acumulado do sistema de extrato aquoso de cimento com escória de manganês, a temperatura de 25°C.

Fonte: elaborado pela autora.

5.5 Análise da evolução da hidratação por termogravimetria

A hidratação da pasta de cimento e do sistema cimento-escória foi interrompida por 28, 56, 91 e 120 dias. A evolução das reações de transformação correspondentes à desidratação dos hidratos formados e a decomposição com liberação de CO_2 , acontecem ao longo do ensaio com medida das perdas de massa nas curvas TG, em determinadas faixas de temperatura. A partir da derivada, DTG, identifica-se as faixas de temperatura correspondentes as perdas de massa com maior precisão.

Para a análise dos dados obtidos foram pré-fixadas as faixas de temperatura referente aos eventos térmicos decorrentes da decomposição dos produtos formados na hidratação dos sistemas cimento-escória. A faixa de temperatura de 0 até 500 °C compreende a água combinada, referente à desidratação do C-S-H, aluminatos de

cálcio hidratados e portlandita. A partir de 500 °C até 1 000 °C, ocorre a decomposição do carbonato de cálcio, liberando CO₂ (HOPPE FILHO, 2008).

As curvas obtidas da termogravimetria de cada composição, com a perda de massa e a derivada da perda de massa, assim como o sinal do gás liberado pelo componente químico decomposto, encontram-se no ANEXO C.

A Figura 5.20 apresenta o teor de água combinada em função das idades paralisadas. O cimento, como referência, foi o que mais combinou água quimicamente ao longo das idades, por possui mais fases reativas. Analisando entre a escória de alto-forno há uma variação na decomposição dos hidratos e portlandita ao longo do tempo para a F1; Já F3 e F5, tem um aumento sutil, devido apresentarem maior área superficial específica, disponibilizando superfície para a formação das fases hidratadas. As composições com escória de aciaria estabilizaram entre 56 e 90 dias, indicando menor reatividade nesse período. Aos 120 dias aumentaram a decomposição da água combinada, mostrando que houve reação tardia. Para todas as composições com escória de manganês houve uma estabilização da reação de 28 até 90 dias, com uma sutil variação entre 11,96% e 13,61% de água quimicamente combinada, indicando o retardo na reação provocado pelo alto teor de manganês. Já em 120 dias, essas composições com manganês apresentaram maior porcentagem de água quimicamente combinada, mostrando que houve hidratação no período de 90 a 120 dias.

Comparando entre os sistemas, o teor de água combinada aumenta com o aumento da área superficial específica das composições com escória de alto-forno e aciaria. Destacando a composição F5, que formou mais hidratos do que o cimento, evidenciando a contribuição não só física da escória de alto-forno, mas o potencial da fase reativa devido a composição vítrea. A água combinada não tem evolução significativa com a idade para todas as composições, comprovando que não há grande consumo de portlandita, o consumo pode ter sido discreto e não detectável, o pH do meio pode não ter contribuído, já que o teste chapelle indicou consumo de hidróxido de cálcio, prevalecendo o efeito filer nos sistemas.

Figura 5.20. Teores da perda de massa de água combinada das composições por idade.

Fonte: elaborada pela autora

A decomposição do carbonato de cálcio, pela perda de massa do CO_2 , é mostrada na Figura 5.21. Para F1 houve aumento da carbonatação ao longo do tempo, enquanto para F3 e F5, ela se estabilizou a partir de 56 dias. Já C1 teve um sutil aumento da carbonatação a partir de 90 dias se tornando estável. E 56 dias, C3 diminuiu a decomposição do CaCO_3 , aumentando em 90 dias e se tornando constante. As composições com escória de manganês tiveram pouca variação no teor de CO_2 , exceto para M5 que de 56 dias para 90 dias teve aumento de cerca de 36% do teor. Em geral, a área superficial específica das escórias não tiveram relação com a carbonatação, que pode ser explicado pela exposição da amostra durante a moagem para o ensaio de termogravimetria.

Figura 5.21. Teores da perda de massa de CO₂ das composições por idade.

Fonte: elaborada pela autora

5.6 Caracterização das composições no estado fresco

1.1.1 Mini Slump

O espalhamento relativo da pasta das composições estudadas no ensaio de mini slump está apresentado na Figura 5.22.

Em relação a área específica, o efeito esperado é que o espalhamento diminua com o aumento da ASE, uma vez que demanda mais água para molhar a superfície de contato das partículas e consequentemente haverá menos água disponível para a pasta fluir. As composições com escória de alto-forno (F) e manganês (M) apresentaram o comportamento esperado, mas a partir da área específica 3m²/g não houve uma grande variação. Entretanto, o mesmo não aconteceu no sistema com escória de aciaria (C), que aumentou o espalhamento com o aumento da área superficial. MASUERO (2001), constatou comportamento semelhante no abatimento com a escória de aciaria, justificando que o material se torna mais fluído, com o aumento da finura e a alteração superficial que passa de rugosa para mais lisa. JIANG et al. (2018) também verificaram que a escória de aciaria resfriada a água desempenha boa trabalhabilidade.

Figura 5.22. Espalhamento relativo das composições em função da área superficial específica.

Fonte: elaborada pela autora.

1.1.2 Tempo de pega por Vicat

O tempo de pega, determinado pelo método Vicat, das composições está apresentado na Figura 5.23.

Figura 5.23. Penetração em pasta das composições em função do tempo, por Vicat: (A) escória de alto-forno, (B) escória de aciaria e (C) escória de manganês.

Fonte: elaborada pela autora.

As composições com escória de alto-forno (Figura 5.23 A) tiveram início do tempo de pega próximo ao do cimento, sendo F1 e F5, iniciando a pega 30 min após o início da pasta cimentícia. Para os sistemas com escória de aciaria (Figura 5.23 B), C3 iniciou o tempo de pega antes do CPV, em 3:30 horas, e C1, 45 min após C3. Ambos efeitos são coerentes devido a correção de anidrita na composição, responsável pelo controle do tempo de pega (BATTAGIN, 2011). Já as escórias de manganês (Figura 5.23 C) tiveram o maior tempo de início da pega, iniciando uma hora após o cimento, M1 e M5 em 4:45 horas e M3, 15 min depois, isso se explica, pois o alto teor de óxido de

manganês presente nessa escória, retarda a reação de hidratação (FRIAS et al., 2006).

Analizando entre os sistemas, a composição C3 foi a única que iniciou o tempo de pega antes do CPV. Já F3 e C5, iniciaram no mesmo horário. E as amostras com início de tempo de pega mais tarde, em relação a composição de referência, são F1, F5, C1, M1, M3 e M5. Não houve correlação no início do tempo de pega com a área superficial das escórias.

1.1.3 Ar incorporado

O teor de ar incorporado medido nas argamassas das composições no estado fresco está apresentado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Teor de ar incorporado nas composições de argamassa.

Composição	Teor de ar incorporado (%)
CPV	4,9
F1	5,2
F3	5,3
F5	6,4
C1	4,6
C3	4,1
C5	3,7
M1	6,0
M3	4,5
M5	2,5

Fonte: elaborada pela autora.

Para a composição com escória de alto-forno o teor de ar incorporado é estável para F1 e F3, e aumenta 1,2% com a menor área específica. O aumento na incorporação de ar pode estar relacionado a condição de mistura durante o ensaio, já que para as outras granulometrias são constantes.

As composições com escória de aciaria e manganês tiveram correlação linear com o aumento da área específica, diminuindo a incorporação de ar na mistura. O efeito fíler causado nessas composições interfere na viscosidade das argamassas, contribuindo para a redução do ar incorporado.

1.2 Caracterização das composições estado endurecido

1.2.1 Porosidade

A porosidade foi definida na pasta por intrusão de mercúrio e na argamassa pelo método de Arquimedes, ambos em 28 dias. Os resultados das pastas estão apresentados na Figura 5.24, separados por tipo de escória e por área superficial específica.

O tipo de escória é o que influencia a porosidade no sistema cimento-escória, devido a reatividade dessas adições com o cimento. A composição com escória de alto-forno (F) teve porosidade bem próxima do cimento para todas áreas específicas, devido a reatividade química dessa escória, formando mais hidratos e diminuindo a porosidade capilar. Os demais sistemas com escória de aciaria (C) e de manganês (M) tiveram porosidade muito acima da referência (CPV), independente da área superficial, sendo a M1 e M5, com cerca de 45% mais porosa que o cimento. A menor reatividade dessas escórias, aumentam a quantidade de poros capilares, resultam em maior porosidade. (FRÍAS; ROJAS; RODRÍGUEZ, 2009) também constataram maior aumento da porosidade capilar nas composições com 5% de adição de escória de manganês, em relação a pasta cimentícia.

Figura 5.24. Porosidade das pastas em função do diâmetro médio: coluna (A) comparação da mesma escória com as diferentes ASE, e coluna (B) comparação de ASE iguais de diferentes escórias.

Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 5.25 apresenta a média da porosidade das argamassas pelo método de Arquimedes em função da absorção. O comportamento para composições de argamassa foi similar ao verificado na pasta. As composições com escória de alto-forno (F), mantiveram menor teor de porosidade, para todas as áreas específicas. A porosidade na argamassa para as composições com escória de aciaria e manganês, também foram maiores. Como aconteceu na pasta, M1, apresentou maior porosidade. O mesmo conceito aplicado para o comportamento na pasta, é observado na argamassa, a baixa reatividade das adições resulta em maior teor de macroporos e a área específica influencia no empacotamento, disponibilizando maior superfície de contato para o efeito fíler.

Figura 5.25. Porosidade das argamassas, obtida pelo método de Arquimedes, em função da absorção.

Fonte: elaborada pela autora.

1.2.1 Resistência à compressão

A resistência mecânica da argamassa está ligada à sua matriz e eventuais falhas na microestrutura gerando pontos de tensão que conduzem a ruptura quando há carregamento (CALLISTER, 2002). A resistência à compressão foi medida aos 28, 90 e 120 dias de todas as composições. A Figura 5.26 apresenta os dados obtidos em função das idades.

Analisando a resistência mecânica pela variável ASE, o aumento da área específica favorece fortemente a resistência à compressão para cada idade, exceto para a composição com escória de alto-forno, considerando o erro estatístico, fica estável para todas as idades. Considerando que a maior área específica contribui para o efeito fíler, formando mais produtos hidratados, reduzindo a porosidade, consequentemente mais consolidada é a microestrutura das composições.

Do ponto de vista por tipo de escória, o mesmo comportamento da porosidade pode ser observado, ou seja, a escória de aciaria e manganês possuem baixa reatividade e consequentemente mais poros, conduzindo pontos de tensão para ruptura. Entretanto, a fase amorfa da escória de aciaria e o seu índice de basicidade, torna ela mais reativa que a escória de manganês, por isso o valor de resistência para C5 semelhante ao da referência em todas idades.

A composição com escória de manganês apresentou cerca de metade da resistência do cimento ao longo das idades. FRÍAS; ROJAS; RODRÍGUEZ (2009) também verificou menor resistência para argamassas com alto teores de escória de manganês, comparando com o cimento.

Figura 5.26. Resistência à compressão das composições aos 28, 90 e 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

1.2.2 Módulo de elasticidade

As características elásticas de um material são medidas pela sua rigidez, definidas pela relação entre a tensão e a deformação no regime elástico (MEHTA; MONTEIRO, 2006). O módulo de elasticidade das argamassas está apresentado em função da área superficial específica na Figura 5.27.

Verifica-se que a variação no módulo de elasticidade, considerando o erro estatístico, apresentou comportamento similar ao obtido na resistência à compressão aos 28 dias. Os dados do módulo corroboram a afirmação de que a resistência mecânica aumenta para escórias com maior área superficial específica. Considerando que as escórias de alto-forno e aciaria são mais reativas que a escória de manganês, a reação de hidratação está associada a melhor homogeneidade da composição. As composições com escória de manganês apresentaram módulo de elasticidade cerca de 13% menor que a referência.

Figura 5.27. Módulo de elasticidade em função da área superficial específica.

Fonte: elaborada pela autora.

6 Discussão

Neste capítulo será apresentada a discussão da correlação dos resultados mostrados no item 5. Avaliando a influência das propriedades físico-químicas das três escórias nos sistemas estudados, em função da variável área específica superficial (ASE).

A Figura 6.1 apresenta o teor de ar incorporado na argamassa fresca em função da área superficial específica. Para as composições com escória de aciaria e de manganês, o aumento da área específica proporcionou menor incorporação de ar na argamassa, evidenciando o efeito fíler causado na composição pelas adições. Entretanto, a composição F5 incorporou 1,21% de ar a mais que a F1. A variação de F1 para F3 foi de 0,08% de ar incorporado, praticamente estável.

Figura 6.1. Teor de ar incorporado das argamassas em função da área específica das escórias.

Fonte: elaborada pela autora.

Relacionando a porosidade da argamassa aos 28 dias com a área superficial, observa-se comportamento corroborado com o teor de ar incorporado, vide Figura 6.2, para as composições com escória de aciaria e manganês, é notável o efeito de preenchimento dos vazios causados pelos agregados. O aumento da área específica contribuiu com a redução da porosidade em todas as composições. Na composição F1 para F5 a porosidade diminuiu 0,8%, de C1 para C5 houve uma redução de 4,7% de porosidade, enquanto de M1 para M5 foi de 5,8%.

As composições com escória de alto-forno apresentaram porosidade menor do que a referência, confirmando a reatividade dessa escória devido sua fase vítrea. Para a composição com escória de aciaria, a partir de C3 atingiu porosidade similar à do cimento, enquanto a escória de manganês só obteve com a maior finura, M5.

Figura 6.2. Porosidade das argamassas pelo método de Arquimedes, aos 28 dias, em função da área superficial específica das escórias.

Fonte: elaborada pela autora.

Quando associado à porosidade, a deformabilidade é inversamente proporcional, já que os poros concentram tensões (CALLISTER, 2002). Porém, esse comportamento só foi coerente para as composições com escória de aciaria, com maior área superficial, resultou em menor porosidade e consequentemente maior módulo de elasticidade, conforme mostrado na Figura 6.3.

Analisando os erros estatísticos das composições, há uma variação significativa tanto do módulo de elasticidade, quanto da porosidade. As composições com escória de alto-forno não apresentaram uma correlação linear, o mesmo teor de porosidade, para F3 e F5, resultou em diferentes módulos de elasticidade, respectivamente, 44,3 GPa e 41 GPa. As composições com escória de manganês não seguiram uma tendência também, a maior área específica com menor porosidade, M5, manifestou menor módulo. A variação do módulo de M5 para M1 foi de 0,94 GPa.

Figura 6.3. Módulo de elasticidade em função da porosidade das argamassas.

Fonte: elaborada pela autora.

Comparando a resistência à compressão aos 28 dias dos sistemas cimento-escória em função da área específica, vide Figura 6.4, maior superfície disponível para a formação dos hidratos na reação de hidratação, favorece o efeito fíler, consolidando a microestrutura e levando ao aumento da resistência mecânica.

As composições com escória de aciaria e manganês comprovaram esse comportamento, de C1 para C5 aumentou 41% da resistência, enquanto de M1 para M5 a evolução foi de 51%. Ao levar em consideração o desvio padrão, C3 atinge a resistência semelhante a referência. Enquanto, a escória de manganês não reagiu suficientemente para atingir a resistência próxima à da referência com nenhuma área específica aos 28 dias. Esse desempenho já foi constatado nos demais resultados de porosidade, devido à baixa reatividade da escória de manganês.

A escória de alto-forno não necessariamente seguiu a tendência do aumento da resistência com maior área específica, apresentando uma variação de 9% de F1 para F5, mas ao considerar o erro estatístico, essa variação reduz para 4%. Por ser a escória mais reativa, teve resultados de resistência mecânica similares ao da referência.

Figura 6.4. Resistência à compressão aos 28 dias das argamassas em função da área superficial específica das escórias.

Fonte: elaborada pela autora.

A resistência à compressão de materiais como o cimento, tem uma relação exponencial com a porosidade (ABRÃO, 2018), conforme observado na Figura 6.5. Correlacionando esses dois parâmetros (porosidade e ruptura do material) com a área superficial específica, para as composições com escória de aciaria e manganês, o aumento da área reduz a porosidade e o favorece o ganho de resistência mecânica.

Não houve uma relação linear para a escória de alto-forno ao associar todos os parâmetros. Para F5 e F3, a porosidade é a mesma, mas resulta em resistências distintas, confirmando o mesmo comportamento desempenhado em relação ao módulo de elasticidade. Considerando o desvio padrão, verifica-se que para todas as composições com escória de alto-forno podem apresentar porosidade e resistência similares. Entretanto, comparando com a referência, possuem resistência semelhante, mas menor porosidade, evidenciando reatividade dessa escória no sistema.

Como já citado na análise de resistência à compressão em função da área superficial específica (Figura 6.4), houve ganho significativo de resistência para os sistemas com escória de aciaria e manganês com menor ASE.

Figura 6.5. Resistência à compressão em função do teor de porosidade das argamassas aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 6.6 apresenta os resultados de resistência à compressão em função do indicador de fração de água combinada (CWF), conforme mostrado na figura há três ícones para cada composição, o primeiro da esquerda para direita indica hidratação aos 28 dias, o segundo aos 91 dias e o terceiro em 120 dias. Os dados utilizados para o cálculo do CWF, encontram-se no ANEXO E.

O índice CWF mede a eficiência do ligante na sua aplicação, no caso as argamassas, relacionando os resultados de reatividade na idade de interesse e a demanda de água do material. Como as adições são diferentes quanto a reatividade e fisicamente, isto influenciara a porosidade das argamassas e, conseqüentemente, a resistência a compressão.

As composições estudadas obtiveram uma relação linear ($R^2=0,62$) com a resistência mecânica, apontando que quanto mais reativo o material, menor é a demanda de água e mais eficiente ele será, resultando em maior resistência mecânica e conseqüentemente menor porosidade.

O cimento teve reatividade diretamente proporcional ao aumento da resistência mecânica, o que já era esperado. A composição F3 atingiu um indicador de 0,52 g/g aos 120 dias, superando o CPV na reatividade e, conseqüentemente, na resistência mecânica.

Entre os cimentos com substituição os mais eficientes foram com a escória de alto-forno (F), seguida de aciaria (C) e a menos reativa a de manganês (M), para todas as idades, comprovando todos os resultados obtidos na resistência mecânica. Analisando em função da ASE das escórias, pelo efeito fíler, já era esperado que a menor área específica não apresentasse bons resultados da correlação da resistência com a reatividade, uma vez que a matriz dessas composições é mais porosa. As composições com escória de aciaria mostraram melhor concordância com a resistência à compressão e a reatividade é maior, conforme o aumento da área específica.

Figura 6.6. Resistência à compressão em função do indicador fração de água combinada (CWF). Os três ícones para uma mesma composição correspondem a hidratação (da esquerda para a direita) em 28 dias, seguido de 91 dias e por último 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

7 Conclusões

Nesta pesquisa, foram utilizadas escória de alto-forno, aciaria e manganês, como material cimentício suplementar associado ao cimento Portland, analisando duas variáveis nos sistemas: a reatividade, pelas características químicas e a área superficial específica, pelas propriedades físicas de cada adição.

Com os resultados obtidos das caracterizações das matérias-primas, conclui-se:

- A escória de alto-forno apresenta composição química e mineralógica coerente com dados confrontados na literatura. A fase vítrea é responsável pela hidraulicidade dessa escória, tornando-a mais reativa associada ao cimento;
- A escória de aciaria não possui características compatíveis com dados encontrados na literatura, não foi encontrado a fase wustita (FeO) principal composição dessa escória. Presume-se que essa escória tenha passado por algum pré-tratamento para a correção dos óxidos de cálcio e magnésio livre, responsáveis pela expansão, além de apresentar fase vítrea em sua composição de fase mineralógica.
- A escória de manganês é constituída de componentes químicos e fases mineralógicas da escória pobre citados na literatura, característico dessa escória o alto teor de manganês e sua natureza ácida.
- De acordo com o teste Chapelle, nenhuma escória apresentou atividade pozolânica, mas tiveram consumo de hidróxido de cálcio em pequenas proporções. Esse resultado corrobora com encontrados na evolução da hidratação dos sistemas escória-cimento, em que não houve consumo de portlandita perceptível ao longo do tempo.

Analisando os sistemas cimento-escória, nas pastas e argamassas, em função da área superficial específica, conclui-se:

- Em geral, as áreas específicas das adições similares a do cimento ($1 \text{ m}^2/\text{g}$), independente da escória, apresentam desempenho ruim, sendo necessário moer abaixo da granulometria do cimento. Quanto mais fina a escória associada ao cimento, favorece o efeito de preenchimento, melhorando o empacotamento da matriz cimentícia.

- As composições com área específica de $5\text{m}^2/\text{g}$ tiveram melhores desempenhos nas propriedades no estado fresco e endurecido.
- Em relação a reatividade, a escória de alto-forno é a mais reativa, devido a sua basicidade e fase vítrea, mas com reação tardia, atuando como efeito fíler nas primeiras horas de hidratação. Apresenta resultados de resistência mecânica melhores do que a referência, o cimento.
- O alto teor de manganês na escória de manganês influencia na formação de fases reativas na hidratação do cimento. Foi a composição que apresentou mais porosidade e consequentemente menor ganho de resistência.
- Para os sistemas com escória de aciaria e manganês, prevalece o efeito fíler contribuindo com mais áreas de contato disponíveis para nucleação e formação de fases da hidratação.
- De acordo com o índice CWF, o ligante mais eficiente em termos de reatividade, pela água quimicamente combinada dos compostos hidratados, e resistência à compressão, é a composição com escória de alto-forno, seguido da escória de aciaria e por último, escória de manganês.

Considerando a variável física, área superficial específica, é notável que para uma aplicação na indústria de cimento, as escórias com maior área específica viabilizam resultado satisfatório para o estado fresco e endurecido.

A escória de aciaria com maior área superficial pode ser utilizada nas cimenteiras, pois apresentou resultados similares a referência e a composição com escória de alto-forno. Entretanto, é necessário um pré-tratamento dessa escória para reconstituir quimicamente, eliminando os compostos indesejáveis na hidratação do cimento (como teor de ferro, óxidos de cálcio e magnésio livres).

A aplicação industrialmente da escória de manganês é possível como soluções regionais, devido a limitação da disponibilidade e distribuição geográfica. Além disso, por ter apresentado baixa reatividade e desempenhado efeito fíler, em menor teor e combinado com outras adições, pode substituir parcialmente o clínquer Portland.

8 Referências bibliográficas

ABNT. NBR 13810:1997. Água - Determinação de metais - Método de espectrometria de absorção atômica por chama. . 30 maio 1997.

ABNT. NBR 14656:2001. Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio. . 30 mar. 2001.

ABNT. NBR 13278:2005. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. . 31 out. 2005.

ABNT. 15630:2008. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. . 29 out. 2008.

ABNT. NBR 15895:2010. Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. . 28 nov. 2010.

ABNT. NBR NM 18:2012. Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. . 4 jul. 2012 a.

ABNT. NBR NM 13:2012. Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. . 4 jul. 2012 b.

ABNT. NBR NM 22:2012. Cimento Portland com adições de materiais pozolânicos - Análise química - Método de arbitragem. . 4 jul. 2012 c.

ABNT. NBR NM 16:2012. Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. . 4 jul. 2012 d.

ABNT. NBR 7214:2015. Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. . 16 dez. 2015.

ABNT. NBR 16697:2018. Cimento Portland - Requisitos. . 3 jul. 2018 a.

ABNT. NBR 16607:2018. Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. . 12 dez. 2018 b.

ABNT. NBR 16738:2019. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova prismáticos. . 28 fev. 2019.

ABRÃO, P. C. R. A. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.** 2018. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-26032019-084557/>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

AÏTCIN, P.-C. 3 - Portland cement. In: AÏTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. (Ed.). **Science and Technology of Concrete Admixtures.** [s.l.] Woodhead Publishing, 2016. p. 27–51.

ALLAHVERDI, A.; AHMADNEZHAD, S. Mechanical activation of silicomanganese slag and its influence on the properties of Portland slag cement. **Powder Technology**, v. 251, p. 41–51, jan. 2014.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. 3ª ed. [s.l: s.n.]

ANDRESSA GOBBI. **Atividade pozolânica da Adições minerais pelas NBR 5751/2012 e 5752/2012: Uma análise crítica a partir de métodos complementares**. 2014. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/37265/R+-+D+-+ANDRESSA+GOBBI.pdf?sequence=3>>. Acesso em: 20 ago. 2020.

ASTM. C191-13. Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle. . 2013.

ASTM. C1679-14. Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. . 2014.

ASTM. C114-15. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. . 2015.

ASTM. C618-19. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. . 2019.

AVET, F. et al. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays - ScienceDirect. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616302368>>. Acesso em: 28 ago. 2018.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª ed. São Paulo: Geraldo Cechella Isaia, 2011. 1p. 1968.

BENTZ, D. P. Transient Plane Source Measurements of the Thermal Properties of Hydrating Cement Pastes. **Materials and Structures**, v. 40, n. 10, p. 1073, 1 dez. 2007.

BERODIER, E. M. J. **Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration**. 2015. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2015. Disponível em: <<https://infoscience.epfl.ch/record/204690>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, dez. 2014.

BONAVETTI, V. L. et al. Composite cements containing natural pozzolan and granulated blast furnace slag. **Materiales de Construcción**, v. 56, n. 283, p. 25–36, 30 set. 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 1 dez. 2011.

CALLISTER, W. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CASTELLANO, C. C. et al. The effect of w/b and temperature on the hydration and strength of blastfurnace slag cements. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 679–688, 15 maio 2016.

CHOI, H.-B.; KIM, J. M. Properties of Silicon Manganese Slag as an Aggregate for Concrete Depending on Cooling Conditions. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 4, p. 1067–1080, 1 jul. 2020.

CHOI, S. et al. Hydration Properties of Ladle Furnace Slag Powder Rapidly Cooled by Air. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 682–690, 15 jun. 2016.

CINCOTTO, M. A. Utilização de Subprodutos e Resíduos na Indústria da Construção Civil. n. 9, 29 ago. 1983.

CINCOTTO, M. A.; BATTAGIN, A. F.; AGOPYAN, V. Caracterização de escória granulada de alto-forno e seu emprego como aglomerante e agregado. 1992.

COUTO, C. et al. INFLUÊNCIA DA POZOLANICIDADE DA ESCÓRIA DE ALTO-FORNO NAS PROPRIEDADES DE ARGAMASSAS E CONCRETOS DURÁVEIS. **CONSTRUINDO**, v. 2, n. 01, 2010. Disponível em: <<http://www.fumec.br/revistas/construindo/article/view/1728>>. Acesso em: 2 set. 2020.

DAS, B. et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 1, p. 40–57, mar. 2007.

DE WEERDT, K. et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 279–291, 1 mar. 2011.

FEAM. **Levantamento da Situação Ambiental e Energética do Setor de Ferroligas e Silício Metálico no Estado de Minas Gerais, com Prospecção de Ações para o Desenvolvimento Sustentável da Atividade**. Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente, 2010. .

FERRARIS, C. et al. **Measuring Cement Particle Size and Surface Area by Laser Diffraction**. Washington, D.C.: Transportation Research Board, 2013.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice**. [s.l: s.n.]

FREDERICCI, C.; ZANOTTO, E. D.; ZIEMATH, E. C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1, p. 64–75, 1 ago. 2000.

FRIAS, M. et al. Recycling of Silicomanganese Slag as Pozzolanic Material in Portland Cements: Basic and Engineering Properties. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 3, p. 487–491, mar. 2006.

FRÍAS, M.; ROJAS, M. I. S. de; RODRÍGUEZ, C. The Influence of SiMn Slag on Chemical Resistance of Blended Cement Pastes. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1472–1475, mar. 2009.

GALLÉ, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 10, p. 1467–1477, 1 out. 2001.

GARCIA, E. et al. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. v. 61, n. 358, jun. 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132015000200251&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 28 ago. 2018.

GARRAULT, S.; NONAT, A. Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8131–8138, 1 dez. 2001.

GIERGICZNY, Z. Fly Ash and Slag. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105826, 1 out. 2019.

GOBBO, L. de A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. 2009. Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44137/tde-23072009-144653/>>. Acesso em: 2 set. 2020.

GRAFFITTI, D. F. **Avaliação do teor de cal livre em escória de aciaria elétrica**. 2002. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4001>>. Acesso em: 27 ago. 2020.

GRUBEŠA, I. N. et al. **Characteristics and Uses of Steel Slag in Building Construction**. 1st. ed. [s.l: s.n.]

GRUYAERT, E.; ROBEYST, N.; DE BELIE, N. Study of the Hydration of Portland Cement Blended with Blast-Furnace Slag by Calorimetry and Thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 3, p. 941–951, dez. 2010.

HAN, F. et al. Hydration Heat Evolution and Kinetics of Blended Cement Containing Steel Slag at Different Temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 605, p. 43–51, 10 abr. 2015.

HAN, F.; LIANG, B.; WU, L. The fraction analysis of chromium in manganese slag. **International Journal of Mineral Processing**, Mineral processing in Australia and China. v. 142, p. 161–164, 10 set. 2015.

HERZOG, L. R. **Estudos das Formas de Ocorrência de Fósforo em Minérios de Manganês**. 2009. Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

HEWLETT, P.; LISKA, M. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [s.l.] Elsevier, 1998.

HOLANDA, F. do C. **Influência do fósforo proveniente do fosfogesso na hidratação inicial do cimento Portland em presença de aditivos superplastificantes**. 2015. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2015.

HOLMAN, J. P. **Heat transfer**. [s.l.] McGraw-Hill, 1989.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. . Acesso em: 20 jul. 2018.

HOSSAIN, Md. U. et al. Evaluation of environmental impact distribution methods for supplementary cementitious materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 597–608, 2018.

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow Analysis of Water–Powder Mixtures: Application to Specific Surface Area and Shape Factor. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 39–59, 1 jan. 2009.

IEA. **Cement Technology Roadmap 2009**. Paris: IEA, 2009. . Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/technology-roadmap-cement.html>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Anuário Estatístico 2020**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2020. .

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE; WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. **Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry**. [s.l.: s.n.].

INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE. **Mn - Statistics 2020**. Paris: International Manganese Institute, 2020. .

JIANG, Y. et al. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, p. 187–197, set. 2018.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-20102014-114027/>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

JOHN, V. M. et al. Rethinking Cement Standards: Opportunities for a Better Future. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105832, 1 out. 2019.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). v. 78, p. 71–80, 1 dez. 2015.

JUILLAND, P. et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, jun. 2010.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste-A Miniature Slump Test. v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

KOCABA, V. **Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags**. 2009. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2009.

KOCABA, V.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 511–525, mar. 2012.

KOKAL, H. R. Fluxes for Metallurgy. In: **Kogel, J. E.; Trivedi, N. C.; Barker, J. M.; Krukowski, S. T., Industrial minerals and rocks, commodities, markets, and uses**. 7 th ed ed. Colorado, SUA: SME, 2006.

KUMAR, S.; KUMAR, R.; BANDOPADHYAY, A. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 48, n. 4, p. 301–314, out. 2006.

LEVI, P. et al. **Cement**. Paris: IEA, 2019. .

LIU, J. et al. Experimental Investigation of Glass Content of Blast Furnace Slag by Dry Granulation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 2, p. 485–491, 2015.

LOTENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1244–1256, dez. 2010.

LUXÁN, M. P. et al. Characteristics of the Slags Produced in the Fusion of Scrap Steel by Electric Arc Furnace. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 4, p. 517–519, 1 abr. 2000.

MA, H. Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: Tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application. **Journal of Porous Materials**, v. 21, p. 207–215, 8 mar. 2014.

MACIEL, M. H. et al. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage

hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 17 set. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7734-5>>.

MAKAR, J. M.; SATO, T. The Effect of Drying Method on Ordinary Portland Cement Surfaces during the Early Stages of Hydration. **Materials and Structures**, v. 46, n. 1–2, p. 1–12, 1 jan. 2013.

MARCHON, D.; FLATT, R. J. 8 - Mechanisms of cement hydration. In: AİTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. (Ed.). **Science and Technology of Concrete Admixtures**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2016. p. 129–145.

MASSUCATO, C. J. Utilização de escoria de alto-forno a carvão vegetal como adição no concreto. 2005. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/258498>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

MASUERO, A. B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento**. 2001. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/170216>>. Acesso em: 27 ago. 2020.

MASUERO, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C.; VILELA, A. C. F. Estabilização e viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria elétrica. 2004. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/31652>>. Acesso em: 30 ago. 2020.

MEHTA, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. [s.l.] McGraw-Hill Education, 2006.

MICROMERITICS. **Mercury Intrusion Porosimetry Analyzer**, 2018. .

MME. **Balanço Energético Nacional 2016 - Ano base 2015**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2016. . Disponível em: <ben.epe.gov.br/downloads>.

MONTE, R.; FIGUEIREDO, A. D. de. Avaliação de métodos de ensaio de fluidez em pastas de cimento com aditivos superplastificantes. p. 13, 2008.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 435, n. 2, p. 162–167, 15 set. 2005.

NATH, S. K.; KUMAR, S. Evaluation of the suitability of ground granulated silico-manganese slag in Portland slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 127–134, 30 out. 2016.

OGIRIGBO, O. R.; BLACK, L. Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 496–507, nov. 2016.

OLIVEIRA, R. W. H. **Caracterização da escória de ferro silício-mangânês para a aplicação como agregado em pavimentação ferroviária**. 2013. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

OLSEN, S. E.; TANGSTAD, M.; LINDSTAD, T. **Production of Manganese Ferroalloys**. [s.l: s.n.]

PAYÁ, J. et al. Enhanced Conductivity Measurement Techniques for Evaluation of Fly Ash Pozzolanic Activity. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 41–49, 1 jan. 2001.

PEREIRA, R. R. **Incorporação do fosfogesso como substituto do gesso natural no processo de fabrico de cimento Portland**. 2010. Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010. Disponível em: <<https://run.unl.pt/handle/10362/8533>>. Acesso em: 27 ago. 2020.

PETEK GURSEL, A. et al. Life-cycle inventory analysis of concrete production: A critical review. **Cement and Concrete Composites**, v. 51, p. 38–48, 1 ago. 2014.

PIMENTEL, M. G. et al. Caracterização da escória de alto forno proveniente de resíduos industriais visando seu uso na construção civil. In: Belém. **Anais...** In: CONGRESSO TÉCNICO CIENTÍFICO DA ENGENHARIA E DA AGRONOMIA. Belém: ago. 2017.

POLESE, M. de O. et al. Caracterização microestrutural da escória de aciaria. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, n. 4, p. 442–452, dez. 2006.

POLISSENI, A. E. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escória de aciaria elétrica micronizada como material cimentício**. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4497>>. Acesso em: 29 ago. 2020.

PONTES, J.; SILVA, A. S.; FARIA, P. Evaluation of Pozzolanic Reactivity of Artificial Pozzolans. v. 730–732, p. 433–438, 2013.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **Density Analysis by Gas Pycnometer**, 2018. .

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - estudo em pasta**. 2008. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-15092008-153909/>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

QUARCIONI, V. A. et al. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. v. 8, n. 1, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1983-41952015000100002>. Acesso em: 28 ago. 2018.

RAI, A. et al. Metallurgical Slag as a Component in Blended Cement. **Construction and Building Materials**, v. 16, n. 8, p. 489–494, 1 dez. 2002.

RAVERDY, M. et al. Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaries. In: Paris. **Anais...** In: CONGRÉS INTERNACIONAL DE LA CHIMIE DES CEMENTS. Paris: 7^a, 1980.

REDDY, A. S.; PRADHAN, R. K.; CHANDRA, S. Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) Slag in the Production of a Hydraulic Cement Binder. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, n. 2, p. 98–105, 1 maio 2006.

REIS, É. L. **Caracterização e tratamento de alguns minérios de manganês utilizados para a produção de ferro-ligas, com ênfase no comportamento do As, Pb, Cd, Hg e Zn**. 2010. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2633>>. Acesso em: 29 ago. 2020.

RIBEIRO, F. B.; SILVA, B.-H. de A. e; VIEIRA, Á. Caracterização de escória de ferro silício-manganês para uso em camadas de base e sub-base rodoviárias. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 9, n. 2, p. 244–260, 2018.

ROSLAN, N. H. et al. Performance of steel slag and steel sludge in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 104, p. 16–24, fev. 2016.

SANT, G.; FERRARIS, C. F.; WEISS, J. Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development. v. 38, p. 1286–1296, 2008.

SCRIVENER, K. et al. Advances in Understanding Cement Hydration Mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105823, 1 out. 2019.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials Industry. **Cement and Concrete Research**, Report of UNEP SBCI WORKING GROUP ON LOW-CO₂ ECO-EFFICIENT CEMENT-BASED MATERIALS. v. 114, p. 2–26, 1 dez. 2018.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, dez. 2015.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Special Issue — The 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada, July 2007. v. 38, n. 2, p. 128–136, 2007.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Florida: CRC Press, 2016. v. 1

SHA, W.; PEREIRA, G. B. Differential Scanning Calorimetry Study of Hydrated Ground Granulated Blast-Furnace Slag. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 327–329, 1 fev. 2001.

SHANAHAN, N. et al. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 745–753, 1 out. 2016.

SHI, C.; MEYER, C.; BEHNOOD, A. Utilization of copper slag in cement and concrete. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 10, p. 1115–1120, ago. 2008.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 11, 1 jan. 1985. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.1982.54.issue-11/pac198254112201/pac198254112201.xml>>. Acesso em: 22 set. 2017.

SKIBSTED, J.; SNELLINGS, R. Reactivity of Supplementary Cementitious Materials (SCMs) in Cement Blends. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105799, 1 out. 2019.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSSEN, J. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, p. 211–278, maio 2012.

SNIC. **Fábrica - Localizações**, 2020. . Disponível em: <<http://snic.org.br/fabricas-localizacoes.php>>.

STEPHANT, S. et al. Influence of the slag content on the hydration of blended cement. In: Beijing. **Anais...** In: 14TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Beijing: 2015.

TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Reproducible Mini-Slump Test Procedure for Measuring the Yield Stress of Cementitious Pastes. **Materials and Structures**, v. 50, n. 6, p. 235, 1 dez. 2017.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2 ed ed. Londres: Thomas Telford, 1998.

THE EUROPEAN CEMENT ASSOCIATION. **Activity Report - 2019**. Brussels: CEMBUREAU, 22 jun. 2020. .

TODD, S. S. Low-temperature Heat Capacities and Entropies at 298.16°K. of Crystalline Calcium Orthosilicate, Zinc Orthosilicate and Tricalcium Silicate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3277–3278, 1 jul. 1951.

TOMATIS, M. et al. Assessing the Environmental Sustainability of an Emerging Energy Technology: Solar Thermal Calcination for Cement Production. **Science of The Total Environment**, v. 742, p. 140510, 10 nov. 2020.

TOSSAVAINEN, M. et al. Characteristics of Steel Slag under Different Cooling Conditions. **Waste Management**, Wascon 2006 6th International Conference: Developments in the re-use of mineral waste. v. 27, n. 10, p. 1335–1344, 1 jan. 2007.

TRIPATHY, S. K. et al. Utilisation Perspective on Water Quenched and Air-Cooled Blast Furnace Slags. **Journal of Cleaner Production**, v. 262, p. 121354, 20 jul. 2020.

TSAKIRIDIS, P. E. et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 805–811, abr. 2008.

UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; LI, X. Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation. **Measurement**, v. 97, p. 15–22, fev. 2017.

UNITED NATIONS. **World Population Prospects 2019 - Population Division**. [s.l.] United Nations, fev. 2019. . Disponível em: <<https://population.un.org/wpp/>>. Acesso em: 18 ago. 2020.

VISEDO, G.; PECCHIO, M. **Roadmap Tecnológico do Cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Rio de Janeiro: SNIC, 2019. .

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

WANG, G. C. **The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction**. 1st Edition ed. USA: Woodhead Publishing, 2016.

WANG, Q.; YAN, P.; MI, G. Effect of Blended Steel Slag–GBFS Mineral Admixture on Hydration and Strength of Cement. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 8–14, 1 out. 2012.

WEBB, P. A. et al. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1st edition ed. Norcross: Micromeritics Instrument, 1997.

WEBB, P. A. **Volume and Density Determinations for Particle Technologists**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/265740632_Volume_and_Density_Determinations_for_Particle_Technologists>. Acesso em: 14 set. 2017a.

WEBB, P. A. An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data. p. 23, jan. 2001b.

YI, H. et al. An Overview of Utilization of Steel Slag. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 791–801, 2012.

YILDIRIM, I. Z.; PREZZI, M. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. **Advances in Civil Engineering**, 2011. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/ace/2011/463638/>>. Acesso em: 13 mar. 2018.

YUKSEL, I. Blast-furnace slag. In: SIDDIQUE, R.; CACHIM, P. (Ed.). **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2018. p. 361–415.

ZEYNEL, C. **13th Global Slag Conference**, abr. 2018. . Disponível em: <<https://www.globalslag.com/about-us/24-global-slag/conferences/672-global-slag-2018-review>>.

ZHANG, C.-Y. et al. Accounting Process-Related CO₂ Emissions from Global Cement Production under Shared Socioeconomic Pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 451–465, 20 maio 2018.

ZHANG, T. S. et al. Factors Influencing the Properties of a Steel Slag Composite Cement. **Advances in Cement Research**, v. 20, n. 4, p. 145–150, out. 2008.

ZHANG, X. et al. Hydration mechanism of a cementitious material prepared with Si-Mn slag. **ResearchGate**, abr. 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/251397809_Hydration_mechanism_of_a_cementitious_material_prepared_with_Si-Mn_slag>. Acesso em: 7 mar. 2017.

9 ANEXO A

Neste anexo contém os dados utilizados para o levantamento da distribuição e disponibilidade geográfica das indústrias cimenteiras e das escórias.

Tabela 9.1 – Indústrias de cimento no Brasil no ano de 2019.

Estado	Município	Empresa
AL	Marechal Deodoro	Cimento Zumbi
	São Miguel dos Campos	Intercement
AM	Manaus	João Santos
	Manaus	Mizu
BA	Brumado	Intercement
	Campo Formoso	Intercement
	Ituaçu	João Santos
	Candeias	Lafarge Holcim
CE	Pecém	Apodi
	Quixeré	Apodi
	Barbalha	João Santos
	Caucaia	Votorantim
	Sobral	Votorantim
DF	Sobradinho	Ciplan
	Sobradinho	Votorantim
ES	Cachoeiros de Itapemirim	João Santos
	Serra	Lafarge Holcim
	Vitória	Mizu
GO	Cezarina	Intercement
	Cocalzinho de Goiás	Lafarge Holcim
	Edealina	Votorantim
MA	São Luís	Cimento Bravo
	Açailândia	Cimento Verde do Brasil
	Bacabeira	Icibra
	Codó	João Santos
	São Luís	Votorantim
MG	Sete Lagoas	Brennand
	Pains	Carmocal
	Vespasiano	Cimentos Liz
	Arcos	CRH
	Matozinhos	CRH
	Santa Luzia	CRH
	Arcos	CSN
	Ijaci	Intercement
	Pedro Leopoldo	Intercement
	Santana do Paraíso	Intercement
	Barroso	Lafarge Holcim
	Montes Claros	Lafarge Holcim

Estado	Município	Empresa
MG	Pedro Leopoldo	Lafarge Holcim
	Santa Luzia	Lafarge Holcim
	Carandaí	Tupi
	Itaú de Minas	Votorantim
MS	Bodoquena	Intercement
	Corumbá	Votorantim
MT	Cuiabá	Votorantim
	Nobres	Votorantim
PA	Capanema	João Santos
	Itaituba	João Santos
	Barcarena	Votorantim
	Primavera	Votorantim
PB	Pitimbu	Brennand
	Alhandra	Elizabeth
	João Pessoa	Intercement
	Caaporã	Lafarge Holcim
PE	Cabo de Santo Agostinho	Cimento Forte
	Cabo de Santo Agostinho	Intercement
	Goiana	João Santos
	Carnaíba	Petribú
	Poty Paulista	Votorantim
PI	Fronteiras	João Santos
PR	Balsa Nova	Itambé
	Adrianópolis	Supremo Secil
	Rio Branco do Sul	Votorantim
RJ	Cantagalo	CRH
	Volta Redonda	CSN
	Cantagalo	Lafarge Holcim
	Rio de Janeiro	Lafarge Holcim
	Rio de Janeiro	Mizu
	Volta Redonda	Tupi
	Cantagalo	Votorantim
	Itaguaí	Votorantim
RN	Currais Novos	ELO
	Mossoró	João Santos
	Baraúna	Mizu
RO	Porto Velho	Votorantim
RS	Candiota	Intercement
	Nova Santa Rita	Intercement
	Esteio	Votorantim
	Pinheiro Machado	Votorantim
SC	Capivari de Baixo	Pozosul
	Pomerode	Supremo Secil
	Imbituba	Votorantim
	Itajaí	Votorantim

Estado	Município	Empresa
SC	Vidal Ramos	Votorantim
SE	Nossa Senhora do Socorro	João Santos
	Pacatuba	Mizu
SP	Laranjeiras	Votorantim
	Apiaí	Intercement
	Cajati	Intercement
	Cubatão	Intercement
	Jacareí	Intercement
	Itapeva	Lafarge Holcim
	Sorocaba	Lafarge Holcim
	Mogi das Cruzes	Mizu
	Mogi das Cruzes	Tupi
	Cubatão	Votorantim
	Ribeirão Grande	Votorantim
	Salto de Pirapora	Votorantim
	Suzano	Votorantim
TO	Votorantim	Votorantim
	Xambioá	Votorantim

Fonte: Fonte: INSTITUTO AÇO BRASIL (2020); SNIC (2020) (Adaptado)

Tabela 9.2 – Siderúrgicas geradoras de escórias de alto-forno, escória de aciaria LD e escória de aciaria FEA.

Estado	Município	Empresa	Tipo de Forno		
			AF	LD	FEA
BA	Usiba	Gerdau Aços Longos		x	x
CE	Cearance	Gerdau Aços Longos		x	x
	São Gonçalo do Amarante	Cia. Siderúrgica do Pecém (CSP)	x	x	
ES	Cariacica	SIMEC			x
	Tubarão (Serra)	ArcelorMittal	x	x	
MA	Açailândia	Aço Verde do Brasil (AVB)	x	x	
MG	Barão de Cocais	Gerdau Aços Longos		x	x
	Divinópolis	Gerdau Aços Longos		x	x
	Ipatinga	Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais (Usiminas)	x	x	
	Jeceaba	Vallourec Soluções Tubulares do Brasil	x	x	x
	Juiz de Fora	ArcelorMittal Aços Longos	x	x	x
	Monlevade	ArcelorMittal Aços Longos	x	x	x
	Ouro Branco	Gerdau Açominas	x	x	
	Timóteo	Aperam South America	x	x	x
PA	Marabá	Siderúrgica Norte Brasil (Sinobras)	x		x
PE	Açonorte	Gerdau Aços Longos		x	x
PR	Guaíra	Gerdau Aços Longos		x	x
RJ	Barra Mansa	ArcelorMittal Sul Fluminense			x
	Cosíguia	Gerdau Aços Longos		x	x
	Resende	ArcelorMittal Sul Fluminense			x
	Rio de Janeiro	Ternium Brasil	x	x	

Estado	Município	Empresa	Tipo de Forno		
			AF	LD	FEA
RJ	Volta Redonda	Cia. Siderúrgica Nacional (CSN)	x	x	x
RS	Piratini	Gerdau Aços Especiais			x
	Riograndense	Gerdau Aços Longos		x	x
SP	Araçariguama	Gerdau Aços Longos		x	x
	Cubatão	Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais (Usiminas)	x	x	
	Mogi das Cruzes	Gerdau Aços Especiais			x
	Pindamonhangaba	Gerdau Aços Especiais			x
	Pindamonhangaba	SIMEC			x
	Piracicaba	ArcelorMittal Aços Longos	x	x	x
	Sumaré	Villares Metais			x

Fonte: (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2020)

Tabela 9.3 - Siderúrgicas responsáveis pela geração de escória de manganês no Brasil.

Estado	Município	Empresa
BA	Simões Filho	Vale Manganês
MG	Barbacena	Vale Manganês SA
	Lafaiete	Granha
	Lafaiete	Mineração de Manganês Nogueira Duarte
	Lafaiete	Vale Manganês SA
	Ouro Preto	Vale Manganês SA
	Rio Casca	Cia Brasileiro de Ferros Ligas
	São Gotardo	Eletroligas
	Senador Modestino Gonçalves	Mineração Pedra Menina Ltda
MS	Corumbá	Vale Manganês SA
	Corumbá	Vale Manganês SA
PA	Carajás	Vale Manganês SA
	Marabá	Mineração Buritiramas
	Marabá	Sociedade Brasileira de Ferro Ligas
RO	Espigão D'Oeste	Brasil Manganês Corporation Mineração (Meridian)
SP	Congonhal	Manganês Congonhal
	Itaberá	Maringá SA

Fonte: (OLIVEIRA, 2013; ABRÃO, 2018)

10 ANEXO B

Resultados completos das análises químicas dos materiais, realizados em triplicata.

Tabela 10.1 – Resultados dos ensaios químicos da amostra de escória de alto-forno.

Determinações	Resultados, em %					
	Determinações			Média	Desvio Padrão	C.V. ¹
	A	B	C			
Perda ao fogo (PF)	-1,24	-1,30	-1,26	-1,27	±0,03	±0,01
Perda ao fogo (PF) corrigida ²	0,77	0,76	0,79	0,77	±0,02	±0,01
Óxido de cálcio (CaO) ³	58,8	58,7	58,6	58,7	±0,11	±0,04
Anidrido silícico (SiO ₂) ³	35,0	34,8	34,8	34,8	±0,16	±0,05
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) ³	4,26	4,27	4,26	4,26	±0,00	±0,00
Óxido de índio (In ₂ O ₃) ³	1,66	1,65	1,65	1,65	±0,00	±0,00
Ferro total (Fe) ³	1,26	1,26	1,34	1,29	±0,05	±0,02
Óxido de magnésio (MgO) ³	1,22	1,23	1,22	1,22	±0,01	±0,00
Óxido de titânio (TiO ₂) ³	1,13	1,12	1,12	1,12	±0,00	±0,00
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃) ³	1,09	1,08	1,09	1,09	±0,00	±0,00
Sulfeto (S ²⁻)	0,94	0,97	0,96	0,96	±0,02	±0,01
Óxido de ferro II (FeO)	0,93	0,97	0,90	0,93	±0,04	±0,01
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃) ⁴	0,70	0,69	0,82	0,73	±0,07	±0,02
Resíduo insolúvel (RI)	0,44	0,47	0,53	0,48	±0,05	±0,02
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,42	0,42	0,42	0,42	±0,00	±0,00
Óxido de estrôncio (SrO) ³	0,33	0,33	0,34	0,33	±0,00	±0,00
Óxido de bário (BaO) ³	0,15	0,14	0,14	0,14	±0,01	±0,00
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,14	0,14	0,13	0,14	±0,01	±0,00
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	0,12	0,12	0,13	0,12	±0,01	±0,00
Óxido de cálcio livre (CaO)	0,11	0,08	0,09	0,09	±0,02	±0,01
Ferro metálico (FeM)	0,06	0,03	0,08	0,06	±0,03	±0,01
Óxido de zircônio (ZrO ₂) ³	0,04	0,04	0,04	0,04	±0,00	±0,00
Óxido de cobre (CuO) ³	0,02	0,02	0,02	0,02	±0,00	±0,00
Óxido de ítrio (Y ₂ O ₃) ³	0,02	0,02	0,02	0,02	±0,00	±0,00
Anidrido sulfúrico (SO ₃) sol. em água	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	n.a.	n.a.

n.a.: não aplicável.

¹ O coeficiente de variação (C.V.) foi obtido pela seguinte relação: desvio padrão da determinação dividido pelo número de determinações.

² O resultado de Perda ao Fogo foi corrigido por cálculo estequiométrico, conforme a seguinte expressão: Perda ao Fogo (PF) corrigida = Perda ao Fogo + [Sulfeto (S²⁻) x 2] + [Óxido de ferro II (FeO) x 0,11] + [Ferro metálico (FeM) x 0,43].

³ Determinação por análise semiquantitativa de fluorescência de raios-X (FRX).

⁴ A determinação do óxido de ferro (Fe₂O₃) foi obtida por estequiometria com a seguinte equação: Fe₂O₃ = {[Ferro total (Fe) – (Óxido de ferro II (FeO) x 0,78) – Ferro metálico (FeM)]} x 1,43.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10.2 - Resultados dos ensaios químicos da amostra de escória de aciaria.

Determinações	Resultados, em %					
	Determinações			Média	Desvio Padrão	C.V. ¹
	A	B	C			
Perda ao fogo (PF)	0,61	0,65	0,66	0,64	±0,03	±0,01
Perda ao fogo (PF) corrigida ²	1,17	1,21	1,20	1,19	±0,02	±0,01
Óxido de cálcio (CaO) ³	42,2	41,9	42,1	42,1	±0,14	±0,05
Anidrido silícico (SiO ₂) ³	26,3	26,4	26,3	26,4	±0,07	±0,02
Resíduo insolúvel (RI)	17,7	17,9	17,8	17,8	±0,11	±0,04
Ferro total (Fe) ³	5,78	6,10	5,93	5,94	±0,16	±0,05
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃) ⁴	5,58	5,73	5,64	5,65	±0,08	±0,03
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) ³	5,39	5,45	5,45	5,43	±0,03	±0,01
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃) ³	2,39	2,39	2,40	2,40	±0,01	±0,00
Óxido de ferro II (FeO)	2,06	2,37	2,27	2,23	±0,16	±0,05
Óxido de magnésio (MgO) ³	1,86	1,86	1,88	1,86	±0,01	±0,00
Óxido de índio (In ₂ O ₃) ³	1,23	1,21	1,27	1,24	±0,03	±0,01
Óxido de titânio (TiO ₂) ³	1,02	1,01	1,01	1,01	±0,01	±0,00
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,97	0,98	0,96	0,97	±0,01	±0,00
Ferro metálico (FeM)	0,30	0,28	0,25	0,28	±0,03	±0,01
Óxido de estrôncio (SrO) ³	0,19	0,19	0,19	0,19	±0,00	±0,00
Óxido de bário (BaO) ³	0,13	0,15	0,14	0,14	±0,01	±0,00
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,13	0,14	0,14	0,14	±0,01	±0,00
Sulfeto (S ²⁻)	0,10	0,09	0,09	0,09	±0,01	±0,00
Óxido de zircônio (ZrO ₂) ³	0,06	0,06	0,06	0,06	±0,00	±0,00
Óxido de cálcio livre (CaO)	0,06	0,05	0,05	0,05	±0,01	±0,00
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	0,05	0,05	0,05	0,05	±0,00	±0,00
Óxido de cobre (CuO) ³	0,03	0,03	0,02	0,02	±0,00	±0,00
Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃) ³	0,03	0,03	0,04	0,04	±0,00	±0,00
Óxido de ítrio (Y ₂ O ₃) ³	0,01	0,01	0,01	0,01	±0,00	±0,00
Anidrido sulfúrico (SO ₃) sol. em água	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>

n.a.: Não aplicável.

¹ O coeficiente de variação (C.V.) foi obtido pela seguinte relação: desvio padrão da determinação dividido pelo número de determinações.

² O resultado de Perda ao Fogo foi corrigido por cálculo estequiométrico, conforme a seguinte expressão: Perda ao Fogo (PF) corrigida = Perda ao Fogo + [Sulfeto (S²⁻) x 2] + [Óxido de ferro II (FeO) x 0,11] + [Ferro metálico (FeM) x 0,43].

³ Determinação por análise semiquantitativa de fluorescência de raios-X (FRX).

⁴ A determinação do óxido de ferro (Fe₂O₃) foi obtida por estequiometria com a seguinte equação: Fe₂O₃ = {[Ferro total (Fe) – (Óxido de ferro II (FeO) x 0,78) – Ferro metálico (FeM)]} x 1,43.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10.3 - Resultados dos ensaios químicos da amostra de escória de manganês.

Determinações	Resultados, em %					
	Determinações			Média	Desvio Padrão	C.V. ¹
	A	B	C			
Perda ao fogo (PF)	0,61	0,65	0,66	0,64	±0,03	±0,01
Perda ao fogo (PF) corrigida ²	1,10	1,13	1,14	1,12	±0,02	±0,01
Resíduo insolúvel (RI)	49,6	50,0	49,8	49,8	±0,17	±0,06
Anidrido silícico (SiO ₂) ³	44,3	44,1	43,7	44,0	±0,31	±0,10
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃) ³	19,6	19,5	19,9	19,7	±0,22	±0,07
Óxido de cálcio (CaO) ³	12,9	12,9	12,8	12,8	±0,03	±0,01
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) ³	6,74	6,93	6,89	6,85	±0,10	±0,03
Ferro total (Fe) ³	3,81	3,81	3,90	3,84	±0,05	±0,02
Óxido de bário (BaO) ³	3,65	3,68	3,62	3,65	±0,03	±0,01
Óxido de potássio (K ₂ O)	3,54	3,59	3,50	3,54	±0,05	±0,02
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃) ⁴	3,50	3,50	3,46	3,49	±0,02	±0,03
Óxido de magnésio (MgO) ³	1,81	1,91	1,91	1,88	±0,06	±0,02
Óxido de ferro II (FeO)	1,66	1,69	1,82	1,72	±0,09	±0,03
Óxido de titânio (TiO ₂) ³	0,67	0,68	0,67	0,67	±0,01	±0,00
Óxido de estrôncio (SrO) ³	0,29	0,28	0,28	0,28	±0,00	±0,00
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,17	0,17	0,18	0,17	±0,01	±0,00
Sulfeto (S ²⁻)	0,14	0,14	0,13	0,14	±0,01	±0,00
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	0,09	0,09	0,08	0,09	±0,01	±0,00
Óxido de zircônio (ZrO ₂) ³	0,08	0,08	0,08	0,08	±0,00	±0,00
Ferro metálico (FeM)	0,05	0,03	0,04	0,04	±0,01	±0,00
Óxido de cálcio livre (CaO)	0,05	0,05	0,06	0,05	±0,01	±0,00
Óxido de cobre (CuO) ³	0,04	0,03	0,03	0,04	±0,00	±0,00
Óxido de zinco (ZnO) ³	0,03	0,03	0,03	0,03	±0,00	±0,00
Óxido de ítrio (Y ₂ O ₃) ³	0,03	0,03	0,03	0,03	±0,00	±0,00
Anidrido sulfúrico (SO ₃) sol. em água	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>

n.a.: Não aplicável.

¹ O coeficiente de variação (C.V.) foi obtido pela seguinte relação: desvio padrão da determinação dividido pelo número de determinações.

² O resultado de Perda ao Fogo foi corrigido por cálculo estequiométrico, conforme a seguinte expressão: Perda ao Fogo (PF) corrigida = Perda ao Fogo + [Sulfeto (S²⁻) x 2] + [Óxido de ferro II (FeO) x 0,11] + [Ferro metálico (FeM) x 0,43].

³ Determinação por análise semiquantitativa de fluorescência de raios-X (FRX).

⁴ A determinação do óxido de ferro (Fe₂O₃) foi obtida por estequiometria com a seguinte equação: Fe₂O₃ = {[Ferro total (Fe) – (Óxido de ferro II (FeO) x 0,78) – Ferro metálico (FeM)]} x 1,43.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10.4 - Resultados da análise química semiquantitativa por FRX do resíduo insolúvel da amostra de escória de alto-forno

Determinações	Resultados, em %
Perda ao fogo (PF)	<i>n.a.</i>
Anidrido silícico (SiO ₂)	64,6
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	17,9
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	8,75
Óxido de cálcio (CaO)	4,50
Óxido de magnésio (MgO)	1,29
Óxido de titânio (TiO ₂)	1,02
Óxido de cobre (CuO)	0,27
Óxido de índio (In ₂ O ₃)	0,25
Óxido de zircônio (ZrO ₂)	0,19
Óxido de európio (Eu ₂ O ₃)	0,14
Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)	0,10
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃)	0,10
Óxido de bário (BaO)	0,07
Óxido de níquel (NiO)	0,06

n.a.: Não aplicável.

Obs: Devido ao teor de 0,48 % de resíduo insolúvel (Tabela 10.1), não foi possível realizar a análise em triplicata.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10.5 - Resultados da análise química semiquantitativa por FRX do resíduo insolúvel da amostra de escória de aciaria.

Determinações	Resultados, em %					
	Determinações			Média	Desvio Padrão	C.V. ¹
	A	B	C			
Perda ao fogo (PF)	n.a.			n.a.	n.a.	n.a.
Anidrido silícico (SiO ₂)	60,6	61,5	61,5	61,2	±0,54	±0,18
Óxido de cálcio (CaO)	12,2	12,1	12,1	12,2	±0,03	±0,01
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	12,1	11,2	11,1	11,5	±0,56	±0,19
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	9,46	9,63	9,77	9,62	±0,15	±0,05
Óxido de magnésio (MgO)	3,44	3,36	3,29	3,36	±0,07	±0,02
Óxido de titânio (TiO ₂)	0,68	0,68	0,67	0,67	±0,00	±0,00
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃)	0,61	0,60	0,61	0,60	±0,01	±0,00
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,51	0,50	0,51	0,51	±0,00	±0,00
Óxido de índio (In ₂ O ₃)	0,22	0,21	0,19	0,21	±0,02	±0,01
Óxido de európio (Eu ₂ O ₃)	0,08	0,08	0,06	0,07	±0,01	±0,00
Óxido de zircônio (ZrO ₂)	0,07	0,07	0,07	0,07	±0,00	±0,00
Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)	0,05	0,05	0,04	0,05	±0,00	±0,00
Óxido de bário (BaO)	0,04	0,03	0,04	0,03	±0,01	±0,00
Óxido de estrôncio (SrO)	0,03	0,03	0,03	0,03	±0,00	±0,00
Óxido de cobre (CuO)	0,02	0,02	0,02	0,02	±0,00	±0,00
Óxido de zinco (ZnO)	0,01	0,01	0,01	0,01	±0,00	±0,00

n.a.: Não aplicável.

¹ O coeficiente de variação (C.V.) foi obtido pela seguinte relação: desvio padrão da determinação dividido pelo número de determinações.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10.6 - Resultados da análise química semiquantitativa por FRX do resíduo insolúvel da amostra de escória de manganês.

Determinações	Resultados, em %					
	Determinações			Média	Desvio Padrão	C.V. ¹
	A	B	C			
Perda ao fogo (PF)	n.a.			n.a.	n.a.	n.a.
Anidrido silícico (SiO ₂)	73,4	73,5	74,1	73,6	±0,36	±0,12
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	11,5	11,8	11,6	11,7	±0,11	±0,04
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃)	3,50	3,41	3,22	3,38	±0,14	±0,05
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	2,95	2,89	2,70	2,85	±0,13	±0,04
Óxido de potássio (K ₂ O)	2,65	2,59	2,42	2,56	±0,12	±0,04
Óxido de cálcio (CaO)	2,62	2,57	2,45	2,55	±0,09	±0,03
Óxido de magnésio (MgO)	2,46	2,44	2,66	2,52	±0,12	±0,04
Óxido de titânio (TiO ₂)	0,55	0,54	0,50	0,53	±0,03	±0,01
Óxido de bário (BaO)	0,52	0,51	0,51	0,51	±0,01	±0,00
Óxido de zircônio (ZrO ₂)	0,05	0,05	0,05	0,05	±0,00	±0,00
Óxido de rubídio (Rb ₂ O)	0,05	0,05	0,06	0,05	±0,01	±0,00
Óxido de estrôncio (SrO)	0,02	0,02	0,02	0,02	±0,02	±0,00
Óxido de cobre (CuO)	0,01	0,01	0,01	0,01	±0,00	±0,00
Óxido de níquel (NiO)	0,01	0,01	0,01	0,01	±0,00	±0,00
Óxido de zinco (ZnO)	0,01	0,01	0,01	0,01	±0,00	±0,00

n.a.: Não aplicável.

¹ O coeficiente de variação (C.V.) foi obtido pela seguinte relação: desvio padrão da determinação dividido pelo número de determinações.

Fonte: Elaborada pela autora.

11 ANEXO C

Termogravimetria

Pasta de cimento (CPV)

Figura 11.1. TG e DTG do CPV aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.2. TG e DTG do CPV aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.3. TG e DTG do CPV aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Sistema cimento CPV - escória de alto-forno

Figura 11.4. TG e DTG da composição F1 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.5. TG e DTG da composição F3 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.6. TG e DTG da composição F5 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.7 TG e DTG da composição F1 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.8. TG e DTG da composição F3 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.9. TG e DTG da composição F5 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.10. TG e DTG da composição F1 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.11. TG e DTG da composição F3 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.12. TG e DTG da composição F5 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.13. TG e DTG da composição F1 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.14. TG e DTG da composição F3 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.15. TG e DTG da composição F5 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Sistema cimento CPV – escória de aciaria

Figura 11.16. TG e DTG da composição C1 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.17. TG e DTG da composição C3 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.18. TG e DTG da composição C5 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.19. TG e DTG da composição C1 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.20. TG e DTG da composição C3 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.21. TG e DTG da composição C5 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.22. TG e DTG da composição C1 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.23. TG e DTG da composição C3 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.24. TG e DTG da composição C5 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.25. TG e DTG da composição C1 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.26. TG e DTG da composição C3 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.27. TG e DTG da composição C5 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Sistema cimento CPV – escória de manganês

Figura 11.28. TG e DTG da composição M1 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.29. TG e DTG da composição M3 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.30. TG e DTG da composição M5 aos 28 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.31. TG e DTG da composição M1 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.32. TG e DTG da composição M3 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.33. TG e DTG da composição M5 aos 56 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.34. TG e DTG da composição M1 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.35. TG e DTG da composição M3 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.36. TG e DTG da composição M5 aos 90 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.37. TG e DTG da composição M1 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.38. TG e DTG da composição M3 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11.39. TG e DTG da composição M5 aos 120 dias.

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 11.1 – Perda de massa das composições aos 28 dias.

28 dias					
	água combinada			CO ₂	Massa Residual
	0 - 400 °C	400 - 500 °C	0 - 500°C	500 - 1000 °C	
CPV	17,26	3,98	21,24	4,83	73,93
F1	18,26	1,91	20,17	3,9	75,93
F3	20,04	1,51	21,55	4,81	73,64
F5	20,26	1,54	21,8	5,68	72,52
C1	12,06	1,68	13,74	4,55	81,71
C3	14,98	1,21	16,19	4,82	78,99
C5	17,22	1,14	18,36	3,87	77,77
M1	12,33	1,71	14,04	4,91	81,06
M3	13,38	1,98	15,36	4,94	79,69
M5	11,96	1,72	13,68	3,48	82,84

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 11.2 - Perda de massa das composições aos 56 dias.

56 dias					
	água combinada			CO ₂	Massa Residual
	0 - 400 °C	400 - 500 °C	0-500°C	500 - 1000 °C	
CPV	19,03	4,14	23,17	4,62	72,21
F1	17,58	1,98	19,56	4,62	75,83
F3	20,83	1,73	22,56	5,56	72,33
F5	21,65	1,51	23,16	5,18	71,66
C1	13,89	1,55	15,44	4,49	80,07
C3	18,15	1,11	19,26	3,59	77,15
C5	19,22	1,25	20,47	4,83	74,7
M1	13,43	1,67	15,1	4,51	80,39
M3	13,21	1,64	14,85	5,24	79,91
M5	14,24	1,51	15,75	3,47	80,77

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 11.3 - Perda de massa das composições aos 90 dias.

90 dias					
	água combinada			CO ₂	Massa Residual
	0 - 400 °C	400 - 500 °C	0-500°C	500 - 1000 °C	
CPV	16,04	3,14	19,18	10,66	80,1
F1	17,9	2,24	20,14	4,96	74,91
F3	20,16	1,77	21,93	3,29	74,77
F5	21,44	1,7	23,14	5,16	71,6
C1	13,81	1,49	15,3	3,33	81,37
C3	16,49	1,17	17,66	4,62	77,72
C5	18,28	1,22	19,5	5,25	75,26
M1	13,61	1,69	15,3	5,18	79,51
M3	13,31	1,64	14,95	5,37	79,69
M5	13,54	1,59	15,13	5,36	79,51

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 11.4 - Perda de massa das composições aos 120 dias.

120 dias					
	água combinada			CO ₂	Massa Residual
	0 - 400 °C	400 - 500 °C	0-500°C	500 - 1000 °C	
CPV	20,4	3,8	24,2	7,46	68,34
F1	19,83	1,98	21,81	4,93	73,26
F3	21,8	1,58	23,38	6,47	70,16
F5	23,53	1,39	24,92	4,96	70,11
C1	16,58	1,35	17,93	4,71	77,36
C3	19,48	1,08	20,56	3,64	75,8
C5	20,49	1,17	21,66	4,93	73,41
M1	16,36	1,44	17,8	4,65	77,54
M3	17,15	1,36	18,51	3,14	78,35
M5	17,13	1,47	18,6	4,88	76,53

Fonte: elaborada pela autora.

12 ANEXO D

Calorimetria

Figura 12.1. Fluxo de calor e calor acumulado das áreas específicas da escória de alto-forno, na temperatura de 25°C.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 12.2. Fluxo de calor e calor acumulado das áreas específicas da escória de aciaria, na temperatura de 25°C.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 12.3. Fluxo de calor e calor acumulado das áreas específicas da escória de manganês, na temperatura de 25°C.

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 12.1. Dados obtidos das curvas de fluxo de calor e calor acumulado das composições estudadas, na temperatura de 25 °C.

Amostra	Tempo final da dissolução (min)	Tempo final da indução (min)	Calor acumulado sem o período de dissolução (J/g)	Taxa de reação (mW/g.h)	Período de aceleração (min)	Período de indução (min)	Tempo formação do C-S-H e CH (min)	Calor no pico de formação do CSH e CH (W/g)
CPV_i	42	75	306,20	0,96	90	33	360	0,0046
CPV_ii	48	90	310,43	0,87	150	42	360	0,0048
CPV_iii	51	78	340,83	0,95	120	27	240	0,0049
F1_i	66	120	465,11	1,03	240	54	360	0,0053
F1_ii	66	114	516,83	0,95	270	48	360	0,0055
F1_iii	66	114	502,59	0,99	252	48	360	0,0054
F3_i	87	150	562,69	1,00	210	63	270	0,0052
F3_ii	78	120	604,83	1,02	198	42	210	0,0055
F3_iii	81	126	628,29	0,98	150	45	198	0,0053
F5_i	93	165	612,37	0,98	150	72	168	0,0054
F5_ii	96	126	653,35	1,10	180	30	150	0,0060
F5_iii	72	120	677,78	1,09	210	48	150	0,0060
C1_i	87	150	395,45	1,01	180	63	270	0,0052
C1_ii	87	150	424,14	1,01	180	63	288	0,0056
C1_iii	87	150	294,26	1,01	210	63	300	0,0048
C3_i	87	150	437,2	0,99	150	63	210	0,0049
C3_ii	87	150	476,32	0,99	180	63	222	0,0054
C3_iii	87	150	475,85	1,00	180	63	240	0,0054
C5_i	87	150	474,94	1,08	120	63	180	0,0052
C5_ii	87	150	515,75	1,11	120	63	198	0,0056
C5_iii	87	150	392,38	0,98	120	63	180	0,0055
M1_i	66	114	334,91	0,90	180	48	330	0,0047
M1_ii	72	114	418,31	0,95	210	42	300	0,0055
M1_iii	72	114	631,97	0,95	150	42	300	0,0058
M3_i	66	96	400,88	1,10	120	30	120	0,0054
M3_ii	78	102	461,13	1,11	150	24	270	0,0060
M3_iii	72	102	433,49	1,06	150	30	270	0,0056
M5_i	81	108	403,90	0,99	150	27	228	0,0053
M5_ii	72	102	444,40	1,04	150	30	240	0,0056
M5_iii	66	102	444,51	1,06	150	36	240	0,0056

Fonte: elaborada pela autora.

13 ANEXO E

Tabela 13.1 – Dados para o cálculo do índice CWF de 28 dias.

	28 dias				
	W_{comb}	MR₅₀₀	Bw	W_{mix}	CWF_{28d}
CPV	0,21	0,79	0,27	0,50	0,42
F1	0,20	0,80	0,25	0,50	0,40
F3	0,22	0,78	0,27	0,50	0,43
F5	0,22	0,78	0,28	0,50	0,44
C1	0,14	0,86	0,16	0,50	0,27
C3	0,16	0,84	0,19	0,50	0,32
C5	0,18	0,82	0,22	0,50	0,37
M1	0,14	0,86	0,16	0,50	0,28
M3	0,15	0,85	0,18	0,50	0,31
M5	0,14	0,86	0,16	0,50	0,27

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 13.2 - Dados para o cálculo do índice CWF de 90 dias.

	90 dias				
	W_{comb}	MR₅₀₀	Bw	W_{mix}	CWF_{90d}
CPV	0,24	0,76	0,31	0,50	0,47
F1	0,20	0,80	0,25	0,50	0,40
F3	0,22	0,78	0,28	0,50	0,44
F5	0,23	0,77	0,30	0,50	0,46
C1	0,15	0,85	0,18	0,50	0,31
C3	0,18	0,82	0,21	0,50	0,35
C5	0,20	0,81	0,24	0,50	0,39
M1	0,15	0,85	0,18	0,50	0,31
M3	0,15	0,85	0,18	0,50	0,30
M5	0,15	0,85	0,18	0,50	0,30

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 13.3 - Dados para o cálculo do índice CWF de 120 dias.

	120 dias				
	W_{comb}	MR₅₀₀	Bw	W_{mix}	CWF_{120d}
CPV	0,25	0,75	0,34	0,50	0,51
F1	0,22	0,78	0,28	0,50	0,44
F3	0,26	0,74	0,35	0,50	0,52
F5	0,25	0,75	0,33	0,50	0,50
C1	0,18	0,82	0,22	0,50	0,36
C3	0,22	0,78	0,28	0,50	0,44
C5	0,22	0,78	0,28	0,50	0,43
M1	0,18	0,82	0,22	0,50	0,36
M3	0,20	0,80	0,25	0,50	0,40
M5	0,19	0,81	0,23	0,50	0,37

Fonte: elaborada pela autora.